

نام خدا



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

طراحی و تعیین خصوصیت یک حسگر جریانی الکتروشیمیایی بر پایه کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی -

پلیمرهای هادی برای اندازه گیری انتخابی Cr(VI) در حضور Cr(III)

نگارنده:

امیر حسین مومنی

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۱۶۱۵ د.ش
تاریخ: ۹۶، ۷، ۲۲

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای امیر حسین مومنی با شماره دانشجویی ۹۳۱۶۸۰۴ رشته شیمی گرایش شیمی تجزیه تحت عنوان: طراحی و تعیین خصوصیت یک حسگر جریانی الکتروشیمیایی بر پایه کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- پلیمرهای هادی برای اندازه گیری انتخابی Cr(VI) در حضور Cr(III) که در تاریخ ۱۳۹۶/۶/۲۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

☐ قبول (با امتیاز ۱۹.۴۰۰ درجه)	☐ مردود
☒ عملی	☐ نظری: نوع تحقیق:

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر منصور عرب چم جنگلی	استاد	
۳- استاد مشاور	دکتر قدیمعلی باقریان دهقی	دانشیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر بهرام بهرامیان	دانشیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر ناصر گودرزی	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر فاطمه مصدرا لامور	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۶، ۷، ۲۲

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم بہ:

روح پدر و مادر عزیزم

و تقدیم بہ ہمسر

کہ در سایہ ہماری و ہمدلی او بہ این منظور نائل شدم

شکر و قدردانی

پاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان، بخشد و به طریق علم و دانش را بنمونان شد و به بهنشینان رهروان علم و دانش مفتخران نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیای ساخت.

باتقدیر و شکر شایسته از استاد راهنمای فریخته و فرزانه جناب آقای دکتر منصور عرب چم جخلی که با نکته های دلاویز و گفته های بلند، صحیفه های سخن را عظم پرور نمود و همواره راهنما و راه گشای مکارنده در اتمام و کمال پایان نامه بوده است.

معلم مقامت ز عرش برتر باد همیشه توست اندیشه ات مظفر باد

از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر قدوسی باقریان دهمتی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کجی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت مشاوره این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛

و از اساتید و فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر ناصر کوردزی و سرکار خانم دکتر فاطمه مصدرالامور که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند؛ کمال شکر و قدردانی را دارم، باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید. همچنین از آقای دکتر بهرام بهرامیان که قبول زحمت نمانده تحصیلات تکمیلی پایان نامه اینجانب را بر عهده داشتند شگرم.

از پدر و مادر عزیزم که در زمان حیات همواره پدر محبتشان بر سرم بوده است پاسکندارم، همچنین از همسرم که بدون بیماری او رسیدن به این هدف ممکن نبود پاسکندارم.

در خاتمه از تمامی بھکاران محترم دانشکده شبی که بھکاری صمیمانه ای با اینجانب داشته اند، علی الخصوص جناب آقای مهندس امین یزدانی بسیار پاسکندارم. همچنین از تمامی دوستان خوب و ارجمندم، دانشجویان کارشناسی ارشد و دکتری به ویژه خانم مریم مظفری و آقای حسن دانشی نژاد، و همچنین خانم بهاره عربخانی، خانم سمیرا برومند، خانم نایه قسبری که مراد انجام این پایان نامه یاری نمودند، قدردانی و شکر مینمایم.

تعهد نامه

اینجانب امیر حسین مومنی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: طراحی و تعیین خصوصیت یک حسگر جریانی الکتروشیمیایی بر پایه کامپوزیت نانولوله‌های کربنی- پلیمرهای هادی برای اندازه گیری انتخابی Cr(VI) در حضور Cr(III) تحت راهنمایی آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی و مشاوره آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی 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

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 پایان نامه یک روش ساده، حساس و سریع برای اندازه گیری مقادیر کم کروم(VI) در حضور کروم (III) و اندازه گیری بر خط کروم (VI) با استفاده از روش تزریق در جریان پیوسته و کوپل شده با دکتور الکتروشیمیایی ارائه شده است. الکترود کربن شیشه‌ای پوشش داده شده با کامپوزیت نانولوله‌های کربنی چند دیواره - پلی متیلن بلو در اندازه‌گیری کروم(VI) با استفاده از روش آمپرومتری مورد بررسی قرار گرفت. حضور نانولوله‌های کربنی چند دیواره حساسیت و تکرار پذیری را بهبود بخشید. این مطالعه نشان داد که الکترود پوشش داده شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره - متیلن آبی عملکرد بهتری نسبت به الکترود کربن شیشه‌ای برهنه دارد. پارامترهای متعددی شامل pH، حجم و نوع بافر، قدرت یونی، نوع الکترولیت، غلظت نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، تعداد سیکل‌های پلیمریزاسیون، غلظت متیلن آبی، پتانسیل اعمالی، سرعت جریان و طول حلقه بررسی و بهینه سازی شدند. در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۲-۳۵ میکرومولار برای کروم(VI) خطی است. حدتشخیص روش، ۰/۰۷ میکرومولار برای کروم (VI) به دست آمد. اثر مزاحمت فلزات، آنیون‌ها و کاتیون‌ها نیز در اندازه‌گیری گونه فوق مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که اکثر یون‌های مورد مطالعه در اندازه‌گیری کروم (VI) مزاحمتی ندارند و الکترود اصلاح شده از گزینش پذیری مناسبی برخوردار است. پاسخ الکترود به اندازه گیری‌های پی‌درپی کروم (VI) برای حداقل ۷ روز ثابت باقی می‌ماند. روش پیشنهادی برای تعیین کروم (VI) در نمونه‌های آبی مختلف با موفقیت به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: الکترود اصلاح شده، پلی‌متیلن آبی، نانولوله‌های کربنی چنددیواره، کروم (VI)،

آمپرومتری

نتایج حاصل از این پایان نامه در یک مقاله تحت عنوان:

Design and characterization an electrochemical flow sensor based on the CNT- conducting polymer composite for the selective determination of Cr (VI) in the presence of Cr (III)

در بیست و چهارمین کنفرانس شیمی تجزیه ایران دانشگاه شهید مدنی

تبریز در شهریور ماه ۱۳۹۶ پذیرفته و ارائه شد.

فهرست مطالب

فصل اول	۱
۱-۱ تاریخچه کروم	۲
۲-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی کروم	۲
۳-۱ مصارف عمده کروم	۴
۱-۳-۱ صنایع متالورژی	۴
۱-۳-۲ مواد نسوز	۴
۱-۳-۳ داروسازی	۴
۱-۳-۴ سایر کاربردها	۴
۴-۱ بیولوژی و تاثیرات زیست محیطی کروم	۵
۵-۱ بیماری‌های ناشی از قرارگیری در معرض کروم	۵
۶-۱ علائم ناشی از آلودگی به کروم	۶
۷-۱ مروری بر کارهای گذشته	۷
فصل دوم	۱۵
۱-۲ الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (CMES)	۱۶
۲-۲ طراحی الکترودهای اصلاح شده شیمیایی	۱۷
۲-۲-۱ آماده سازی الکترودهای اصلاح شده	۱۸
۲-۳-۲-۶ اصلاح الکترودها با نانولوله و پلیمر	۲۱
۲-۲-۲ پلی متیلن بلو	۲۳
۳-۲ تجزیه تزریق در جریان پیوسته (FIA)	۲۴
۲-۳-۲ انواع سیستم‌های تجزیه خودکار	۲۵
۲-۳-۲ انواع روش‌های جریان پیوسته	۲۶
۳-۳-۲ پاشیدگی در FIA	۳۰
۴-۳-۲ عوامل موثر بر پاشیدگی	۳۱
۵-۳-۲ تکنیک‌های FIA	۳۶
۶-۳-۲ تجزیه متوالی	۳۸
۴-۲ سیستم دستگاهی FIA	۳۹
۱-۴-۲ سیستم انتقال نمونه و واکنشگر	۳۹
۲-۴-۲ مارپیچ واکنش	۴۰
۲-۴-۳ سیستم تزریق نمونه	۴۰

۴۱	۴-۴-۲ آشکارسازها.....
۴۵	۵-۲ مقایسه روش FIA با سایر روش‌های جریان پیوسته.....
۴۷	فصل سوم
۴۸	۱-۳ -دستگاه‌های مورد استفاده.....
۵۰	۲-۳ مواد و محلول‌های مورد استفاده.....
۵۲	۳-۳ معرفی سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده برای اندازه‌گیری کروم (VI).....
۵۳	۴-۳ طراحی سیستم FIA.....
۵۴	۵-۳ آماده سازی الکتروود کربن شیشه ای قبل از اصلاح.....
	۶-۳ تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره
۵۵	(MWCNTs/GCE).....
۵۵	۷-۳ تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی متیلن بلو(PMB/GCE).....
	۸-۳ تهیه الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله کربنی چند دیواره/ پلی متیلن بلو
۵۶	(MWCNTs/PMB/GCE).....
۵۸	۹-۳ بررسی و مشخصه یابی الکتروود اصلاح شده.....
۵۸	۱-۹-۳ الکتروپلیمریزاسیون MB در سطح MWCNTs/GCE.....
۵۸	۲-۹-۳ بررسی مورفولوژی سطح الکتروود اصلاح شده.....
۵۹	۳-۹-۳ اندازه‌گیری مساحت سطح الکتروودهای اصلاح شده و اصلاح نشده به وسیله کروم آمپرومتری.....
۶۵	۴-۹-۳ مطالعات طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی در سطح الکتروودهای مختلف.....
۶۶	۱۰-۳ رفتار الکتروشیمیایی الکتروودهای اصلاح شده مختلف و مقایسه آنها با یکدیگر.....
۶۸	۱۱-۳ بررسی آمپرومتری رفتار الکتروود در سیستم FIA در سطح الکتروودهای اصلاح شده مختلف.....
۷۰	۱۲-۳ بهینه سازی شرایط آزمایش.....
۷۲	۱-۱۲-۳ بررسی اثر pH.....
۷۳	۲-۱۲-۳ بررسی اثر نوع بافر.....
۷۵	۳-۱۲-۳ بررسی اثر حجم بافر.....
۷۶	۴-۱۲-۳ بررسی اثر غلظت KNO_3
۷۷	۵-۱۲-۳ بررسی اثر غلظت نانو لوله‌های کربنی چند دیواره.....
۷۹	۶-۱۲-۳ بررسی اثر نوع الکتروولیت در سنتز پلیمر.....
۸۲	۷-۱۲-۳ غلظت متیلن بلو.....
۸۳	۸-۱۲-۳ بهینه سازی تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر.....
۸۵	۹-۱۲-۳ بهینه سازی پتانسیل اعمالی.....
۸۶	۱۰-۱۲-۳ بررسی سرعت جریان الکتروولیت حامل.....
۸۸	۱۱-۱۲-۳ بررسی اثر حجم نمونه تزریقی.....

۱۳-۳	شرایط بهینه	۹۰
۳-۱۴	بررسی تکرار پذیری، تکثیر پذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده با پلی متیلن آبی - نانولوله های	
۹۱	کربنی چندجداره	۹۱
۱-۱۴-۳	بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری	۹۱
۲-۱۴-۳	بررسی طول عمر الکتروود GCE/MWCNTs/PMB	۹۳
۱۵-۳	بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم MWCNT-PMB در سطح الکتروود کربن شیشه	۹۵
۱۶-۳	بررسی پارامترهای تجزیه ای حسگر در اندازه گیری کروم (VI)	۹۷
۱-۱۶-۳	منحنی کالیبراسیون و تعیین ناحیه خطی روش	۹۸
۲-۱۶-۳	دقت و صحت روش	۱۰۰
۳-۱۶-۳	حد تشخیص روش	۱۰۱
۴-۱۶-۳	بررسی اثر مزاحمت ها	۱۰۲
۱۷-۳	کاربرد روش در اندازه گیری کروم (VI) در نمونه های حقیقی	۱۰۳
۱۰۷	فصل چهارم	
۱-۴	ارقام شایستگی	۱۰۸
۲-۴	تجزیه نمونه های حقیقی	۱۰۸
۳-۴	مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش های موجود در اندازه گیری غلظت کروم (VI)	۱۰۹
۴-۴	نتیجه گیری	۱۱۰
۵-۴	آینده نگری	۱۱۰

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۲) انواع نانو لوله های کربنی: (الف) تک دیواره و (ب) چند دیواره [۴۹, ۵۰] ۲۲
- شکل (۴-۲) طرح یک تجزیه گر جریان منقطع ۲۸
- R : واکنشگر، S: نمونه، A: هوا [۶۳] ۲۸
- شکل (۵-۲) مراحل آنالیز در جریان پیوسته [۶۴] ۲۹
- شکل (۶-۲) آثار همرفت و نفوذ بر نیمرخ غلظت آنالیت ها در آشکار ساز (الف): بدون پاشیدگی، (ب): پاشیدگی به وسیله همرفت، (ج): پاشیدگی به وسیله همرفت و نفوذ شعاعی (د): پاشیدگی به وسیله نفوذ [۵۹] ۳۱
- شکل (۷-۲) اثر حجم نمونه بر پاشیدگی شرایط طول لوله ۲۰ Cm، سرعت جریان ۱/۵ mL/min، حجم های مصرف شده به میکرولیتر [۵۹] ۳۲
- شکل (۸-۲) اثر طول لوله مارپیچ اختلاط بر پاشیدگی شرایط: حجم نمونه ۳۳
- ۶۰ Lμ، سرعت جریان ۱/۵ mL/min [۶۱] ۳۳
- شکل (۹-۲) دستگاه تزریق جریان برای تعیین کلسیم در آب به وسیله تشکیل یک کمپلکس با عامل کمپلکس کننده ۳۵
- o-کروزول فتالئین در pH=10. قطر داخلی تمام لوله ها ۰/۵ mm است. A و B پیچک های واکنش با طول نشان داده شده هستند. (ب): خروجی ثابت [۵۹] ۳۵
- شکل (۱۰-۲) دستگاه تزریق برای تعیین کافئین در مواد دارویی استیل سالیسیلیک اسید [۵۹] ۳۶
- شکل (۱۱-۲) تکنیک ادغام مناطق بر پایه پمپاژ متناوب. عملکرد سیستم به صورتی است که وقتی پمپ I شروع به کار می کند پمپ II خاموش است و بالعکس. پس از تزریق نمونه و یک تاخیر زمانی از پیش تعیین شده تایمر پمپ I را خاموش و پمپ II را فعال می کند. واکنشگر با سرعت Z ml/min اضافه می شود در حالی که منطقه نمونه با سرعت y ml/min توسط پمپ II جا به جا می شود [۶۱] ۳۷
- شکل (۱۲-۲) تکنیک ادغام مناطق براساس استفاده از چند شیر تزریق [۶۲] ۳۷
- شکل (۱۳-۲) نمودار نشان دهنده یک کانال از پمپ حرکت دودی ۳۹
- شکل (۱۴-۲) الف : تزریق نمونه به لوپ ب: ورود نمونه به سیستم [۶۲] ۴۱
- شکل (۱-۳) سیستم الکتروشیمیایی اندازه گیری کروم (VI) به صورت غیر مستقیم ۵۳

شکل (۳-۲) سیستم آنالیز تزریق در جریان پیوسته برای اندازه گیری کروم (VI) به صورت غیر مستقیم ۵۴

شکل (۳-۳) الکتروپلیمریزاسیون MB در سطح الکتروود کربن شیشه در ۱۰/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۸/۲ ۰/۰۶۷ مولار، حاوی ۷/۱۱ میلی گرم MB و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۵۶

شکل (۳-۴) الکتروپلیمریزاسیون MB در سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در بافر فسفاتی pH=۸/۲ و سدیم سولفات ۰/۱ مولار، سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۵۷

شکل (۳-۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) الکتروود کربن شیشه ای عریان (ب) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی متیلن آبی (ج) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوله های کربنی چند دیواره (د) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره - پلی متیلن آبی ۵۹

شکل (۳-۶) الف) کروئوآمپروگرام های GCE در محلول $K_3Fe(CN)_6$ حاوی ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت های متفاوتی از $K_3Fe(CN)_6$: (a) غیاب، (b) ۱/۰، (c) ۲/۰، (d) ۳/۰ و (e) ۴/۰ میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با ۰/۲- ولت نسبت به الکتروود شاهد می باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{1/2}$ مربوط به کروئوآمپروگرام های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{1/2}$ بر حسب غلظت $K_3Fe(CN)_6$ ۶۱

شکل (۳-۷) الف) کروئوآمپروگرام های GCE/PMB در محلول $K_3Fe(CN)_6$ حاوی ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت های متفاوتی از $K_3Fe(CN)_6$: (a) غیاب، (b) ۱/۰، (c) ۲/۰، (d) ۳/۰ و (e) ۴/۰ میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با ۰/۲- ولت نسبت به الکتروود شاهد می باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{1/2}$ مربوط به کروئوآمپروگرام های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{1/2}$ بر حسب غلظت $K_3Fe(CN)_6$ ۶۲

شکل (۳-۸) الف) کروئوآمپروگرام های GCE/MWCNTs در محلول $K_3Fe(CN)_6$ حاوی ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت های متفاوتی از $K_3Fe(CN)_6$: (a) غیاب، (b) ۱/۰، (c) ۲/۰، (d) ۳/۰ و (e) ۴/۰ میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با ۰/۲- ولت نسبت به الکتروود شاهد می باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{1/2}$ مربوط به کروئوآمپروگرام های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{1/2}$ بر حسب غلظت $K_3Fe(CN)_6$ ۶۳

شکل (۳-۹) الف) کروئوآمپروگرام های GCE/MWCNTs/PMB در محلول $K_3Fe(CN)_6$ حاوی ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت های متفاوتی از $K_3Fe(CN)_6$: (a) غیاب، (b) ۱/۰، (c) ۲/۰، (d) ۳/۰ و (e) ۴/۰ میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با ۰/۲- ولت نسبت به الکتروود شاهد می باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{1/2}$ مربوط به کروئوآمپروگرام های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{1/2}$ بر حسب غلظت $K_3Fe(CN)_6$ ۶۴

شکل (۳-۱۰) نمودار نایکوئیست در سطح الکترودهای GCE ، GC/PMB ، GCE /MWCNTs و GCE/MWCNTs/PMB در محلول ۵/۰ میلی مولار پتاسیم هگزاسیانو فرات/ پتاسیم هگزاسیانو فریت حاوی ۰/۵ مولار پتاسیم کلرید، محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ Hz ۶۵

شکل (۳-۱۱) مقایسه چهار حالت شامل الکترودهای GCE ، GCE/PMB ، GCE/MWCNT و GCE/MWCNT/PMB در محلول حاوی کروم (VI) ۳۰/۰ میکرومولار، بافر فسفاتی با pH=۳/۰ در محدوده پتانسیل ۱۰۰۰+ تا ۶۰۰- میلیولت، سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلیثانیه و ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت. ۶۶

شکل (۳-۱۳) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترودهای GCE/MWCNT/MB در محلول حاوی کروم (VI) با غلظت های ۰-۳۰ میکرومولار، بافر فسفاتی با pH=۳/۰ در محدوده پتانسیل ۱۰۰۰+ تا ۶۰۰- میلی ولت، سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلیثانیه و ارتفاع پالس ۵۰ میلیولت. ۶۸

شکل (۳-۱۴) آمپروگرام الکترودهای اصلاح شده مختلف بعد از هر بار تزریق ۲۵ میکرومولار کروم (VI) به محلول ۰/۰۶۶ مولار بافر فسفات با pH برابر ۳ در پتانسیل ثابت ۱۰۰- میلی ولت ۶۹

شکل (۳-۱۵) بررسی اثر pH - بافر فسفاتی در محدوده pH=۱/۰ تا pH=۶/۰ بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکترودهای GCE/MWCNT/PMB ۶۹

شکل (۳-۱۶) نتایج حاصل از بررسی الکترولیت های حامل متفاوت بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکترودهای GCE/MWCNT/PMB ۷۰

شکل (۳-۱۷) نمودار تغییرات میزان شدت جریان کاتدی کروم (VI) بر حسب حجم بافر فسفاتی ۰/۰۶۶ مولار بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۷۳

شکل (۳-۱۸) نمودار اثر غلظت KNO₃ در بازه ۰/۱۰ - ۰/۰۰ مولار بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۷۴

شکل (۳-۱۹) نمودار اثر غلظت MWCNT در بازه ۰/۵۰ - ۰/۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر در حلال پخش کننده دی متیل فرمامید بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۷۶

شکل (۳-۲۰) بررسی اثر نوع الکترولیت در سنتز پلیمر بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۷۷

شکل (۳-۲۱) بررسی اثر غلظت متیلن بلو در بازه ۲/۵ - ۰/۰ میلی مولار بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر، محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۷۹

شکل (۳-۲۲) بررسی تعداد چرخه‌های لازم برای تشکیل پلیمر در بازه ۵-۳۰ چرخه بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۸۱

شکل (۳-۲۳) بررسی پتانسیل اعمالی در بازه ۲۰۰+ تا ۲۰۰- میلی ولت بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۱۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۸۳

شکل (۳-۲۴) بررسی اثر سرعت جریان الکترولیت حامل در بازه ۲/۳-۷/۳ میلی لیتر بر دقیقه بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت، تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۱۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۸۵

شکل (۳-۲۵) بررسی اثر حجم نمونه تزریقی در بازه ۷۰-۳۷۰ میکرولیتر بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت، تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۱۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۶/۳ میلی لیتر بر دقیقه، توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB ۸۶

شکل (۳-۲۶) بررسی پایداری الکتروود GCE/MWCNTs/PMB درون محلول بافر فسفاتی pH= ۸/۲ پس از ۱۰ روز متوالی ۸۸

شکل (۳-۲۷) (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای MWCNT-PMB/GCE در محلول بافر فسفاتی pH=۳ در سرعت روبش‌های مختلف: (a تا g) ۹۰

(ب) نمودار تغییرات شدت جریان کاتدی بر حسب سرعت اسکن ۹۰

شکل (۳-۲۸) منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۲ تا ۳۵/۰ میکرومولار کروم (VI) ۹۵

شکل (۳-۲۹) آمپروگرام‌های محلول کروم (VI) در محلول در جریان بافر فسفاتی با pH=۳ در سطح الکتروود GCE/MWCNT/PMB در غلظت‌های مختلف به کمک روش بر خط آمپرومتری در پتانسیل ثابت ۱۰۰- میلی ولت ، سرعت جریان الکتروولیت حامل ۶/۳ میلی لیتر بر دقیقه و حجم نمونه تزریقی ۲۵۰ میکرولیتر و نسبت حجمی بافر ۵۰ درصد ۹۶

فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۱) ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کروم.....	۳
جدول (۱-۳) مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در این کار تحقیقاتی.....	۵۲
جدول (۲-۳) نتایج حاصل از بررسی pH.....	۷۳
جدول (۳-۳) بررسی اثر نوع بافر.....	۷۴
جدول (۴-۳) نتایج حاصل از بررسی حجم‌های متفاوت بافر فسفاتی.....	۷۶
جدول (۵-۳) بررسی اثر غلظت KNO_3 بر سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI).....	۷۷
جدول (۶-۳) بررسی اثر غلظت نانو لوله های کربنی چند دیواره.....	۷۸
جدول (۷-۳) بررسی نوع محلول الکترولیت در سنتر پلیمر.....	۸۰
جدول (۸-۳) بررسی اثر غلظت متیلن آبی.....	۸۲
جدول (۹-۳) نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه‌های لازم برای تشکیل پلیمر برای محلول ۲۵/۰ میکرومولار کروم (VI) در بافر فسفاتی ۰/۰۶۶ مولار $pH=3$ در سطح MWCNT-PMB/GCE به کمک روش بر خط آمپرومتری.....	۸۴
جدول (۱۰-۳) بررسی پتانسیل اعمالی در روش بر خط آمپرومتری.....	۸۶
جدول (۱۱-۳) بررسی سرعت جریان الکترولیت حامل بر روی سیگنال کاهشی کروم (VI).....	۸۸
جدول (۱۲-۳) بررسی اثر حجم نمونه تزریقی بر روی سیگنال کاهشی کروم (VI).....	۸۹
جدول (۱۳-۳) نتایج به دست آمده از بهینه سازی پارامترهای موثر بر سیگنال تجزیه‌ای کاهش کروم (VI) ۲۵/۰ میکرو مولار در سطح MWCNT-PMB/GCE.....	۹۰
جدول (۱۵-۳) ANOVA.....	۹۲
جدول (۱۶-۳) ANOVA برای کروم (VI).....	۹۳
جدول (۱۷-۳) نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود MWCNT-PMB/GCE.....	۹۴
جدول (۱۹-۳) نتایج حاصل از کالیبراسیون.....	۹۹

جدول (۳-۲۱) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری محلول‌های ۱/۰ میلی گرم بر

لیتر کروم(VI)..... ۱۰۳

جدول (۳-۲۲) نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب منطقه فرومد شهرستان شاهرود..... ۱۰۴

جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب آشامیدنی شهرستان شاهرود..... ۱۰۵

جدول (۳-۲۴) نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب چشمه منطقه امیریه شهرستان شاهرود

..... ۱۰۵

جدول (۴-۱) مقایسه روش تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری کروم(VI) با روش های

الکتروشیمیایی دیگر..... ۱۰۹

فصل اول

مقدمه

۱-۱ تاریخچه کروم

کانی کرومیت تا پیش از سال ۱۷۶۶ به نام «سرب قرمز» شناخته می‌شد. در سال ۱۷۶۱، جان گاتلاب لیمن^۱ دریافت که یک کانی قرمز نارنجی در کوه‌های اورال وجود دارد که او آن را سرب قرمز سیبریایی^۲ نامید. گرچه او به اشتباه آن را ترکیب سرب با آهن و سلنیم انگاشت، آن ماده معدنی در حقیقت کرومات سرب بود. پیتر سیمون پلاس^۳ در سال ۱۷۷۰ این ماده معدنی (سرب قرمز سیبریایی) را در همان مکانی که لیمن قبلاً دیده بود مشاهده کرد و دریافت که این ماده می‌تواند خصوصیات مفید زیادی داشته باشد. از جمله این خصوصیات کاربرد آن به عنوان رنگدانه در تولید رنگ بود که استفاده از این ویژگی به سرعت توسعه یافت. در سال ۱۷۹۷، نیکلاس-لوئیس واکوئیلین^۴ نمونه‌هایی از سنگ معدن کروکوئیت^۵ را پیدا کرد. از اختلاط کروکوئیت با اسید هیدروکلریک موفق به تهیه اکسید کروم گشت و در سال ۱۷۹۸ متوجه شد که می‌توان کروم فلزی را به وسیله حرارت دادن اکسید در کوره‌های ذغالی به دست آورد. از آنجایی که ترکیبات کروم اکثراً دارای رنگ‌های گوناگون از قبیل قرمز، زرد، آبی روشن و ... می‌باشند، واکوئیلین^۶ با درک این امر نام کروم را از لغت یونانی کروما^۷ به معنی رنگ برای این عناصر اقتباس نمود. بر اساس آمارهای گزارش شده عمده ذخائر کرومیت (۸۱٪) در آفریقای جنوبی قرار دارد و قزاقستان با دارا بودن (۱۱٪) از ذخائر دنیا در رتبه دوم واقع شده است. کشور زیمبابوه دارای ۴٪ از ذخائر کرومیت دنیا و سایر کشورهای جهان نیز دارای ۴٪ مابقی می‌باشند [۱].

۱-۲ مشخصات فیزیکی و شیمیایی کروم

کروم عنصری فلزی سخت، براق به رنگ خاکستری-نقره ای است که بسیار جلا پذیر است.

^۱ Johann Gottlob Lehmann

^۲ Siberian

^۳ Peter Simon Pallas

^۴ Nicolas-Louis Vauquelin

^۵ Crocoite

^۶ Vauquelin

^۷ Chroma

معمولی ترین حالت های اکسایش کروم +۲، +۳ و +۶ است که +۳ پایدارترین آن ها و حالت های +۴ و +۵ نسبتاً کمیاب هستند. ترکیبات کروم در حالت اکسایش ۶، اکسیدکننده هایی قوی هستند. تماس هوا با این فلز، باعث ایجاد یک قشر اکسیدی بسیار نازک، متراکم، چسبنده و محافظ می شود. که بقیه فلز را از اکسید شدن و خوردگی حفظ می نماید. این فلز در خالص ترین حالت خود (بیش از ۹۹/۹۹٪ کروم) به مقدار محدود از طریق روش های ویژه و تبخیر در خلا تولید می شود و به دلیل کاربرد وسیع آن در صنایع، به عنوان فلز استراتژیک مطرح می باشد. در طبیعت بیش از ۲۵ کانی حاوی کروم شناسایی شده است. اما تنها و مهم ترین کانی اقتصادی آن کرومیت^۱ می باشد. رنگ آن از سیاه آهنی تا سیاه قهوه ای تغییر می کند، دارای جلای فلزی بوده و رنگ خاکه آن قهوه ای می باشد. همچنین بر روی شعله ذوب نمی شود و بر خلاف کانی مگنتیت در اسیدها حل می شود. این فلز به واسطه ویژگی های فیزیکی خاص، موارد استفاده وسیعی در صنایع متالورژی، شیمیایی و دیرگدازها (نسوزها) یافته است و همچنین در آلیاژهای آهنی و غیر آهنی به منظور ایجاد سختی و مقاومت در مقابل اکسایش و خوردگی به کار برده می شود. جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی کروم را نشان می دهد [۱].

جدول (۱-۱) ویژگی های فیزیکی و شیمیایی کروم

نشانه شیمیایی	Cr
عدد اتمی	۲۴
وزن اتمی	۵۱/۹۹۶
آرایش الکترونی	$3d^5 4s^1$
نقطه ذوب	۱۸۵۷ درجه سانتیگراد
نقطه جوش	۲۶۷۲ درجه سانتیگراد
دانسیته	۷/۱۴۰ گرم بر سانتیمتر مکعب
شعاع اتمی	۱۲۸ پیکومتر

^۱ Chromite

۱-۳-۳ مصارف عمده کروم

۱-۳-۱ صنایع متالوژی

به علت مقاومت در برابر خوردگی، حرارت، سایش، فرسودگی و اکسید شدن کروم در تهیه انواع آلیاژها کاربرد دارد. ۶۵٪ کروم در متالوژی مصرف می‌شود. فولاد ضد زنگ، مهم‌ترین آلیاژ تولید شده در صنعت فولاد است و یک تا دو درصد تولید فولاد جهان را شامل می‌شود، فولاد ضد زنگ با دارا بودن ۱۲ تا ۳۶ درصد کروم، ۸۰٪ مصرف جهانی کروم را به خود اختصاص داده است.

۱-۳-۲ مواد نسوز

۱۸٪ کروم در تهیه مواد نسوز مصرف می‌شود. به کارگیری کروم در نسوزها سبب بالا رفتن کیفیت آنها می‌شود و مقاومت مکانیکی آنها را در دمای بالا افزایش می‌دهد.

۱-۳-۳ داروسازی

کروم مورد استفاده در صنایع داروسازی، (^{51}Cr) است و این ایزوتوپ به صورت سدیم کرومات برای اندازه گیری حجم و تعداد گلبول‌های خون در بیماران کاربرد دارد. از کلرید کروم (^{51}Cr) برای تعیین مقدار از دست رفتن سرم پروتئین در معده و روده استفاده می‌شود.

۱-۳-۴ سایر کاربردها

از دیگر کاربردهای کروم می‌توان در تولید موادی از قبیل دی کرومات سدیم، کرومات باریم، بی کرومات پتاسیم، کرومات سدیم و غیره نام دارد. [۱]

۴-۱ بیولوژی و تاثیرات زیست محیطی کروم

کروم (III) یکی از گونه‌های کروم با فراوانی کم است که وجود آن برای تنظیم متابولیسم قند در بدن انسان ضرورت دارد. کمبودها و نارسایی‌های کروم بر روی توانایی انسولین در تنظیم تعادل قند خون تاثیر داشته و منجر به بالا رفتن قند خون می‌شود. همچنین کمبود کروم (III) در حیوانات و انسان، نا هنجارهایی را در دستگاه عصبی به وجود می‌آورد. مطالعات نشان داده است که کمبود کروم (III) در بدن باعث افزایش خطرات بیماری‌های قلب و عروق می‌شود. نیاز به کروم (III) در رژیم غذایی روزانه کاملاً مشخص نیست ولیکن برخی از پزشکان مقدار کروم (III) مورد نیاز بدن انسان را در اشخاص بالغ بین ۵۰ تا ۲۰۰ میکروم در روز می‌دانند و در صورت کمبود آن از فراورده‌های دارویی آن استفاده می‌کنند. عنصر کروم و مواد مرکب حاوی آن به صورت کروم (III) معمولاً سلامتی را به خطر نمی‌اندازد ولی به صورت کروم (VI) می‌تواند سمی باشد و اگر به اندازه نیمی از قاشق چایخوری مصرف شود مسمومیت‌های کشنده‌ای ایجاد می‌کند و در موارد مصرف کمتر ایجاد سرطان می‌کند. در سال ۱۹۵۸ سازمان بهداشت جهانی (WHO)^۱ حداکثر میزان مصرف مجاز کروم (VI) از جنبه سلامتی را ۰/۰۵ میلی گرم در هر لیتر آب آشامیدنی پیشنهاد کرد که این پیشنهاد بارها بررسی شد و در این فاصله زمانی مقدار اعلام شده تغییر نکرد [۱].

۵-۱ بیماری‌های ناشی از قرارگیری در معرض کروم

در معرض قرار گرفتن ترکیبات کروم (VI) می‌تواند سبب بروز بیماری‌های خطرناکی گردد و صدمات جبران ناپذیری را به انسان و سایر موجودات زنده وارد نماید که از آن جمله می‌توان به:

- سرطان ریه
- سرطان برونش‌ها
- آماس پوستی

^۱ World Health Organization

۱-۶ علائم ناشی از آلودگی به کروم

علائم ناشی از آلودگی به کروم شامل یک سری علائم بالینی است که می تواند سبب:

- آسیب به چشم‌ها، پوست و غشای مخاطی
- تخریب سینوس‌ها و سوزش چشم
- اختلالات قلبی
- آماس‌های پوستی
- در صورت تماس با پوست منجر به حساسیت، خشک شدن و زخم‌های پوستی شامل زخم‌های عمیق بر روی دست‌ها و بازوها می‌شود.
- در صورت تنفس باعث آب ریزش بینی، خونریزی بینی، زخم پرده‌های بینی می‌شود.
- در صورت هضم در مقادیر بالا باعث زخم معده، تشنج، آسیب‌های کلیه، کبد و حتی مرگ شود.[۱]

با توجه به موارد ذکر شده اندازه گیری مقادیر بسیار کم کروم (III) و کروم (VI) به صورت جداگانه از اهمیت خاص برخوردار است.

۷-۱ مروری بر کارهای گذشته

روش‌های مختلفی از قبیل کروماتوگرافی یونی-لومینسانس شیمیایی^۱ [۲] (IC-CL)، پلاسمای جفت شده القایی- طیف سنج جرمی^۲ [۳] (ICP-MS)، تزریق در جریان پیوسته کوپل شده با جذب اتمی^۳ [۴] (FIA-FAAS)، طیف سنجی جذب اتمی شعله ای^۴ [۵]، اسپکتروفتومتری فرابنفش^۵ [۶] و الکتروفورز موئینه ای (CE)^۶ [۷] برای تعیین مقادیر کم کروم (VI) استفاده شده است. در سال‌های اخیر روش‌های الکتروشیمیایی نیز که حساسیت بالا نسبت به آنالیت داشته و همچنین نیازی به تجهیزات گران قیمت ندارند توسعه یافته اند.

در زمینه اندازه‌گیری کروم(VI)، گزارش‌های زیادی وجود دارد که در اینجا به برخی از آنها در طی سال‌های ۲۰۰۳ تا ۲۰۱۷ اشاره می‌شود:

رادهاکریشن^۷ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ به شناسایی کروم (VI) در حضور رنگ‌ها و اکسیداسیون کروم(III) پرداختند. رنگ‌ها دسته‌ای از مواد مزاحم در بسیاری از مطالعات اسپکتروسکوپی و جداسازی‌های کروماتوگرافی و شناسایی هستند. یک روش خالص سازی دیالیز^۸ برخط به عنوان تکنیکی برای کروماتوگرافی یونی است که برای حذف یون‌های محلول در آب و رنگ‌های ویژه جهت شناسایی کروم (VI) استفاده می‌شود. حد تشخیص روش ۵ میکروگرم بر لیتر و درصد بازیابی ۱۰۰٪ و زمان مورد نیاز برای آنالیز کمتر از ۲۰ دقیقه است. همچنین ناحیه خطی ۵ میکروگرم بر لیتر تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر با این روش گزارش شده است [۸].

¹ Ion chromatography-chemiluminescence

² Inductively coupled plasma - mass spectrometry

³ Flow-injection analysisfurnace atomic absorption spectrometry

⁴ Flame atomic absorptionspectrometry

⁵ UV-vis spectrophotometry

⁶ Capillary electrophoresis

⁷ Radhakrishnan

⁸ Dialysis

سان^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۴ به شناسایی گونه‌های کروم(III) و کروم(VI) در نمونه‌های آب با استفاده از پیش تغلیظ تزریق در جریان پیوسته بر خط و جداسازی روی سیستمی با دو میکرو ستون مشتق شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای(FI-FAAS)^۲ در طی آنالیز پرداختند. انحراف استاندارد نسبی برای روش FAAS و FI-FAAS به ترتیب ۳/۲۷٪ و ۳/۶۶٪ و حد تشخیص نیز به ترتیب برابر با ۰/۲۴۴ و ۰/۲۳۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. گستره خطی دینامیکی برای تعیین مقدار کروم(III) و کروم(VI) ۱۰-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸۴ و ۰/۹۹۹۶ به دست آمد. نتایج درصد بازیابی نیز برای کروم(III) و کروم(VI) در نمونه‌های آب ۱۰۶٪-۹۴/۴٪ بسیار رضایتبخش بوده است [۹].

مارتینز^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ یک روش برخط برای پیش تغلیظ و جداسازی گونه‌های کروم ارائه دادند. روش به کار رفته، روشی برخط با پیش تغلیظ و تعیین مقدار با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی - اسپکترومتری نوری نشری جفت شده با روش تزریق در جریان پیوسته است. برای تعیین کروم(III) موجود در محلول‌های تزریقی کروم بر روی کربن فعال در pH=۵ حفظ شد. از سوی دیگر یک مرحله کاهش برای تعیین مقدار کل کروم لازم بود. غلظت کروم(VI) به وسیله تفاوت غلظت بین کل کروم و کروم(III) تعیین گشت. فاکتور غنی سازی ۷۰ برابر مورد انتظار تعیین مقدار کروم با استفاده از ICP-OES^۴ به دست آمد. حد تشخیص برای پیش تغلیظ ۲۵ میلی لیتر از نمونه ۲۹ نانو گرم بر لیتر به دست آمد. ناحیه خطی روش در محدوده ۰/۳-۳/۴ میکروگرم بر لیتر تعیین شد [۱۰].

تملیس^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ یک روش حساس و سریع تزریق در جریان پیوسته - اسپکتروفتومتری مستقیم جهت تعیین مقدار ناچیز کروم(VI) و کروم(III) در نمونه‌های حقیقی

¹ Sun

² Flow injection and flame atomic absorption spectrometry

³ Martinez

⁴ inductively coupled plasma optical emission spectrometry

⁵ Themelis

گزارش دادند. روش مبتنی بر واکنش کروم(VI) با کروموتراپیک اسید(CA)^۱ در محیط اسیدی متوسط جهت تشکیل کمپلکس محلول در آب است. تعیین مقدار هر یک از گونه‌های کروم در نمونه به وسیله تفاوت در جذب‌هایشان به دست آمد. منحنی کالیبراسیون در محدوده ۳-۴۰۰۰ و ۳-۱۲۰۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای کروم(VI) و کروم(III) خطی بود. روش دارای گزینش پذیری و حساسیت کافی می‌باشد ($C_L=1$ و $C_L=10$ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای کروم(VI) و کروم(III)). با به کار گیری روش برای آنالیز نمونه‌های آب و با توجه به نتایج درصد بازیابی (۹۳-۱۰۶٪) صحت روش نیز تایید شد. نتایج تجزیه‌ای نمونه‌های حقیقی نیز با مقادیر استاندارد مطابقت داشتند [۱۱].

زانونی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ الکتروود کربن اسکرین پرینتد (SPCE)^۳ را با فیلم پلی هیستیدین اصلاح کردند و برای تعیین مقدار کروم(VI) پیش تغلیظ شده به کار بردند. محدوده پاسخ خطی، حساسیت و حد تشخیص به ترتیب ۰/۱-۱۵۰ میکرومول بر لیتر، ۱/۱۳ میکرومول بر لیتر و ۰/۰۴۶ میکرومول بر لیتر به دست آمد. حسگر ولتامتری برای تعیین مقدار کروم(VI) و تعیین مقدار غیر مستقیم کروم(III) در نمونه‌های پساب استفاده شد و میانگین بازیابی برای این نمونه‌ها ۹۷٪ به دست آمد [۱۲].

فرانکو^۴ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ یک روش تجزیه تزریق در جریان پیوسته با حساسیت بالا با آشکارسازی لنز حرارتی اسپکترومتری (TLS)^۵ را برای تعیین مقدار کروم(VI) در آب ارائه دادند. تحت شرایط بهینه کالیبراسیون خطی در محدوده غلظتی ۱-۲۰ میکروگرم بر لیتر Cr(VI) به دست آمد. مقدار حد تشخیص نیز برای این روش ۰/۰۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمد [۱۳].

تودینو^۶ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ از یک جامد مزوپروس^۷ آزمایشگاهی توسط یک سیستم

¹ Chromotropic acid

² Zanoni

³ Screen-printed carbon electrode

⁴ Franko

⁵ Thermal lens spectrometric

⁶ Tudino

⁷ Mesoporous

اسپکترومتري جذب اتمي الكتروترمال كوپل شده با استخراج فاز جامد و تكنيك تزريق در جريان پيوسته (FI-SPE-ETAAS)¹ براي بازداري كروم (VI) استفاده كردند. در شرايط بهينه حد تشخيص كروم (VI) ۱/۲ نانوگرم بر ليتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبي به عنوان معياري از دقت برابر با ۲/۵٪ بود. به كار گيري اين روش براي تعيين غلظت كروم (VI) در نمونه هاي آب ديونيزه، معدني و رودخانه نيز نتايج قابل قبولي را نشان داد. دامنه خطي روش ۰/۵-۰/۰۰۴ به دست آمد [۱۴].

ترسا^۲ و همكارانش در سال ۲۰۱۰ از الكتروود صفحه نمايش چاپ شده اصلاح شده با گرافيت - اپوكسي براي تعيين مقدار مستقيم كروم (VI) دو روش تجزيه دستی و تزريق در جريان پيوسته ارائه دادند. پارامترهاي تجزيه ای در دو روش دستی و تزريق در جريان پيوسته بهينه و محاسبه شد. اين روش براي يون هاي كروم (VI) بسيار گزينش پذير بوده و حد تشخيص براي تجزيه دستی $10^{-7}M$ و $2 \times$ براي آناليز تزريق در جريان پيوسته نيز $10^{-7}M \times 9/4$ به دست آمد. نتايج مربوط به روش براي اندازه گيري كروم (VI) در نمونه هاي حقيقي آب رضايتبخش بوده است [۱۵].

گوتيرز^۳ و همكارانش در سال ۲۰۱۱ يك سيستم تزريق در جريان پيوسته معكوس گزينش پذير با آشكارسازي لومينسانس شيميايي براي تعيين كروم (VI) در حضور كروم (III) ارائه دادند. اين روش مبتني بر اكسيداسيون كروم (VI) است. تحت شرايط بهينه گستره خطي ديناميكي ۳-۳۰۰ ميكروگرم بر ليتر و حد تشخيص ۰/۹ ميكروگرم بر ليتر به دست آمد. براي محلول هاي ۵ و ۵۰ ميكروگرم بر ليتر انحراف استاندارد نسبي به ترتيب ۸/۴٪ و ۱/۵٪ به دست آمد. اين روش داراي حساسيت و گزينش پذيري بالا براي تعيين سريع كروم (VI) در حضور كروم (III) است. در نهايت اين روش براي چهار نمونه حقيقي آب با درصد بازيايي خوب نيز مورد آزمون قرار گرفت [۱۶].

¹Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometric

² Teresa

³ Gutiérrez

بیران^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ یک سیستم پیش تغلیظ تزریق در جریان پیوسته را برای اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای جهت تعیین کروم(VI) توسعه دادند. این روش برای پیش تغلیظ بر خط کروم(VI) روی مینی-ستون پک شده با کروم(VI) به کار گرفته شد. فاکتور غنی سازی ۵۵۰ و حد تشخیص ۰/۰۴ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی ۲/۹٪ برای ۱ میکروگرم بر لیتر از کروم(VI) به دست آمد. استفاده آسان و گزینش پذیری از مزایای این روش برای تعیین کروم(VI) در نمونه‌های حقیقی همچون آب‌های دریا و رودخانه، خاک و رسوب‌ها می‌باشد[۱۷].

ژو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ سیستم کروماتوگرافی یونی با پیش آماده سازی بر خط نمونه و با استفاده از تکنیک شیر سوئیچینگ^۳ را برای تعیین مقدار کروم(VI) در کولا کوری آسینی^۴ (کولا کوری آسینی یک نمونه پیچیده با بافت آلی است) ارائه دادند. تحت شرایط جداسازی بهینه شده، روش در گستره ۱/۰-۰/۰۰۴ میلی گرم بر لیتر خطی ($r=0.9998$) بوده است. حد تشخیص روش ۱/۴ میکرو گرم بر لیتر است. میانگین بازیابی‌های اسپایک شده کروم(VI) ۹۳/۴-۱۰۲/۰٪ به دست آمد. نتایج نشان دادند که -روش برای تعیین مقادیر اندک کروم(VI) در کولا کوری آسینی بسیار آسان و کارآمد بوده است[۱۸].

ساهان^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ یک روش جدید تزریق در جریان را برای جداسازی، پیش تغلیظ و گونه شناسی همزمان گونه‌های کروم(III)/کروم(VI) در ماتریس‌های متفاوت ارائه دادند. این روش ترکیبی از استخراج فاز جامد (SPE) و اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) است. شرایط بهینه همچون pH محلول و حجم محلول نمونه و یون‌های مزاحم موثر بر بازیابی کمی آنالیت‌ها نیز برای یون‌های کروم(III) و کروم(VI) به طور همزمان بررسی شد. ناحیه خطی به دست آمده ۱/۰-۰/۲ میکرو گرم بر لیتر بود. همچنین فاکتورهای پیش تغلیظ برای کروم(III) و کروم(VI) به ترتیب ۴۸ و

¹ Biurrun1

² Zhu

³ Valve-switching technique

⁴ Colla corii asini

⁵ Şahan

۳۰ و حد تشخیص روش نیز به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۳ میکرو گرم بر لیتر به دست آمد. روش ارائه شده برای تعیین مقدار کروم در نمونه‌های حقیقی به کار گرفته شد و نتایج رضایت‌بخش بود [۱۹].

ساکسنا و^۱ همکارانش در سال ۲۰۱۵ یک سیستم پیش تغلیظ بر خط را برای گونه‌شناسی کروم (III) و کروم (VI) مبتنی بر ترکیبی از استخراج فاز جامد (SPE) و اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) ارائه دادند. حد تشخیص روش ۰/۱۳ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد. دقت روش با استفاده از انحراف استاندارد نسبی ارزیابی شد که برای محلول ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر کروم (III) ۱/۱۳٪ به دست آمد. کروم کل با کاهش کروم (VI) از کروم (III) با استفاده از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید تعیین شد و غلظت کروم (VI) با تفریق محاسبه شد. روش ارائه شده برای مطالعات بازیابی به روش اسپایک برای نمونه‌های آب صنعتی مورد استفاده قرار گرفت. دامنه خطی روش ۵۳۰-۱/۱ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شد. اعتبار روش با به کار گیری آنالیز استاندارد مرجع تحت حمایت NIST بررسی شد [۲۰].

کایلپاکول^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ روشی سریع برای تعیین کروم (VI) با استفاده از روش تزریق در جریان پیوسته جفت شده با ولتامتری روبش خطی (LSV)^۳ را ارائه دادند. در این روش الکتروود صفحه نمایش چاپ شده کربنی (SPCE) با استفاده از نقاط کوانتومی پلی آنیلین و گرافن (PANI/GQDs)^۴ اصلاح شده و در سیستم مبتنی بر تزریق مورد استفاده قرار گرفتند. تحت شرایط بهینه گستره خطی برابر با ۱۰-۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. حد تشخیص روش نیز ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر بود. روش ارائه شده به خوبی و با صحت قابل قبول برای نمونه‌های آب معدنی نیز مورد استفاده قرار گرفت [۲۱].

¹ Saxena

² Chailapakula

³ Linear-Sweep Voltammetry

⁴ Polyaniline/graphene quantum dots

کائو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ با استفاده از روش تزریق در جریان پیوسته به تعیین مقدار کروم (VI) در پساب پرداختند. در این روش با استفاده از یک آشکارساز نوری جذب کمپلکس در ۵۰۵ نانومتر به دست آمد. گستره خطی دینامیکی روش ۰/۱-۳/۰ میلی گرم بر لیتر و ضریب همبستگی روش نیز ۰/۹۹۹۶ به دست آمد. حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی روش به ترتیب ۰/۰۸ میلی گرم بر لیتر و ۲/۲۷٪ به دست آمد. در نهایت در این بررسی، روش تزریق در جریان پیوسته مورد استفاده برای تعیین کروم (VI) در نمونه های حقیقی با موفقیت به کاربرده شد [۲۲].

در کار تحقیقاتی حاضر، با توجه به اهمیت اندازه گیری فلزات سنگین روش جدیدی بر پایه ی اصلاح الکتروود کربن شیشه با نانولوله های کربنی چند دیواره- پلی متیلن بلو [۲۳]، گزارش شده است. تاکنون در هیچ کدام از کارهای انجام شده، کروم (VI) توسط روش تزریق در جریان پیوسته با استفاده از آشکار ساز الکتروشیمیایی و تکنیک بر خط آمپرومتری اندازه گیری نشده است.

¹ Cao

فصل دوم

تئوری

نظر به اهمیت و نقش موثر بسیاری از ترکیبات در فرایندهای متابولیتی و مصارف درمانی گسترده آنها، ارائه روش‌های سریع، ساده و دقیق برای اندازه‌گیری این ترکیبات از اهمیت فوق العاده‌ای برخوردار است. الکتروشیمی یکی از مهمترین شاخه‌های شیمی تجزیه است که کاربردهای عملی فراوانی در زمینه‌های مختلف پزشکی، همچون: تشخیص عوامل بیماری‌زا، اندازه‌گیری داروها و متابولیت‌های آنها، ارزیابی و اندازه‌گیری گونه‌های آزمایشی هدف را دارد. در مقایسه با سایر روش‌های تجزیه شیمیایی دستگاهی، ابزارهای الکتروشیمیایی مزایایی از قبیل: حساسیت، گزینش‌پذیری بالا، استفاده آسان، آماده‌سازی سریع، مقرون به‌صرفه بودن و قابلیت کوچک سازی دارند و توجه زیادی به سمت ساخت و طراحی حسگرها و زیست حسگرهای الکتروشیمیایی به منظور اندازه‌گیری ترکیبات مهم با استفاده از فنون الکتروشیمیایی معطوف شده است [۲۴-۲۶].

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

حسگرهای شیمیایی، متشکل از یک عنصر انتقال دهنده علائم پوشیده از یک لایه شناساگر شیمیایی یا زیستی می‌باشند و در اثر برهم‌کنش گونه آزمایشی هدف با این لایه، تغییرات شیمیایی به وجود آمده به علامت الکتریکی تبدیل می‌گردد. حسگرهای الکتروشیمیایی، زیر شاخه مهمی از حسگرهای شیمیایی می‌باشند که در آنها، از یک الکترود به‌عنوان عنصر انتقال دهنده علائم استفاده می‌شود که علامت تجزیه‌ای^۲ را به‌صورت پتانسیل الکتریکی یا شدت جریان ظاهر می‌نماید [۲۷]. برای توسعه موفق حسگرهای الکتروشیمیایی، تقویت علامت تجزیه‌ای و کاهش نوفه^۳ برای تعیین و اندازه‌گیری گونه آزمایشی هدف در تجزیه بیوشیمیایی بسیار حائز اهمیت است. از آنجایی که سینتیک مبادله الکترون برخی از گونه‌های آزمایشی در سطح الکترودهای معمولی بسیار کند است، انجام این فرآیندها ملزم به اعمال اضافه ولتاژ زیادی می‌باشد. از اینرو، بهبود خواص سطح الکترودهای معمولی در نتیجه تثبیت و یا وارد کردن سنجیده اصلاح‌گرهای مناسب، به‌عنوان راهکاری مناسب برای کاهش

^۱ Chemically modified electrodes

^۲ Signal

^۳ Noise

اضافه ولتاژ و غلبه بر سینتیک کند بسیاری از فرایندهای الکترودی انجام می‌پذیرد [۲۸].

یک الکتروود اصلاح شده شیمیایی ایده آل دارای ویژگی‌های زیر است [۲۹]:

۱- سادگی و سهولت تهیه: مواد خامی که برای اصلاح الکتروود مورد استفاده قرار می‌گیرند باید ارزان بوده و مراحل آماده سازی سریع باشد.

۲- پایداری مکانیکی و شیمیایی: الکتروودها باید در مراحل مختلف آماده سازی و نگهداری مقاوم باشند.

۳- بی اثر بودن الکتروشیمیایی: گستره پتانسیل الکتروشیمیایی باید برای آزمایش تجزیه ای مورد نظر مناسب باشد.

۴- توانایی تمایز قائل شدن بین اجزای بافت: اجزای بافت نباید تولید سیگنال تجزیه‌ای کنند، هم‌چنین نباید با سیگنال گونه هدف تداخل داشته باشند.

۵- حساسیت بالا: امکان رسیدن به حساسیت بالا از طریق پیش تغلیظ و یا الکتروکاتالیز وجود دارد.

۶- قابلیت استفاده مجدد: باید قابلیت انجام تعداد محدودی آنالیز، قبل از پاک کردن و تجدید سطح CME وجود داشته باشد.

۷- پاک‌سازی و تولید مجدد: این امر باید به راحتی و با تکرارپذیری خوب صورت پذیرد.

به‌طور کلی، فرایندهای الکترودی روی سطح الکتروودهای اصلاح شده شامل چیزی بیش از انتقال الکترون در یک محدوده و مرز کاملاً شناخته شده است. برای درک محدودیت‌های الکتروودهای اصلاح شده و به حداکثر رساندن مزایای آن‌ها، مکانیسم عملکردشان باید به خوبی شناخته شده باشد.

۲-۲ طراحی الکتروود اصلاح شده شیمیایی

هنگام طراحی الکتروود اصلاح شده برای یک هدف خاص، باید به هر دو جنبه شیمیایی و انتقال الکترون توجه شود. CME ها در حالت کلی مسئول القای تاثیرات شیمیایی و الکتروشیمیایی موردنظر در حین انجام تجزیه می‌باشند.

۲-۲-۱ آماده سازی الکترودها اصلاح شده

بسته به اینکه حسگر بر اساس کدامیک از فرایندهای فیزیکی یا شیمیایی عمل خواهد کرد، مراحل و شرایط آماده سازی الکترودها باید تعریف شود. بنابراین، نوع بستر، روش اصلاح بستر و خواص الکترودها در این مرحله حائز اهمیت است.

۲-۲-۱-۱ اصلاح کردن الکترودها

همانطور که قبلاً اشاره شد، الکترودها باید به سادگی تهیه شوند و ارزان هم باشند، همچنین باید خواص فیزیکی و شیمیایی دلخواه را نشان دهند و از ثابت سرعت انتقال الکترون مناسبی برای فرآیند الکترودی گونه هدف برخوردار باشند.

روشهای آماده سازی CME ها بهطور کلی در چهار دسته اصلی قرار می‌گیرند که همه این موارد شامل افزودن یک اصلاحگر، یا یک جزء فعال شیمیایی به بستری است که در حالت عادی از نظر شیمیایی غیرفعال است [۲۹]. این چهار دسته عبارتند از:

۱- آماده سازی الکترودهای مرکب^۱

CME هایی که در آنها اصلاحگر به‌طور فیزیکی با مواد الکترودی مخلوط می‌شود در این دسته قرار می‌گیرند، در واقع در این روش اصلاح از طریق توده الکترودها انجام می‌پذیرد. متداولترین مثال این دسته شامل الکترودهای خمیر کربن است که معمولاً در آنها اصلاحگر در حین مرحله آماده‌سازی الکترودها با درصد وزنی/ وزنی مشخص به مخلوط گرافیت/روغن خمیر کننده، افزوده می‌شود [۳۰-۳۲]. تهیه این الکترودها بسیار ساده و ارزان است. سطح این الکترودها به راحتی قابل تجدید می‌باشد و در نتیجه مشکلات ناشی از اثرات حافظه به‌جا مانده از جذب سطحی برگشت ناپذیر آنالیت را که در دیگر الکترودهای اصلاح شده می‌توان با آن مواجه بود در این الکترودها وجود

¹ Composite electrodes

ندارد. بزرگترین مشکل الکترودهای شیمیایی اصلاح شده مرکب از این نوع مربوط به شسته شدن اصلاحگر از سطح الکتروود می‌باشد چراکه نمی‌توان انتظار داشت اصلاحگرهای مورد استفاده کاملاً در حلال‌های متداول غیرمحلول باشند.

۲- جذب سطحی شیمیایی^۱

جذب سطحی شیمیایی بیشترین کاربرد را در مورد اصلاحگرهایی دارد که قابلیت حل شدن در حلال گونه هدف را نداشته باشند. این نوع اصلاحگرها معمولاً در حلال‌های فرار قابل حل هستند و به کمک پیپت روی سطح الکتروود قرار داده می‌شوند. سپس حلال تبخیر شده و اصلاحگر روی سطح باقی می‌ماند. در این حالت توجه به این نکته ضروری است که اصلاحگر باید همه سطح را به‌منظور ایجاد یک پوشش یکنواخت در برگیرد [۲۹].

روش جذب سطحی شیمیایی، به‌طور گسترده برای پوشاندن سطح الکتروود با پلیمر [۳۳-۳۵] و بسیاری از مواد آلی [۳۶] و معدنی [۳۷] مورد استفاده قرار گرفته شده است. الکترودهایی که به این ترتیب تهیه می‌شوند اگر به تدریج در دمای اتاق خشک شوند پایداری مکانیکی بالاتری از خود نشان می‌دهند. الکترودهای تهیه شده به این روش نیز از مشکلی مشابه با الکترودهای مرکب رنج می‌برند و در این حالت نیز اصلاحگر ممکن است بتدریج از سطح الکتروود شسته و پاک شود [۳۳]. البته پایداری در این نوع الکترودهای اصلاح شده بستگی به نوع اصلاحگر و بستر به‌کار برده شده دارد.

نقص دیگر هر دو روش آماده سازی الکتروود مرکب و جذب سطحی شیمیایی شرح داده شده برای اصلاح الکتروود، این است که پوشاندن سطح به‌طور یکنواخت به راحتی امکان‌پذیر نیست و بنابراین تهیه الکترودهای تکرارپذیر با استفاده از این روش‌ها با مشکل مواجه خواهد بود.

¹ Chemisorption

۳- پیوندهای کووالانسی

اصلاح الکتروود از طریق ایجاد پیوندهای کووالانسی راه حلی برای رفع این مشکلات است. با استفاده از این فرآیند، اصلاحگر از طریق برقراری پیوندهای کووالانسی به‌طور مستقیم [۳۸] یا به کمک حد واسط [۳۹, ۴۰] به بستر متصل می‌شود.

۴- پلیمریزاسیون در محل^۱

روش دیگر برای آماده سازی الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی تشکیل فیلم‌های پلیمری است. به‌طور کلی، منومر در محلول متحمل واکنش شده و پوشش پلیمری روی سطح الکتروود ایجاد می‌کند. از میان روش‌های متفاوت ایجاد پوشش پلیمری روش‌های الکتروشیمیایی به‌دلیل امکان کنترل ضخامت فیلم پلیمری، کوتاه بودن زمان تشکیل پلیمر و سادگی بیشتر از اهمیت به‌سزایی برخوردار است [۴۱-۴۵]. پلیمرها به عنوان دسته‌ای از اصلاحگرها غالباً به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

(۱) **پلیمرهای ردوکس:** پلیمرهایی شامل گروه‌های عاملی الکتروفعال هستند که دارای مراکز ردوکس با حالت‌های الکترونی غیرمستقر می‌باشند به‌طوری‌که الکترون‌ها در مجرای هدایت الکتریکی میان مراکز اکسیدی و احیایی به‌صورت خودبه‌خود مبادله شده و هدایت الکتریکی ایجاد می‌کنند. پلی‌وینیل فروسن از این نوع پلیمرهاست [۴۶]

(۲) **پلیمرهای تبادل یون:** این دسته از پلیمرها با استفاده از یک واکنش تبادل یون براساس برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، که در آن گونه‌ی الکتروفعال به‌عنوان یون همراه عمل می‌کند، استفاده می‌شوند. رایج‌ترین این پلیمرها نافئون است [۴۶].

(۳) **پلیمرهای کئوردیناسیون:** پلیمرهای کئوردینه‌کننده، دارای گروه‌هایی هستند که قابلیت

^۱ In-situ polymerization

کئوردینه کردن یون‌های فلزی را دارند. با کمک این پلیمرها می‌توان یون‌های فلزی را کئوردینه کرده و وارد ساختار پلیمری نمود. پلی(وینیل پیریدین) نمونه‌ای از این پلیمرهاست [۴۶].

۴) **پلیمرهای هادی**^۱: این دسته از پلیمرها رسانایی بالایی دارند، الکتروفعال بوده و به دلیل توانایی آن‌ها برای تغییر برگشت‌پذیر بین حالت هادی با بار مثبت و عایق خنثی و جای دادن یا راندن گونه‌های منفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله‌ی این پلیمرها می‌توان به پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن اشاره کرد [۴۶].

۲-۳-۶- اصلاح الکتروود با نانولوله و پلیمر

به تازگی الکتروودهای اصلاح‌شده با نانولوله- الکتروپلیمرها به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند زیرا از اختلاط نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای هادی کامپوزیت جدیدی که دارای خواص هریک از اجزا است، به وجود می‌آید. کامپوزیت به دست آمده، توانایی الکتروکاتالیتیکی عالی برای شناسایی برخی مولکول‌ها از خود نشان می‌دهد [۴۷].

۲-۱-۲-۲ نانو لوله‌های کربنی و کاربرد آن‌ها در الکتروشیمی

طی آزمایش‌های انجام شده در سال ۱۹۸۵ میلادی که منجر به کشف فولرن‌ها^۲ گردید [۴۸]، نگرش نوینی نسبت به نانو ساختارهای کربنی به وجود آمد. این کشف نشان داد که چگونه مولکول‌های ایجاد شده از کربن sp^2 که بر مبنای اصول هندسی ساده قابل بیان هستند، می‌توانند ساختارهای متقارن جدیدی با ویژگی‌های بسیار جالب و مفید ایجاد کنند. نانو لوله‌های کربنی، نمونه مهمی از این ساختارهای متقارن هستند که توسط ایجیما^۳ (۱۹۹۱) کشف گردید [۴۹].

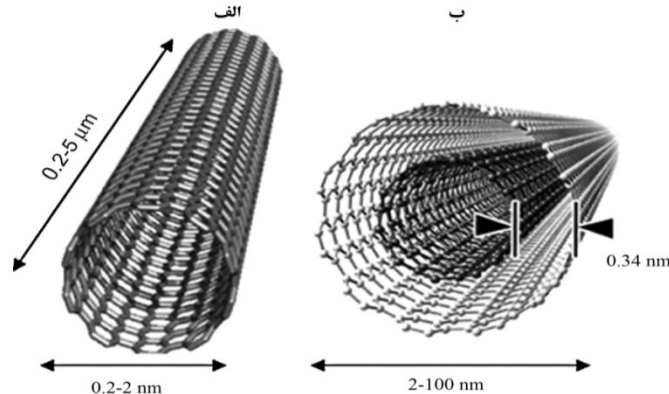
نانو لوله‌های کربنی، نتیجه نوآرایی کربن‌های sp^2 در صفحه گرافیتی بوده که برای تشکیل لوله

^۱ Conductive polymers

^۲ Fullerenes

^۳ Iijima

خالی یکنواخت، به صورت استوانه در آمده‌اند. نانو لوله‌های کربنی به دو گروه کلی نانو لوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNTs)^۱ و نانو لوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs)^۲ تقسیم بندی می‌شوند [۴۹]. نانو لوله‌های کربنی تک‌دیواره (شکل (۱-۲ الف)، دارای یک دیواره استوانه‌ای شکل گرافیتی با قطر بین ۰/۲-۲ nm می‌باشند. نانو لوله‌های کربنی چنددیواره (شکل (۱-۲ ب)، از چندین دیواره استوانه‌ای گرافیتی هم مرکز با قطر ۲-۱۰۰ nm تشکیل می‌شوند که فاصله دیواره‌ها از همدیگر ۰/۳۴ nm است. طول نانو لوله‌ها در هر دو نوع از چند صد نانومتر تا چند میکرومتر متغیر است [۵۰، ۵۱].



شکل (۱-۲) انواع نانو لوله‌های کربنی: (الف) تک دیواره و (ب) چند دیواره [۵۰، ۵۱].

هدایت الکتریکی نانو لوله‌های کربنی و خواص الکترونیکی آن‌ها سبب شده تا در فرایندهای الکتروشیمیایی، تاثیر به‌سزایی در تقویت انتقال الکترون واکنش‌های اکسایش-کاهش از خود نشان دهند [۵۲]. این تاثیرات و خواص ویژه نانو لوله‌های کربنی، با داشتن نقص در ساختار آن‌ها که سرعت انتقال الکترون را تا حد قابل ملاحظه‌ای تقویت می‌کند، توجیه می‌شود. براین اساس، نانو لوله‌های کربنی امروزه به صورت گسترده‌ای در ساخت حسگرها و زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی، باتری‌ها و پیل‌های سوختی به کار گرفته می‌شوند [۲۵، ۵۳، ۵۴].

یکی از کاربردهای ویژه نانو لوله‌های کربنی، استفاده از آن‌ها در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی می‌باشد. توانایی ویژه نانو لوله‌های کربنی در کاهش میزان اضافه ولتاژ الکتروشیمیایی و افزایش سرعت

¹ Single-walled carbon nanotubes

² Multi-walled carbon nanotubes

انتقال الکترون برخی از فرآیندهای الکترودی با رفتار سینتیکی کند در سطح الکترودهای اصلاح شده با آن‌ها باعث افزایش روزافزون استفاده از این دسته از مواد در اصلاح سطح الکترودها شده است. گروه بریتو^۱ در سال ۱۹۹۹ گزارشی را ارائه کرده‌اند که در آن، تاثیر نانو لوله‌های کربنی بر فرایند انتقال الکترون در سیستم‌های الکتروشیمیایی به‌وضوح نشان داده شد [۵۵]. بررسی‌ها نشان داده‌اند که حضور لبه‌های بسیار تیز در انتهای دیواره و یا در محل نواقص سطحی موجود بر روی آن‌ها، عامل اصلی در افزایش سینتیک انتقال الکترون و در نتیجه کاهش میزان اضافه ولتاژ الکتروشیمیایی مورد نیاز برای واکنش گونه‌های آزمایشی الکتروفعال مورد نظر (یعنی انجام فرایند الکتروکاتالیز^۲) می‌باشد. به‌طور کلی ریخت‌شناسی سطح مشترک الکترودهای اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی و محلول آزمایشی دارای گونه‌های آزمایشی الکتروفعال، نقش قابل ملاحظه‌ای را در سینتیک انتقال الکترون و کاهش اضافه ولتاژ آن‌ها ایفا می‌کند [۵۵].

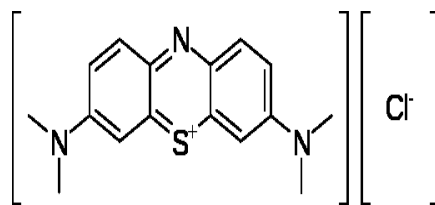
۲-۲-۲ پلی متیلن بلو^۳

در دهه های اخیر استفاده از نانوترکیبات پلیمری به دلیل ویژگی‌های پر کاربرد و امکان استفاده شان در اصلاح الکترودها، دستگاه‌های شارژی و پوشاندگی ضد خوردگی بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. این پلیمرها به دلیل هدایت بسیار عالی و چسبندگی بسیار خوب به بستر الکترودها بسیار مفید هستند. در میان پلیمرها، پلیمر متیلن بلو (PMB) میزبان خوبی برای نانو ذرات است. قرار گرفتن ذرات کاتالیستی روی یک پلیمر هادی موجب بهبود ویژگی‌های پلیمر می‌گردد [۵۶]. شکل (۲-۲) و شکل (۳-۲) به ترتیب متیلن بلو و پلی متیلن بلو را نشان می‌دهند.

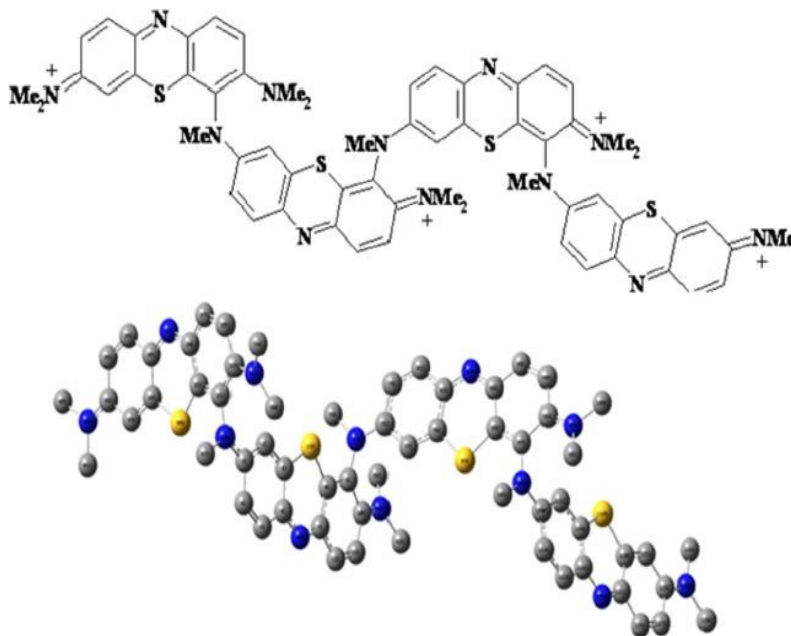
¹ Britto

² Electrocatalysis

³ Polymethylene blue



شکل ۲-۲ متیلن بلو



شکل ۳-۲ پلی متیلن بلو [۵۷]

در کار تحقیقاتی حاضر، از نانو لوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده با فیلم پلی(متیلن بلو) برای اندازه‌کروم (VI) استفاده شده‌است. باتوجه به مطالب بیان شده در این فصل پلیمر مورد بررسی در گروه پلیمرهای رسانا قرار می‌گیرد.

۳-۲ تجزیه تزریق در جریان پیوسته (FIA)^۱

در چندین سال گذشته یکی از پیشرفت‌های مهم در شیمی تجزیه که تحول زیادی در تجزیه مواد مختلف ایجاد کرده است، ابداع سیستم‌های تجزیه خودکار بوده است. این سیستم‌ها که قادرند نتایج تجزیه‌ای زیادی را با کمترین دخالت نیروی انسانی فراهم آورند، در ابتدا برای استفاده در آزمایشگاه‌های تشخیص طبی طراحی شدند. در این آزمایشگاه‌ها باید تعداد بسیار زیاد نمونه با قیمت

^۱ Flow injection analysis

ارزان تجزیه شوند در واقع دو عامل کثرت تعداد نمونه و نیاز به کاهش هزینه، سبب تکمیل و پیشرفت تدریجی روش‌های تجزیه خودکار شدند. امروزه دستگاه‌های تجزیه خودکار، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف پیدا کرده‌اند. در کنترل کیفی فرآیندهای صنعتی و برای اندازه‌گیری روزمره انواع مختلفی از ذرات و گونه‌های شیمیایی موجود در هوا، خاک و محصولات دارویی و کشاورزی از روش‌های تجزیه خودکار استفاده می‌شود [۵۸]. روش تجزیه‌ای تزریق در جریان یکی از انواع روش‌های تجزیه خودکار می‌باشد که در سال‌های اخیر مقالات مختلفی در این باره به چاپ رسیده است. در اینجا سعی شده است توضیحات مختصری برای آشنایی کلی با این روش ارائه شود.

۲-۳-۱ انواع سیستم‌های تجزیه خودکار

دستگاه‌های تجزیه خودکار بر اساس طبقه‌بندی زیر طراحی می‌شوند:

۱ تجزیه‌کننده‌های گسسته جریان

۲ تجزیه‌کننده‌های رباتیک جریان

۳ تجزیه‌کننده‌های پیوسته جریان [۵۹]

۲-۳-۱-۱ تجزیه گرهای گسسته جریان

در یک دستگاه گسسته، نمونه‌های منفرد به صورت مواد جداگانه طی هر عملیات واحد نگه داشته می‌شوند. از آنجا که دستگاه‌های گسسته براساس استفاده از ظروف منفرد استوارند، آلودگی بین نمونه‌ها به طور کامل حذف می‌شود. سیستم‌های گسسته اغلب تعدادی قطعات متحرک مانند سرنگ، شیر و وسایل مکانیکی برای انتقال نمونه‌ها یا بسته‌های واکنشگر از یک قسمت سیستم به قسمت دیگر دارند. در اکثر سیستم‌های گسسته پیچیده، عملیات واحد مختلف به وسیله ربات‌های رایانه ای انجام می‌شوند که قادرند اعمال را همانند انسان انجام دهند. استفاده از برخی از عملیات واحد با سیستم‌های پیوسته جریان امکان پذیر نیست، زیرا چنین سیستم‌هایی تنها قادرند نمونه‌های مایع را مورد عمل قرار دهند بنابراین، هنگامی که تجزیه مواد جامد مورد نظر است یا هنگامی که خرد

کردن، توزین، افروزش، ذوب یا صاف کردن در یک تجزیه لازم باشد، خودکار سازی تنها با سیستم‌های گسسته امکان پذیر است [۶۰].

۲-۳-۱-۲ تجزیه کننده‌های رباتیک

این تجزیه کننده‌ها با استفاده از یک ربات کوچک و بسیار دقیق که حرکاتش مانند یک انسان است عمل می‌کند. معمولاً ربات توسط یک ریز پردازنده، برنامه ریزی می‌شود و نمونه و محصولات به دست آمده از مراحل مختلف را در بین مجموعه‌ای از ابزارها (رقیق کننده، استخراج کننده، سانتریفیوژ، گرمکن‌ها) و دستگاه‌ها (ترازو، فتومتر و...) جابه جا می‌کند [۶۱].

۲-۳-۱-۳ تجزیه گرهای پیوسته جریان

در سیستم‌های پیوسته جریان، نمونه بخشی از یک جریان گذرا است که در آن چند عملیات واحد، طی مدتی که نمونه از نقطه تزریق به داخل واحد اندازه‌گیری جریان پیدا می‌کند انجام می‌شود. به طور کلی هر دو دستگاه گسسته و پیوسته قابلیت کنترل با رایانه را دارند.

برهمکنش بین نمونه‌ها، در سیستم‌های پیوسته به ویژه هنگامی که سرعت نمونه گیری افزایش یابد، همیشه مشکل آفرین است. در اینجا احتیاط‌های لازم برای به حداقل رساندن آلوده شدن نمونه لازم است. تجزیه گرهای پیوسته جریان جدید عموماً در مقایسه با دستگاه‌های گسسته از نظر مکانیکی ساده‌تر و ارزان‌ترند. در واقع در بسیاری از سیستم‌های پیوسته، تنها قطعات متحرک سیستم، پمپ‌های با حرکت دودی و شیرهای دو طرفه است. این اجزای سازنده هر دو ارزان و مطمئن هستند [۶۰].

۲-۳-۲ انواع روش‌های جریان پیوسته

۱-۲-۳-۲ روش جریان منقطع^۱

برای اولین بار تجزیه گرهای جریانی منقطع در دهه ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ برای اندازه گیری خودکار اوره و گلوکز در نمونه‌های خون به کار گرفته شدند. در این روش نمونه‌ها به وسیله یک محلول آبی گذرا (جریان حامل) که به نام جریان تجزیه‌ای نیز خوانده می‌شود که حاوی حباب‌های هوایی خیلی نزدیک به هم‌اند از درون سیستم به آشکارساز حمل می‌شوند به گونه‌ای که این حباب‌ها پیش از رسیدن به آشکارساز حذف می‌شوند. در این تجزیه‌گرها، حباب‌های هوا فاصله کمی از هم داشته و به دلایل زیر به کار گرفته می‌شوند:

- ۱ حباب‌های هوا پخش شدن نمونه را کم می‌کند.
 - ۲ از آلودگی عرضی نمونه‌های متوالی^۲ جلوگیری می‌کنند.
 - ۳ موجب تمیز شدن دیواره لوله‌های حامل می‌گردند.
 - ۴ پیک‌های غلظتی به صورت تیز در لبه‌های جلو و عقب آن حفظ می‌شود و در واقع پیک‌های متقارن برای هر نمونه ایجاد می‌گردد.
 - ۵ مخلوط کردن واکنشگرها بهتر انجام می‌شود.
- استفاده از سیستم‌های جدا شده به وسیله حباب‌های هوا علاوه بر مزایای فوق دارای معایب زیر هستند.
۱. جریان منظم نیست و حالت ضربانی دارد زیرا هوا راحتتر از مایع درون لوله‌ها فشرده می‌شود.
 ۲. جریان قبل از آشکارساز باید حباب گیری شود.
 ۳. حباب‌های هوا در لوله‌های پلاستیکی، الکتریسیته ساکن ایجاد کرده و در نتیجه بر پاسخ آشکارسازهای پتانسیومتری تاثیر می‌گذارند.

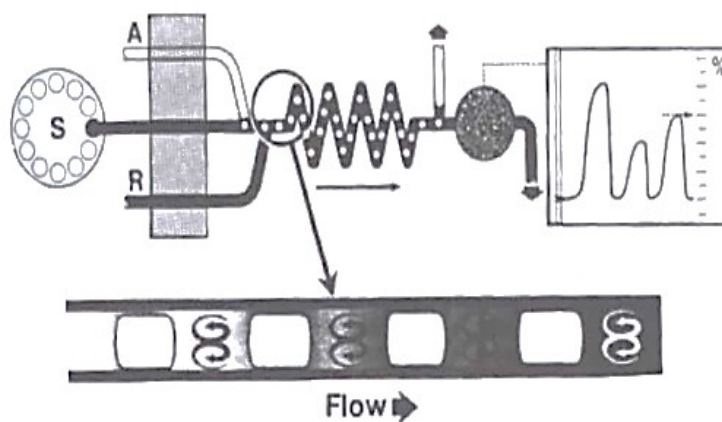
^۱ Segmented flow

^۲ Cross contamination

۴. جابه جایی جریان یا متوقف کردن و دوباره به راه انداختن آن، با دقت خوبی قابل کنترل نیست.

با توجه به محدودیت‌های اشاره شده در بالا، روش‌های تجزیه جریانی منقطع با روش‌های جریان پیوسته (غیر منقطع) یعنی روش تزریق در جریان (FIA) جایگزین شد [۶۰]

شکل ساده‌ای از یک تجزیه گر جریان منقطع در شکل (۴-۲) نشان داده شده است.



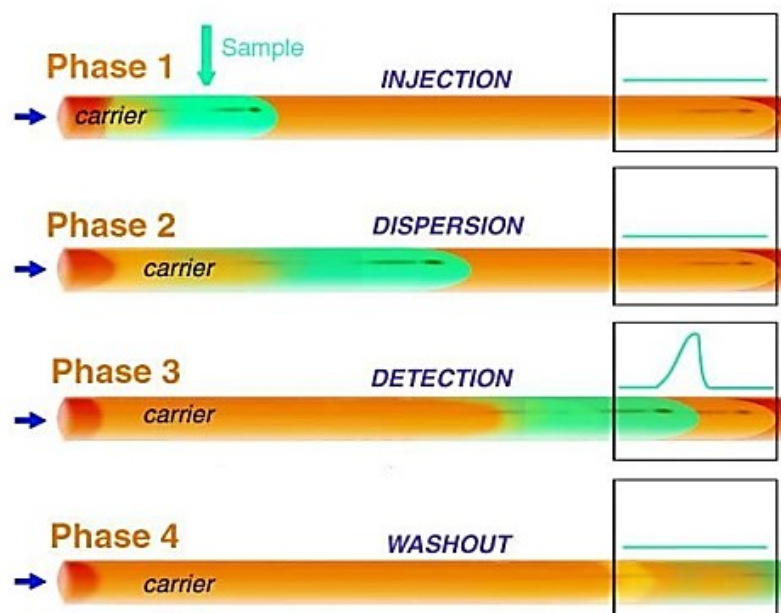
شکل (۴-۲) طرح یک تجزیه گر جریان منقطع.
R : واکنشگر، S: نمونه، A: هوا [۶۳]

۲-۲-۳-۲ روش تزریق در جریان^۱

روش تزریق در جریان پیوسته یک روش جریانی پیوسته و غیر منقطع می‌باشد که در اواسط دهه هفتاد به عنوان روشی برای آنالیز نمونه‌ها ارائه شد. بر خلاف روش جریان منقطع در این روش جریان تجزیه‌ای کاملاً پیوسته بوده و نمونه مورد آزمایش در مسیر جریان حامل تزریق می‌شود. نمونه پس از تزریق با اجزا جریان حامل واکنش کرده و سپس به سمت آشکارساز برده می‌شود و در آنجا شدت جذب، پتانسیل الکترودی و یا هر خاصیت فیزیکی دیگری که در اثر عبور نمونه به طور پیوسته تغییر نماید مورد اندازه گیری قرار می‌گیرد. شکل (۵-۲) مراحل آنالیز تزریق در جریان را نشان

^۱ Flow injection analysis

می‌دهد. عدم حضور حباب‌های هوا در روش تزریق جریان نسبت به روش جریان منقطع، سرعت زیادتر تجزیه، زمان‌های جواب سریع‌تر، زمان‌های آغاز و اتمام بسیار سریع‌تر و دستگاه‌های ساده‌تر و انعطاف پذیرتر را سبب می‌شود [۶۲].



شکل (۵-۲) مراحل آنالیز در جریان پیوسته [۶۴]

۳-۲-۳ مزایای سیستم‌های تزریق در جریان غیر منقطع

۱. انتخاب پذیری
۲. تکرار پذیری
۳. سرعت نمونه‌گیری بالا
۴. سادگی و انعطاف‌پذیری
۵. سرعت راه اندازی و خاموش شدن سریع
۶. مقرون به صرفه بودن

۴-۲-۳-۲ محدودیت‌های سیستم‌های تزریق در جریان

روش تزریق در جریان به دلایل زیر دارای حساسیت کمتری نسبت به روش تجزیه کلاسیک

دارد:

۱- زمان واکنش کوتاه است و واکنش ممکن است به تعادل نرسد.

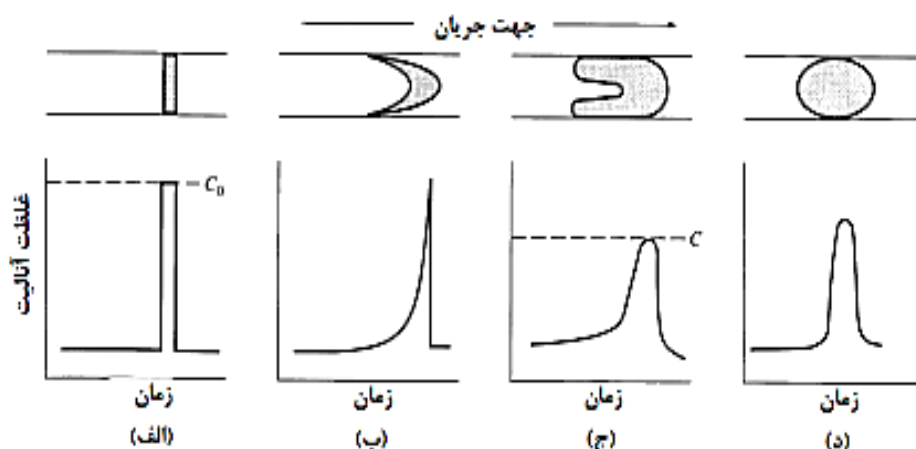
۲- رقیق شدن نمونه در جریان حامل سبب کاهش شدت سیگنال می‌شود.

۳-۳-۲ پاشیدگی در FIA

بلافاصله پس از تزریق با یک شیر نمونه برداری، ناحیه نمونه در یک دستگاه با تزریق جریان، نیمرخ غلظتی مستطیلی را دارد که در شکل (۶-۲) الف نشان داده شده است. همچنان که ناحیه از درون لوله حرکت می‌کند، پهن شدگی یا پاشیدگی نوار به وقوع می‌پیوندد. شکل ناحیه حاصل به وسیله دو پدیده تعیین می‌شود.

اولی همرفت حاصل از جریان آرام است که در آن مرکز مایع سریع تر از بخش‌های مجاور دیواره‌ها حرکت می‌کند و بنابراین جبهه سهموی و نیمرخ ناحیه خمیده نشان داده شده در شکل (۶-۲) ب را به وجود می‌آورد. پهن شدگی همچنین در نتیجه نفوذ به وقوع می‌پیوندد. در اصل دو نوع نفوذ می‌تواند روی دهد: شعاعی یا عمود بر جهت جریان و طولی یا موازی با جریان. نشان داده شده است که نوع دوم در لوله‌های باریک فاقد اهمیت است، در حالی که در این شرایط نفوذ شعاعی همواره مهم خواهد بود. در حقیقت، در سرعت جریان‌های کم، این می‌تواند متبع اصلی پاشیدگی باشد. وقتی که چنین شرایطی وجود داشته باشد، توزیع متقارن نشان داده در شکل (۶-۲) د حاصل می‌شود. در واقع، تجزیه‌های با تزریق جریان معمولاً در شرایطی انجام می‌شوند که در آن‌ها پاشیدگی هم به وسیله همرفت و هم به وسیله نفوذ شعاعی به وقوع می‌پیوندد بنابراین پیک‌های شکل (۶-۲) ج حاصل می‌شوند. در اینجا، پاشیدگی شعاعی از دیواره‌ها به سمت مرکز، عمل پاکسازی دیواره‌ها از آنالیت را

انجام می‌دهد و در نتیجه آلودگی عرضی بین نمونه‌ها را حذف می‌کند [۶۰].

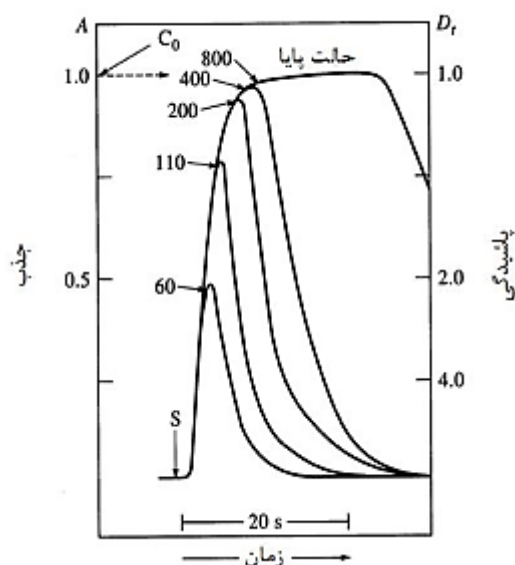


شکل (۶-۲) آثار همرفت و نفوذ بر نیمرخ غلظت آنالیت‌ها در آشکار ساز (الف): بدون پاشیدگی، (ب): پاشیدگی به وسیله همرفت، (ج): پاشیدگی به وسیله همرفت و نفوذ شعاعی (د): پاشیدگی به وسیله نفوذ [۶۰]

۲-۳-۴ عوامل موثر بر پاشیدگی

۲-۳-۴-۱ حجم نمونه

با افزایش حجم نمونه پاشیدگی کاهش می‌یابد. افزایش حجم نمونه سیگنال را افزایش می‌دهد تا به حدی که در آن پاشیدگی برابر واحد می‌شود این سیگنال حالت پایا است که مربوط به غلظت رقیق نشده نمونه است [۶۳]. در این شرایط، هیچ گونه مخلوط شدن نمونه و حامل انجام نمی‌شود و بنابراین رقیق شدن نمونه به وقوع نمی‌پیوندد. به هر حال، اکثر تجزیه‌های با تزریق جریان شامل برهمکنش نمونه با حامل یا یک واکنشگر تزریق شده است. در اینجا پاشیدگی بزرگتر از واحد لازم است. مثلاً اگر قرار است نمونه و حامل به نسبت ۱ به ۱ مخلوط شوند، پاشیدگی برابر با ۲ مورد نیاز خواهد بود. اثر بسیار زیاد حجم نمونه بر ارتفاع پیک نشان داده شده در شکل (۲-۷) تأکیدی بر این نکته است که وقتی پاشیدگی‌های ۲ و بزرگتر از آن استفاده می‌شود، به حجم‌های تزریق بسیار تکرار پذیر نیاز خواهد بود. در صورتی که دقت بسیار زیادی مورد نظر باشد، سایر شرایط باید کنترل شود [۶۰].



شکل (۷-۲) اثر حجم نمونه بر پاشیدگی شرایط طول لوله ۲۰ Cm، سرعت جریان ۱/۵ mL/min، حجم‌های مصرف شده به میکرولیتر [۶۰]

۲-۳-۴-۲ سرعت جریان

پاشیدگی به طور مستقیم متناسب با سرعت جریان F است که در آن K یک ثابت است.

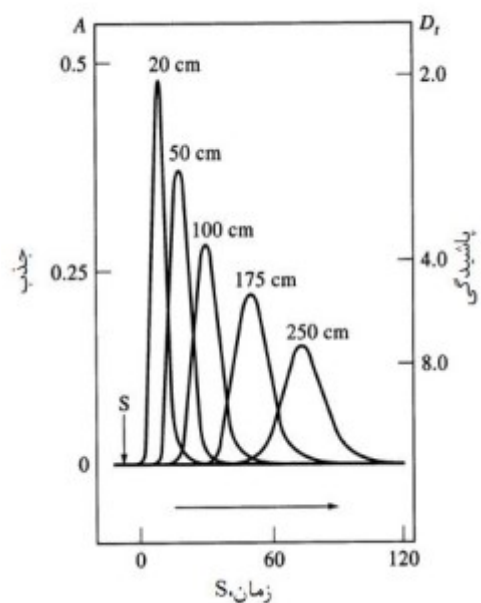
$$D = K.F$$

رابطه (۱-۲)

معمولاً سرعت جریان‌هایی که در FIA استفاده می‌شود بین ۰/۵ تا ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه است [۶۳].

۲-۳-۴-۳ طول و قطر مارپیچ اختلاط

پاشیدگی متناسب با مربع ریشه اندازه لوله بین نقطه تزریق و آشکارساز است. پاشیدگی همچنین با افزایش قطر لوله مارپیچ اختلاط افزایش می‌یابد. این پارامترها را می‌توان تغییر داد تا به پاشیدگی مورد نیاز که مناسب سیستم FIA است رسید [۶۳]. شکل (۸-۲) اثر طول لوله بر پاشیدگی را، هنگامی که اندازه نمونه و سرعت پمپ کردن ثابت‌اند، به نمایش می‌گذارد. در اینجا شماره بالای هر پیک نشانه فاصله طی شده به وسیله نمونه بر حسب سانتی‌متر است [۶۰]



شکل (۸-۲) اثر طول لوله مارپیچ اختلاط بر پاشیدگی شرایط: حجم نمونه $60 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان $1/5 \text{ mL/min}$ [۶۱]

۲-۳-۴ انواع پاشیدگی

به طور کلی پاشیدگی را می‌توان به سه دسته محدود، متوسط و بزرگ طبقه بندی کرد و می‌توانند در روش‌های زیر استفاده شوند.

۲-۳-۵ پاشیدگی محدود^۱

پاشیدگی محدود در سیستم جریانی استفاده می‌شود که در آن هیچ واکنش شیمیایی انجام نشود و نمونه به سادگی به آشکارساز منتقل گردد [۶۳]. فنون تزریق جریان با پاشیدگی محدود کاربرد قابل توجهی در تغذیه سریع سیستم‌های آشکارسازی مانند جذب و نشر اتمی شعله‌ای و همچنین پلاسمای جفت شده القائی پیدا کرده‌اند. هنگامی که معمولاً این آشکارسازها به کار برده می‌شوند حجم‌های نمونه مستقیماً به داخل شعله یا پلاسما افشانه می‌شوند و یک علامت حالت پایا اندازه‌گیری می‌شود در مقابل، در مورد روش با تزریق جریان، یک واکنشگر شاهد از درون سیستم به

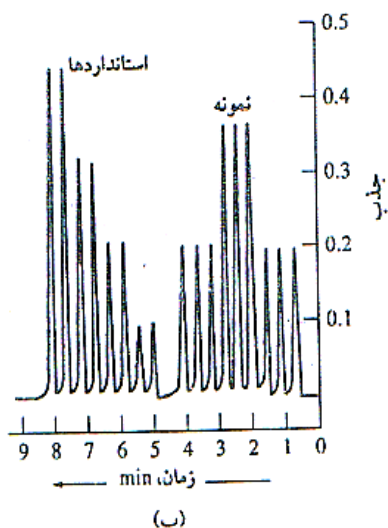
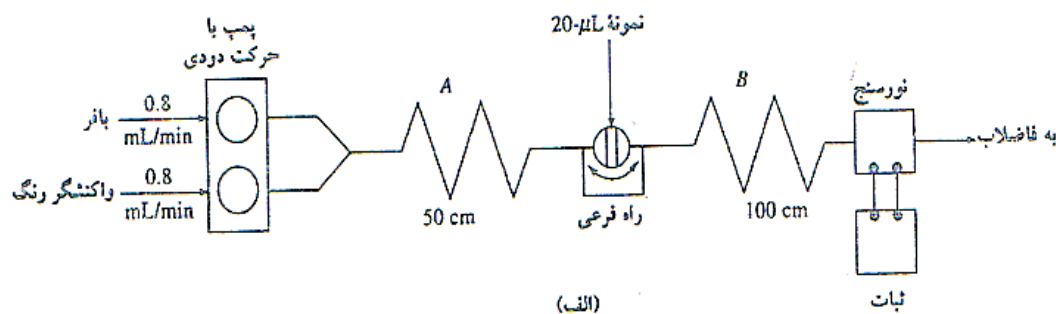
¹ Limited dispersion

طور پیوسته به داخل منبع پمپ می‌شود تا خروجی خط مبنا را به دست دهد، سپس نمونه به طور متناوب تزریق و علامت‌های گذرای حامل از آنالیت ثبت می‌شود. سرعت‌های نمونه برداری تا حدود ۳۰۰ نمونه در ساعت گزارش شده است.

تزریق پاشیدگی محدود همچنین با آشکارسازهای الکتروشیمیایی مانند الکترودهای یون ویژه و ریز الکترودهای ولت آمپرسنجی به کار گرفته شده است. دلایل توجیهی استفاده از روش‌های با تزریق جریان برای به دست آوردن داده‌هایی مانند pH، pCa، یا pNO_3 عبارتند از اندازه کوچک نمونه مورد نیاز ($\approx 25 \mu L$) و زمان کوتاه اندازه‌گیری (≈ 10 S). یعنی اندازه‌گیری‌ها کاملاً قبل از برقراری تعادل‌های حالت پایا انجام می‌شوند که این برقراری تعادل برای بسیاری از الکترودهای P-یون ممکن است که یک دقیقه یا بیشتر نیاز داشته باشد. در مورد اندازه‌گیری‌های با تزریق جریان علامت‌های گذرا برای نمونه و استانداردها، داده‌های تجزیه‌ای با دقت یکسان فراهم می‌آورند. مثلاً، گزارش شده است که اندازه‌گیری‌های pH بر روی سرم خون به تعداد ۲۴۰ نمونه در ساعت با دقت $pH \pm 0.02$ می‌تواند انجام شود. نتایج ۵ ثانیه بعد از تزریق خوانده می‌شود [۶۰].

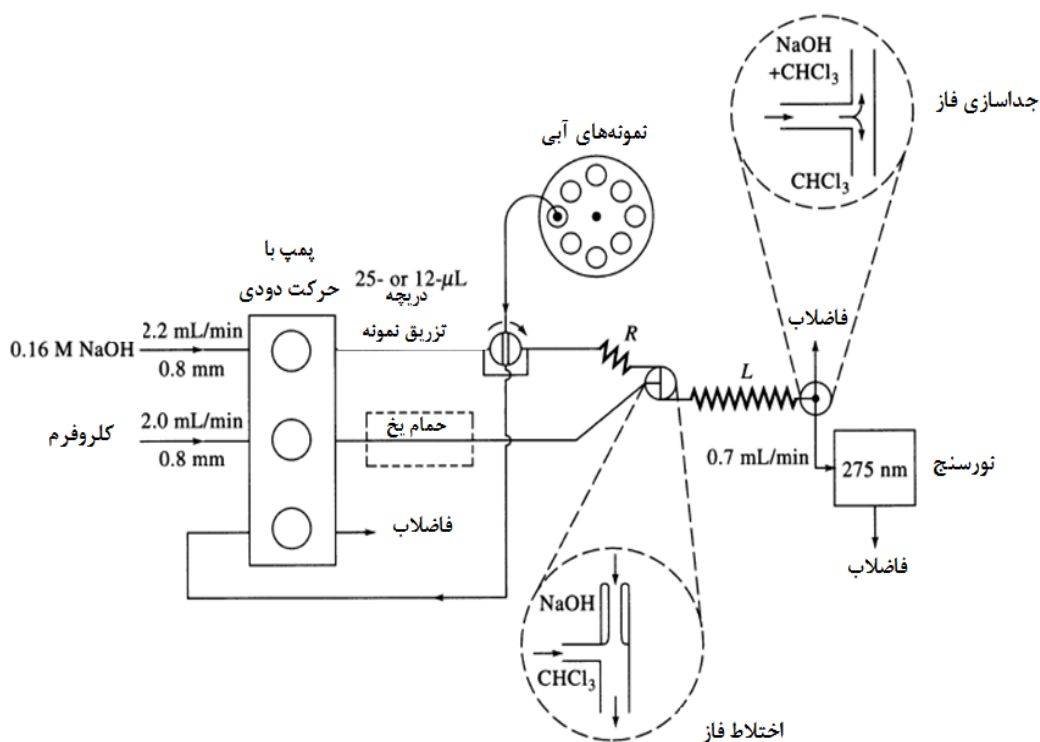
۲-۳-۴-۶ پاشیدگی متوسط

پاشیدگی متوسط در FIA بیشتر متداول است زیرا آن اجازه انجام واکنش شیمیایی توسط اختلاط ترکیب نمونه با واکنشگر در حضور جریان حامل به منظور تولید محصول قابل اندازه‌گیری قبل از رسیدن به آشکارساز را می‌دهد [۶۳]. شکل (۲-۹) الف یک سیستم با پاشیدگی متوسط را برای تعیین رنگ‌سنجی کلسیم در سرم، شیر و آب آشامیدنی نشان می‌دهد. در اینجا، یک بافر بوراکس و یک واکنشگر رنگ در یک پیچک مخلوط‌کن ۵۰ سانتی‌متری A قبل از تزریق نمونه ترکیب می‌شوند خروجی ثبات برای سه نمونه به صورت سه تایی و چهار استاندارد به صورت دو تایی در شکل (۲-۹) ب نشان داده شده است [۶۰].



شکل (۲-۹) دستگاه تزریق جریان برای تعیین کلسیم در آب به وسیله تشکیل یک کمپلکس با عامل کمپلکس کننده ۰-کروزول فتالئین در pH=10. قطر داخلی تمام لوله‌ها ۰/۵ mm است. A و B پیچک‌های واکنش با طول نشان داده شده هستند. ب): خروجی ثابت [۶۰]

شکل (۲-۱۰) یک دستگاه باز هم پیچیده‌تر را که برای تعیین نورسنجی کافئین در مواد دارویی بعد از استخراج کافئین به درون کلروفرم طراحی شده نشان می‌دهد. حلال کلروفرم پس از سرد شدن در حمام یخ جهت به حداقل رساندن تبخیر، با جریان نمونه قلیایی در یک لوله T شکل مخلوط می‌شود. پس از عبور از درون پیچک استخراج ۲ متری، مخلوط وارد یک لوله جداکننده T شکل می‌شود که به صورت دیفرانسیلی طوری پمپ می‌شود که حدود ۳۵٪ فاز آلی به داخل سلول جریان وارد می‌شود و ۶۵٪ دیگر همراه محلول آبی به فاضلاب می‌رود. برای جلوگیری از آلوده شدن سلول جریان با آب، الیف تفلونی را که با آب تر نمی‌شوند به شکل نخ پیچانده و در ورودی لوله T شکل به نحوی فرو می‌برند که یک شیب ملایم به سمت پایین بسازد. در این حال، جریان کلروفرم این شیب را به سلول نورسنج طی می‌کند [۶۰].



شکل (۱۰-۲) دستگاه تزریق برای تعیین کافئین در مواد دارویی استیل سالیسیلیک اسید [۶۰]

۷-۴-۳-۲ پاشیدگی بزرگ^۱

پاشیدگی بزرگ در واکنش‌های شیمیایی آهسته، برای رقیق کردن نمونه‌های غلیظ و برای دیگر اندازه‌گیری‌های خاص مهم است [۶۳].

۵-۳-۲ تکنیک‌های FIA

۱-۵-۳-۲ روش ادغام مناطق^۲

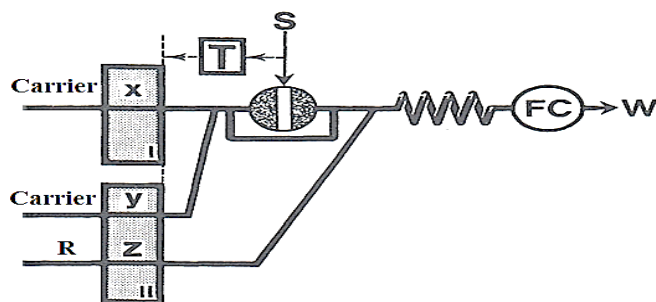
یکی از معایب آنالیز تزریق جریان پیوسته مصرف پیوسته واکنشگرها است اگر این مسئله جدی باشد توسط تکنیک ادغام مناطق می‌توان مصرف واکنشگرها را به حداقل رساند که با پمپ کردن متناوب که در شکل (۱۱-۲) نشان داده شده است یا استفاده از چندین شیر تزریق به دست می‌آید. در یک سیستم چند تزریقی دو روش وجود دارد.

^۱ Large dispersion

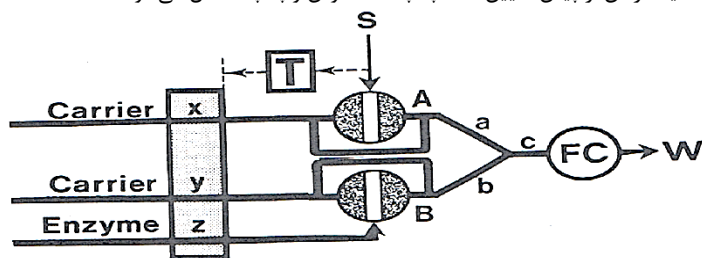
^۲ Merging zones techniques

روش اول: دو دریچه تزریق به صورت موازی با یکدیگر قرار می‌گیرند. نمونه و واکنشگر به جریان های جداگانه تزریق و سپس در یک نقطه با هم ادغام می‌شوند که در شکل (۲-۱۲) الف نشان داده شده است.

روش دوم: شیرهای تزریق در یک مجموعه قرار می‌گیرند و نمونه و واکنشگر به جریان یکسان تزریق می‌شوند. دو ناحیه هنگام حرکت و قبل از عبور از آشکارساز با هم ادغام می‌شوند شکل (۲-۱۲) ب آن را نشان می‌دهد. هدف از این تکنیک کاهش مصرف واکنشگرهای گران قیمت و ایجاد یک ناحیه ترکیبی که اطلاعات زیادی را در بر دارد است [۶۳]



شکل (۲-۱۱) تکنیک ادغام مناطق بر پایه پمپاژ متناوب. عملکرد سیستم به صورتی است که وقتی پمپ I شروع به کار می‌کند پمپ II خاموش است و بالعکس. پس از تزریق نمونه و یک تاخیر زمانی از پیش تعیین شده تایمر پمپ I را خاموش و پمپ II را فعال می‌کند. واکنشگر با سرعت $Z \text{ ml/min}$ اضافه می‌شود در حالی که منطقه نمونه با سرعت $y \text{ ml/min}$ توسط پمپ II جا به جا می‌شود سپس با گذشت یک زمان از پیش تعیین شده پمپ II خاموش و پمپ I فعال می‌شود [۶۲]



الف



ب

شکل (۲-۱۲) تکنیک ادغام مناطق براساس استفاده از چند شیر تزریق [۶۳]

۲-۳-۲ تکنیک توقف جریان^۱

مفیدترین تکنیک در FIA تکنیک جریان متوقف است. این تکنیک دارای دو کاربرد است. کاربرد اول هنگامی است که در طی مدت کار بدون افزایش طول مارپیچ واکنش، پاشیدگی و همچنین کاهش سرعت جریان نیاز به افزایش حساسیت باشد [۶۳]. در این نوع کاربرد یک زمان سنج لازم است تا پمپ را در فواصل زمانی دقیق و منظم خاموش کند.

کاربرد دیگر تکنیک توقف جریان در اندازه‌گیری‌های سینتیکی است. در این کاربرد، با مخلوط واکنش در سلول جریان، جریان در جایی متوقف می‌شود که بتوان تغییرات در غلظت واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات را به صورت تابعی از زمان تعقیب کرد. این تکنیک برای اولین بار در تعیین آنزیم گلوکز مبتنی بر استفاده از آنزیم گلوکز دی‌هیدروژناز اعمال شد. واکنش در حضور کوآنزیم نیکوتینامید آدنین دی نوکلئوتید که نقش عامل رنگساز را به عهده داشت ($\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$) انجام شد. به این طریق تا ۱۲۰ نمونه در ساعت می‌تواند تجزیه شود [۶۰]. روش مذکور همچنین می‌تواند باعث حذف سیگنال زمینه و کاهش مصرف واکنشگر شود. با وجود تمام این مزایا این تکنیک به طور گسترده استفاده نمی‌شود که احتمالاً به دلیل عدم وجود دستگاه مناسب و سیستم کنترل برای تولید یک زمان توقف تکرارپذیر و طول زمان آنالیز است [۶۳].

۲-۳-۲ تجزیه متوالی^۲

مفهوم آنالیز متوالی توسط روزیکا و همکارانش گزارش شد و در بسیاری از اندازه‌گیری‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این تکنیک از سایر تکنیک‌ها ساده‌تر است. حجم‌های محلول حامل، محلول نمونه و محلول واکنشگر که توسط پمپ سرنگی یا پریستالتیک به مارپیچ نگهدارنده تزریق می‌شوند اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به سادگی این روش کاربرد گسترده‌ای در فرآیند کنترل و در

¹ Stopped flow technique

² Sequential analysis

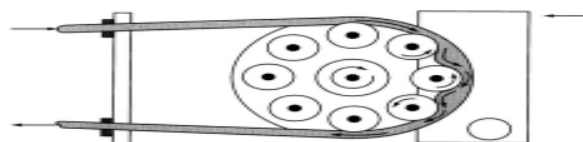
آزمایشگاه‌ها پیدا کرده است. اگرچه این تکنیک از روش FIA ساده‌تر است اما پیچیدگی‌های ناشی از گرادیان بوجود آمده از نفوذ ناحیه‌ای با جریان معکوس هنوز یک مشکل حل نشده است [۶۳].

۲-۴ سیستم دستگاهی FIA

اجزای اصلی یک تجزیه‌گر تزریق در جریان عبارتند از: یک واحد پیشران، مارپیچ واکنش، تزریق کننده نمونه و یک آشکار ساز با یک سل جریان متصل به یک ثبات برای ثبت علامت تجزی‌های نیاز دارد.

۲-۴-۱ سیستم انتقال نمونه و واکنشگر

در دستگاه FIA از یک پمپ به عنوان واحد پیشران استفاده می‌شود که در آن یک سیال (مایع یا گاز) با حرکت دودی از درون لوله‌های پلاستیکی توسط غلتک‌هایی قشرده می‌شود و به سمت آشکارساز پمپ می‌گردد. یکی از رایج ترین پمپ‌هایی که در FIA استفاده می‌شود پمپ پرستالتیک^۱ است. همانگونه که در شکل (۲-۱۳) مشاهده می‌شود این پمپ غلتک‌هایی است که در یک مدار چرخان قرار دارند. لوله‌های حامل واکنشگرها یا جریان حامل بین غلتک‌ها و یک صفحه ثابت در بالا، قرار می‌گیرند. با چرخش مدار حلقوی غلتک‌ها لوله‌ها را فشرده کرده و جریانی در جهت چرخش مدار حلقوی ایجاد می‌گردد. سرعت جریان توسط سرعت موتور و قطر درونی لوله تنظیم می‌شود [۶۴، ۶۵]



شکل (۲-۱۳) نمودار نشان دهنده یک کانال از پمپ حرکت دودی

^۱ Peristaltic Pump

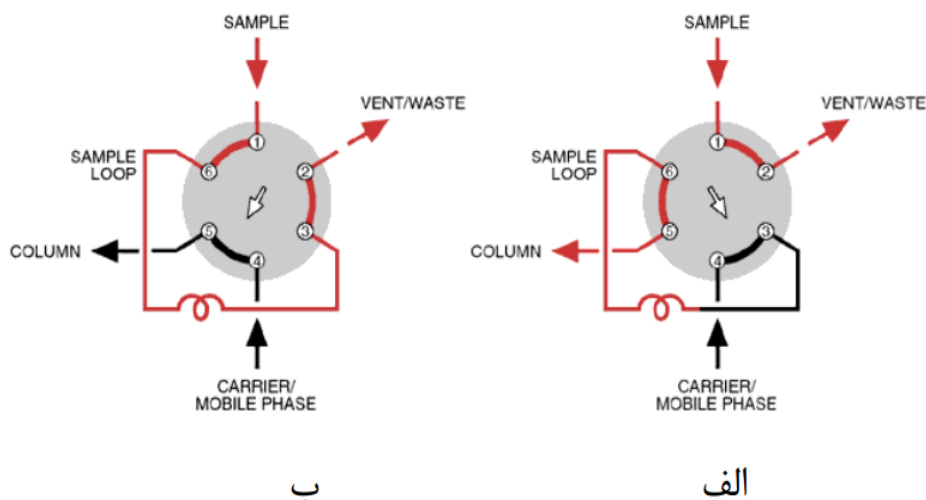
۲-۴-۲ ماریپیچ واکنش^۱

سیستم‌های با تزریق جریان اغلب حاوی یک قسمت ماریپیچ لوله‌ای هستند (نوعاً قطر پیچک حدود ۱ mm یا کمتر است) که هدف آن این است تا پاشیدگی محوری و مخلوط شدن شعاعی نمونه و واکنشگر را، که هر دو به پیک‌های متقارنتری منجر می‌شوند، افزایش دهد [۶۴].

۲-۴-۳ سیستم تزریق نمونه

لوپ یا پیچه تزریق برای سیستم‌های جریان پیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرد که حجم نمونه تزریقی با طول و قطر مناسب را کنترل می‌کند. حال چنانچه طول مسیر ورود نمونه، یعنی طول لوپ به کار گرفته شده طولانی شود موجب پخش شدن نمونه در درون معرف و از دست رفتن غلظت ماکزیمم در زمان رسیدن به سل خواهد شد که موجب خطا در اندازه گیری و ورود هر چه بیشتر پالس‌های پمپ به درون سیگنال می‌شود. و همچنین نباید بیش از حد کوتاه باشد بهترین طول مسیر را از طریق بهینه کردن باید به دست آورد. لوپ تزریق دارای دو حالت باز وابسته می‌باشد که در حالت باز نمونه تزریقی از طریق شیر تزریق به درون جریان حامل تزریق می‌شود و حالت بسته که شیر تزریق بسته می‌شود و نمونه تزریقی به همراه جریان حامل به سمت پیچه تزریق حرکت می‌کند. تمایزی از قسمت داخلی شیر که در دو حالت باز و بسته وجود دارد در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است.

^۱ Reaction coil



شکل (۲-۱۴) الف : تزریق نمونه به لوپ ب: ورود نمونه به سیستم [۶۳]

۴-۴-۲ آشکارسازها

تزریق کننده‌ها و آشکارسازهای به کار رفته در تجزیه با تزریق جریان از نظر شرایط عملکرد و نوع، مشابه آن‌هایی هستند که در HPLC به کار می‌روند [۶۴]. هر آشکارسازی که مجهز به یک سل جریان باشد می‌تواند در FIA استفاده شود. یک آشکار ساز خوب باید تنها یک حجم کوچک مرده، استحکام بالا و پاسخ سریع داشته باشد [۶۶]. آشکارسازی در روش‌های با تزریق جریان به وسیله دستگاه‌های جذب و نشر اتمی، فلوئورسان‌ها، سیستم‌های الکترو شیمیایی، شکست ستج‌ها، طیف تور سنج‌ها و نورسنج‌ها انجام شده است [۶۶].

۲-۴-۴-۱ آشکارسازهای الکتروشیمیایی

در سال‌های اخیر روش‌های آشکارسازی الکتروشیمیایی در آنالیز تزریق در جریان پیوسته توسعه یافته‌اند و برای روش‌های تزریق در جریان پیوسته بسیار کارآمد هستند [۶۷].

- آشکارسازی پتانسیومتری در تجزیه تزریق در جریان

آشکارسازی پتانسیومتری در آنالیز تزریق در جریان پیوسته با ساخت حسگرهای شیمیایی و

حسگرهای زیستی توسعه یافته است. در مورد این آشکارسازها فاکتور حیاتی تعیین میزان سرعت پاسخ دهی و عاری بودن آن از نویز است. در این نوع، اختلاف پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود مرجع اندازه گیری می شود. حسگرهای پتانسیومتری در جریان صفر استفاده می شوند و پتانسیل اندازه گیری شده وابسته به فعالیت یا غلظت گونه های ایجاد شده یا مصرف شده در واکنش است. این اندازه گیری ها می تواند در هر دو فاز مایع و گازی انجام شود. حسگرهای پتانسیومتری به دو دسته تقسیم می شوند: دسته اول دستگاه های متقارن هستند که شامل الکتروودهای یون گزین سنتی می باشند [۶۸]. pH متر، یکی از رایج ترین کاربردهای پتانسیومتری است که در آن اندازه گیری یون H^+ انجام می شود. دسته دوم دستگاه های نامتقارن است. در این دسته از یک طرف غشای حساس به گونه مورد نظر، در تماس با یک فاز جامد و طرف دیگر آن در معرض محلول حاوی گونه مورد نظر قرار می گیرد. حسگرهای گازی حالت جامد در این دسته قرار می گیرند، چون آنها همواره نامتقارن هستند [۶۹]. اندازه گیری های پتانسیومتری بر اساس معادله نرنست انجام می شود [۷۰]. یکی از مهم ترین کاربردهای آشکارسازهای پتانسیومتری، آنالیز مقادیر کمی است از جمله تشخیص یون های مس و سرب موجود در آب آشامیدنی، تشخیص یون های مس موجود در آب دریا و میزان یون های کادمیم جذب شده توسط ریشه گیاهان [۶۸].

- ولتامتری چرخه‌ای

روش ولتامتری چرخه‌ای^۱ (CV)، یکی از بهترین شیوه‌ها در زمینه بررسی مکانیسم واکنش‌ها بر پایه روبش پتانسیل^۲ است. ولتامتری چرخه‌ای، تقریباً همیشه به‌عنوان یک روش مفید برای سیستم‌هایی که برای بار اول مورد مطالعه قرار می‌گیرند، به‌کار برده می‌شود. در آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل الکتروود کار به‌صورت خطی از پتانسیل اولیه، که در آن واکنش فارادایی مربوط به گونه‌ی هدف اتفاق نمی‌افتد، به پتانسیل نهایی که در آن اکسایش و یا کاهش گونه هدف اتفاق می‌افتد تغییر می‌کند. پس از عبور از قله‌ی پتانسیلی^۳ (E_p)، که در آن امکان انجام یک یا چند واکنش الکتروودی وجود دارد و حداکثر جریان (I_p)، نیز در این نقطه قابل دسترسی است، جهت روبش خطی معکوس می‌شود و واکنش الکتروودی گونه‌های حدواسط و یا محصولات، تولید شده طی روبش رفت، قابل رویت خواهند بود. سرعت تغییر پتانسیل در واقع سرعت روبش^۴، $V s^{-1}$ ، است و گستره پتانسیل بین پتانسیل شروع و خاتمه را پنجره پتانسیل^۵ می‌نامند که به خواص الکتروشیمیایی گونه هدف، الکتروود و الکترولیت بستگی دارد. در یک ولتاموگرام چرخه‌ای، جریان ناشی از واکنش اکسایش/کاهش گونه هدف به‌تدریج افزایش پیدا می‌کند تا اینکه در E_p به بیشترین مقدار خود یعنی I_p می‌رسد. مقدار I_p به عوامل مختلفی از جمله غلظت گونه هدف، سینتیک انتقال الکترون و انتقال جرم گونه هدف بستگی دارد. در حالتی که تنها راه انتقال جرم نفوذ باشد (کنترل شده با انتشار) و سینتیک انتقال الکترون سریع باشد (واکنش برگشت‌پذیر)، جریان تئوری متناظر با E_p ، از رابطه راندلس-سویک^۶، پیروی می‌کند که در زیر آورده شده است [۷۱]:

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

رابطه (۲-۲)

¹ Potential sweep

² Peak potential

³ Peak current

⁴ Scan rate

⁵ Potential window

⁶ Randles-Sevcik equation

که در آن I_p بر حسب آمپر، n تعداد الکترون‌ها، A مساحت الکتروُد بر حسب سانتی‌متر مربع، C غلظت بر حسب مول بر سانتی‌مترمکعب، D ضریب انتشار بر حسب سانتی‌مترمربع بر ثانیه، v سرعت روبش پتانسیل بر حسب ولت بر ثانیه و n تعداد الکترون‌های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده‌ی سرعت می‌باشد.

- آمپرومتری

در تکنیک‌های الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری‌های آمپرومتری با استفاده از خواندن جریان در یک پتانسیل ثابت انجام می‌شود. ویژگی ضروری در دستگاه آمپرومتری انتقال الکترون از آنالیت یا به آنالیت است. دستگاه مورد نظر به یک ابزار جهت کنترل پتانسیل احتیاج دارد و هر سل الکتروشیمیایی شامل دو الکتروُد غوطه‌ور در الکترولیت است. یک چیدمان پیچیده‌تر استفاده از یک سل سه الکتروودی است. یک الکتروُد نقش الکتروُد مرجع را دارد. الکتروُد کار الکتروودی است که واکنش مورد نظر روی آن اتفاق می‌افتد و الکتروُد مرجع یک پتانسیل پایداری را در برابر الکتروُد کار ایجاد می‌کند. یک ماده هادی بی اثر نیز به عنوان الکتروُد کمکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در آزمایشاتی با پتانسیل کنترل شده، حضور الکترولیت برای حذف اثر مهاجرت، کاهش مقاومت محلول و پایداری قدرت یونی ضروری است. به منظور ارائه تعریفی در حوزه آشکارساز آمپرومتری ذکر این نکته قابل توجه است که عملکرد آشکارساز آمپرومتری به شدت تحت تاثیر الکتروُد کار قرار دارد. با کوچک شدن الکتروُد‌های کار و توسعه آن‌ها به ابعاد حدود ۲ میکرومتر بهبود شگرفی در این تکنیک به وجود آمد. طراحی جدیدی از الکتروُد‌ها به شکل آرایه‌ای از میکرو الکتروُد‌ها و یا اصلاح الکتروُد‌ها به سیستم‌های با حساسیت بالا نیز بسیار کارآمد بوده است [۶۸]

همانطور که گفته شد آشکارسازی آمپرومتری معمولاً با کنترل پتانسیل الکتروُد کار در یک مقدار ثابت و مشاهده جریان به عنوان تابعی از زمان انجام می‌شود. بزرگی پیک جریان مقدار غلظت آنالیت گذرنده از آشکارساز را نشان می‌دهد. ترکیب سنسورهای الکتروشیمیایی با روش تزریق در

جریان پیوسته که در آن حجمی از نمونه به طور تکرار پذیر تزریق می‌شود، سیستم مناسبی برای اندازه گیری گونه های مختلف ایجاد می کند [۶۸].

۵-۲ مقایسه روش FIA با سایر روش‌های جریان پیوسته

تزریق در جریان پیوسته چندین مزیت نسبت به اندازه گیری‌های جریان پیوسته دیگر دارد که عبارتند از [۲۳]:

- ۱- سرعت تجزیه بالاست (به طور نوعی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ نمونه در روز).
- ۲- زمان بین تزریق و پاسخ آشکار ساز کمتر از یک دقیقه است.
- ۳- فاصله زمانی بین شروع و پایان سیگنال کم است .
- ۴- به جز سیستم‌های تزریق، روش‌های FIA تیار به تجهیزات ساده تری دارند و تجهیزات آن انعطاف پذیرتر می‌باشند.

فصل سوم

تجربی

مطابق آنچه که در فصل اول درباره اهمیت اندازه گیری Cr(VI) ذکر گردید و بر اساس مطالعات انجام شده، سیستم تزریق در جریان پیوسته برای اندازه گیری انتخابی Cr(VI) در حضور Cr(III) به وسیله یک حسگر الکتروشیمیایی بر پایه کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی- پلیمرهای هادی و مبتنی بر تکنیک بر خط آمپرومتری طراحی و به کار گرفته شد. در این فصل نتایج تجربی حاصل از روش به کار برده شده، ارائه خواهد شد.

۳-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

برای اجرای تحقیقات این پایان نامه، از وسایل و تجهیزات زیر استفاده شد:

- (۱) پتانسیواستات (مدل پالم سنس^۱)، جهت ثبت ولتاژموگرام‌های چرخه‌ای، پالس تفاضلی و کروئوآمپرومتری
- (۲) پتانسیواستات-گالوانواستات ایویوم^۲ (مدل Compactstat)، جهت ثبت طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی.
- (۳) سل الکتروشیمیایی سه الکترودی میکرو از جنس تفلون ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شاهرود
- (۴) الکتروود مرجع ($3/0$ مولار) Ag/AgCl/KCl جهت میکرو سل، ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شاهرود
- (۵) الکتروود سیم پلاتین به عنوان الکتروود کمکی، جهت میکرو سل، ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شاهرود
- (۶) سل سه الکترودی شیشه ای
- (۷) الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE)^۳ (با قطر $2/0$ میلی متر) ساخت شرکت آذر الکتروود به عنوان الکتروود کار.

¹ Palm sens

² Ivium

³ Glassy Carbon

- ۸) الکتروود مرجع (۳/۰ مولار) Ag/AgCl/KCl ساخت شرکت آذر الکتروود.
- ۹) الکتروود سیم پلاتین به عنوان الکتروود کمکی، ساخت شرکت آذر الکتروود.
- ۱۰) دستگاه فراصوت باندلین^۱ - سونورکس دیجیتک مدل DT510H، به منظور پخش کردن نانو لوله های کربن چند دیواره در محلول دی متیل فرمامید.
- ۱۱) pH متر، مدل ۷۴۴ ساخت شرکت مترواهم^۲ جهت اندازه گیری pH محلولها.
- ۱۲) ترازوی تجزیه ای با دقت ۰/۱ میلی گرم سارتریوس^۳ مدل A200S جهت توزین.
- ۱۳) میکروسکوپ های الکترونی روبشی تسکن^۴ مدل VEGA II جهت اسکن سطح حسگرهای اصلاح شده و اصلاح نشده.
- ۱۴) میکروپیپت ساخت شرکت اپندورف^۵.
- ۱۵) پمپ پرستالتیک^۶ مجهز به لوله های با جنس سیلیکون با قطرهای داخلی مختلف و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم برای تنظیم سرعت های متفاوت با نام الکترولب^۷ (مدل تجاری PP203V).
- ۱۶) لوله های تفلونی با قطر داخلی ۰/۸ میلی متر برای مارپیچ واکنش و پیچه تزریق
- ۱۷) شیر تزریق^۸ شش راهه رنوداین^۹ مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت ساپلکو^{۱۰}

¹ Bandelin- Sonorex Digitec

² Metrohm

³ Sartorius Analytic

⁴ Tescan

⁵ Eppendorf

⁶ Peristaltic pump

⁷ Electrolab

⁸ Injection valve

⁹ Rheodyne

¹⁰ Supelco

۲-۳ مواد و محلول‌های مورد استفاده

نام مواد، فرمول شیمیایی و شرکت سازنده در جدول (۱-۳) آورده شده است. همه مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بودند. در تهیه تمام محلولها از آب دو بار تقطیر استفاده گردید.

✓ برای تهیه محلول نانو لوله های کربنی چند دیواره (MWCNTs^۱) با غلظت ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر، ۲/۵ میلی گرم MWCNTs به وسیله ۱۰/۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید به حجم رسید و سپس در حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً همگن شد.

✓ برای تهیه محلول متیلن بلو^۲ با غلظت ۲ میلی مولار، ۷/۱۱ میلی گرم از آن به وسیله ۱۰/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۸/۲ به حجم رسید. [۵۶]

✓ محلول مادر کروم (VI) با غلظت ۱۰۰۰/۰ میکرومولار از انحلال ۰/۰۱۴۷ گرم از نمک پتاسیم دی کرومات در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری به صورت روزانه تهیه شد.

✓ محلول NaOH ۱/۰ مولار، از انحلال ۴/۰ گرم NaOH در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتر تهیه شد. (محلول سدیم هیدروکسید آماده شده به وسیله محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد گردید)

✓ محلول KNO₃ ۰/۱۰ مولار، از انحلال ۱/۰۱۱ گرم KNO₃ در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری تهیه شد. سپس محلول‌های رقیق تر با غلظت‌های معین از رقیق کردن حجم مشخصی از این محلول با آب مقطر تهیه شد.

✓ محلول KCl ۰/۱۰ مولار، از انحلال ۰/۷۴۵ KCl در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری تهیه شد. سپس محلول‌های رقیق تر با غلظت‌های معین از رقیق کردن حجم مشخصی از این محلول با آب مقطر تهیه شد.

^۱ Multi-walled carbon nanotube

^۲ Methylene blue

- ✓ محلول‌های بافر فسفاتی در ناحیه $\text{pH} = 3/0 - 8/0$ ، از اختلاط حجم‌های مناسبی از محلول $0/066$ مولار دی سدیم هیدروژن فسفات و محلول $0/066$ مولار پتاسیم دی هیدروژن فسفات تهیه شدند.
- ✓ محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 3/0$ از اختلاط محلول‌های استیک اسید $0/066$ مولار و سدیم هیدروکسید $0/066$ مولار تهیه شد.
- ✓ محلول بافر سیتراتی با $\text{pH} = 3/0$ از اختلاط محلول‌های سیتریک اسید $0/066$ مولار و سدیم هیدروکسید $0/066$ مولار تهیه شد.
- ✓ محلول بافر فتالات با $\text{pH} = 3/0$ از اختلاط محلول‌های پتاسیم هیدروژن فتالات $0/066$ مولار و هیدروکلریک اسید $0/066$ مولار تهیه شد.
- ✓ محلول مادر هیدروکلریک اسید $1/0$ مولار از محلول غلیظ آن تهیه و سپس محلول $0/0010$ مولار از محلول $1/0$ مولار آن در بالن $100/0$ میلی‌لیتری تهیه شد.
- ❖ محلول‌های رقیق تر روزانه از رقیق کردن حجم‌های معینی از محلول‌های فوق تهیه شد.

جدول (۳-۱) مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده

شماره ردیف	نام ترکیب شیمیایی	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	نام شرکت سازنده
۱	متیلن بلو	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	>۹۸	مرک ^۱
۲	نانو لوله‌های کربنی چنددیواره بدون عامل	---	----	نوترینو ^۲
۳	دی سدیم هیدروژن فسفات	Na_2HPO_4	۹۹	مرک
۴	پتاسیم دی هیدروژن فسفات	KH_2PO_4	۹۹	مرک
۵	فسفریک اسید	H_3PO_4	۷۵	مرک
۶	سدیم هیدروکسید	$NaOH$	۹۸	مرک
۷	دی متیل فرمامید	C_3H_7NO	>۹۹	مرک
۸	اتانول	C_2H_6O	۹۶	کیان کاوه آزما
۹	هیدروکلریک اسید	HCl	۳۷	مرک
۱۰	استیک اسید گلاسیال	CH_3COOH	۱۰۰	مرک
۱۱	پتاسیم کلرید	KCl	۹۸	مرک
۱۲	پتاسیم هگزا سیانو فرات	$K_3Fe(CN)_6$	>۹۹	مرک
۱۳	پتاسیم هگزا سیانوفریت	$K_4Fe(CN)_6$	>۹۹	مرک
۱۴	پتاسیم هیدروژن فتالات	$C_8H_5KO_4$	>۹۹	مرک
۱۵	سیتریک اسید	$C_6H_8O_7$	>۹۹	مرک
۱۶	پتاسیم دی کرومات	$K_2Cr_2O_7$	>۹۹	مرک
۱۷	کروم نیترات	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	>۹۹	مرک

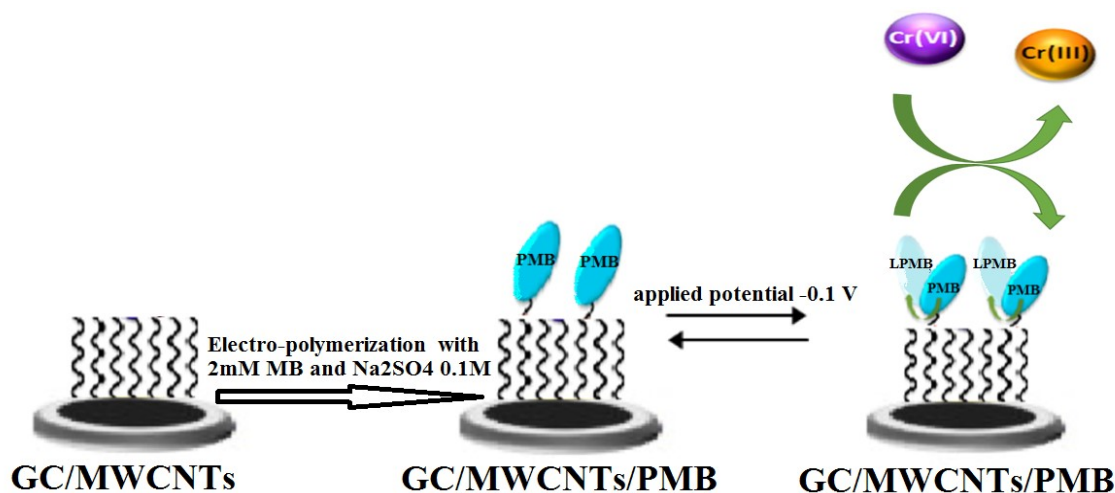
^۱ Merck، ^۲ Neutrino

۳-۳ معرفی سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده برای اندازه‌گیری کروم (VI)

در این مطالعه از حالت اکسیداسیون کروم (VI) در حضور پلی متیلن بلو استفاده گردید. اساس ایجاد سیگنال بر مبنای واکنش الکتروکاتالیستی بین کروم (VI) و پلی متیلن بلو روی سطح می باشد. پلی متیلن بلو ابتدا در سطح الکتروود با اعمال پتانسیل منفی به فرم لوکو پلی متیلن بلو^۱ که فرم احیایی پلی متیلن بلو است، تبدیل می شود، سپس لوکو پلی متیلن بلو در سطح الکتروود با افزودن کروم (VI) به عنوان کاتالیزور دوباره به فرم پلی متیلن بلو اکسید شده و همزمان کروم (VI) تحت فرآیند احیاء به کروم (III) احیا می گردد. تحت این فرآیند غلظت پلی متیلن بلو که از ابتدا در

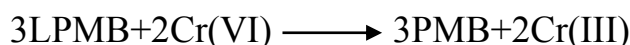
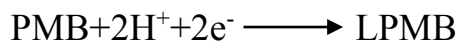
^۱ Leuco polymethylene blue

سطح بوده است با افزودن کروم (VI) و دوباره تولید شدن پلی متیلن بلو افزایش یافته و سیگنال های کاهشی پلی متیلن بلو توسط ثبات ثبت می گردد. در این فرآیند اندازه گیری کاتالیزور که همان کروم (VI) است به صورت غیر مستقیم صورت می پذیرد. شکل پایین شماتیک این فرآیند را نشان می دهد.



شکل (۱-۳) سیستم الکتروشیمیایی اندازه گیری کروم (VI) به صورت غیر مستقیم [۷۲]

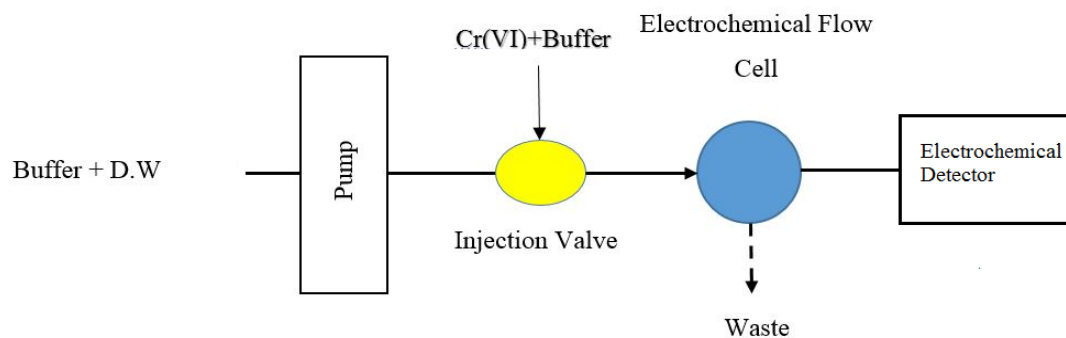
در بافر فسفاتی با pH=۳



۴-۳ طراحی سیستم FIA

بر اساس آنچه در بخش ۳-۳ گفته شد و به منظور اندازه گیری Cr(VI) با استفاده از سیستم آشکارساز الکتروشیمیایی مبتنی بر تکنیک بر خط آمپرومتری یک سیستم FIA مناسب طراحی گردید. در این طراحی سعی شد سیستم تا حد ممکن ساده و بدون پیچیدگی باشد. سیستم طراحی شده و هم چنین تزریق نمونه در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۲-۳) مشاهده می شود، در سیستم طراحی شده مخلوط آب مقطر و بافر به عنوان الکتrolیت حامل از یک

کانال، توسط پمپ پریستالتیک پمپ شد و محلول نمونه حاوی کروم (VI) و بافر توسط سیستم تزریق، به جریان الکترولیت حامل تزریق گردید. تزریق نمونه Cr(VI) به جریان الکترولیت حامل با اعمال پتانسیل مناسب و ثابت سبب پدیدار شدن پیک‌های احیایی توسط آشکارساز الکتروشیمیایی شد.



شکل (۲-۳) سیستم آنالیز تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری کروم (VI) به صورت غیر مستقیم از آنجائیکه از میان روش‌های تجزیه‌ای، روش‌های الکتروشیمیایی دارای حساسیت بالایی می‌باشند و مزاحمت گونه‌های غیرالکتروفعال تاثیری بر این اندازه‌گیری‌ها ندارد، در بخش بعدی توانایی حسگر الکتروشیمیایی تهیه شده بر پایه نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هادی به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری کروم (VI) مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

۳-۵ آماده سازی الکترود کربن شیشه ای قبل از اصلاح

برای آماده سازی الکترود کربن شیشه‌ای بدین‌صورت عمل شد: ابتدا، سطح الکترود کربن شیشه‌ای به‌منظور دستیابی به یک سطح صیقلی و براق، با استفاده از دوغابی از پودر آلومینا (با میانگین اندازه ذرات $0.5 \mu\text{m}$) در سطح صفحه سایش مخصوص الکترود، به طور مکانیکی آماده شد. به منظور زدودن ناخالصی‌های احتمالی موجود در سطح الکترود، الکترود به وسیله اتانول، در حمام فراصوت به مدت ۵ دقیقه شستشو داده شد. در مرحله‌ی بعد به منظور انتخاب الکترود اصلاح شده‌ی مناسب جهت اندازه‌گیری ترکیب مورد نظر، الکترود کربن شیشه به صورت جداگانه به وسیله‌ی

نانولوله‌های کربنی چند دیواره به تنهایی و پلی متیلن بلو به تنهایی و پلی متیلن بلو-نانو لوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح و برای اندازه‌گیری کروم(VI) استفاده شد.

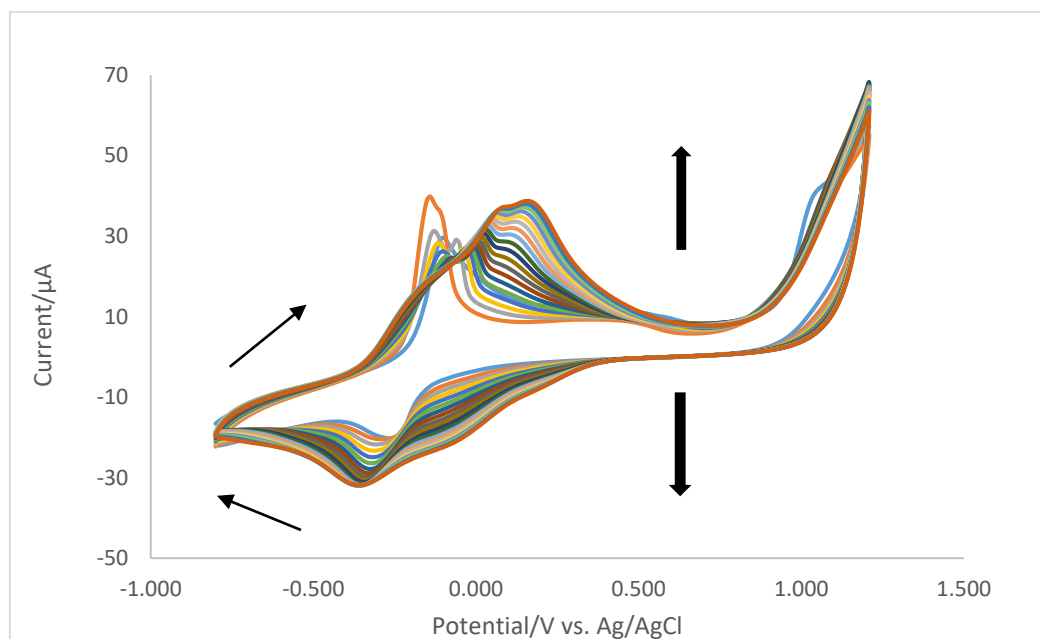
۳-۶ تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs/GCE)

برای تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان اصلاحگر، این نانو لوله‌ها از طریق قطره‌گذاری در سطح الکتروود آماده شده (بخش ۳-۵) تثبیت گردید. به این منظور، ابتدا مخلوط کاملاً همگنی از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در دی متیل فراماید با نسبت مشخص (۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر، غلظت بهینه نانو لوله‌های کربنی برای اندازه‌گیری کروم (VI) در این مطالعه) تهیه و سپس $10\ \mu\text{L}$ از این مخلوط به کمک میکروپیپت در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای قطره‌گذاری شد. حلال (دی متیل فراماید)، با کمک لامپ تنگستن، تبخیر شد و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT/GCE)، تهیه گردید.

۳-۷ تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی متیلن بلو (PMB/GCE)

به منظور تهیه متیلن بلو با غلظت $2/0$ میلی مولار، $7/11$ میلی گرم از متیلن آبی در $10/0$ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 8/2$ و سولفات سدیم $0/1$ مولار [۲۳] حل شد. محلول به دست آمده به منظور الکتروپلیمریزاسیون پلی متیلن آبی در سطح الکتروود کربن شیشه از قبل آماده شده، به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از ولتاژتری چرخه‌ای در بازه 600 - تا 1000 میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید (پتاسیم کلرید $3/0$ مولار)، سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه و تعداد 10 سیکل انجام شد. سپس الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شسته و در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 8/2$ قرار داده شد و به کمک تکنیک ولتاژتری چرخه‌ای در

بازه ی ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ۷ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا به پایداری برسد. ولتاموگرام های چرخه ای مربوط به الکتروپلیمریزاسیون متیلن بلو در شکل (۳-۳) نمایش داده شده است. دماغه اکسایشی در $V + 0.09$ و دماغه کاهش ی در پتانسیل $V - 0.35$ مشاهده می شود که به تدریج با افزایش چرخه های الکتروپلیمریزاسیون افزایش می یابند که دلیل این امر می تواند تشکیل فیلم پلیمری متیلن آبی در سطح الکترود باشد.

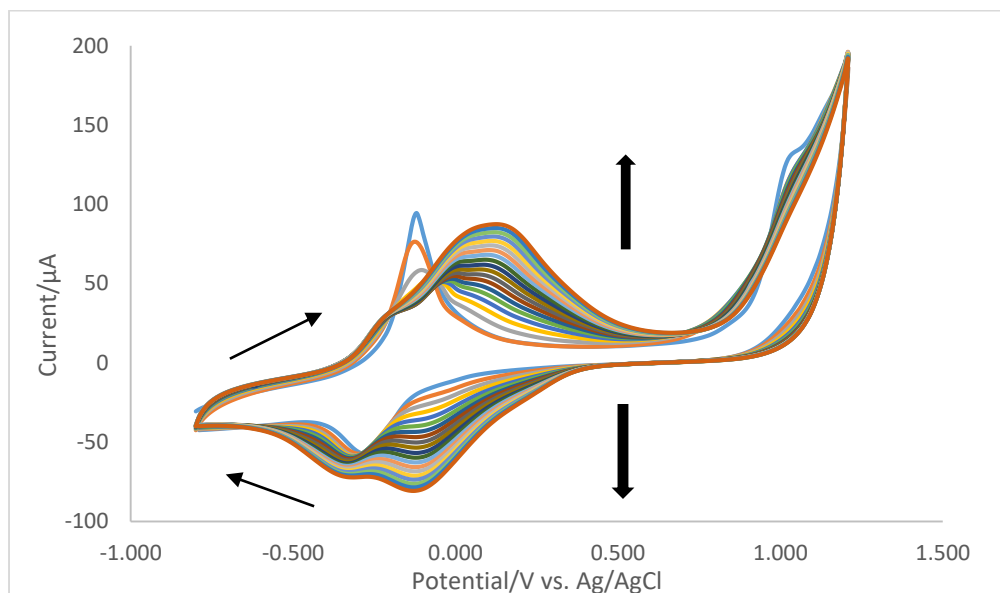


شکل (۳-۳) الکتروپلیمریزاسیون MB در سطح الکترود کربن شیشه در بافر فسفاتی $pH=8/2$ و سدیم سولفات 0.1 مولار، حاوی $7/11$ میلی گرم MB و سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه.

۳-۸ تهیه الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله کربنی چند دیواره / پلی متیلن بلو (MWCNTs/PMB/GCE)

برای تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره / پلی متیلن بلو به عنوان اصلاحگر، ابتدا نانو لوله های کربنی چند دیواره از طریق قطره گذاری در سطح الکترود تثبیت گردید (بخش ۳-۶). سپس الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. به این سل 10 میلی لیتر محلول، شامل متیلن بلو 2 میلی مولار و بافر فسفاتی $pH=8/2$ افزوده شد. سپس الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از ولتاژ چرخه ای

در بازه‌ی -0.6 تا 1.0 ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید (پتاسیم کلرید $3/0$ مولار)، سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه و تعداد 10 سیکل انجام شد. سپس الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شسته و سپس به منظور اطمینان از عدم حضور مونومر و یا دیم‌های باقی مانده و پلیمریزه نشده در سطح الکتروود کربن شیشه، الکتروود GC- MWCNT/PMB در محلول بافر فسفاتی با $pH=8/2$ قرار داده شد و روبش پتانسیل در محدوده پتانسیلی تشکیل پلیمر به تعداد 7 سیکل متوالی انجام شد تا به پایداری برسد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به الکتروپلیمریزاسیون متیلن بلو روی سطح الکتروود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در شکل (۳-۴) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۴) الکتروپلیمریزاسیون MB در سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در بافر فسفاتی $pH=8/2$ و سدیم سولفات $0/1$ مولار، سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه.

همچنین دماغه اکسایشی در 0.9 V و دماغه کاهش‌ی در 1.2 V - مشاهده می‌شود که به تدریج با افزایش چرخه‌های الکتروپلیمریزاسیون افزایش می‌یابند که دلیل این امر می‌تواند تشکیل فیلم پلیمری متیلن آبی در سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره باشد.

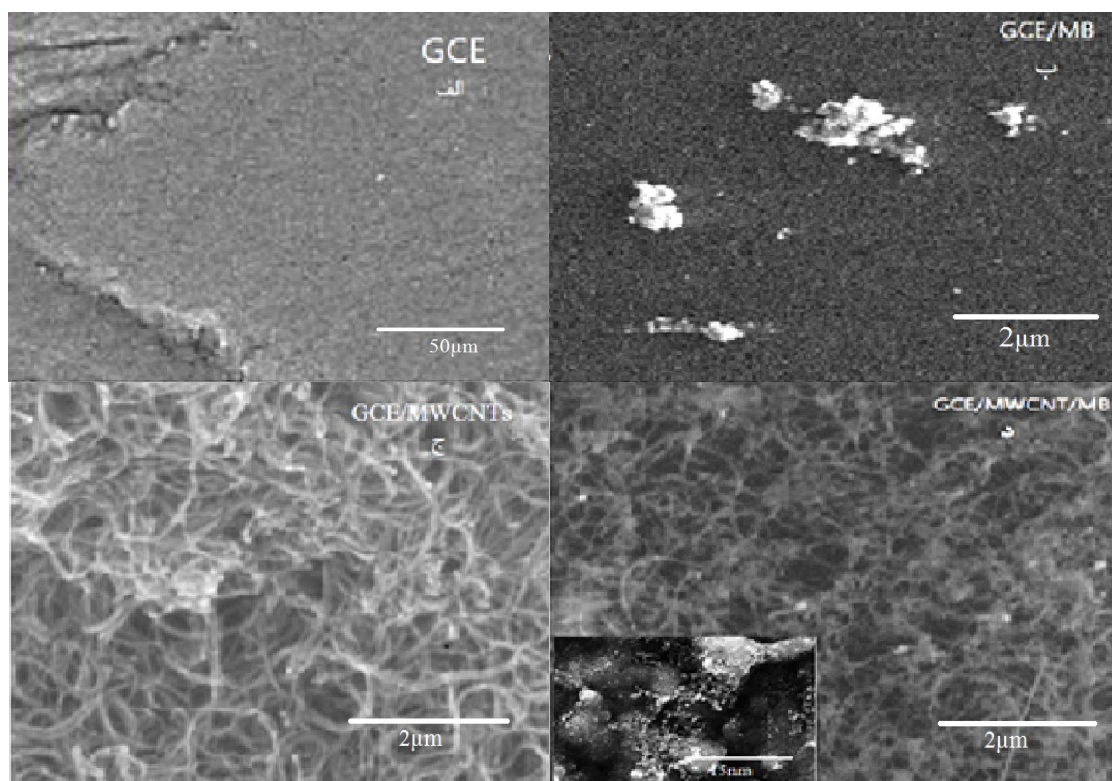
۳-۹ بررسی و مشخصه یابی الکتروود اصلاح شده

۳-۹-۱ الکتروپلیمریزاسیون MB در سطح MWCNTs/GCE

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای متوالی جهت تشکیل پلیمر از محلول حاوی ۰/۷۱۱ میلی گرم بر میلی لیتر MB در سطح الکتروود MWCNTs/GCE در شکل (۳-۴) نشان داده شد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود یک جفت دماغه اکسایش و کاهش در $E_{pa} = ۰/۰۹ \text{ V}$ و $E_{pc} = -۰/۱۲ \text{ V}$ وجود دارد، پیک اولیه آندی ناشی از مونومر در پتانسیل V vs Ag/AgCl -۰/۱۲ ظاهر شده و سپس با افزایش تعداد چرخه‌ها به آرامی کاهش می‌یابد و پتانسیل پیک‌های اکسایشی به سمت مقادیر مثبت‌تر شیفت پیدا می‌کند.

۳-۹-۲ بررسی مورفولوژی سطح الکتروود اصلاح شده

به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح الکتروود به هنگام به کارگیری PMB و همچنین MWCNT/PMB از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل (۳-۵) سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با حالت‌های مختلف را نشان می‌دهد (الکترودهای اصلاح شده به روش ذکر شده در بخش‌های ۳-۶ تا ۳-۸ تهیه شدند) مقایسه دو شکل (۳-۵-ب) و شکل (۳-۵-د) نشان می‌دهد که پلیمر متیلن بلو در سطح الکتروود MWCNTs/GCE قرار گرفته است. همچنین با توجه به شکل (۳-۵-ج) می‌توان دریافت که MWCNT بطور یکنواختی در سطح الکتروود کربن شیشه قرار گرفته و سبب افزایش سطح گشته که همین امر سبب افزایش سیگنال می‌گردد.



شکل (۳-۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) الکترود کربن شیشه ای عریان (ب) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی متیلن آبی (ج) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوله های کربنی چند دیواره (د) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره - پلی متیلن بلو

۳-۹-۳ اندازه گیری مساحت سطح الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده

به وسیله کرومآمپرومتری

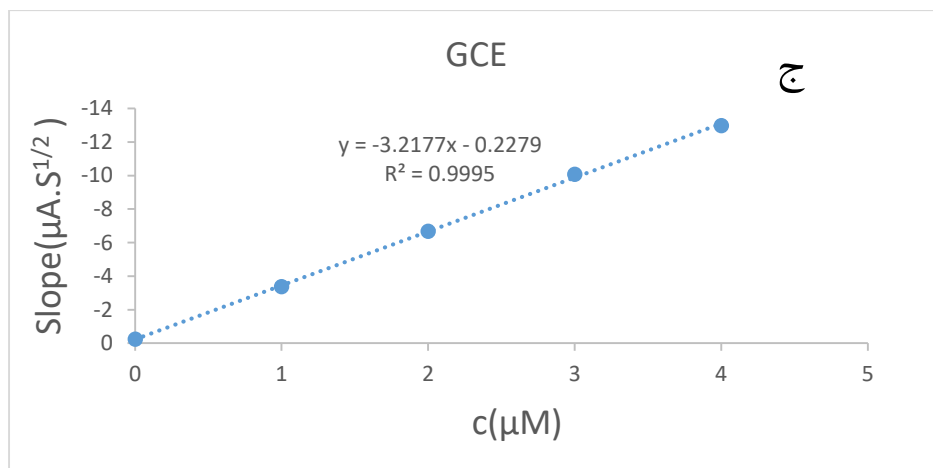
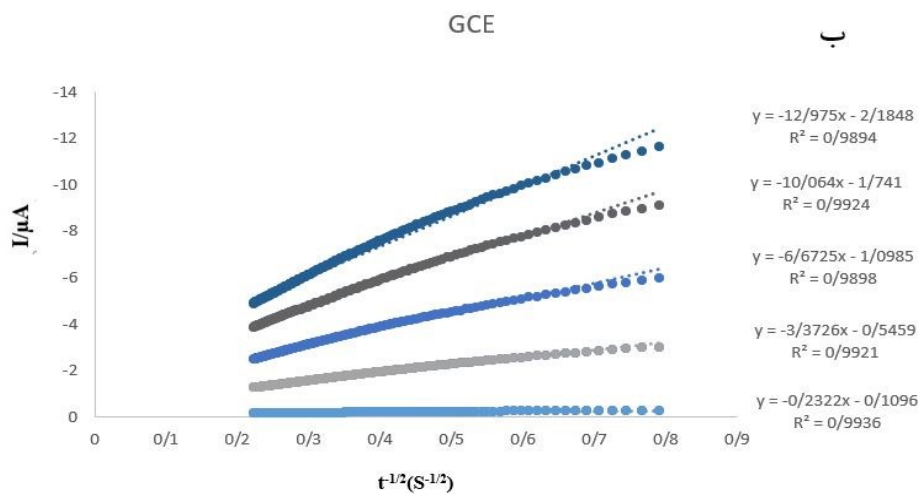
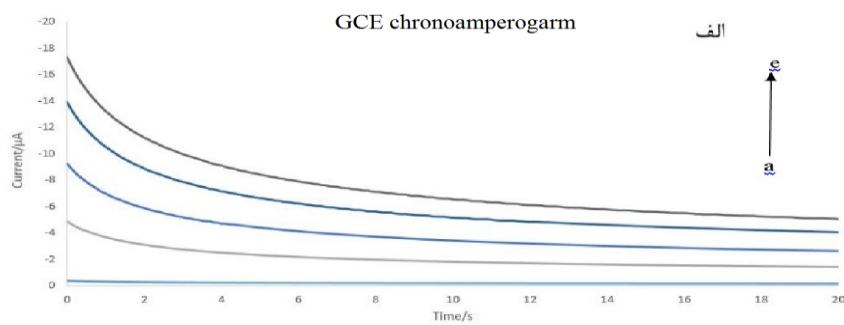
کرومآمپرومتری شامل تغییر لحظه ای پتانسیل الکترود کار، از مقداری که در آن واکنش فاراده ای رخ نمی دهد به پتانسیلی است که در آن غلظت سطحی گونه الکتروفعال به طور موثر برابر با صفر می گردد. الکترود کار ساکن، بدون هم زدن محلول در کرومآمپرومتری مورد استفاده قرار می گیرد و وابستگی جریان حاصل نسبت به زمان پیگیری می شود که از این مهم می توان جهت مطالعات ضریب نفوذ و همچنین محاسبه مساحت سطح الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده نیز استفاده نمود. به این منظور، در این مطالعه تحقیقاتی پس از تهیه الکترودهای اصلاح شده مختلف شامل $GCE/MWCNT$ ، GCE/PMB ، $GCE/MWCNT/PMB$ و همچنین الکترود کربن شیشه

ای اصلاح نشده، الکتروود در محلول با غلظت های ۰ تا ۴/۰ میلی مولار از $K_3Fe(CN)_6$ حاوی ۰/۱۰ M KCl قرار گرفت، سپس کروئوآمپروگرام تک پله‌ای، با اعمال پتانسیل ۰/۲۰- ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید به مدت ۲۰ ثانیه ثبت شد (قسمت الف شکل های (۶-۳) تا (۹-۳)) با استفاده از نمودارهای کروئوآمپرومتری و معادله کاترل (معادله ۱-۳) و با دانستن ضریب انتشار $K_3Fe(CN)_6$ در محلول حاوی ۰/۱۰ M KCl (مقدار $7/63 \times 10^{-6}$ سانتی مترمربع بر ثانیه) و همچنین باتوجه به این که برای پتاسیم هگزا سیانو فرات $n=1$ می باشد مقادیر مساحت سطح الکتروود اصلاح شده و اصلاح نشده به صورت زیر محاسبه گردید:

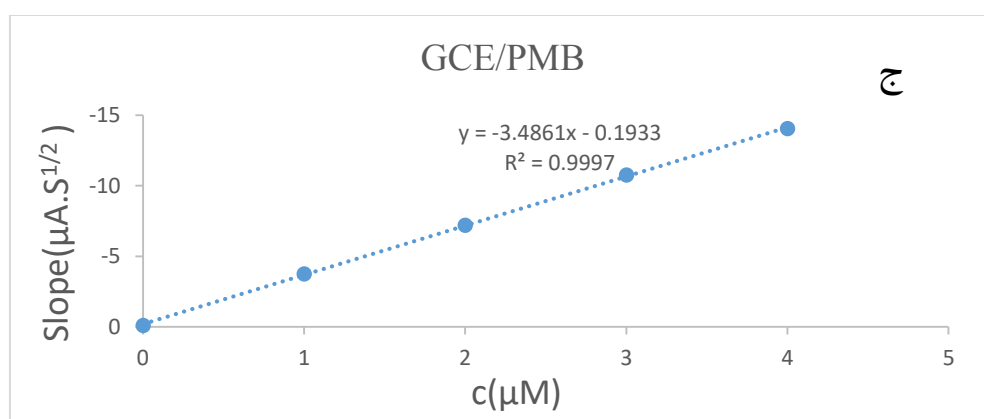
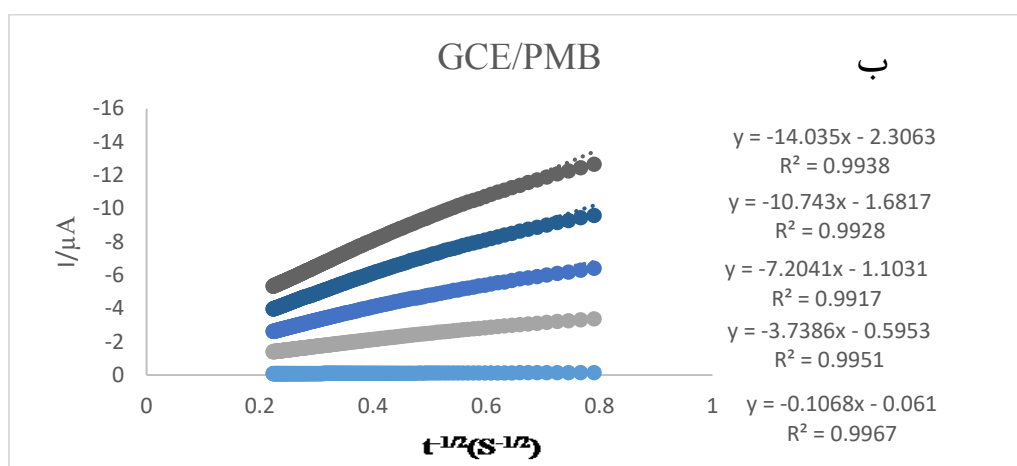
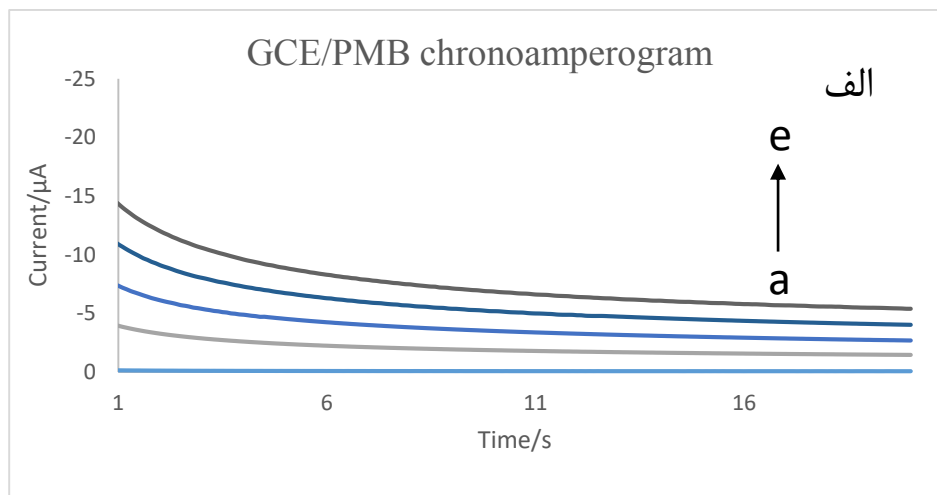
$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad \text{معادله ۱-۳}$$

در این معادله I جریان بر حسب آمپر، n تعداد الکترون های مبادله شده، F ثابت فارادی برابر ۹۶۴۸۵ کولمب بر مول، A مساحت سطح الکتروود بر حسب سانتی متر مربع، C غلظت بر حسب مول بر سانتی متر مکعب، D ضریب نفوذ بر حسب سانتی متر مربع بر ثانیه، t زمان بر حسب ثانیه می باشد.

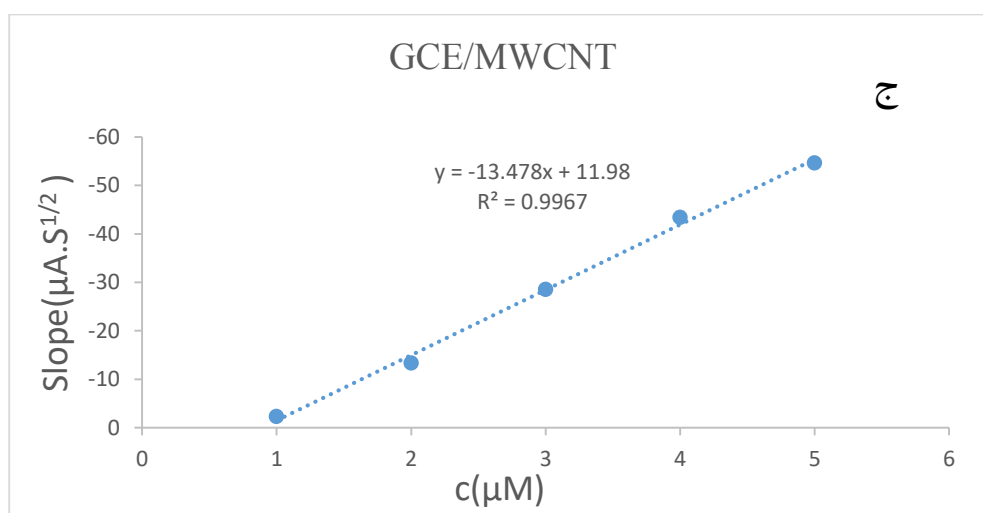
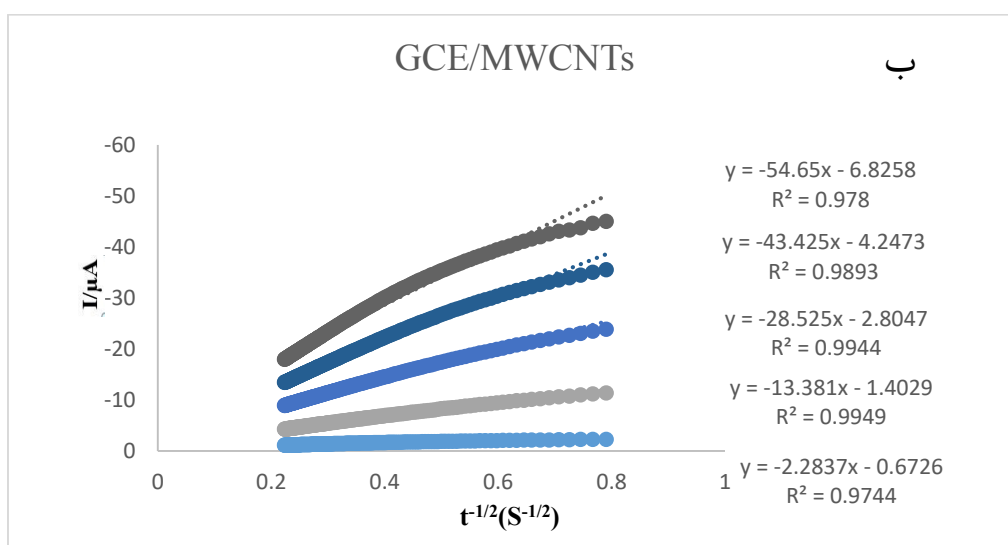
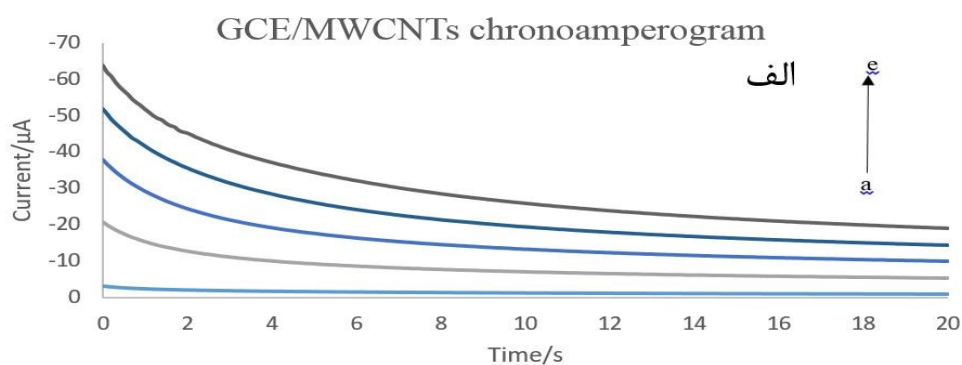
قسمت ب شکل های (۶-۳) تا (۹-۳)، تغییرات $I - t^{-1/2}$ را برای غلظت های متفاوت از $K_3Fe(CN)_6$ نشان می دهد و قسمت ج شکل های (۶-۳) تا (۹-۳)، تغییرات شیب خطوط ($I - t^{-1/2}$) بر حسب غلظت $K_3Fe(CN)_6$ رسم شده است. از روی شیب نمودارهای حاصل، مقدار ۰/۱۱۱ سانتی مترمربع برای مساحت سطح الکتروود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره- پلی متیلن آبی در سطح این الکتروود اصلاح شده محاسبه شد. مساحت سطح موثر برای الکتروود کربن شیشه عریان در شرایط یکسان برابر با $0/021 \text{ cm}^2$ ، برای الکتروود اصلاح شده با پلی متیلن آبی در شرایط یکسان $0/030 \text{ cm}^2$ و هم چنین برای الکتروود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در شرایط یکسان $0/090 \text{ cm}^2$ به دست آمد. بنابراین سطح موثر الکتروود اصلاح شده با پلی متیلن آبی و نانو لوله های کربنی چند دیواره نسبت به الکتروود عریان بیشتر است که این افزایش سطح به دلیل حضور پلیمر و همچنین نانو لوله های کربنی چند دیواره در سطح الکتروود اصلاح شده است.



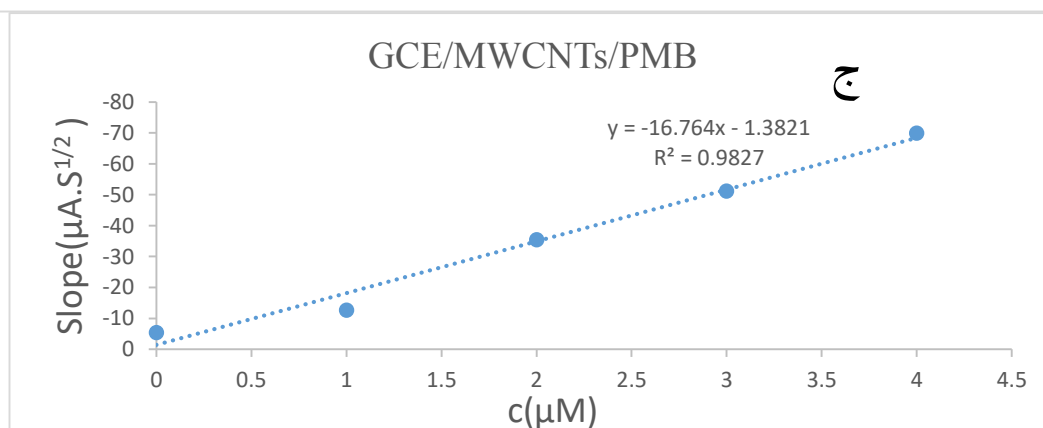
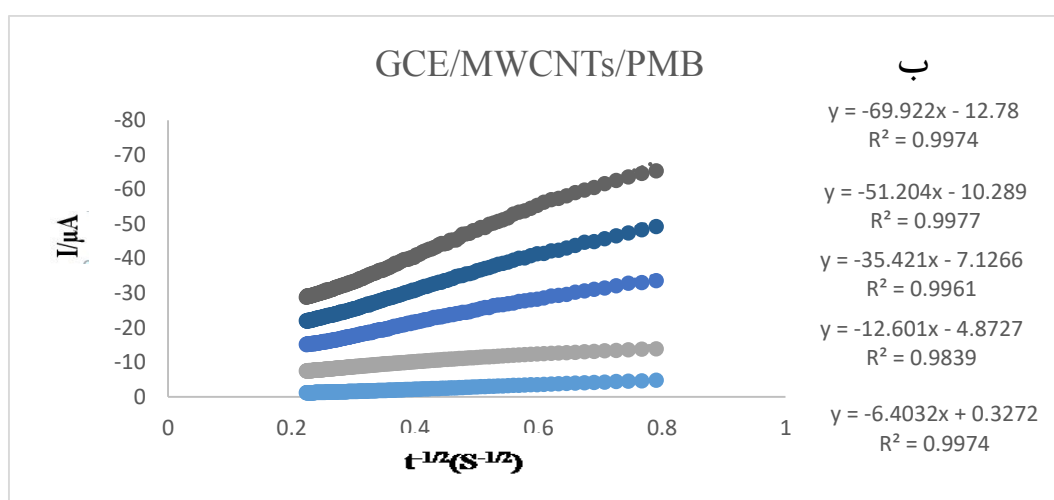
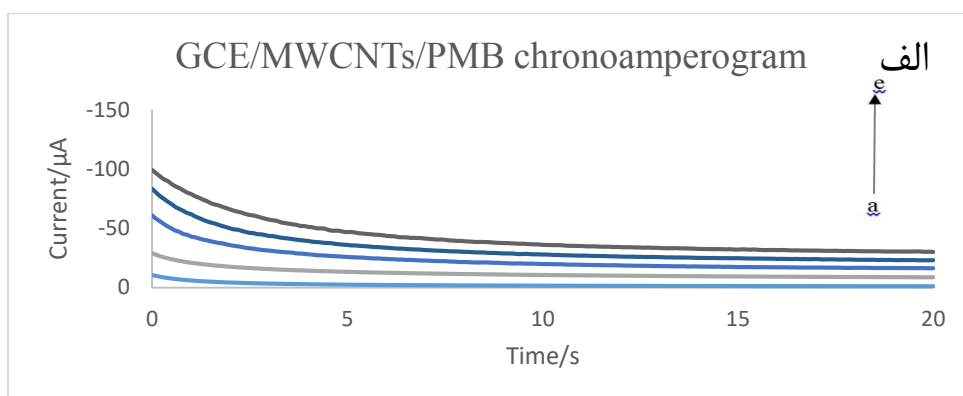
شکل (۳-۶) الف) کروئامپروگرام‌های GCE در محلول $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ حاوی 0.1 M KCl حاوی غلظت‌های متفاوتی از $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: (a) 0 ، (b) 0.1 ، (c) 0.2 ، (d) 0.3 و (e) 0.4 میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با -0.2 ولت نسبت به الکترود شاهد می‌باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{1/2}$ ، مربوط به کروئامپروگرام‌های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{1/2}$ بر حسب غلظت $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.



شکل (۷-۳) الف) کروئامپروگرام های GCE/PMB در محلول $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ حاوی ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت های متفاوتی از $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: (a) ۰، (b) ۱/۰، (c) ۲/۰، (d) ۳/۰ و (e) ۴/۰ میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با ۰/۲- ولت نسبت به الکتروود شاهد می باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{-1/2}$ ، مربوط به کروئامپروگرام های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{-1/2}$ بر حسب غلظت $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.



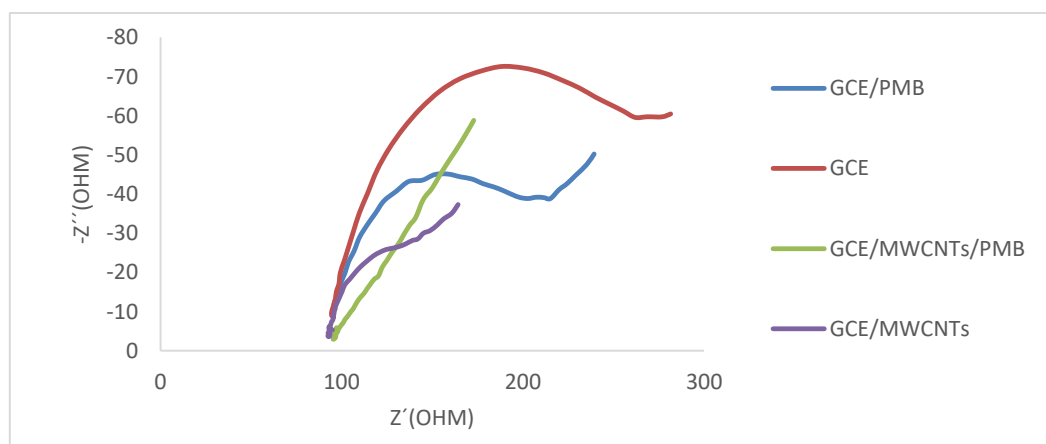
شکل (۸-۳) الف) کروئوآمپروگرام‌های GCE/MWCNTs در محلول $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ حاوی ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های متفاوتی از $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: (a) غیاب، (b) ۱/۰، (c) ۲/۰، (d) ۳/۰ و (e) ۴/۰ میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با ۰/۲- ولت نسبت به الکترود شاهد می‌باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{1/2}$ ، مربوط به کروئوآمپروگرام‌های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{1/2}$ بر حسب غلظت $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$



شکل (۳ الف) کروئوآمپروگرام‌های GCE/MWCNTs/PMB در محلول $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ حاوی 0.1 M KCl حاوی غلظت‌های متفاوتی از $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: (a) $0/1$ ، (b) $0/2$ ، (c) $0/3$ ، (d) $0/4$ و (e) میلی مولار. پله پتانسیل کاتدی برابر با -0.2 V نسبت به الکترود شاهد می‌باشد. (ب) نمودار تغییرات $I - t^{-1/2}$ ، مربوط به کروئوآمپروگرام‌های (a-e) قسمت (الف) است. (ج) نمودار شیب خطوط $I - t^{-1/2}$ بر حسب غلظت $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

۳-۹-۴ مطالعات طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی در سطوح الکترودهای مختلف

نمودارهای نایکوئیست در طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی ابزاری برای اندازه‌گیری میزان مقاومت انتقال بار بین واکنشگر و سطح الکتروود هستند. در این بخش از مطالعه با بررسی نمودارهای نایکوئیست الکترودهای GC، GC/ PMB، GC/ MWCNT و GC/MWCNT/PMB اطلاعات مفیدی در زمینه مقاومت در برابر انتقال بار هر یک از این الکتروودها به دست آمد. نتایج به دست آمده در شکل (۳-۱۰) ارائه شده است. برای انجام این مطالعات الکتروودها در محلول ۵/۰ میلی مولار $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ حاوی ۰/۵۰ مولار KCl قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در سطح الکتروود GC، نیم دایره بزرگی در نمودار نایکوئیست^۱ مشاهده می‌شود، در حالیکه با اصلاح سطح الکتروود GC با MWCNT، PMB و MWCNT/PMB، قطر نیم دایره کوچک‌تر می‌شود.



شکل (۳-۱۰) نمودار نایکوئیست در سطوح الکترودهای GCE، GC/PMB، GCE/MWCNTs و GCE/MWCNTs/PMB در محلول ۵/۰ میلی مولار پتاسیم هگزاسیانو فرات/ پتاسیم هگزاسیانو فریت حاوی ۰/۵۰ مولار پتاسیم کلرید، محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ Hz

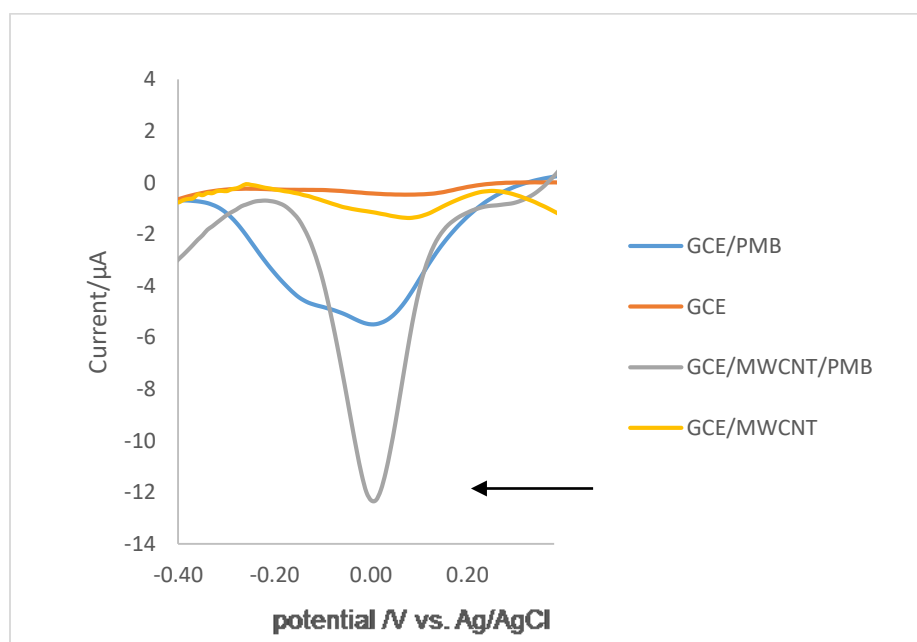
این نتایج نشان می‌دهد که هدایت الکتریکی الکتروود در حضور نانو لوله های کربنی چند دیواره و پلی متیلن آبی افزایش یافته است. همچنین در حضور MWCNT به هنگام تشکیل پلیمر مقاومت انتقال بار نسبت به PMB کاهش می‌یابد که این امر نشانگر اصلاح موفق سطح الکتروود به وسیله نانولوله های کربنی چند دیواره و فیلم PMB است. میزان مقاومت انتقال بار برای الکترودهای GCE،

^۱ Nyquist plot

GC/MWCNT، GC/PMB و GC/MWCNT/PMB به ترتیب ۱۶۷/۰، ۱۲۰/۰، ۴۴/۰ و ۴/۰ اهم به دست آمد.

۳-۱۰ رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده مختلف و مقایسه آنها با یکدیگر

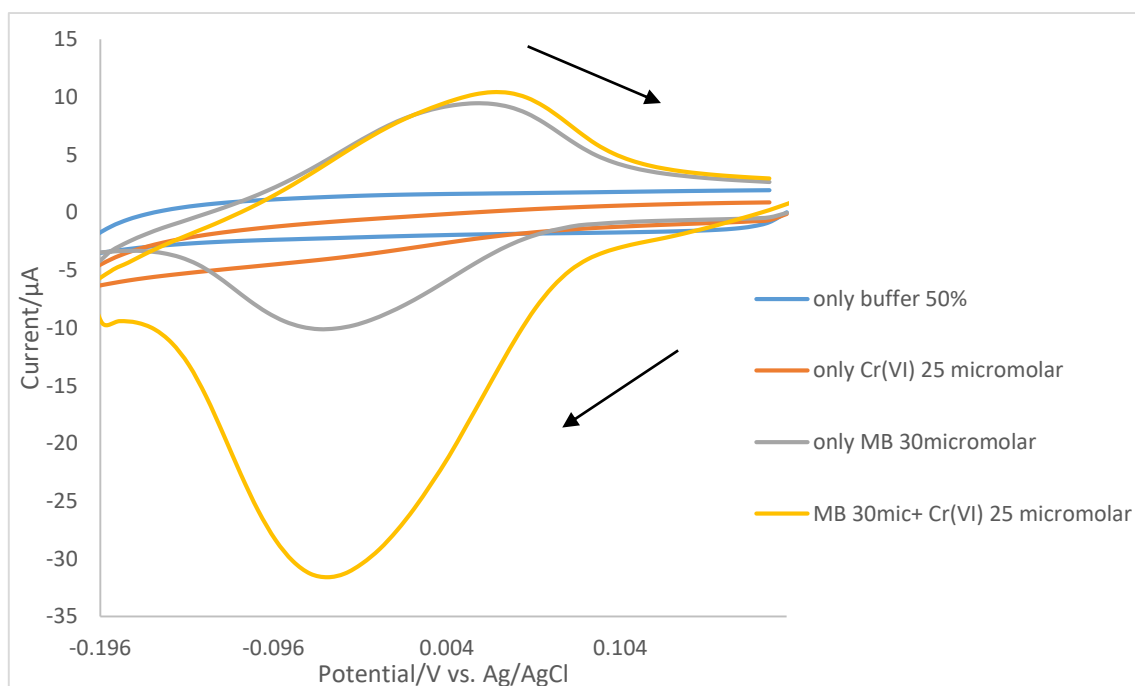
برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح نشده و الکترودهای اصلاح شده مختلف با یکدیگر در حضور کروم (VI) هر الکتروده پس از آماده سازی طبق بندهای (۳-۵) تا (۳-۸)، به وسیله تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی در محلول شامل ۳۰ میکرومولار کروم (VI) و ۵۰ درصد بافر فسفاتی با pH=۳ (حجم و pH بهینه بافر در این مطالعه) تحت روبش احیایی پتانسیل از +۳۰۰ تا پتانسیل -۴۰۰ میلی ولت قرار گرفتند تا ولتاموگرام های احیایی هر الکتروده در حضور کاتالیزور کروم (VI) ثبت گردد. نتایج حاصله در شکل (۳-۱۱) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۱۱) ولتاموگرام دیفرانسیلی پالس تفاضلی الکترودهای GCE، GCE/PMB، GCE/MWCNT و GCE/MWCNT/PMB در محلول حاوی کروم (VI) ۳۰/۰ میکرومولار، بافر فسفاتی با pH=۳/۰ در محدوده پتانسیل +۳۰۰ تا -۴۰۰ میلی ولت، سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت.

همانگونه که در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است، سیگنالهای حاصل در الکترودهای اصلاح شده

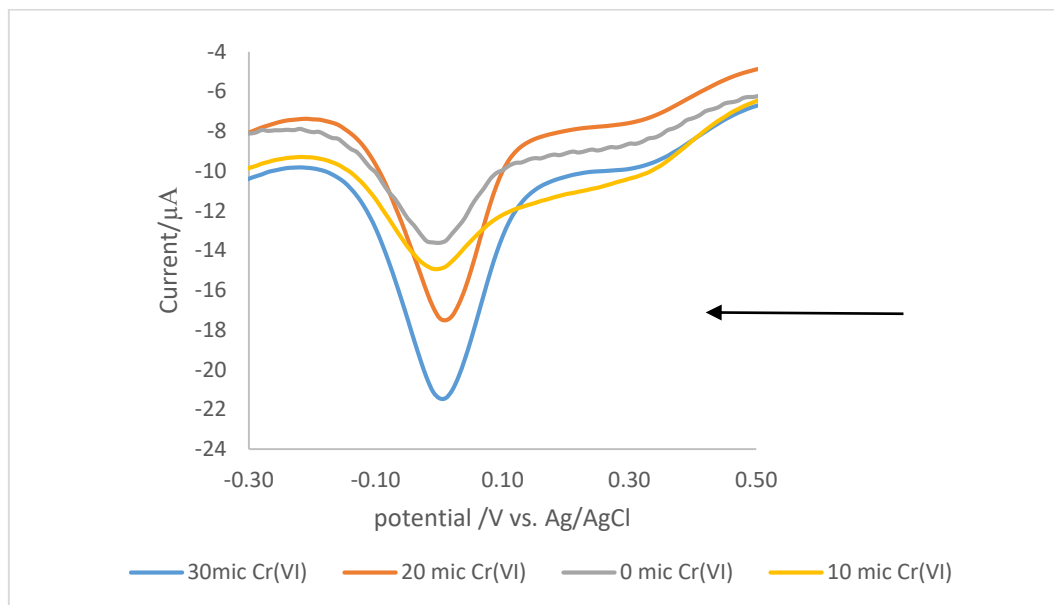
GCE/MWCNT/MB به حداکثر مقدار خود می رسد و این مهم دلیل اثر الکتروکاتالیزوری کروم (VI) در حضور متیلن بلو را به اثبات می رساند که سبب افزایش جریان احیایی پلی متیلن بلو می گردد. همچنین ولتاموگرام چرخه ای الکتروود GCE/MWCNT در حضور بافر فسفاتی با $\text{pH}=3$ به تنهایی، کروم (VI) $25/0$ میکرومولار و بافر به تنهایی، متیلن بلو و بافر فسفاتی با $\text{pH}=3$ به تنهایی و در نهایت متیلن بلو و کروم (VI) همزمان با هم به ثبت رسید که شاهد دیگری بر اثر الکتروکاتالیستی کروم (VI) در حضور متیلن بلو باشد. شکل (۳-۱۲)



شکل (۳-۱۲) اثر الکتروکاتالیزوری کروم (VI) در حضور متیلن بلو در سطح الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNT تکنیک ولتامتری چرخه ای محدوده اسکن $+200$ میلی ولت تا -200 میلی ولت، سرعت اسکن 100 میلی ولت بر ثانیه

به جهت مطالعات بیشتر در این زمینه و اثبات این مساله که سیگنال تجزیه ای به غلظت کروم (VI) به عنوان کاتالیزور وابسته است، الکتروود GCE/MWCNT/MB در محلول شامل غلظت های 10 ، 20 ، 30 میکرومولار از کروم (VI) و بافر فسفاتی $\text{pH}=3$ قرار گرفت و سپس تحت روبش احیایی از $+500$ تا -300 میلی ولت توسط ولتامتری پالس تفاضلی قرار گرفت شکل (۳-۱۳). نتایج حاصل حاکی

از این مساله است که سیگنال احیایی متیلن بلو به غلظت کروم(VI) وابسته است بنابراین می توان نتیجه گرفت اندازه گیری کروم(VI) به عنوان کاتالیزور به صورت غیر مستقیم در جریان این فرآیند مقدور می باشد.



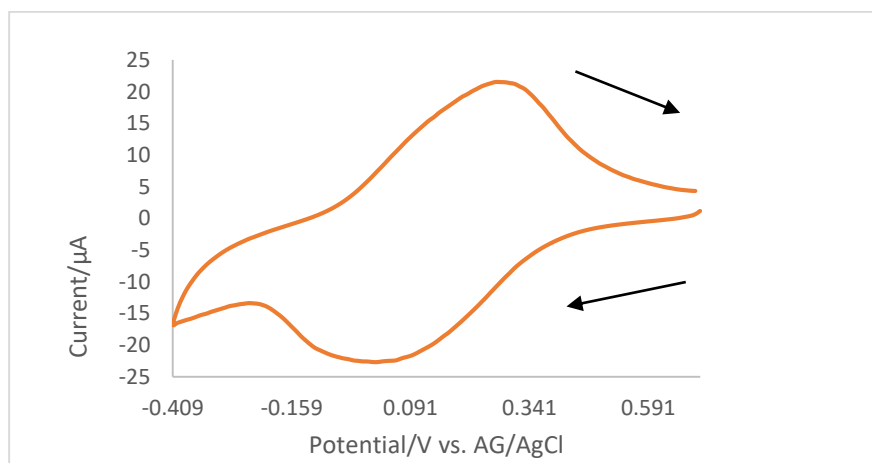
شکل (۳-۱۳) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروکود GCE/MWCNT/PMB در محلول حاوی کروم(VI) با غلظت های ۰-۳۰ میکرومولار، بافر فسفاتی با pH=۳/۰ در محدوده پتانسیل +۵۰۰ تا -۳۰۰ میلی ولت، سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت.

۳-۱۱ بررسی آمپرومتری رفتار الکتروکود در سیستم FIA در سطح الکترودهای اصلاح شده مختلف

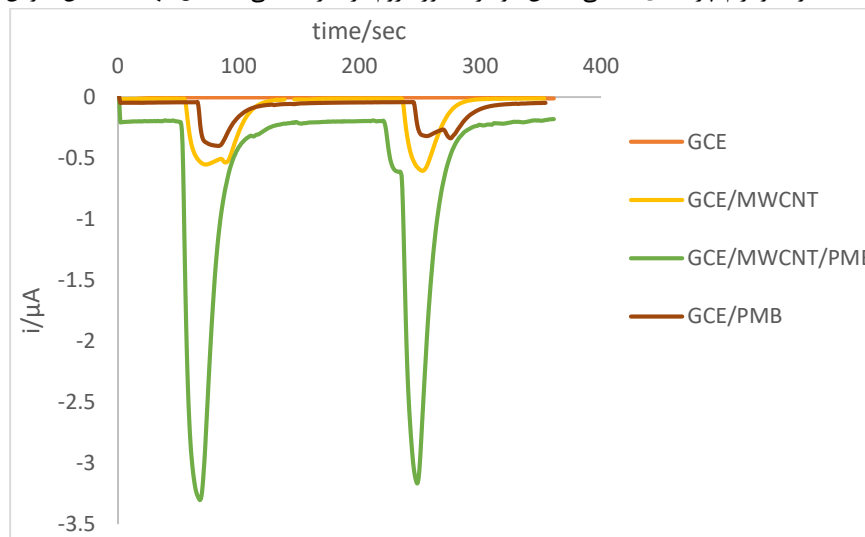
هر چهار الکتروکود آماده شده در بخش (۳-۵)، به منظور بررسی پایداری در اندازه گیری کروم(VI) به روش بر خط آمپرومتری^۱ و با استفاده از تزریق در جریان پیوسته، پس از آماده سازی به روش های گفته شده در بخش مذکور با اعمال پتانسیل ثابت ۱۰۰- میلی ولت (پتانسیل منفی تر از احیاء متیلن بلو در pH=۳ مطابق شکل (۳-۱۴)) بررسی گردیدند، آمپروگرام های مربوطه به صورت سیگنال های تجزیه ای ثبت گردید. شکل (۳-۱۵) آمپروگرام های مربوط به کروم(VI) در سطح

^۱ Amperometry

الکترودهای مختلف را نشان می‌دهد. در این آمپروگرام‌ها شدت پیک‌های حاصل از هر بار تزریق ۲۵ میکرو مولار کروم (VI) به محلول در جریان شامل ۵۰ درصد بافر فسفاتی ۰/۰۶۶ مولار با $\text{pH}=3$ ، pH و حجم بهینه شده بافر در این مطالعه (مشاهده می‌شود. همان طور که مشهود است ارتفاع پیک‌ها در آمپروگرام‌های حاصل از الکتروده (GCE/MWCNT/PMB) از سایر الکترودهای اصلاح شده و الکتروده اصلاح نشده بیشتر است.



شکل (۳-۱۴) ولتاموگرام چرخه ای احیایی متیلن بلو در حضور کروم در بافر فسفاتی $\text{pH}=3$ جهت مشخص نمودن پتانسیل اعمالی

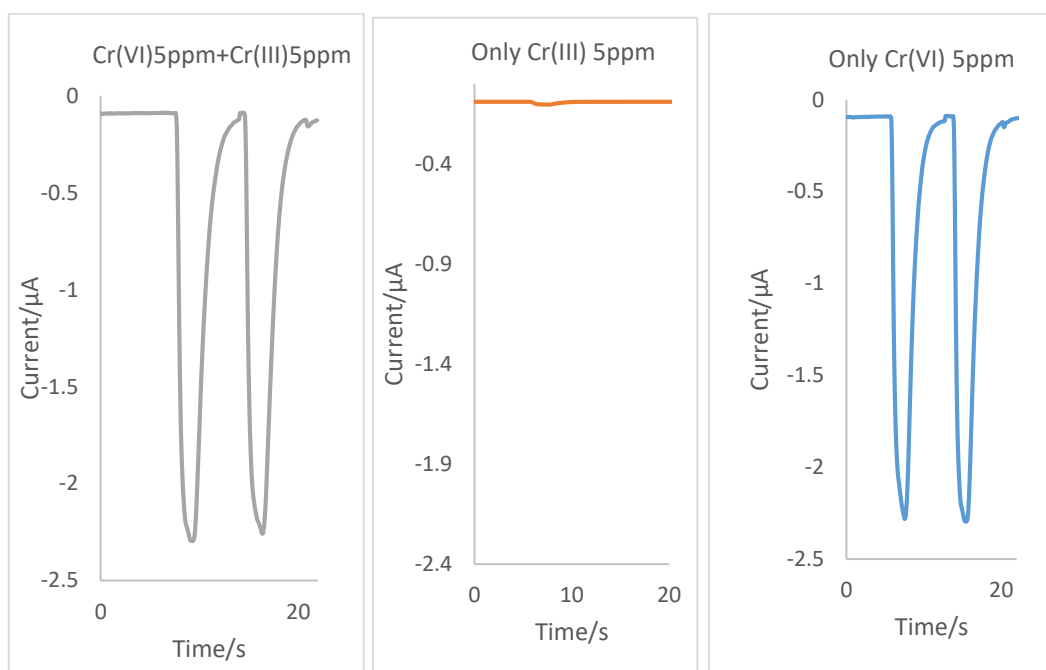


شکل (۳-۱۵) آمپروگرام الکترودهای اصلاح شده مختلف بعد از هر بار تزریق ۲۵ میکرومولار کروم (VI) به محلول ۰/۰۶۶ مولار بافر فسفات با pH برابر ۳ در پتانسیل ثابت ۱۰۰- میلی ولت

بنابراین اندازه‌گیری کروم (VI)، در سطح الکتروده اصلاح شده با پلی متیلن آبی و نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای حساسیت بیشتری بوده و این الکتروده اصلاح شده برای اندازه‌گیری کروم

(VI) انتخاب گردید.

همچنین برای نشان دادن پاسخ انتخابی حسگر به کروم (VI) در حضور کروم (III)، رفتار آمپرومتری حسگر اصلاح شده با نانوله های کربنی چند دیواره و پلی متیلن بلو در سیستم FIA در حضور کروم (VI) با غلظت ۵ ppm به تنهایی، کروم (III) با غلظت ۵ ppm به تنهایی و مخلوط همزمان کروم (VI) و کروم (III) هر دو با غلظت ۵ ppm مورد بررسی قرار گرفت، همانطور که در شکل (۳-۱۶) مشاهده می شود حسگر اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره و پلی متیلن بلو به صورت انتخابی فقط به کروم (VI) پاسخ می دهد و به کروم (III) با غلظت برابر کروم (VI) پاسخ نمی دهد.



شکل (۳-۱۶) آمپروگرام بر خط الکتروود اصلاح شده بعد از هر بارتزریق محلول کروم ۵ ppm

۳-۱۲ بهینه سازی شرایط آزمایش

به منظور فراهم کردن بهترین شرایط و در نتیجه بهترین حد تشخیص، اثر پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی در اندازه گیری کروم (VI) مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفتند. در بررسی

تمامی متغیرها از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده شد. در این روش تمام متغیرها به جز یکی ثابت نگه داشته می‌شود و رفتار سیستم در سطوح مختلف آن متغیر بررسی می‌شود و برای هر متغیر بهترین سطح که حداکثر پاسخ را دارد، انتخاب می‌شود. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- pH محلول نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- قدرت یونی

۵- غلظت نانو لوله های کربنی چند دیواره

۶- نوع الکترولیت در سنتز پلیمر

۷- غلظت متیلن آبی

۸- تعداد سیکل‌های پلیمریزاسیون

۹- پتانسیل اعمالی

۱۰- سرعت جریان

۱۱- طول حلقه بارگذاری نمونه

برای بهینه‌سازی متغیرها به صورت زیر عمل شد :

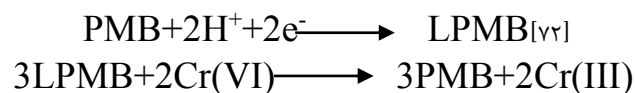
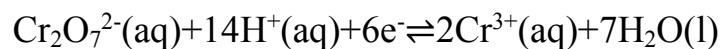
پس از تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی متیلن بلو و نانولوله‌های کربنی چند دیواره این الکترود به همراه الکترودهای مخالف و مرجع به سمت‌های مختلف میکروسل بسته شد، روش کار بدین صورت بود که پس از ثابت شدن خط پایه هر بار حجم مشخصی از محلول استاندارد کروم (VI) توسط شیر تزریق به محلول در جریان بافر و آب مقطر تزریق شد و pH محیط با جریان

^۱ One variable at a time optimization

یافتن محلول بافر توسط یک پمپ پریستالتیک در pH معین تنظیم شد و سپس سیگنال های احیایی FIA ثبت گردید. پارامتر دستگاہی آمپرومتری به هنگام ثبت آمپروگرام ها طی بهینه سازی شامل پتانسیل ثابت ۰/۱ - ولت نسبت به الکترو د مرجع نقره/نقره کلرید (پتاسیم کلرید ۳/۰ مولار) بود. هر اندازه گیری شش بار تکرار شد. شدت جریان میانگین این اندازه گیری ها در بررسی های انجام شده مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که سیگنال تجزیه ای برابر با ارتفاع پیک های FIA حاصل از احیاء متیلن بلو می باشد.

۳-۱۲-۱ بررسی اثر pH

در این بررسی ابتدا محلول های بافر فسفاتی در محدوده pH بین ۱/۰ تا ۶/۰ تهیه شدند. با توجه به حالت اکسایش بالای کروم (VI) که بر طبق واکنش زیر در محیط اسیدی و همراه با مبادله پروتون صورت می پذیرد و با نظر به این مهم که واکنش های الکتروشیمیایی کروم (VI) و متیلن بلو هر دو به پروتون وابسته هستند لذا pH تاثیر زیادی روی سیگنال های FIA دارد.



به منظور بررسی تاثیر تغییر pH بر پاسخ الکتروشیمیایی کروم (VI)، هر بار محلولی با غلظت ۲۵ میکرومولار از کروم (VI) بوسیله یک سرنگ به لوپ ۱۷۰ میکرو لیتری شیر تزریق، بارگذاری گردید و پس از عبور مخلوط در جریان شامل ۵۰ درصد بافر فسفاتی ۰/۰۶۷ مولار با pH های متفاوت به سل الکتروشیمیایی بوسیله پمپ پریستالتیک و پس از ثابت شدن خط پایه با قرار دادن شیر تزریق در حالت تزریق و وارد نمودن کروم (VI) از لوپ به میکروسل واکنش الکتروشیمیایی در سطح الکترو د کار انجام شده و پیک های احیایی ناشی از کاهش متیلن بلو ثبت گردید. هر اندازه گیری شش بار تکرار شد. میانگین جریان حاصل از کاهش متیلن بلو بر حسب تغییرات pH (در گستره ۱/۰ تا ۶/۰) رسم

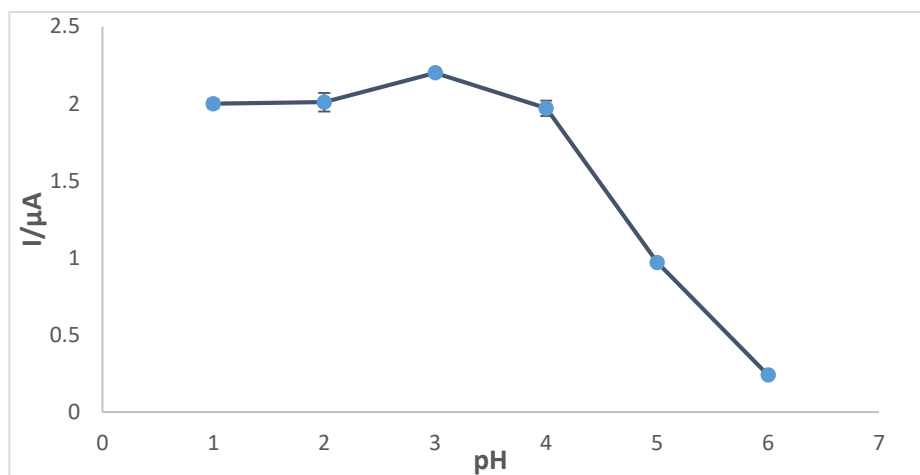
گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۱۵) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود بهترین pH برای اندازه گیری کروم (VI) در pH=۳ می باشد، لذا pH=۳ به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۲-۳) نتایج حاصل از بررسی pH بر سیگنال تجزیه ای

pH	سیگنال تجزیه ای Cr(VI) (μA) *
۱/۰	۲/۰±۰/۰۳**
۲/۰	۲/۰±۰/۰۶
۳/۰	۲/۲±۰/۰۲
۴/۰	۲/۰±۰/۰۵
۵/۰	۱/۰±۰/۰۱
۶/۰	۰/۲±۰/۰۱

* میانگین شش اندازه گیری

** انحراف استاندارد شش اندازه گیری تکراری



شکل (۳-۱۷) بررسی اثر pH، بافر فسفاتی در محدوده pH=۱/۰ تا pH=۶/۰ بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط: غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH=۸/۲ و شرایط دستگاهی: پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروده GCE/MWCNT/PMB

۲-۱۲-۳ بررسی اثر نوع بافر

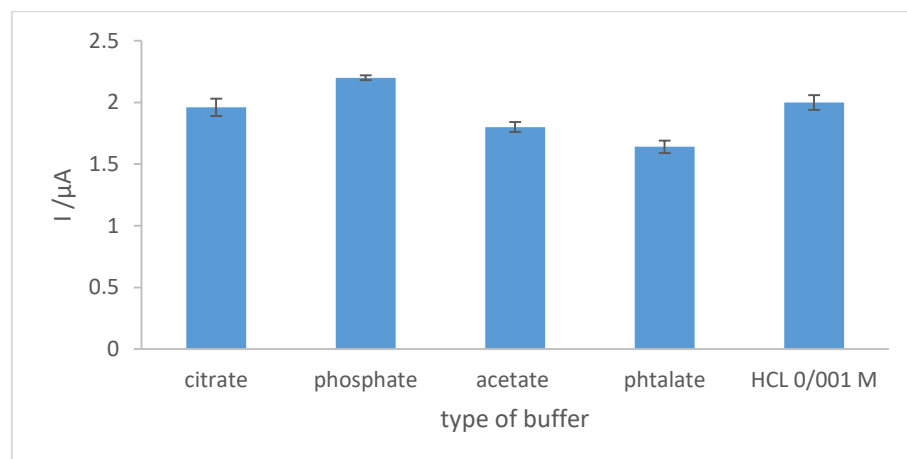
با توجه به نقش نوع الکترولیت حامل در واکنش های الکتروشیمیایی، علاوه بر بافر فسفاتی

۰/۰۶۶ مولار، الکترولیت‌های حامل مختلفی نظیر بافر استاتی، فتالاتی، سیتراتی همگی با غلظت ۰/۰۶۶ مولار و همچنین هیدروکلریک اسید ۰/۰۰۱ مولار به همراه ۰/۰۶۶ KCl مولار، در pH=۳ مورد بررسی قرار گرفتند. این بررسی به منظور تعیین بهترین الکترولیت حامل برای اندازه‌گیری کروم (VI) به روش FIA با آشکارساز آمپرومتری انجام شد.

جدول (۳-۳) بررسی اثر نوع بافر بر سیگنال تجزیه ای

نوع بافر	سیگنال تجزیه‌ای Cr(VI) (μA) *
بافر استاتی	۱/۸±۰/۰۴**
بافر سیتراتی	۲/۰±۰/۰۷
بافر فتالاتی	۱/۶±۰/۰۵
بافر فسفاتی	۲/۲±۰/۰۲
هیدروکلریک اسید ۰/۰۰۱ مولار	۲/۰±۰/۰۶

* میانگین شش اندازه‌گیری ** انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری تکراری



شکل (۳-۱۸) نتایج حاصل از بررسی الکترولیت‌های حامل متفاوت بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط: pH=۳/۰، غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی‌مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی: پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی‌ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB

نتایج به‌دست آمده در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۶) نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای کاهش کروم (VI) در بافر فسفاتی، بافر سیتراتی و همچنین اسید کلریدریک ۰/۰۰۱ مولار در سطح این الکتروود تقریباً برابر است و در مطالعات بعدی از بافر فسفاتی ۰/۰۶۶ مولار به‌عنوان بافر بهینه برای اندازه‌گیری کروم (VI) در سطح الکتروود MWCNT-PMB/GCE استفاده شد.

با توجه به مراجع [۷۳، ۷۴] می توان دریافت علت کاهش سیگنال در محیط بافر فتالات و استات به دلیل جذب سطحی فتالات و استات روی نانو لوله های کربنی چند دیواره است از این رو سطح در دسترس برای انجام واکنش الکتروشیمیایی کاهش پیدا کرده و سیگنال تجزیه ای نیز به طبع آن کاهش می یابد.

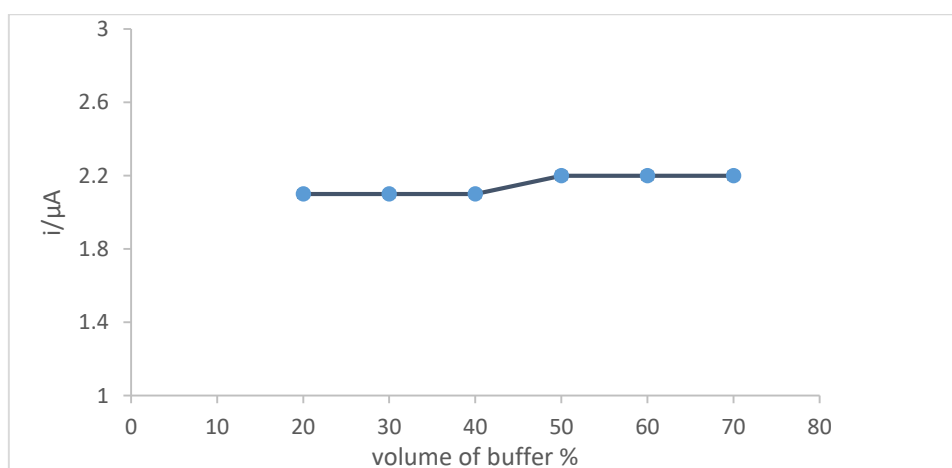
۳-۱۲-۳ بررسی اثر حجم بافر

در این بخش از مطالعه به منظور تعیین حجم بهینه بافر، تاثیر حجم های مختلفی از بافر فسفاتی $\text{pH}=3$ در گستره ۲۰ تا ۷۰ درصد محلول در جریان الکترولیت حامل بر شدت جریان کاهش متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که هر بار حجم مشخصی (در محدوده ۲۰ تا ۷۰ درصد حجم کل محلول آبی) از بافر فسفاتی $\text{pH}=3/0$ به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر منتقل و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد، سپس هر محلول بافر تهیه شده بوسیله پمپ پرستالتیک به میکرو سل وارد شده و پس از ثابت شدن خط پایه، نتایج حاصل از حجم بافر بر روی سیگنال کاهشی متیلن بلو با هر بار تزریق ۲۵/۰ میکرومولار کروم (VI) مشاهده شد. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۷) نشان می دهد که تغییر حجم الکترولیت حامل تاثیری بر شدت جریان کاهش متیلن بلو نداشته است و شدت جریان کماکان ثابت باقی می ماند. به منظور اطمینان از کافی بودن ظرفیت بافری و تثبیت قدرت یونی در اندازه گیری نمونه های حقیقی حجم ۵۰ درصد به عنوان حجم بهینه بافر انتخاب و در بررسی های بعدی استفاده شد. لازم به ذکر است به منظور یکسان سازی بافت محلول های شاهد در جریان و آنالیت تزریقی، محلول کروم (VI) به عنوان آنالیت در بافر فسفاتی $\text{pH}=3/0$ (pH بهینه در این مطالعه) با غلظت ۰/۰۶۶ مولار و درصد های متفاوت طبق جدول (۳-۴) به صورت روزانه ساخته شد.

جدول (۳-۴) نتایج حاصل از بررسی حجم‌های متفاوت بافر فسفاتی بر سیگنال تجزیه ای

درصد حضور بافر	سیگنال تجزیه‌ای Cr(VI) (μA)**
۲۰	$2.1 \pm 0.3^{**}$
۳۰	2.1 ± 0.3
۴۰	2.1 ± 0.6
۵۰	2.2 ± 0.2
۶۰	2.2 ± 0.4
۷۰	2.2 ± 0.6

** میانگین شش اندازه‌گیری ** انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری تکراری



شکل (۳-۱۹) نمودار تغییرات میزان شدت جریان کاندی کروم (VI) بر حسب حجم بافر فسفاتی ۰/۰۶۶ مولار بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط: pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH=۸/۲ و شرایط دستگاهی: پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNT/PMB

۳-۱۲-۴ بررسی اثر غلظت KNO_3

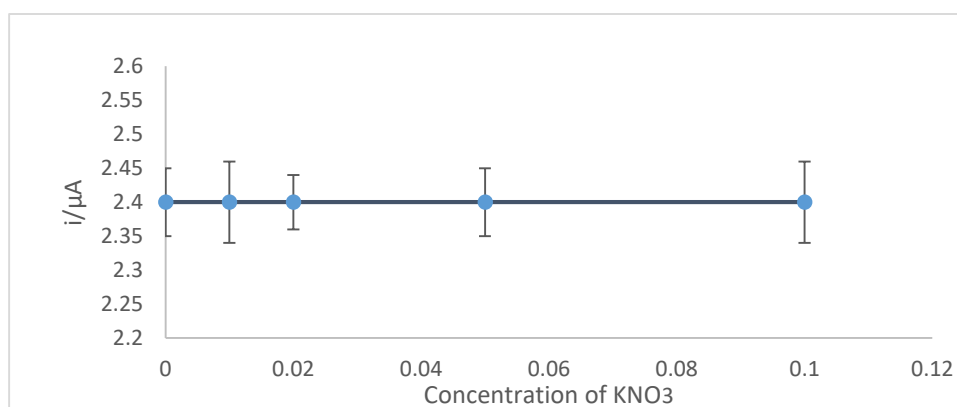
با توجه به نقش KNO_3 در تثبیت قدرت یونی، تاثیر غلظت KNO_3 به عنوان الکترولیت در تعیین آمپرومتری بر خط کروم (VI) مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور غلظت های مختلفی از KNO_3 در بازه ۰/۱۰-۰/۰۰ مولار با افزودن به محلول در جریان الکترولیت حامل مورد مطالعه قرار گرفت. در هر بار اندازه گیری غلظت مشخص و متفاوتی از KNO_3 به همراه الکترولیت حامل به

میکروسول وارد شد و پس از ثابت شدن خط پایه، نتایج حاصل بر روی سیگنال کاهشی متیلن بلو در حضور غلظت تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار کروم (VI) ثبت گردید. هر اندازه گیری شش بار تکرار شد. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۲۰) گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که قدرت یونی تأثیری بر روی سیگنال های کاهش متیلن بلو نداشته و بنابراین نیازی به افزودن نمک KNO_3 به الکترولیت حامل جهت تثبیت قدرت یونی نمی باشد.

جدول (۳-۵) بررسی اثر غلظت KNO_3 بر سیگنال تجزیه ای

KNO_3 (M)	سیگنال تجزیه ای Cr(VI) (μA) *
۰/۰۰	$2/2 \pm 0/05^{**}$
۰/۰۱	$2/2 \pm 0/06$
۰/۰۲	$2/2 \pm 0/04$
۰/۰۵	$2/2 \pm 0/04$
۰/۱۰	$2/2 \pm 0/06$

* میانگین شش اندازه گیری ** انحراف استاندارد شش اندازه گیری تکراری



شکل (۳-۲۰) نمودار اثر غلظت KNO_3 در بازه ۰/۱۰ – ۰/۰۰ مولار بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط: pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ در صد، غلظت MWCNTs ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH=۸/۲ و شرایط دستگاهی: پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکترود GCE/MWCNT/PMB

۳-۱۲-۵ بررسی اثر غلظت نانو لوله های کربنی چند دیواره

به منظور بررسی اثر غلظت MWCNT، در اصلاح الکترود اثر غلظت های مختلفی از MWCNT

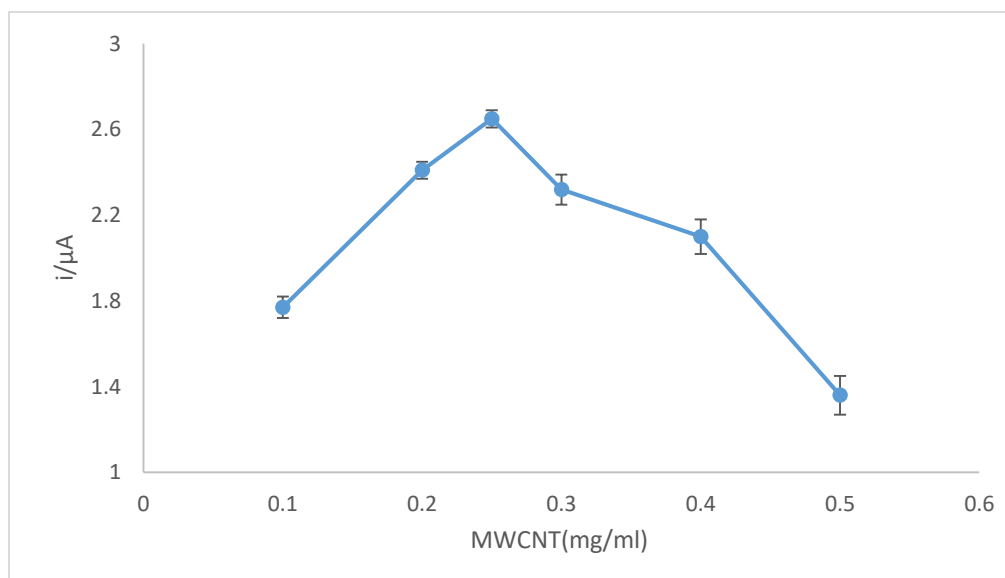
در بازه ۰/۱۰ میلی گرم تا ۰/۹۰ میلی گرم بر میلی لیتر بر حساسیت مورد بررسی قرار گرفت، روش

کار به این صورت بود که مقادیر متفاوتی از MWCNT در حلال پخش کننده که دی متیل فرمامید می باشد به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت و سپس حجم $10/0 \mu\text{L}$ از نانو لوله کربنی پخش شده در حلال مورد نظر [۷۵] به کمک میکروپیت روی سطح الکتروود کربن شیشه قطره گذاری شد و سپس به وسیله یک لامپ تنگستن ۱۰۰ وات خشک گردید، سپس در محلول متیلن بلو جهت الکتروپلیمریزاسیون قرار گرفت و الکتروود آماده شده جهت ثبت سیگنال های تجزیه ای آماده گردید. پس از آماده سازی، الکتروود فوق الذکر به میکروسول بسته شد و با اعمال پتانسیل ثابت ۱۰۰- میلی ولت تحت جریان الکتروولیت حامل قرار گرفت و سیگنال های کاهشی متیلن بلو با هر بار تزریق محلول بافری کروم (VI) با غلظت ۲۵/۰ میکرومولار (محلول کروم (VI) به صورت روزانه در بافر فسفاتی $\text{pH}=3$ و حجم بافر ۵۰ درصد تهیه شد) ثبت گردید. هر اندازه گیری شش بار تکرار شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۲۱) گزارش شده است.

جدول (۳-۶) بررسی اثر غلظت نانو لوله های کربنی چند دیواره بر سیگنال تجزیه ای

غلظت MWCNT (میلی گرم بر میلی لیتر)	سیگنال تجزیه ای Cr(VI) $(\mu\text{A})^*$
۰/۱۰	$1/8 \pm 0/05^{**}$
۰/۲۰	$2/4 \pm 0/04$
۰/۲۵	$2/6 \pm 0/03$
۰/۳۰	$2/2 \pm 0/03$
۰/۴۰	$2/0 \pm 0/08$
۰/۵۰	$1/4 \pm 0/09$

* میانگین شش اندازه گیری ** انحراف استاندارد شش اندازه گیری



شکل (۳-۲۱) نمودار اثر غلظت MWCNT در بازه ۰/۵۰ - ۰/۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر در حلال پخش کننده دی متیل فرمامید بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH= ۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکترود GCE/MWCNT/PMB

با توجه به نتایج به دست آمده از جدول (۳-۶) و شکل (۳-۲۱)، با افزایش غلظت MWCNTs سیگنال تجزیه‌ای تا غلظت ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر افزایش می‌یابد و پس از این غلظت سیگنال‌ها روند کاهشی به خود می‌گیرد، در غلظت‌های بالای ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر MWCNTs، احتمالاً به علت غلظت بالای MWCNTs سطح ناهموار گشته و پلیمر به خوبی روی سطح الکترود نمی‌نشیند و سیگنال‌ها کاهش پیدا می‌کند ولی در غلظت‌های ۰/۱ تا ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر MWCNTs، افزایش سطح الکترود با یک بستر یکنواخت سبب نشست خوب پلیمر روی سطح و افزایش سیگنال می‌گردد.

۳-۱۲-۶ بررسی اثر نوع الکترولیت در سنتز پلیمر

برای دستیابی به حساسیت بیشتر اثر نوع الکترولیت در سنتز پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور برای اصلاح الکترود با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و پلی متیلن بلو از الکترولیت‌های اسیدی (HCl)، بازی (NaOH)، خنثی (Na₂SO₄)، و بافر فسفاتی با pH= ۸/۲ به صورت زیراستفاده

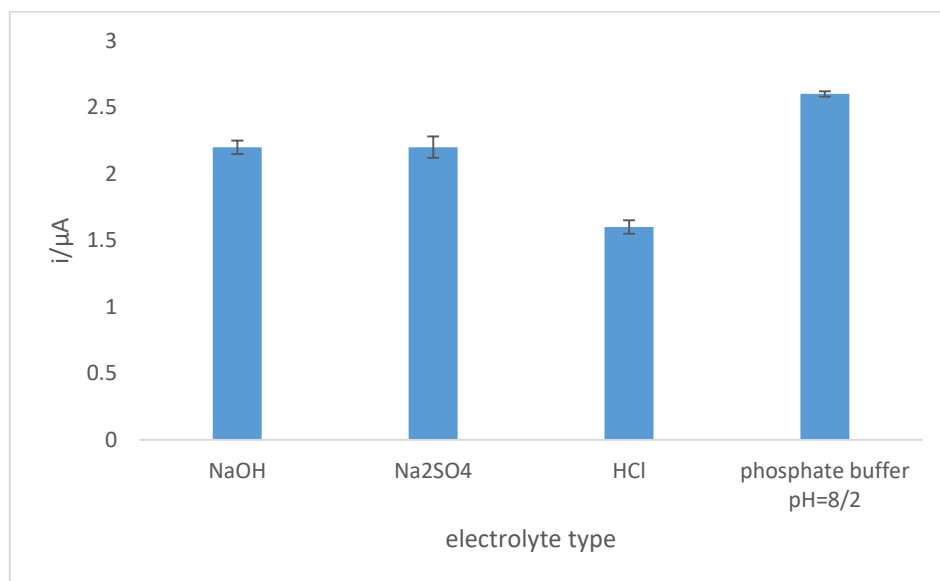
گردید:

پس از قطره گذاری نانوله‌های کربنی چند دیواره و خشک شدن آن روی سطح الکتروُد، به صورت جداگانه ۳/۶ میلی گرم متیلن آبی در ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های HCl ۰/۰۱ مولار، NaOH ۰/۰۱ مولار، Na₂SO₄ ۰/۰۱ مولار و همچنین بافر فسفاتی با pH= ۸/۲ [۲۳] حل شد. این مخلوط همگن در سل دستگاه قرار داده شد و به وسیله ولتاژمتری چرخه‌ای در بازه ۶۰۰ - تا ۱۰۰۰ میلی ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرارگرفت تا فیلم پلی متیلن بلو روی سطح الکتروُد اصلاح شده با نانوله‌های کربنی چند دیواره تشکیل شود. سپس الکتروُد اصلاح شده با آب مقطر شسته شد و سپس به منظور اطمینان از عدم حضور مونومر و یا دیم‌های باقی مانده و پلیمریزه نشده در سطح الکتروُد کربن شیشه، الکتروُد GC/MWCNT/PMB در محلول الکتروولیت قرار داده شد و روبش پتانسیل در محدوده تشکیل پلیمر به تعداد ۷ سیکل متوالی انجام شد تا به پایداری برسد. سپس الکتروُد اصلاح شده حاصل برای اندازه گیری کروم (VI) مورد استفاده قرار گرفت به این منظور سنسور ساخته شده به همراه الکترودهای مرجع و مخالف در جهت های مناسب میکروسول بسته شد، پس از عبور جریان الکتروولیت حامل از داخل میکروسول، و اعمال پتانسیل ثابت ۱۰۰- میلی ولت و پس از ثابت شدن خط زمینه، محلول ۲۵ میکرومولار کروم (VI) تزریق گردید و آمپروگرام‌های مربوطه ثبت گردید. هر اندازه‌گیری شش بار تکرار شد و سیگنال تجزیه ای به دست آمد. نتایج در جدول (۷-۳) و شکل (۳-۲۲) گزارش شده است.

جدول (۷-۳) بررسی نوع محلول الکتروولیت در سنتز پلیمر بر سیگنال تجزیه ای

نوع الکتروولیت	سیگنال تجزیه‌ای *Cr(VI)(μA)
۰/۰۱M سود	۲/۲ ± ۰/۰۵**
۰/۰۱ M سدیم سولفات	۲/۲ ± ۰/۰۸
۰/۰۱ M هیدروکلریک اسید	۱/۶ ± ۰/۰۵
بافر فسفاتی pH = ۸/۲	۲/۶ ± ۰/۰۲

* میانگین شش اندازه‌گیری ** انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری



شکل (۳-۲۲) بررسی اثر نوع الکترولیت در سنتز پلیمر بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۰/۲۵ میکرومولار) در شرایط :
 $pH=3/0$ ، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۱/۰ میلی مولار و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروود GCE/MWCNT/PMB

با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین حساسیت برای آنالیت در محیط سنتز بافر فسفاتی با $pH=8/2$ مشاهده شده است، بنابراین بافر فسفاتی با $pH=8/2$ به عنوان الکترولیت بهینه برای اصلاح الکتروود در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده با نتایج مرجع [۲۳] در رابطه با نوع الکترولیت در سنتز پلیمر مطابقت دارد. همچنین با توجه به مرجع [۷۶] می توان دریافت پایداری فیلم پلیمری در محیط هیدروکلریک اسید بسیار کم است، پس احتمالاً کاهش سیگنال در محیط هیدروکلریک اسید به دلیل ناپایداری فیلم پلیمری است، همچنین اگر بار مثبت متیلن بلو خنثی شود فیلم پلیمری بهتر روی سطح تشکیل می شود بنابراین این احتمال وجود دارد که یون های فسفات با سه بار منفی بار متیلن بلو را تا حد زیادی خنثی کرده و فیلم پلیمری بهتر روی سطح تشکیل شده و افزایش سیگنال تجزیه ای را به دنبال خواهد داشت [۷۶].

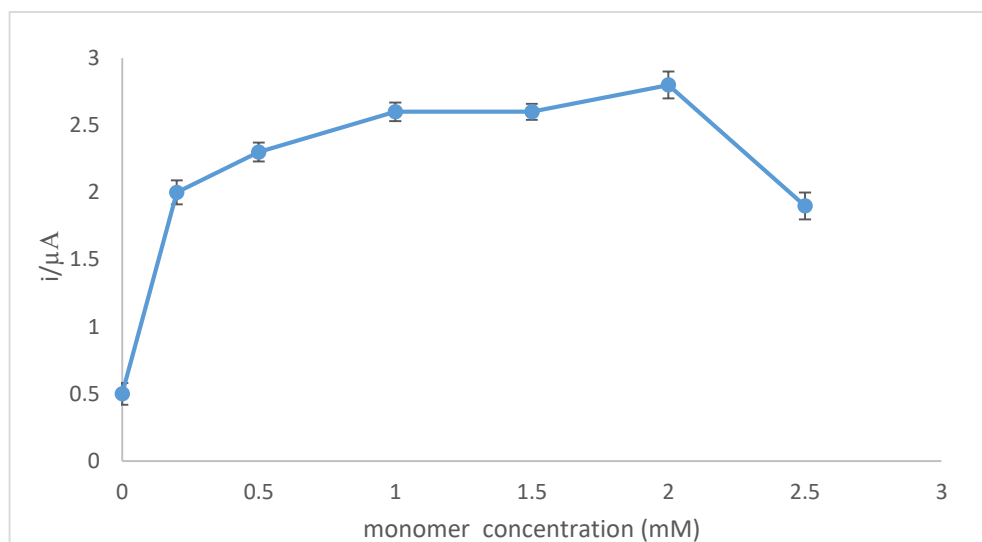
۷-۱۲-۳ غلظت متیلن بلو

همانند MWCNT، مقدار MB موجود در سطح الکتروود نیز نقش تعیین کننده‌ای بر سیگنال های احیایی FIA دارد. از اینرو غلظت های متفاوتی از متیلن بلو در رنج ۰/۰ تا ۲/۵ میلی مولار بررسی شد. فیلم پلی متیلن آبی هر بار با غلظت های مختلف در محیط سنتز بافر فسفاتی $pH=8/2$ به وسیله ولتامتری چرخه ای و روبش از پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰+ میلی ولت با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ چرخه روی سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره تشکیل شد و پس از تثبیت در بافر فسفاتی $pH=8/2$ ، الکتروود اصلاح شده حاصل برای اندازه گیری کروم (VI) به روش FIA با آشکارساز آمپرومتری به کار گرفته شد. هر اندازه گیری شش بار انجام شد و سیگنال تجزیه ای به دست آمد. نتایج حاصل در جدول (۸-۳) و شکل (۳-۲۳) ارائه شده است.

جدول (۸-۳) بررسی اثر غلظت متیلن آبی بر سیگنال تجزیه ای

غلظت متیلن آبی (میلی مولار)	سیگنال تجزیه ای Cr(VI) * (μA)
۰/۰	$0.5 \pm 0.04^{***}$
۰/۲	2.0 ± 0.05
۰/۵	2.3 ± 0.03
۱/۰	2.6 ± 0.03
۱/۵	2.6 ± 0.02
۲/۰	2.8 ± 0.06
۲/۵	1.9 ± 0.06

*** میانگین شش اندازه گیری *** انحراف استاندارد شش اندازه گیری تکراری



شکل (۳-۲۳) بررسی اثر غلظت متیلن بلو در بازه ۲/۵ - ۰/۰ میلی مولار بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر، محیط سنتز بافر فسفاتی pH=۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۲۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکترود GCE/MWCNT/PMB

همانطور که در شکل مشاهده می شود با افزایش میزان MB تا ۲/۰ میلی مولار، سیگنال تجزیه ای کاهش متیلن بلو در حضور کاتالیزور افزایش و سپس کاهش می یابد. این پدیده را می توان به این صورت توجیه کرد که اگرچه در حضور مقادیر کمتر MB، فیلم PMB به عنوان حد واسط مناسبی برای انتقال الکترون عمل می کند و اثر کاتالیزوری کروم (VI) را افزایش می دهد، اما با افزایش مقدار مونومر احتمالاً ضخامت لایه پلیمری در سطح الکترود افزایش می یابد و این امر می تواند منجر به عایق شدن سطح الکترود و در نهایت کاهش سیگنال تجزیه ای شود. بنابراین، مقدار ۲/۰ میلی مولار متیلن آبی به عنوان مقدار بهینه در سایر اندازه گیری ها مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۱۲-۸ بهینه سازی تعداد چرخه های تشکیل پلیمر

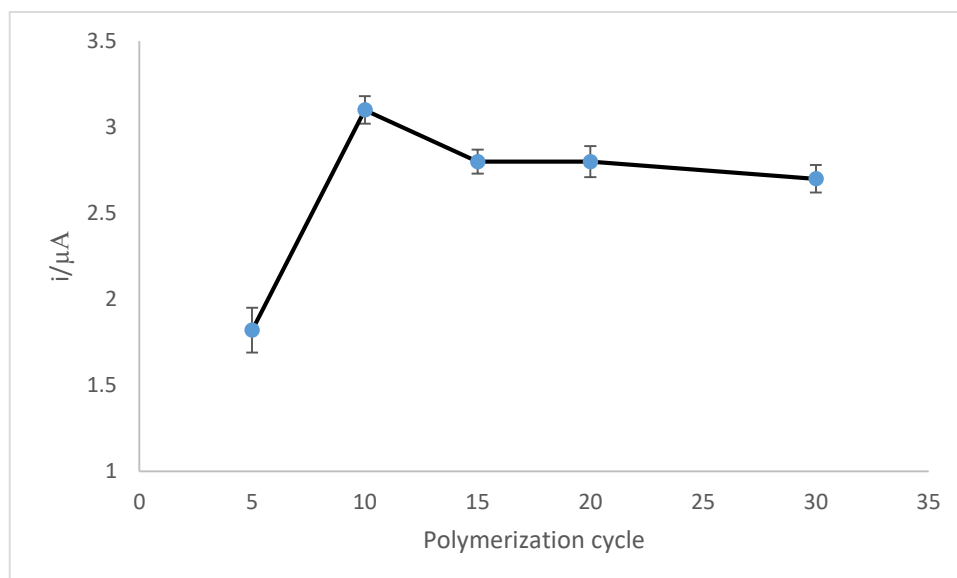
ضخامت فیلم PMB، می تواند در سیگنال های احیایی FIA تاثیر داشته باشد. با توجه به اهمیت این پارامتر و به منظور دریافت تاثیر آن بر شدت جریان کاهش متیلن بلو، پس از تعیین مقادیر بهینه MWCNT و MB (به ترتیب ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر در حلال پخش کننده دی متیل فرمامید و غلظت ۲ میلی مولار برای مونومر) پلیمریزاسیون الکترود اصلاح شده با تعداد

چرخه‌های روبش متوالی پتانسیل در گستره ۵ تا ۳۰ چرخه و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه صورت گرفت و پس از آن به جهت تثبیت پلیمر روی سطح و اطمینان از عدم حضور مونومر و دیمر های باقیمانده روبش پتانسیل در محدوده تشکیل پلیمر به تعداد ۷ سیکل متوالی انجام شد تا به پایداری برسد . داده‌های حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۲۴) ارائه شده است. رابطه بین تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر و شدت جریان کاهش آنالیت مورد نظر بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد شدت جریان با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر تا ۱۰ سیکل افزایش می‌یابد در حالیکه پس از آن با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر شدت جریان کاهش می‌یابد. این پدیده می‌تواند به ضخامت فیلم PMB مربوط باشد که در صورت افزایش بیش از حد، می‌تواند مانع انتقال الکترون در سطح الکتروود شود. به علاوه در تعداد چرخه پایین تر از ۱۰ چرخه پایداری فیلم پلیمری به نحو چشم گیری کاهش یافته و ظاهراً سطح سریعتر تخریب گشته و شاهد سوق کاهشی تدریجی در سیگنال های مربوط بودیم، از این رو، تعداد ۱۰ چرخه برای تشکیل پلیمر به روش الکتروشیمیایی به عنوان چرخه بهینه انتخاب شد و در اندازه گیری‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۹) نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه‌های لازم برای تشکیل پلیمر بر سیگنال تجزیه ای

تعداد چرخه ها	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) $(\mu A)^*$
۵	$1/8 \pm 0/08^{**}$
۱۰	$3/1 \pm 0/06$
۱۵	$2/8 \pm 0/05$
۲۰	$2/8 \pm 0/06$
۳۰	$2/7 \pm 0/07$

* میانگین شش اندازه‌گیری ** انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری



شکل (۳-۲۴) بررسی تعداد چرخه‌های لازم برای تشکیل پلیمر بر سیگنال FIA در سطح الکترود اصلاح شده (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : $pH=3$ ، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی $pH=8/2$ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت ، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر

۳-۱۲-۹ بهینه سازی پتانسیل اعمالی

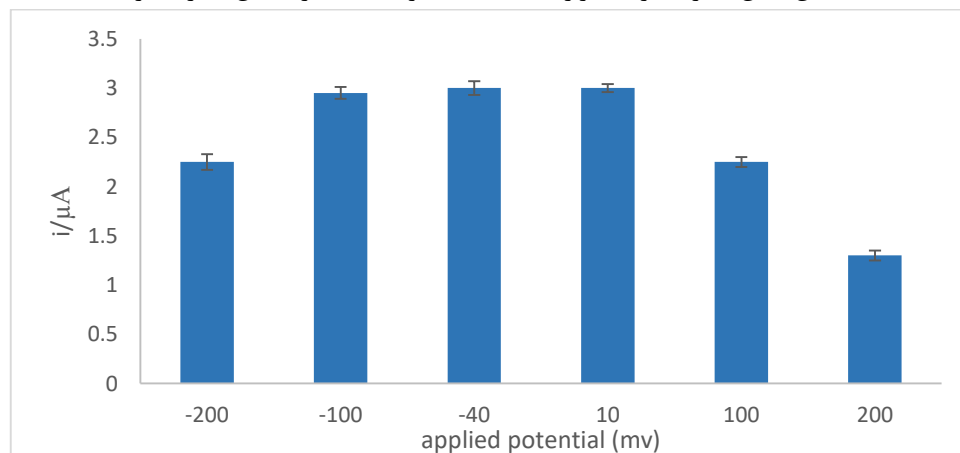
به منظور بررسی تاثیر تغییر پتانسیل اعمالی بر سیگنال متیلن بلو در طی اندازه گیری به روش FIA، پتانسیل در محدوده‌های مختلفی از ۲۰۰/۰- تا ۲۰۰/۰+ میلی ولت، به وسیله آشکارساز آمپرومتری شامل محلول در جریان حاوی ۵۰ درصد بافر فسفاتی $pH=3$ به عنوان الکترولیت حامل و همچنین محلول کروم (VI) و بافر فسفاتی $pH=3$ با نسبت ۵۰ درصد و غلظت ۲۵/۰ میکرومولار به عنوان آنالیت تزریقی مورد بررسی قرار گرفت . نتایج به دست آمده در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۲۵) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۳-۱۴) در می یابیم پتانسیل ۱۰/۰ میلی ولت دقیقاً منطبق بر پتانسیل دماغه کاتدی متیلن بلو می باشد، لذا به جهت حصول اطمینان از کنترل جریان توسط انتقال جرم پتانسیل منفی تر از ۱۰/۰ میلی ولت که ۱۰۰/۰- میلی ولت می باشد به عنوان پله پتانسیل اعمالی در نظر گرفته شد. همان گونه که مشاهده می شود، با تغییر پتانسیل اعمالی از ۱۰۰/۰- میلی ولت، به سمت پتانسیل های مثبت تر شدت جریان کاهش خواهد داشت. اعمال پتانسیل های خیلی منفی یا خیلی مثبت هم ممکن است سبب کاهش گونه های دیگر موجود در

محیط گردد، در نتیجه پتانسیل ۱۰۰/۰- میلی ولت به عنوان پتانسیل بهینه در مطالعات بعدی انتخاب شد. علت انتخاب پتانسیل ۱۰۰- میلی ولت به عنوان پتانسیل اعمالی بهینه، این است که گزینش پذیری افزایش پیدا کند و احتمال کاهش گونه های دیگری که سخت تر از متیلن بلو احیا می شوند کاهش یابد به علاوه پتانسیل های مثبت انتخاب نشد چراکه سیگنال های FIA در آن پتانسیل ها کاهش می یابند.

جدول (۳-۱۰) بررسی پتانسیل اعمالی بر سیگنال تجزیه ای

پتانسیل اعمالی (mv)	سیگنال تجزیه ای کروم (VI) * (μA)
-۲۰۰	۲/۳±۰/۰۸***
-۱۰۰	۳/۱±۰/۰۶
-۴۰	۳/۱±۰/۰۷
۱۰	۳/۱±۰/۰۴
۱۰۰	۲/۳±۰/۰۵
۲۰۰	۱/۳±۰/۰۵

*** میانگین شش اندازه گیری تکراری ** انحراف استاندارد شش اندازه گیری



شکل (۳-۲۵) بررسی پتانسیل اعمالی در بازه ۲۰۰+ تا ۲۰۰- میلی ولت بر سیگنال FIA در سطح الکتروود اصلاح شده (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکتروولیت حامل بافر فسفات، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفات pH=۸/۲ و شرایط دستگاهی : تعداد چرخه الکتروپولیمریزاسیون ۱۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، سرعت جریان الکتروولیت حامل ۴/۳ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر

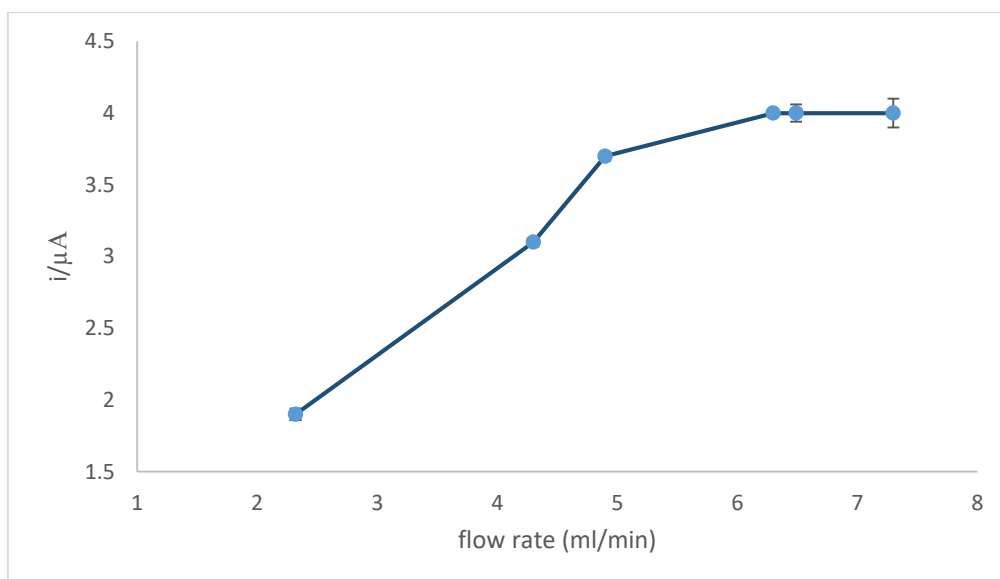
۳-۱۲-۱۰ بررسی سرعت جریان الکتروولیت حامل

در این بررسی اثر سرعت جریان الکتروولیت حامل شامل محلول ۵۰ درصد بافر فسفات ۰/۰۶۶

مولار $\text{pH}=3$ و آب مقطر، بر روی سیگنال FIA در محدوده $2/3-7/3$ میلی لیتر بر دقیقه، در شرایط ثابت دمای $25/0$ درجه سانتیگراد، حجم لوپ 170 میکرو لیتر و در پتانسیل ثابت $100/0$ میلی ولت مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که محلول آبی 50% بافر فسفاتی با $\text{pH}=3$ از یک کانال توسط پمپ پریستالتیک با سرعت جریان‌های متفاوتی در محدوده یاد شده در بالا، به داخل میکروسل وارد شده و پس از ثابت شدن خط زمینه محلول کروم (VI) $25/0$ میکرومولار به سیستم توسط لوپ 170 میکرولیتری تزریق شد، همه اندازه گیری‌ها شش بار متوالی تکرار شد و سیگنال کاهشی متیلن بلو در سرعت جریان های متفاوت الکترولیت حامل به وسیله ثبات ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (3-11) و شکل (3-24) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت با افزایش سرعت جریان الکترولیت حامل تا $6/3$ میلی لیتر بر دقیقه شدت جریان روند افزایش داشته و پس از آن ثابت می‌ماند که این مطلب را از دو جهت می‌توان مورد بررسی قرار داد، دلیل اول: به خاطر این موضوع است که با افزایش سرعت جریان تا $6/3$ میلی لیتر بر دقیقه احتمالاً انتقال الکترون در یک زمان کوتاه تر انجام شده و همه کاتالیزور در یک زمان کوتاه‌تر و به صورت توده ای به سطح الکتروود رسیده و در نتیجه جریان افزایش می‌یابد ولی در سرعت های بالاتر این نرخ ثابت خواهد ماند. دلیل دوم: در سرعت جریان های پایین تر پهنای پیک ها بیشتر بوده و ارتفاع پیک ها کمتر ولی در سرعت جریان های بالاتر ارتفاع پیک ها بیشتر و پیک ها نیز تیزتر می‌گردند، چراکه آنالیت زمان کمتری را در طول لوله سپری کرده و سرعت رسیدن آنالیت به آشکار ساز بیشتر می‌شود در نتیجه پهن شدگی کاهش و ارتفاع پیک افزایش می‌یابد. سرعت جریان های بالاتر از $6/3$ میلی لیتر بر دقیقه نیز به دو دلیل انتخاب نشد اولاً هرچه سرعت جریان بالاتر می‌رود مصرف واکنشگر افزایش یافته که این امر مقرون به صرفه نیست، ثانیاً هرچه سرعت جریان بالاتر می‌رود سرعت تخریب سطح الکتروود و کنده شدن پلیمر از روی سطح بیشتر می‌شود و سیگنال های تجزیه ای روند کاهشی به خود می‌گیرد.

جدول (۱۱-۳) بررسی سرعت جریان الکترولیت حامل بر سیگنال تجزیه ای

سرعت جریان الکترولیت حامل (ml/min)	سیگنال تجزیه ای کروم (VI) (μA)	انحراف استاندارد نسبی % (n=۶)
۲/۳	۱/۹	۲/۱
۴/۳	۳/۱	۱/۱
۴/۹	۳/۷	۰/۸
۶/۳	۴/۰	۰/۶
۶/۵	۴/۰	۱/۵
۷/۳	۴/۰	۳/۱



شکل (۲۶-۳) بررسی اثر سرعت جریان الکترولیت حامل در بازه ۲/۳-۷/۳ میلی لیتر بر دقیقه بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفات، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفات pH=۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت ، تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۱۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت ، حجم لوپ ۱۷۰ میکرولیتر توسط الکتروکود GCE/MWCNT/PMB

۳-۱۲-۱۱ بررسی اثر حجم نمونه تزریقی

لوپ تزریق برای اندازه گیری نمونه‌ها با حجم کم مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور بررسی

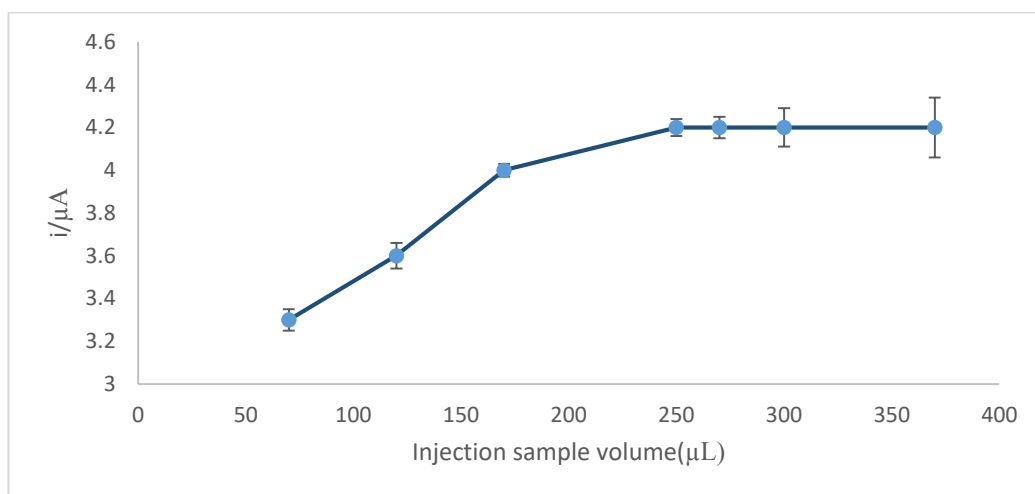
اثر حجم نمونه تزریقی بر روی سیگنال احیایی متیلن بلو در شرایط دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد و در

پتانسیل ثابت ۱۰۰- میلی ولت از لوپ‌هایی با حجم‌های متفاوت در گستره ۷۰-۳۷۰ میکرولیتر استفاده گردید و مطابق روش زیر عمل شد:

روش کار به این صورت بود که محلول آبی ۵۰ درصد بافر فسفاتی pH=۳ از یک کانال توسط پمپ پریستالتیک با سرعت جریان ۶/۳ میلی لیتر بر دقیقه، به داخل میکروسل وارد شده و پس از ثابت شدن خط زمینه، هر بار محلول کروم (VI) ۲۵/۰ میکرومولار بوسیله لوپ‌های با حجم متفاوت به سیستم تزریق شد، همه اندازه گیری‌ها شش بار متوالی تکرار شد و سیگنال کاهشی متیلن بلو بوسیله ثبات ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۲۵) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت با افزایش حجم لوپ تا ۲۵۰ میکرولیتر شدت جریان روند افزایشی داشته و پس از آن ثابت می‌ماند، لازم به ذکر است با افزایش حجم لوپ علاوه بر ارتفاع پیک پهنای پیک ها هم کمی افزایش می یابد که توجیه این روند را می‌توان به دلیل دیرتر بیرون آمدن آنالیت از لوپ و همچنین اشباع شدن سطح از کروم (VI) در حجم‌های بالای ۲۵۰ میکرو لیتر و ثابت شدن سیگنال‌های FIA عنوان کرد لذا لوپ با حجم ۲۵۰ میکرولیتر به عنوان حجم بهینه کاتالیزور تزریقی برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۱۲) بررسی اثر حجم نمونه تزریقی بر سیگنال تجزیه ای

حجم لوپ (μL)	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)	انحراف استاندارد نسبی % (n=۶)
۷۰	۳/۳	۱/۷
۱۲۰	۳/۶	۱/۷
۱۷۰	۴/۰	۱/۰
۲۵۰	۴/۲	۱/۱
۲۷۰	۴/۲	۱/۳
۳۰۰	۴/۲	۲/۳
۳۷۰	۴/۲	۳/۷



شکل (۳-۲۷) بررسی اثر حجم نمونه تزریقی در بازه ۳۷۰-۷۰ میکرولیتر بر سیگنال FIA (غلظت کروم (VI) تزریقی ۲۵/۰ میکرومولار) در شرایط : pH=۳/۰، الکترولیت حامل بافر فسفاتی، حجم بافر ۵۰ درصد، غلظت MWCNTs ۰/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر و غلظت متیلن بلو ۲/۰ میلی مولار در محیط سنتز بافر فسفاتی pH=۸/۲ و شرایط دستگاهی : پتانسیل اعمالی ۱۰۰- میلی ولت، تعداد چرخه الکتروپلیمریزاسیون ۱۰ سیکل، محدوده پتانسیل ۶۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۶/۳ میل لیتر بر دقیقه، توسط الکترود GCE/MWCNT/PMB

۳-۱۳ شرایط بهینه

نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر عملکرد سیستم به روش بهینه سازی یک متغیر در زمان در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۳) نتایج به دست آمده از بهینه سازی پارامترهای موثر بر سیگنال تجزیه ای کاهش کروم (VI) ۲۵/۰ میکرو مولار در سطح MWCNT-PMB/GCE

پارامتر مورد بررسی	نوع یا مقدار بهینه
pH محیط	۳
نوع بافر	فسفاتی
حجم بافر	۵۰ درصد
مقدار MWCNT (mg/mL)	۰/۲۵
مقدار MB (mM)	۲/۰
تعداد چرخه تشکیل پلیمر	۱۰
غلظت KNO ₃ (M)	بی تاثیر
نوع الکترولیت در سنتز پلیمر (M)	بافر فسفاتی pH=۸/۲ و غلظت ۰/۰۶۶ مولار
پتانسیل اعمالی (mV)	-۱۰۰
سرعت جریان الکترولیت حامل (ml/min)	۶/۳
حجم نمونه تزریقی (μL)	۲۵۰

۳-۱۴ بررسی تکرار پذیری، تکثیر پذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده با پلی متیلن آبی - نانولوله های کربنی چندجداره

در ساخت یک الکتروود اصلاح شده به منظور اندازه گیری های کمی، برخی خصوصیات الکتروود از جمله تکرار پذیری^۱ و تکثیر پذیری^۲ پایداری^۳ الکتروود اصلاح شده باید مورد بررسی قرار گیرد که در ادامه به مطالعه این خصوصیات پرداخته می شود.

۳-۱۴-۱ بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری

تکثیر پذیری و تکرار پذیری الکتروود اصلاح شده، دو خصوصیت مهم الکتروودها می باشند. منظور از تکرار پذیری حسگر وجود شباهت ساختاری بین الکتروودهایی است که در یک دفعه به همراه همدیگر ساخته می شوند و منظور از تکثیر پذیری وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در دفعات جداگانه^۴ ساخته می شوند.

تکرار پذیری و تکثیر پذیری الکتروود اصلاح شده در چهار روز متوالی و در شرایط بهینه بررسی شد. انجام این تست بدین صورت بود که پس از اصلاح الکتروود در هر روز، الکتروود مورد نظر به یک سوی میکروسل بسته شد و تحت جریان بافر فسفاتی $pH=3/0$ قرار گرفت تا خط زمینه ثابت شود، سپس در هر بار اصلاح الکتروود چند تزریق متوالی از محلول کروم (VI) $25/0$ میکرومولار به روش تزریق در جریان پیوسته انجام شد، آمپروگرام های گونه مورد مطالعه با اعمال پتانسیل ثابت 100 - میلی ولت ثبت گردید. با هر الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه 5 اندازه گیری تکراری انجام شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۴) آمده است.

1. Repeatability
2. Reproducibility
3. Stability
4Between-run

جدول (۱۴-۳) نتایج حاصل از تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده برای کروم(VI) ۲۵/۰ میکرومولار طی چهار روز متوالی

RSD%	سیگنال تجزیه‌ای کروم(VI) (μA)						الکتروود
	میانگین	سری پنجم	سری چهارم	سری سوم	سری دوم	سری اول	
۰/۷۳	۴/۱۰±۰/۰۳*	۴/۰۹	۴/۰۶	۴/۱۵	۴/۱۲	۴/۱۰	الکتروود ۱
۱/۹۸	۴/۰۴±۰/۰۸	۴/۱۰	۴/۰۴	۳/۹۸	۳/۹۵	۴/۱۵	الکتروود ۲
۱/۷۲	۴/۰۶±۰/۰۷	۴/۱۳	۴/۰۰	۴/۱۲	۴/۱۰	۳/۹۸	الکتروود ۳
۰/۷۲	۴/۱۱±۰/۰۳	۴/۰۸	۴/۱۴	۴/۰۹	۴/۱۱	۴/۱۵	الکتروود ۴

*انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنادار بین نتایج گزارش شده، از آزمون تحلیل واریانس^۱ (ANOVA) دو طرفه استفاده گردید. تحلیل واریانس بررسی می‌کند که آیا تفاوت بین میانگین‌ها به گونه‌ای است که به کمک خطای تصادفی بتوان آن را توجیه کرد. برای استفاده از این آزمون جدول ANOVA تشکیل داده شد و با انجام محاسبات نتایج زیر حاصل گردید:

جدول (۱۵-۳) ANOVA

منبع تغییرات	مجموع مربعات ^۲ (SS)	درجه آزادی ^۳ (df)	میانگین مربعات ^۴ (MS)
بین نمونه‌ای ^۵	$SS_b = n \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$	$K - 1$	$MS_b = \frac{SS_b}{K - 1}$
درون نمونه‌ای ^۶	$SS_w = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$N - K$	$MS_w = \frac{SS_w}{N - K}$

1. Analysis of Variance
2. Sum of square
3. Degree of freedom
4. Mean square
5. Between – sample variation
6. Within – sample variation

عبارت‌های K ، n و N به ترتیب نشان دهنده تعداد گروه‌های اندازه‌گیری، تعداد اندازه‌گیری تکراری در هر گروه و تعداد کل اندازه‌گیری‌های تکراری هستند که در این مطالعه به ترتیب برابر با ۴، ۵ و ۲۰ می‌باشند. در این جدول x_{ij} نماینده j امین اندازه‌گیری روی i امین گروه است. میانگین گروه‌ها نیز عبارتند از $\bar{x}_1$ ، $\bar{x}_2$ ، $\bar{x}_3$ و $\bar{x}_4$ و میانگین تمام مقادیر هم گروه شده، $\bar{x}$ می‌باشد [۷۷].

جدول (۳-۱۶) ANOVA برای کروم (VI)

منبع تغییرات	مجموع مربعات (SS)	درجه آزادی (df)	میانگین مربعات (MS)	F
بین نمونه‌ای	۰/۰۱۶۰۴	۳	۰/۰۰۵۳۵	۱/۵۴
درون نمونه‌ای	۰/۰۵۵۴۸	۱۶	۰/۰۰۳۴۷	

$$F_{\text{calculated}} = \frac{MS_b}{MS_w} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

آزمون F در سطح اطمینان ۹۵٪ و درجات آزادی ۳ و ۱۶ طبق رابطه زیر به کار برده شد:

با استفاده از رابطه فوق مقدار F محاسبه شد که نتایج حاصل از آن در جدول (۳-۱۶) گزارش شده است و با توجه به مقدار F_{table} در سطح اطمینان ۹۵٪ که برابر با ۳/۲۴ می‌باشد، عدم وجود اختلاف معنادار بین واریانس‌های محاسبه شده اثبات شد و این امر نشان می‌دهد الکترودها دارای تکرارپذیری و تکثیرپذیری می‌باشند.

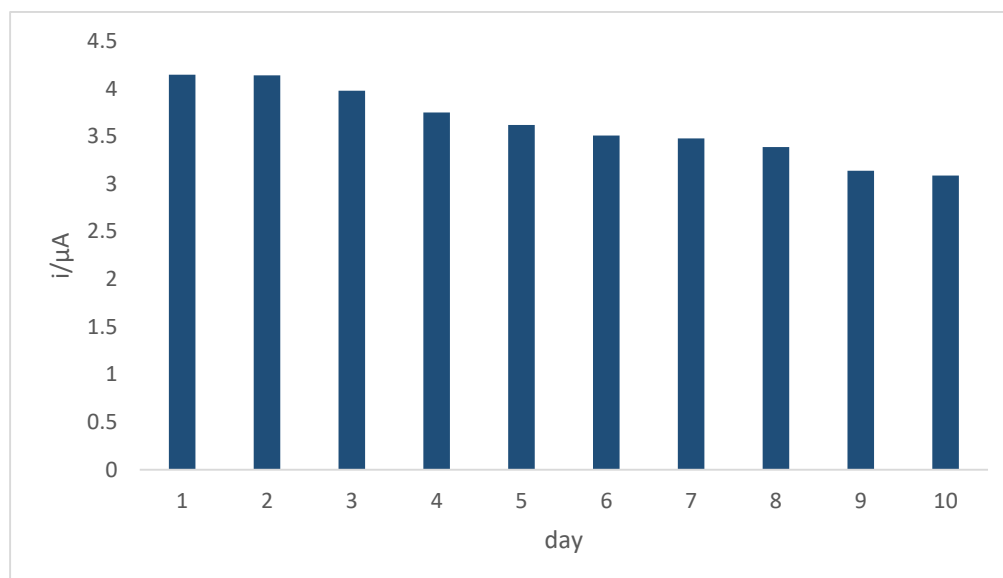
۳-۱۴-۲ بررسی طول عمر الکترودها GCE/MWCNTs/PMB

منظور از پایداری الکترودها این است که سیگنال تجزیه ای ایجاد شده توسط الکترودها اصلاح شده در حضور شاهد و محلول آنالیت با زمان تغییر نکند. برای بررسی پایداری الکترودها اصلاح شده، پس از

اصلاح الکتروود، اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای آنالیت در شرایط بهینه انجام شد، سپس الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفاتی $\text{pH} = 8/2$ نگه داری و در طی ۱۰ روز متوالی برای غلظت ۲۵/۰ میکرومولار محلول کروم (VI) سیگنال تجزیه‌ای آنالیت ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۲۶) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در مدت ۷ روز، ۱۷ درصد کاهش یافته و ۸۳ درصد از فعالیت الکتروود اصلاح شده با پلی متیلن بلو-نانو لوله‌های کربنی چند دیواره باقی می‌ماند.

جدول (۳-۱۷) نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود MWCNT-PMB/GCE

روز	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)
۱	۴/۲
۲	۴/۱
۳	۴/۰
۴	۳/۸
۵	۳/۶
۶	۳/۵
۷	۳/۵
۸	۳/۴
۹	۳/۱
۱۰	۳/۱



شکل (۲۸-۳) بررسی پایداری الکتروود GCE/MWCNTs/PMB درون محلول بافر فسفات $\text{pH} = 8/2$ پس از ۱۰ روز متوالی

۱۵-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم MWCNT-PMB در سطح الکتروود کربن شیشه

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم MWCNT-PMB در سطح الکتروود GC، پس از تهیه الکتروود طبق روش شرح داده شده در بخش (۳-۴-۳)، الکتروود در سل الکتروشیمیایی حاوی ۱۰/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفات $\text{pH} = 3$ قرار داده شد و در سرعت‌های روبش مختلف در گستره ۵۰ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیلی ۱/۰ تا -۰/۶۰ ولت روبش شد و ولتاموگرام‌های به‌دست آمده ثبت شد شکل (۲۷-۳)-الف، همان‌طور که در شکل (۲۷-۳)-الف مشاهده می‌شود این ولتاموگرام‌ها دارای دماغه ردوکس هستند. این مشاهده تایید می‌کند که فیلم پلیمری تهیه شده در این محیط الکتروفعال است. داده‌های حاصل از این بررسی در جدول (۱۸-۳) ارائه شده است. همچنین با رسم نمودار شدت جریان دماغه کاتدی بر حسب سرعت روبش شکل (۲۷-۳)-ب می‌توان دید که شدت جریان دماغه کاتدی مطابق رابطه (۴-۳) با سرعت روبش رابطه خطی دارد. این نتیجه نشان می‌دهد که فرآیند انتقال الکترون تحت کنترل واکنش‌های سطحی است.

$$i_{pc}(\mu\text{A}) = 0.1549 v (\text{mV s}^{-1}) + 0.0662 (\mu\text{A}) \quad (R^2 = 0.9967) \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

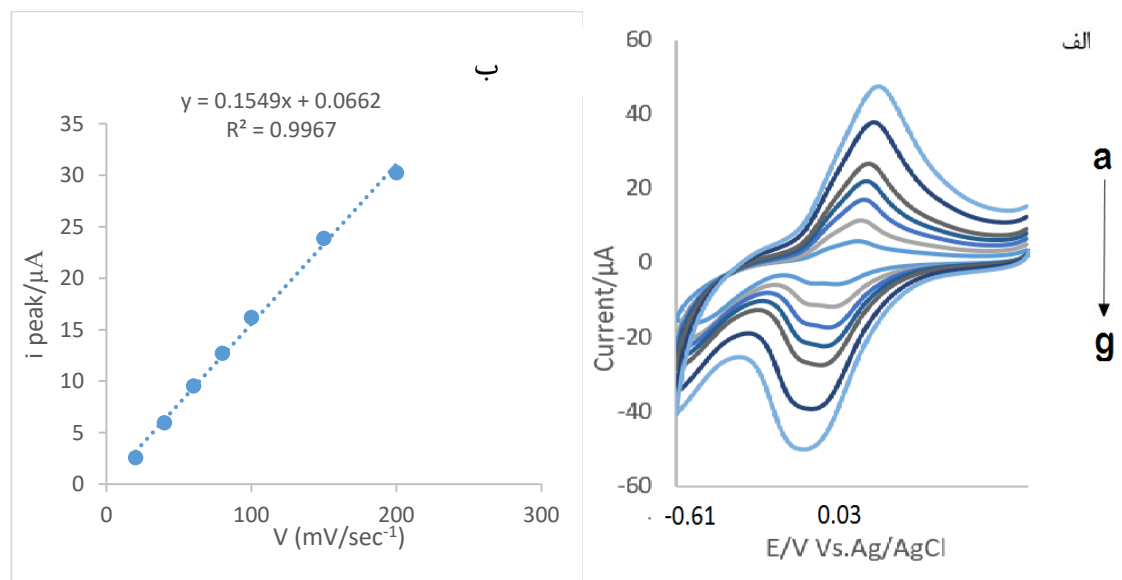
همچنین همانطور که در جدول (۳-۱۸) دیده می‌شود نسبت شدت جریان آنودی به شدت جریان کاتدی (i_{pa}/i_{pc}) تقریباً برابر یک است. از سوی دیگر دیده می‌شود که دماغه آندی در پتانسیلی حدود $+0.3/-0.0$ ولت ظاهر می‌شود در حالیکه دماغه احیا در پتانسیلی نزدیک به $0.0/0.0$ ولت دیده می‌شود.

جدول (۳-۱۸) داده‌های حاصل از بررسی پاسخ الکتروشیمیایی MWCNT-PMB/GC در محلول بافر فسفات $pH=3$ در سرعت‌های روبش مختلف

$i_{pa} (\mu A)^*$	$i_{pc} (\mu A)^{**}$	$v (mV s^{-1})$
۳/۷	۳/۶	۲۰
۸/۱۰	۸/۰	۴۰
۱۲/۱	۱۲/۰	۶۰
۱۵/۱	۱۵/۰	۸۰
۱۸/۹	۱۸/۸	۱۰۰
۲۶/۴	۲۶/۵	۱۵۰
۳۲/۰	۳۲/۰.۵	۲۰۰

$E_{pc} = 0.0/0.0 \text{ mv}^{**}$

$E_{pa} = +0.30/0.0 \text{ mv}^*$



شکل (۳-۲۹) (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای MWCNT-PMB/GCE در محلول بافر فسفات $pH=3$ در سرعت‌های روبش مختلف:

(a تا g)

(ب) نمودار تغییرات شدت جریان کاتدی بر حسب سرعت اسکن

در واقع، جدایی دماغه‌های پتانسیل آندی و کاتدی ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) برابر با 30.0 میلی‌ولت بوده و

با افزایش سرعت روبش ثابت باقی مانده است. این نتایج نشانگر برگشت پذیر بودن فرایند الکترودی فیلم تثبیت شده PMB در سطح الکترو است [۷۸].

با در نظر گرفتن برگشت پذیر بودن سیستم PMB می توان از میزان جدایی دماغه های پتانسیل (mV) $\Delta E_p = 300$ برای تعیین تعداد الکترون های انتقال یافته در واکنش الکترودی (n) استفاده نمود. از آنجاییکه برای سیستم برگشت پذیر میزان ΔE_p در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نزدیک به $2/3RT/nF$ می باشد، بنابراین تعداد الکترون های انتقال یافته در این واکنش الکترودی برابر با ۲ ($n=1/90$) در نظر گرفته شد.

برای تعیین غلظت سطح گونه های فعال در یک واکنش کنترل شده با فرآیندهای سطحی از رابطه (۵-۳) استفاده می شود.

$$I_p = S \nu \quad (5-3)$$

که در آن S شیب نمودار تغییرات جریان بر حسب سرعت روبش است.

$$S = \frac{n^2 A F^2}{4RT} = 0.1549 \text{ A.s.v}^{-1} \quad (6-3)$$

بنابراین غلظت سطح گونه الکتروفعال (پلی متیلن بلو) از طریق رابطه (۷-۳) محاسبه شد:

$$\Gamma = \frac{0.1549 \times 298 \times 8.314 \times 4}{2^2 \times (96485)^2 \times 0.111} = 3.71 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \quad (7-3)$$

۱۶-۳ بررسی پارامترهای تجزیه ای حسگر در اندازه گیری کروم (VI)

بررسی و اعتبارسنجی روش های تجزیه ای راه کار مناسبی برای تشخیص مناسب بودن روش تجزیه ای به کار گرفته شده در اندازه گیری ترکیب مورد نظر می باشد. مشخصه های اعتبارسنجی روش معمولاً عبارتند از: ناحیه خطی، حد تشخیص، دقت (تکرارپذیری و تکثیرپذیری)، صحت، گزینش پذیری. همه این موارد در این مطالعه تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه نتایج آن ارائه شده است.

۳-۱۶-۱ منحنی کالیبراسیون و تعیین ناحیه خطی روش

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

پس از دستیابی به شرایط بهینه برای اندازه گیری کاتالیزور به صورت غیر مستقیم، منحنی کالیبراسیون رسم گردید. برای رسم منحنی کالیبراسیون مطابق روش زیر عمل شد:

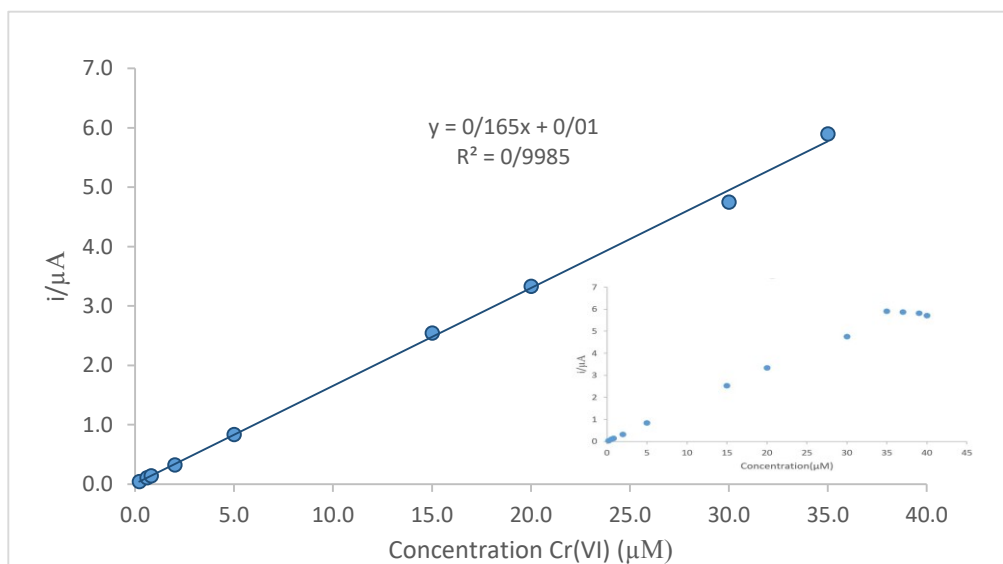
در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی که شامل $pH=3$ ، نوع بافر فسفاتی با غلظت 0.066 مولار، حجم بافر 50 درصد حجم کل، مقدار نانو لوله های کربنی چند دیواره 0.25 میلی گرم بر میلی لیتر، غلظت 2 میلی مولار مونومر جهت تشکیل پلیمر، تعداد 10 چرخه برای تشکیل پلیمر، محیط سنتز پلیمر شامل الکترولیت بافر فسفاتی با $pH=8.2$ ، پتانسیل اعمالی 100 - میلی ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل $6/3$ میلی لیتر بر دقیقه، حجم نمونه تزریقی 250 میکرولیتر و در دمای ثابت $25/0$ درجه سانتیگراد، پس از ثابت شدن خط زمینه محلول های استاندارد از کروم (VI)، در محدوده غلظتی $0.2-40$ میکرومولار به صورت متوالی شش بار تزریق شد و سیگنال های مربوطه به صورت پیکهای FIA ثبت گردید. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول (3-17)، مشخص شد که در شرایط بهینه در محدوده غلظتی $0.2-35$ میکرومولار کروم (VI) رابطه خطی بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت کروم (VI) وجود دارد. نتایج حاصل در جدول (3-18) و شکل (3-28) و شکل (3-29) نشان داده شده است. با پردازش داده ها به روش حداقل مربعات، معادله ی رگرسیون برای ترکیب مورد نظر به صورت زیر به دست آمد:

$$i_{Cr(VI)} = 0.165 C_{Cr(VI)} + 0.10 \quad R^2 = 0.9985$$

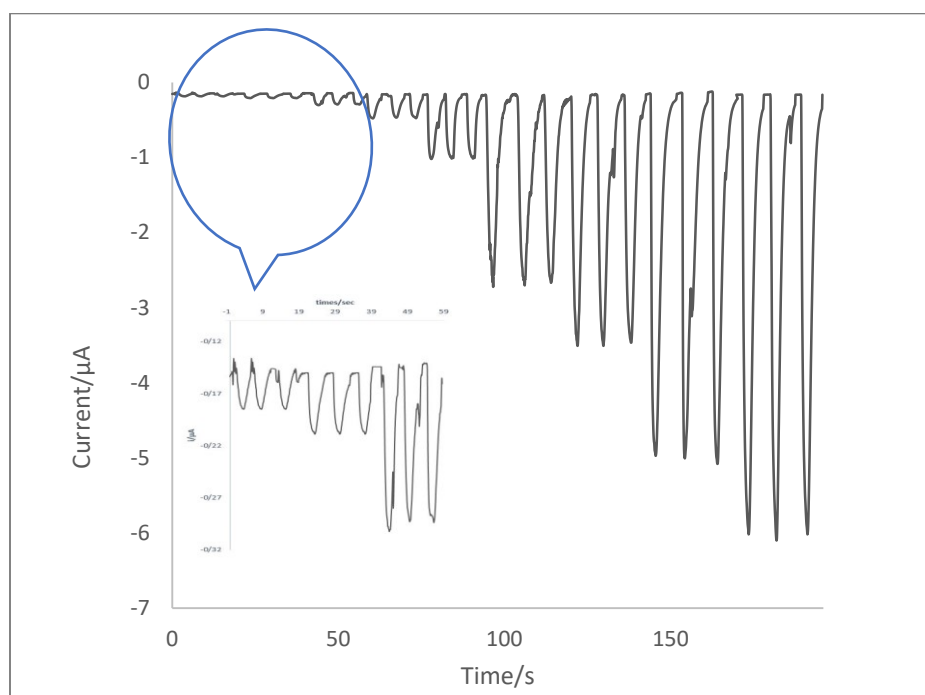
در این معادله، i شدت جریان نمونه بر حسب μA ، $C_{Cr(VI)}$ غلظت کروم (VI) بر حسب میکرومولار می باشد.

جدول (۳-۱۹) نتایج حاصل از کالیبراسیون

غلظت Cr(VI) (μM)	سیگنال تجزیه ای (μA)
۰/۲	۰/۰۴
۰/۶	۰/۱۱
۰/۸	۰/۱۴
۲	۰/۳۲
۵	۰/۸۳
۱۵	۲/۵۴
۲۰	۳/۳۳
۳۰	۴/۸۰
۳۵	۵/۹۰



شکل (۳-۳) منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۲ تا ۳۵/۰ میکرومولار کروم (VI)



شکل (۳-۳) آمپروگرام های نوعی محلول کروم (VI) در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=3$ در سطح الکتروکود GCE/MWCNT/PMB در غلظت های مختلف به کمک روش بر خط آمپرومتری در پتانسیل ثابت -1.0 میلی ولت ، سرعت جریان الکترولیت حامل $6/3$ میلی لیتر بر دقیقه و حجم نمونه تزریقی 250 میکرولیتر و نسبت حجمی بافر 50 درصد در دمای ثابت $25/0$ درجه سانتیگراد

۳-۱۶-۲ دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت، سه غلظت $40/0$ ، $10/0$ و $25/0$ میکرو مولار از محلول کروم (VI) در ابتدا، انتها و میانه منحنی کالیبراسیون انتخاب گردید و توسط الکتروکود MWCNT-PMB/GCE در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=3$ ، با به کارگیری روش تزریق در جریان پیوسته و آشکار سازی بر خط آمپرومتری انجام شد، 6 اندازه گیری تکراری برای هر غلظت در شرایط کالیبراسیون انجام و آمپروگرام های مربوطه ثبت شد. با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس میانگین ($\bar{x}$) و انحراف استاندارد (S) اندازه گیری های تکراری روی هر غلظت محاسبه گردید جدول (۳-۲۰). مقدار t بحرانی در سطح اطمینان 95% برای 6 اندازه گیری تکراری $2/57$ می باشد. بررسی آزمون t نشان می دهد که بین مقدار آنالیت اندازه گیری شده و مقدار واقعی موجود در محلول اختلاف معناداری وجود نداشته و روش خطای سیستماتیک ندارد. صحت مناسب روش از درصد بازیابی و درصد خطای نسبی نیز قابل نتیجه گیری است. همچنین با دانستن مقادیر انحراف

استاندارد و میانگین در هر غلظت اندازه‌گیری شده، می‌توان مقادیر انحراف استاندارد نسبی^۱ را محاسبه نمود و به دقت روش پی برد. مقادیر RSD محاسبه شده دقت خوب روش‌های به‌کار گرفته شده را تایید می‌کنند. روابط زیر نحوه محاسبه RSD، آزمون t و درصد بازیابی را جهت بررسی دقت و صحت نشان می‌دهد:

$$\%RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

$$t = \left| \frac{\mu - \bar{X}}{S} \right| \times \sqrt{N} \quad \text{رابطه (۵-۳)}$$

$$\text{Recovery \%} = \frac{\bar{X}}{\mu} \times 100 \quad \text{رابطه (۶-۳)}$$

مقادیر RSD محاسبه شده و آزمون t نشان دهنده دقت و صحت خوب روش است. نتایج حاصل در جدول (۲۰-۳) قابل مشاهده است.

جدول (۲۰-۳) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری کروم (VI)

مقدار کروم (VI) موجود (μM)	مقدار کروم (VI) اندازه‌گیری شده (μM)	RSD% n=6	درصد بازیابی
۰/۴۰	۰/۴۰ ± ۰/۰۱ *	۲/۴۷	۱۰۰/۰
۱۰/۰۰	۹/۹۹ ± ۰/۰۴	۰/۴۰	۹۹/۹۰
۲۵/۰۰	۲۴/۹۸ ± ۰/۰۳	۰/۱۲	۹۹/۹۲

* مقدار میانگین ± محدوده اطمینان در سطح ۹۵ درصد

۳-۱۶-۳ حد تشخیص روش^۲

حد تشخیص تئوری یک روش را میتوان از رابطه (۴-۳) محاسبه کرد:

$$LOD = \frac{3S_{bl}}{m} \quad \text{رابطه (۹-۳)}$$

در رابطه فوق S_{bl} انحراف استاندارد سیگنال شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون می باشد.

^۱ Relative standard deviation(RSD)

^۲ Detection limit

برای تخمین انحراف استاندارد شاهد به این صورت عمل شد که ابتدا نویز پیک به پیک^۱ با توجه به اختلاف بین حداکثر و حداقل نوسانات خط مبنا اندازه گیری گردید. از آنجایی که نویز پیک به پیک حدود پنج برابر نویز rms^2 (انحراف استاندارد شاهد) [۷۹] می باشد مقدار انحراف استاندارد سیگنال شاهد، $0/038$ به دست آمد. با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون ($m=0/1646$) و رابطه ($3-9$) حد تشخیص روش $0/07$ میکرومولار کروم (VI) به دست آمد.

$$LOD = \frac{3 \times 0/0038}{0/1646} = 0/07 \mu M$$

۳-۱۶-۴ بررسی اثر مزاحمت ها

یکی از مهم ترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه ای بررسی مزاحمت احتمالی گونه های مختلف در اندازه گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن در تجزیه نمونه های حقیقی است. برای تعیین میزان گزینش پذیری روش، اثر گونه های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و غلظت مجاز این گونه ها در حضور کروم (VI) مشخص شد. بدین منظور محلول کروم (VI) با غلظت $1/0$ میلی گرم بر لیتر ساخته شد و با استفاده از الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه، اندازه گیری کروم (VI) در غیاب گونه مزاحم شش بار تزریق و سیگنال های تجزیه ای حاصل ثبت شد. سپس میانگین ($\bar{x}$) و انحراف استاندارد (S) سیگنال های تجزیه ای در غیاب گونه های مزاحم محاسبه گردید. سپس گونه های مزاحم به میزان هزار برابر وزنی کروم (VI) تهیه و سپس به صورت مخلوط با کروم (VI) به سیستم تزریق شد و آمپروگرام مربوطه ثبت شد. اگر سیگنال تجزیه ای حاصل، در محدوده ($\bar{x} \pm 3S$) قرار بگیرد، به این معناست که گونه مورد نظر در این غلظت مزاحم نمی باشد. در غیر این صورت غلظت گونه مورد نظر مرتب کاهش می یابد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۱) آورده شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که حضور بیشتر ترکیبات فلزی و آنیون ها و کاتیون های مورد مطالعه مزاحمتی در اندازه گیری کروم (VI) ندارد. مزاحمت CO_3^{2-} در

¹ Peak to peak noise

² Root mean square

غلظت برابر با کروم (VI) با افزودن ۲ قطره هیدروکلریک اسید غلیظ به محلول و جوشاندن محلول به مدت ۵ دقیقه رفع شد و حد مزاحمت از نسبت برابر به نسبت ۱۰۰۰ برابر کاهش یافت.

جدول (۳-۲۱) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری محلول‌های ۱/۰ میلی گرم بر لیتر کروم(VI)

غلظت گونه مزاحم نسبت به کروم (w/w)(VI)	گونه مورد بررسی به عنوان مزاحم
۱۰۰۰	$\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{NO}_3^-, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{K}^+$
۸۰۰	$\text{Cl}^-, \text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+$
۵۰۰	سیتریک اسید
۲۰۰	$\text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$
۱۰۰	SO_4^{2-}
۱۰	Fe^{3+}
۱	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{EDTA}, \text{SCN}^-, \text{CO}_3^{2-}$

۳-۱۷ کاربرد روش در اندازه‌گیری کروم (VI) در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی کارایی الکتروود اصلاح شده ی پیشنهادی برای اندازه گیری کروم (VI) در نمونه های حقیقی، سه نمونه آب آشامیدنی شهرستان شاهرود، آب منطقه فرومد شهرستان شاهرود و آب چشمه منطقه امیریه شهرستان شاهرود با اعمال شرایط روش پیشنهادی مورد استفاده قرار گرفت. از آنجایی که مزاحمت کربنات بیشترین عامل مزاحمت در نمونه های آب مورد بررسی بود، از این رو به جهت رفع مزاحمت ابتدا به حجم مشخصی از نمونه های آب دو قطره اسید هیدروکلریک غلیظ اضافه گردید، چرا که مزاحمت کربنات در محیط اسیدی مثلاً با HCl با تبدیل شدن به بی کربنات و در نهایت در pH زیر چهار به کربن دی اکسید و با جوشاندن از محیط حذف می شود. بدین منظور نمونه آب به مدت ۵ دقیقه جوشانده شد و در نهایت با کاغذ صافی واتمن ۴۰ صاف شد، پس از رفع

عامل مزاحم در نمونه های حقیقی فوق الذکر، مقادیر مشخصی از محلول کروم (VI) (در دامنه خطی منحنی کالیبراسیون) به نمونه های آب اسپایک^۱ شد و سپس با استفاده از روش کالیبراسیون تک نقطه ای غلظت کروم (VI) در نمونه های آب اندازه گیری شد.

روش کار به این صورت بود که ابتدا محلول های مادر استاندارد کروم (VI) با غلظت های مشخص تهیه شد و مجموع حجم اضافه شده کروم (VI) در حجم نهایی ۱۰ میلی لیتر به گونه ای بود که ۱/۰ میلی لیتر باشد، سپس ۵/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۳/۰ و ۱ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و به وسیله نمونه های آب به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسید. هر اندازه گیری سه بار تکرار شد که نتایج آن در جدول (۳-۲۲) تا جدول (۳-۲۴) آورده شده است. سپس با استفاده از رابطه سیگنال و غلظت، غلظت آنالیت در نمونه مجهول به دست آمد.

دقت، صحت و درصد بازیابی محاسبه گردید. t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ بار تکرار ۴/۳۰ می باشد. مقادیر t و درصد بازیابی نشان دهنده صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه گیری کروم (VI) در نمونه های آب می باشند.

جدول (۳-۲۲) نتایج حاصل از اندازه گیری کروم (VI) در آب چشمه منطقه فرومد شهرستان شاهرود

مقدار استاندارد (VI) شده (μM)	کروم اضافه	مقدار اندازه گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	RSD% (n=3)	درصد بازیابی
۰/۰۰		<LOD	-	-
۱/۰۰		۱/۰۱±۰/۰۷*	۲/۹۷	۱۰۱/۰
۱۰/۰۰		۱۰/۰۵±۰/۱۷	۰/۷۰	۱۰۰/۰
۲۵/۰۰		۲۴/۹۳±۰/۲۲	۰/۳۶	۹۹/۷

* مقدار میانگین ± محدوده اطمینان در سطح اطمینان ۹۵ درصد

¹ spike

جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب آشامیدنی شهرستان شاهرود

مقدار استاندارد (VI) شده (μM)	کروم اضافه	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	RSD% (n=3)	درصد بازیابی
۰/۰۰		<LOD	-	-
۲/۰۰		۱/۹۶±۰/۰۵*	۱/۰۲	۹۸/۰
۸/۰۰		۷/۹۹±۰/۲۵	۱/۶۳	۹۹/۸۷
۳۰/۰۰		۲۹/۸۷±۰/۵۰	۰/۶۷	۹۹/۵۷

* مقدار میانگین ± محدوده اطمینان در سطح اطمینان ۹۵ درصد

جدول (۳-۲۴) نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب چشمه منطقه امیریه شهرستان شاهرود

مقدار استاندارد (VI) شده (μM)	کروم اضافه	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	RSD% (n=3)	درصد بازیابی
۰/۰۰		<LOD	-	-
۰/۸۰		۰/۸۱±۰/۱۲*	۶/۱۷	۱۰۱/۲۵
۱۰/۰۰		۱۰/۱۵±۰/۲۲	۰/۸۸	۱۰۱/۵۰
۲۰/۰۰		۱۹/۸۷±۰/۲۵	۰/۵۰	۹۹/۳۵

* مقدار میانگین ± محدوده اطمینان در سطح اطمینان ۹۵ درصد

فصل چهارم:

بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق اندازه گیری بر خط آمپرومتری کروم (VI)، در سطح الکتروکربن شیشه اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره - پلی متیلن آبی انجام شد.

۴-۱ ارقام شایستگی

نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون در جدول (۳-۱۹) نشان می دهد که در محدوده غلظتی ۰/۲۰-۳۵/۰ میکرومولار کروم (VI)، بین غلظت کروم (VI) و سیگنال اندازه گیری شده، رابطه خطی وجود دارد. معادلات منحنی های کالیبراسیون مربوطه و مقادیر ضریب هم بستگی در بخش (۳-۱۲-۱) آمده است. مقدار انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری و نتایج حاصل از آزمون t در غلظت های مختلف کروم (VI) در جدول (۳-۲۰) نشان داده شده است که بیانگر دقت و صحت خوب روش است. مقدار حد تشخیص برای کروم (VI)، ۰/۰۷ میکرومولار معادل ۳/۵۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

هم چنین نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۲۰) بیانگر این است که بیشتر فلزات سنگین، کاتیون ها و آنیون ها در اندازه گیری کروم (VI) مزاحم نیستند و روش گزینش پذیری بالایی دارد.

سرعت اندازه گیری نمونه با روش پیشنهادی ۳۶۰ نمونه بر ساعت است.

۴-۲ تجزیه نمونه های حقیقی

کاربرد این روش در آنالیز نمونه های حقیقی با اندازه گیری کروم (VI) در نمونه های آب آشامیدنی شهرستان شاهرود، آب منطقه فرومد شهرستان شاهرود و آب چشمه منطقه امیریه شهرستان شاهرود مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده که در جدول (۳-۲۲) تا جدول (۳-۲۴) آمده است نشان می دهد که این روش قادر به اندازه گیری کروم (VI) در بافت های مختلف با دقت و صحت خوبی می باشد.

۳-۴ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های موجود در اندازه‌گیری غلظت کروم (VI)

در این بخش روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری کروم (VI) با برخی روش‌های دیگر که اندازه‌گیری مشابه انجام داده‌اند، مقایسه شده است. روش‌های مورد مقایسه در جدول (۱-۴) آمده است. روش پیشنهادی از تمامی روش‌ها کم‌هزینه‌تر، ساده‌تر و سریع‌تر است. حد تشخیص آن از روش‌های ارائه شده در مراجع [۸]، [۱۵]، [۲۱] و [۲۲] پایین‌تر است. هم‌چنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های مورد استفاده در مراجع [۹]، [۱۰]، [۱۳]، [۱۴]، [۱۶]، [۱۷]، [۱۸]، [۱۹] و [۲۰] دارای دامنه خطی بهتری است.

جدول (۱-۴) مقایسه روش تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری کروم (VI) با روش‌های الکتروشیمیایی دیگر

روش اندازه‌گیری	ناحیه خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	مرجع	سال
تزریق در جریان پیوسته - ولتامتری - الکتروکد کربن اسکرین پرینتد (SPCE) با فیلم پلی هیستیدین	۵/۲-۷۸۰۰	۲/۳۹	۱۲	۲۰۰۷
تزریق در جریان پیوسته - ولتامتری - الکتروکد اسکرین پرینت اصلاح شده با گرافیت - اپوکسی	۵۲-۵۲۰۰	۴۸/۸۸	۱۶	۲۰۱۰
تزریق در جریان پیوسته - جفت شده با ولتامتری روبش خطی (LSV)	۱۰۰-۱۰۰۰۰	۹۷	۲۲	۲۰۱۶
تزریق در جریان پیوسته - جفت شده با آمپرومتری	۱۰/۴-۱۸۲۰	۳/۵۸	روش پیشنهادی	۲۰۱۷

۴-۴ نتیجه گیری

برای اولین بار کروم(VI) به کمک روش تزریق در جریان پیوسته جفت شده با تکنیک آمپرومتری با استفاده از الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلی متیلن آبی به صورت بر خط اندازه‌گیری شد. الکترود اصلاح شده از گزینش‌پذیری و تکرارپذیری بالایی برخوردار است. این مزایا به همراه راحتی تهیه الکترود و عدم وجود هزینه‌های سنگین، امکان استفاده از این سیستم را به عنوان یک حسگر آمپرومتری مناسب، فراهم می‌سازد. در نهایت، الکترود اصلاح شده به کمک روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری آمپرومتری کروم(VI) در نمونه‌های حقیقی به کار گرفته شد. نتایج به دست آمده کارایی حسگر پیشنهادی را برای اندازه‌گیری این ترکیب در نمونه‌های حقیقی تایید می‌کند. نتایج بررسی طول عمر حسگر نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در مدت ۷ روز، ۱۷ درصد کاهش یافته و ۸۳ درصد از فعالیت الکترود اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره-پلی متیلن بلو باقی می‌ماند. همچنین نتایج تست پایداری حسگر نشان داد که با هر بار اصلاح الکترود تا ۱۸۰ تزریق نمونه پایدار است و تخریب نمی‌شود.

همانطور که در بخش ۳-۴ اشاره شد و با توجه به گزارش درج شده در جدول (۴-۱) در خصوص مقایسه حسگر تهیه شده در این مطالعه با گزارش‌های قبلی نشان می‌دهد که حسگر پیشنهادی علی‌رغم روش تهیه آسان و سریع دارای حد تشخیص مناسب و گستره خطی وسیعی است.

۴-۵ آینده‌نگری

- ۱- طراحی یک سنسور جریان برای پیش تغلیظ بر خط کروم(VI) قبل از آشکار سازی آن
- ۲- طراحی یک سیستم آنالاین فولو با اشکارساز الکتروشیمیایی برای جداسازی کروم(III) و کروم(VI)

۳- استفاده از تکنیک تزریق در جریان پیوسته با اشکار الکتروشیمیایی برای اندازه گیری فلزات

سنگین دیگر از قبیل جیوه

۴-افزایش پایداری و طول عمر حسگر را از طریق اصلاح توده ای الکترودهایی مثل کربن سرامیک و

خمیر کربنی

فهرست مراجع:

- [1] W. Luck, The history of chrome tanning materials, **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, 70 (1985) **99-103**.
- [2] M. Derbyshire, A. Lamberty, P.H. Gardiner, Optimization of the simultaneous determination of Cr (III) and Cr (VI) by ion chromatography with chemiluminescence detection, **Analytical chemistry**, 71 (1999) **4203-4207**.
- [3] A. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, F. Alguacil, Speciation of chromium in steelmaking solid wastes by selective retention on ion-exchange media and determination by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 15 (2000) **1564-1568**.
- [4] M. Sperling, S. Xu, B. Welz, Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection, **Analytical Chemistry**, 64 (1992) **3101-3108**.
- [5] H.İ. Ulusoy, R. Gürkan, Ö. Yılmaz, M. Akçay, Development of a cloud point extraction and preconcentration method for chromium (III) and total chromium prior to flame atomic absorption spectrometry, **Journal of analytical chemistry**, 67 (2012) **131-139**.
- [6] R. Gürkan, H.İ. Ulusoy, M. Akçay, Simultaneous determination of dissolved inorganic chromium species in wastewater/natural waters by surfactant sensitized catalytic kinetic spectrophotometry, **Arabian Journal of Chemistry**, 10 (2017) **S450-S460**.
- [7] A. Timerbaev, O. Semenova, W. Buchberger, G. Bonn, Speciation studies by capillary electrophoresis-Simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI), Fresenius' **journal of analytical chemistry**, 354 (1996) **414-419**.
- [8] R. Ganeshjeevan, R. Chandrasekar, S. Yuvaraj, G. Radhakrishnan, Determination of hexavalent chromium by on-line dialysis ion chromatography in a matrix of strong colourants and trivalent chromium, **Journal of Chromatography A**, 988 (2003) **151-159**.
- [9] H.-W. Sun, W.-J. Kang, J. Ha, S.-X. Liang, S.-G. Shen, Determination of Cr (III) and Cr (VI) in environmental waters by derivative flame atomic absorption spectrometry using flow injection on-line preconcentration with double-microcolumn adsorption, **Journal of the Iranian Chemical Society**, 1 (2004) **40-46**.
- [10] R. Gil, S. Cerutti, J. Gasquez, R. Olsina, L. Martinez, On-line preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 60 (2005) **531-535**.
- [11] D.G. Themelis, F.S. Kika, A. Economou, Flow injection direct spectrophotometric assay for the speciation of trace chromium (III) and chromium (VI) using chromotropic acid as chromogenic reagent, **Talanta**, 69 (2006) **615-620**.
- [12] M.F. Bergamini, D.P. dos Santos, M.V.B. Zanoni, Development of a voltammetric sensor for chromium (VI) determination in wastewater sample, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 123 (2007) **902-908**.

- [13] A. Madžgalj, M.L. Baesso, M. Franko, Flow injection thermal lens spectrometric detection of hexavalent chromium, **The European Physical Journal-Special Topics**, 153 (2008) **503-506**.
- [14] M. Kim, J. Stripeikis, M. Tudino, Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr (VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 64 (2009) **500-505**.
- [15] R.A. Sánchez-Moreno, M.J. Gismera, M.T. Sevilla, J.R. Procopio, Screen-printed sensor for batch and flow injection potentiometric chromium (VI) monitoring, **Analytical and bioanalytical chemistry**, 397 (2010) **331-338**.
- [16] M. Luaces, N. Martínez, M. Granda, A. Valdés, C. Pérez-Conde, A. Gutiérrez, A novel flow injection chemiluminescence determination of Cr (VI) with Dichlorotris (1, 10-phenanthroline) ruthenium (II), **Talanta**, 85 (2011) **1904-1908**.
- [17] M.C. Yebra-Biurrun, J.M. Castro-Romero, N. Carro-Mariño, Flow-Injection Flame Atomic Absorption Determination of Hexavalent Chromium with On-Line Preconcentration on an Anion Imprinted Polymer, **American Journal of Analytical Chemistry**, 3 (2012) **755**.
- [18] Y. Yang, J. He, Z. Huang, N. Zhong, Z. Zhu, R. Jiang, J. You, X. Lu, Y. Zhu, S. He, Analysis of hexavalent chromium in Colla corii asini with on-line sample pretreatment valve-switching ion chromatography, **Journal of Chromatography A**, 1305 (2013) **171-175**.
- [19] S. Şahan, Ş. Saçmacı, Ş. Kartal, M. Saçmacı, U. Şahin, A. Ülgen, Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins, **Talanta**, 120 (2014) **391-397**.
- [20] R. Saxena, S. Tiwari, N. Sharma, Flow-injection solid phase extraction using Dowex Optipore L493 loaded with dithizone for preconcentration of chromium species from industrial waters and determination by FAAS, **RSC Advances**, 5 (2015) **69196-69204**.
- [21] E. Punrat, C. Maksud, S. Chuanuwatanakul, W. Wonsawat, O. Chailapakul, Polyaniline/graphene quantum dot-modified screen-printed carbon electrode for the rapid determination of Cr (VI) using stopped-flow analysis coupled with voltammetric technique, **Talanta**, 150 (2016) **198-205**.
- [22] F. Cao, H. Liu, F. Wu, S. Lu, Automated Determination of Chromium (VI) in Tannery Effluent Using Flow Injection Analysis with an Optical Flow Cell and Detector, **Water, Air, & Soil Pollution**, 228 (2017) **32**.
- [23] C.M. Brett, G. Inzelt, V. Kertesz, Poly (methylene blue) modified electrode sensor for haemoglobin, **Analytica Chimica Acta**, 385 (1999) **119-123**.
- [24] B. Brunetti, G. Valdés-Ramírez, I. Litvan, J. Wang, A disposable electrochemical biosensor for L-DOPA determination in undiluted human serum, **Electrochemistry Communications**, 48 (2014) **28-31**.
- [25] D.S. Nayak, N.P. Shetti, Electrochemical oxidation of provitamin B5, d-panthenol and its analysis in spiked human urine, **Journal of Analytical Science and Technology**, 7 (2016) **12**.
- [26] J.P. Hart, A. Crew, E. Crouch, K.C. Honeychurch, R.M. Pemberton, Some recent designs and developments of screen-printed carbon electrochemical sensors/biosensors for biomedical, environmental, and industrial analyses, **Analytical letters**, 37 (2004) **789-830**.

- [27] J. Wang, Analytical electrochemistry, John Wiley & Sons, 2006.
- [28] S. Golabi, H. Zare, M. Hamzehloo, Electrochemistry and electrocatalytic activity of pyrocatechol violet (PCV) film on a glassy carbon electrode towards the oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH), **Electroanalysis**, 14 (2002) **611-618**.
- [29] T. Edmonds, Chemical sensors, Springer Science & Business Media, 2013.
- [30] R.P. Baldwin, J.K. Christensen, L. Kryger, Voltammetric determination of traces of nickel (II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste, **Analytical Chemistry**, 58 (1986) **1790-1798**.
- [31] P.W. Geno, K. Ravichandran, R.P. Baldwin, Chemically modified carbon paste electrodes: Part IV. Electrostatic binding and electrocatalysis at poly (4-vinylpyridine)-containing electrodes, **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, 183 (1985) **155-166**.
- [32] M.K. Halbert, R.P. Baldwin, Electrocatalytic and analytical response of cobalt phthalocyanine containing carbon paste electrodes toward sulfhydryl compounds, **Analytical chemistry**, 57 (1985) **591-595**.
- [33] C.A. Koval, F.C. Anson, Electrochemistry of the ruthenium (3+, 2+) couple attached to graphite electrodes, **Analytical Chemistry**, 50 (1978) **223-229**.
- [34] L.L. Miller, M.R. Van de Mark, Electrode surface modification via polymer adsorption, **Journal of the American Chemical Society**, 100 (1978) **639-640**.
- [35] N. Oyama, F.C. Anson, Facile attachment of transition metal complexes to graphite electrodes coated with polymeric ligands. Observation and control of metal-ligand coordination among reactants confined to electrode surfaces, **Journal of the American Chemical Society**, 101 (1979) **739-741**.
- [36] H. Gomathi, G.P. Rao, Chemical and electrochemical modification of the glassy carbon surface with quinhedrone, **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, 190 (1985) **85-94**.
- [37] J. Larochelle, D. Johnson, Chromatographic determination of chromium (VI) with coulometric detection based on the electrocatalysis by adsorbed iodine of the reduction at platinum electrodes in acidic solutions, **Analytical Chemistry**, 50 (1978) **240-243**.
- [38] R. Nowak, F. Schultz, M. Umana, H. Abruna, R.W. Murray, Chemically modified electrodes: Part XIV. Attachment of reagents to oxide-free glassy carbon surfaces. Electroactive RF polymer films on carbon and platinum electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 94 (1978) **219-225**.
- [39] J.C. Lennox, R.W. Murray, Chemically modified electrodes: VI. Binding and reversible electrochemistry of tetra-(aminophenyl) porphyrin on glassy carbon, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 78 (1977) **395-401**.
- [40] A. Jannakoudakis, N. Missaelidis, E. Theodoridou, Chemical modification of electrochemically oxidized and partially rereduced carbon fibre electrodes, **Synthetic metals**, 11 (1985) **101-108**.
- [41] S. Lindsey, G. Street, Conductive composites from polyvinyl alcohol and polypyrrole, **Synthetic metals**, 10 (1984) **67-69**.
- [42] R. Noufi, The Incorporation of Ruthenium Oxide in Polypyrrole Films and the Subsequent Photooxidation of Water at n-GaP Photoelectrode, **Journal of The Electrochemical Society**, 130 (1983) **2126-2128**.
- [43] P. Pfluger, G. Street, Chemical, electronic, and structural properties of conducting heterocyclic polymers: A view by XPS, **The Journal of chemical physics**, 80 (1984) **544-553**.

- [44] L. Roullier, E. Waldner, The electrochemical behaviour of vinylferrocene and N-vinylcarbazole copolymer modified electrodes in aqueous and nonaqueous media, **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, 187 (1985) **97-107**.
- [45] G. Tourillon, E. Dartyge, H. Dexpert, A. Fontaine, A. Jucha, P. Lagarde, D. Sayers, Electrochemical inclusion of metallic clusters in organic conducting polymers: An in situ dispersive X-ray absorption study, **Surface Science**, 156 (1985) **536-547**.
- [46] Y. Li, U. Ravaioli, S.V. Rotkin, Metal-semiconductor transition and Fermi velocity renormalization in metallic carbon nanotubes, **Physical Review B**, 73 (2006) **035415**.
- [47] A. Guz, J. Rushchitsky, I. Guz, Establishing fundamentals of the mechanics of nanocomposites, **International Applied Mechanics**, 43 (2007) **247-271**.
- [48] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, **Nature**, 318 (1985) **162-163**.
- [49] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth, **Nature**, 356 (1992) **776**.
- [50] P. Britto, K. Santhanam, P. Ajayan, Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine, **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, 41 (1996) **121-125**.
- [51] P.J. Harris, Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century, in, AAPT, 2004.
- [52] J. Wang, Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review, **Electroanalysis**, 17 (2005) 7-14.
- [53] J.-B. Raoof, R. Ojani, S.R. Hosseini, A novel, effective and low cost catalyst for methanol oxidation based on nickel ions dispersed onto poly (o-toluidine)/Triton X-100 film at the surface of multi-walled carbon nanotube paste electrode, **Journal of Power Sources**, 196 (2011) **1855-1863**.
- [54] G.A. Rivas, M.D. Rubianes, M.C. Rodriguez, N.F. Ferreyra, G.L. Luque, M.L. Pedano, S.A. Miscoria, C. Parrado, Carbon nanotubes for electrochemical biosensing, **Talanta**, 74 (2007) **291-307**.
- [55] P.J. Britto, K.S. Santhanam, A. Rubio, J.A. Alonso, P.M. Ajayan, Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes, **Advanced Materials**, 11 (1999) **154-157**.
- [56] J. Liu, S. Mu, The electrochemical polymerization of methylene blue and properties of polymethylene blue, **Synthetic Metals**, 107 (1999) **159-165**.
- [57] N. Ajami, A. Ehsani, F. Babaei, R. Safari, Electrochemical properties, optical modeling and electrocatalytic activity of pulse-electropolymerized ternary nanocomposite of poly (methylene blue) in aqueous solution, **Journal of Molecular Liquids**, 215 (2016) **24-30**.
- [۵۸] ن. ل. تعیین مقدار مس (II) به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای پس از پیش تغلیظ آن بر روی پلی ونیل کلرید اصلاح شده با ۳-(۲-تيازولیل آزو) ۶،۲- دی آمینو پیریدین in: دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۳۹۰.
- [59] G. Christian, J. O'Reilly, Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy in Instrumental Analysis, in, Allyn and Bacon, Boston, 1986.
- [۶۰] اسکوگ، اصول تجربه دستگاهی، چاپ سوم، ed. مرکز نشر دانشگاهی تهران، ۱۳۸۷
- [61] R. Kellner, J. Mermet, M. Otto, H. Widmer, Analytical Chemistry. The Appoved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry, in, Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [62] J. Ruzicka, E.H. Hansen, Flow injection analysis, John Wiley & Sons, 1988.

[63] T. Ghous, Flow Injection Analysis (FIA), **JOURNAL-CHEMICAL SOCIETY OF PAKISTAN**, 21 (1999) **375-381**.

[۶۴] ب.ا.م، اندازه گیری مقادیر کم روتنیم و آسکوربیک اسید به روش تزریق در جریان پیوسته ،
in: دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۰.

[۶۵] ق.م.ا، ارائه یک روش اتوماتیک تزریق در جریان پیوسته برای اندازه گیری تیو اوره بر اساس
زمان القایی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۳۹۱.

[66] D. Harvey, Modern analytical chemistry, McGraw-Hill New York, 2000.

[67] W.B. Furman, W.H. Walker, Continuous flow analysis: theory and practice, M. Dekker, 1976.

[68] J.R. Stetter, W.R. Penrose, S. Yao, Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS, **Journal of The Electrochemical Society**, 150 (2003) **S11-S16**.

[۶۹] ح.ز. لجبینی، اصلاح الکتروود با پلیمرهای هادی ، in: دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود، ۱۳۹۱.

[70] J.X. Zhang, K. Hoshino, Molecular Sensors and Nanodevices: Principles, Designs and Applications in Biomedical Engineering, William Andrew, 2013.

[71] Y. Wang, Simultaneous determination of uric acid, xanthine and hypoxanthine at poly (pyrocatechol violet)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite film modified electrode, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 88 (2011) **614-621**.

[72] L.E. Korshoj, A.J. Zaitouna, R.Y. Lai, Methylene blue-mediated electrocatalytic detection of hexavalent chromium, **Analytical chemistry**, 87 (2015) **2560-2564**.

[73] W. Den, H.-C. Liu, S.-F. Chan, K.T. Kin, C. Huang, Adsorption of phthalate esters with multiwalled carbon nanotubes and its applications, **Journal of Environmental Engineering and Management**, 16 (2006) **275-282**.

[74] O.n. Özcan, I.s. İnci, Y.S. Aşçi, Multiwall carbon nanotube for adsorption of acetic acid, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 58 (2013) **583-587**.

[75] H. Han, X. Wu, S. Wu, Q. Zhang, W. Lu, H. Zhang, D. Pan, Fabrication of alizarin red S/multi-walled carbon nanotube nanocomposites and their application in hydrogen peroxide detection, **Journal of Materials Science**, 48 (2013) **3422-3427**.

[76] O. Hosu, M.M. Bârsan, C. Cristea, R. Săndulescu, C.M. Brett, Nanostructured electropolymerized poly (methylene blue) films from deep eutectic solvents. Optimization and characterization, **Electrochimica Acta**, 232 (2017) **285-295**.

[77] J.C. Miller, J.N. Miller, Statistics for analytical chemistry, (1988).

[78] H. Daneshinejad, M.A. Chamjangali, N. Goudarzi, A. Roudbari, Application of a thin film of poly (solochrome black T) as a redox mediator for the electro-catalytic simultaneous determination of dopamine and acetaminophen in the pharmaceutical and biological samples, **Materials Science and Engineering: C**, 58 (2016) **532-540**.

[79] J.D. Ingle Jr, S.R. Crouch, Spectrochemical analysis, (1988).

Abstract

A simple and sensitive flow injection-electrochemical detector procedure was developed for the on-line determination of trace levels of Cr(VI) in the presence of Cr(III). The performance of glassy carbon electrode (GCE) coated with poly(methylene blue) –multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composite was investigated in the determination of Cr(VI) using online amperometry. The presence of MWCNT and poly methylene blue improves the sensitivity and reproducibility of the electrode. The effect of several parameters including pH, volume and type of buffer, type of electrolyte, number of polymerization cycles, concentration of methylene blue and MWCNTs, ionic strength, applied potential, flow rate and loop length on the electrochemical determination of the analytical were studied and optimized. Under the optimum conditions, calibration curve were linear over the concentration range of 0.2-35 μM for Cr(VI). Also the detection limit (DL) of 0.07 μM was obtained for Cr(VI). The effects of interfering ions were studied and it was found that the sensor has least of interference from most of the common ions due to selective interaction of the modifier functionalities with Cr(VI). The response of the electrode remained constant for at least 7 days of successive operation. Finally the proposed method was successfully applied for the determination of Cr(VI) in different water samples.

Keywords : Modified electrode, Poly methylene blue, Cr(VI), Multi walled carbon nanotubes and amperometry



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

MSc thesis in Analytical Chemistry

**Design and characterization of electrochemical flow sensor based on
CNT- conducting polymer composite for the selective determination of
Cr (VI) in the presence of Cr (III)**

By: Amirhossein Momeni

Supervisor:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

Advisor:

Dr. Ghadamali Bagherian Dehaghi

September 2017