

فصل ۱۹

ولتامتری

الکترودهای کار با مساحت سطح کوچکتر از چند میلی متر مربع را ریزالکتروده می نامند.

ولتامتری شامل گروهی از روشهای الکتروآنالیتیکی است که در آنها اطلاعات در مورد آنالیت از اندازه گیری جریان به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده که باعث قطبش الکتروده نشان دهند، یا کار می شود به دست می آید. برای اینکه قطبش رخ دهد، الکتروده کار ولتامتری مساحت سطحی در گستره بین چند میلی متر مربع و چند میکرومتر مربع دارد. الکترودهایی با این مساحت کوچک را ریزالکتروده می نامند.

در آغاز، شایان توجه است که تفاوت های اساسی بین ولتامتری و دو نوع روشهای الکتروشیمیایی را که در فصلهای قبل بررسی کردیم متذکر شویم. ولتامتری بر اساس اندازه گیری جریانی که در یک سلول الکتروشیمیایی تحت شرایط قطبش غلظتی کامل به وجود می آید استوار است. در مقابل، اندازه گیریهای پتانسیل سنجی در جریانهای انجام می شوند که به صفر می رسند و قطبش غایب است. ولتامتری با کولن سنجی در این امر با هم تفاوت دارند که در آخری اقداماتی به عمل می آید تا آثار قطبش غلظتی را به حداقل برسانند یا آنها را جبران کنند. به علاوه، در ولتامتری حداقل مصرف آنالیت تحقق می یابد، در حالی که در کولن سنجی اساساً تمامی آنالیت به حالت دیگری تبدیل می شود.

پلاروگرافی ولتامتری است که با الکتروده جیوه قطره چکان انجام می شود.

هیروفسکی در سال ۱۹۵۹ برای کشف خود و ابداع پلاروگرافی جایزه نوبل شیمی را دریافت کرد.

ولتامتری به عنوان آشکارساز برای HPLC به کار گرفته می شود.

از نظر تاریخی، رشته ولتامتری از پلاروگرافی به وجود آمد که توسط شیمیدان چک و اسلواکی، جاروسلاو هیروفسکی^۱، در اوایل سالهای ۱۹۲۰ کشف شد [۱]. تفاوت پلاروگرافی با سایر روشهای ولتامتری در این است که ریزالکتروده کار به شکل الکتروده جیوه قطره چکان (DME) است. ساختمان و خواص منحصر به فرد این الکتروده در بخش بعدی بررسی می شود. ولتامتری به طور وسیعی توسط شیمیدان معدنی، شیمی فیزیک و زیست شیمی برای مطالعات بنیادی فرایندهای اکسایش و کاهش در محیطهای مختلف، فرایندهای جذب سطحی روی سطوح و مکانیسم انتقال الکترون در سطح الکترودهای تعدیل شده شیمیایی به کار گرفته می شود. زمانی ولتامتری (به ویژه پلاروگرافی کلاسیک) ابزار مهمی بود که توسط شیمیدان برای تعیین یونهای معدنی و برخی از گونه های آلی در محلولهای آبی به کار گرفته می شد. در اواخر سالهای ۱۹۵۰ و اوایل سالهای ۱۹۶۰ کاربردهای تجزیه ای آن تا حد زیادی با روشهای

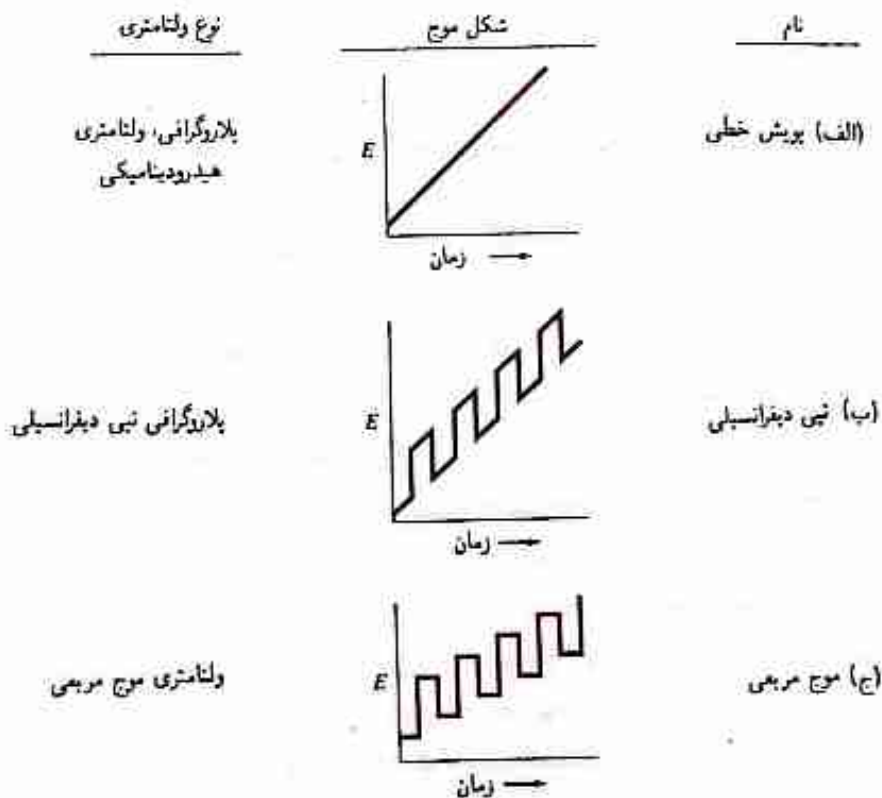
1. Jaroslav Heyrovsky

طیف‌بینی محدود گردید و ولتامتری اهمیت خود را برای تجزیه، بجز در برخی موارد خاص مانند تعیین اکسیژن مولکولی در محلولها، از دست داد.

در اواسط سالهای ۱۹۶۰، چند تعدیل عمده در روشهای ولتامتری کلاسیک به عمل آمد که حساسیت و گزینش پذیری روش را تا حد زیادی افزایش داد. در همان زمان، اختراع تقویت کننده‌های عملیاتی اجازه داد تا دستگاههای نسبتاً ارزان قیمت تجارنی عرضه شود که بسیاری از این تعدیلهای را به کار گیرد و در اختیار شیمی‌دانان قرار داده شود. نتیجه این بوده است که علاقه‌مندی جدیدی در کاربرد روشهای ولتامتری در تعیین گونه‌های زیادی به‌ویژه مواد دارویی مورد نظر به وجود آمده است [۲]. علاوه بر این، ولتامتری جفت‌شده با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC، فصل ۲۸) به صورت ابزار توانمندی برای تجزیه مخلوطهای پیچیده انواع گوناگونی در آمده است. ولتامتری جدید نیز به عنوان یک ابزار نیرومند توسط شیمی‌دانان مختلف علاقه‌مند به مطالعه فرایندهای اکسایش و کاهش و همچنین فرایندهای جذب سطحی به کار گرفته می‌شود.

۱۹ الف علامتهای برانگیختگی در ولتامتری

در ولتامتری یک علامت برانگیختگی پتانسیل به یک سلول الکتروشیمیایی حاوی یک ریزالکتروود اعمال می‌شود. این علامت برانگیختگی یک جواب جریان مشخصه به وجود می‌آورد که روش بر اساس آن استوار است. شکلهای موجی مربوط به متداولترین سه علامت برانگیختگی مورد استفاده در ولتامتری در شکل ۱۹-۱ نشان داده شده است. علامت



شکل ۱۹-۱ علامتهای برانگیختگی پتانسیل به کار برده شده در ولتامتری.

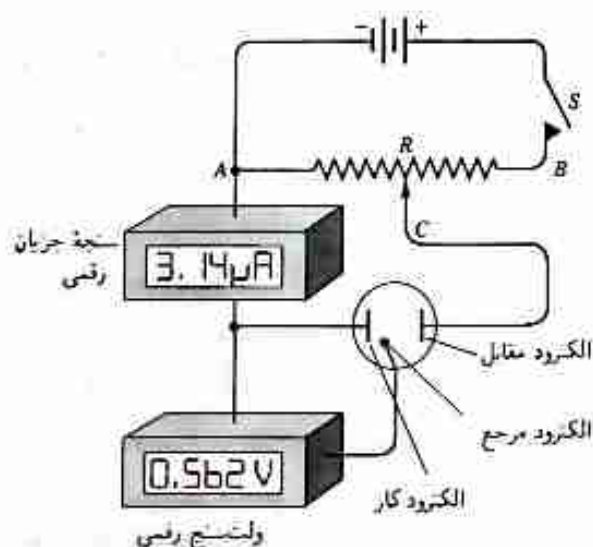
برانگیختگی ولتامتری کلاسیک پوش خطی نشان داده شده در شکل ۱۹-۱ الف است که در آن پتانسیل (ϕ) اعمال شده به سلول به صورت تابعی از زمان به صورت خطی افزایش داده می شود (معمولاً در گستره ۲ تا ۳۷). سپس جریانی که در سلول ظاهر می شود به صورت تابعی از زمان (و بنابراین به صورت تابعی از پتانسیل اعمال شده) ثبت می گردد. دو نوع علامت برانگیختگی تپی در شکل ۱۹-۱ ب و ج نشان داده شده است. جریانها در زمانهای مختلف طی طول عمر این تپها اندازه گیری می شوند. انواع مختلف ولتامتری که علامتهای برانگیختگی گوناگون را به کار می گیرند در ستون آخر شکل ۱۹-۱ آمده است. این روشها در بخشهای بعدی بررسی می شوند.

۱۹-۱ ب ولتامتری پوش خطی

ساده ترین روشهای ولتامتری اولیه از نوع پوش خطی بودند که در آنها پتانسیل الکترود کار با یک سرعت نوعی ۲ تا ۵ mV/s افزایش یا کاهش می یافت. سپس جریان برحسب میکروآمپر ثبت می شد تا ولتاموگرامی به دست دهد که منحنی جریان به صورت تابعی از پتانسیل اعمال شده به الکترود کار باشد. ولتامتری پوش خطی بر دو نوع است: ولتامتری هیدروپنایمیک و پلاروگرافی.

۱۹-۱ ب-۱ سیستمهای ولتامتری

شکل ۱۹-۲ نموداری است که اجزای سازنده یک دستگاه را برای انجام اندازه گیریهای ولتامتری نشان می دهد. دستگاه مشابه دستگاهی است که در شکل ۱۸-۸ نشان داده شده است. سلول متشکل از سه الکترود است که در یک محلول حاوی آنالیت و همچنین مقداری اضافی از یک الکترولیت واکنش ناپذیر به نام الکترولیت کمکی فرو رفته اند. یکی از سه الکترود، ریزالکترود، یا الکترود کار، است که پتانسیل آن در مقدار معلومی تثبیت شده است یا در مورد ولتامتری پوش خطی به طور خطی با زمان تغییر داده می شود. ابعاد آن کوچک انتخاب شده است تا تمایل به قطبیده شدن الکترود افزایش یابد. الکترود دوم الکترود مرجع است که پتانسیل آن طی آزمایش



شکل ۱۹-۲ یک پتانسیل یای دستی برای ولتامتری.

ثابت می‌ماند. الکتروود سوم الکتروود مقابل است که اغلب پیچکی از سیم پلاتینی یا جوشه‌های ار جیوه است که برای هدایت کردن جریان از منبع از درون محلول به ریزالکتروود به‌کار می‌رود. منبع علامت یک منبع توان Δ ، متغیر متشکل از یک باتری به‌طور سری با مقاومت متغیر R است. پتانسیل مورد نظر با حرکت دادن اتصال C به موقعیت مناسب روی مقاومت انتخاب می‌شود. مقاومت الکتریکی مدار حاوی الکتروود مرجع به‌حدی زیاد است ($> 10^4 \Omega$) که اساساً جریانی در آن وجود ندارد. بنابراین، تماسی جریان از منبع از طریق الکتروود مقابل به ریزالکتروود حمل می‌شود. ولتاموگرام با حرکت دادن اتصال C در شکل ۱۹-۲ و ثبت جریان حاصل به صورت تابعی از پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود مرجع ثبت می‌شود.

به‌طور کلی، پتانسیل‌های دستی شکل ۱۹-۲ را می‌توان برای تولید ولتاموگرام پوش خطی به‌کار برد. در چنین آزمایشی، اتصال C در سرعت ثابتی از A به B حرکت می‌کند تا علامت پیرانگیختگی نشان داده‌شده در شکل ۱۹-۱ الف را تولید کند. سپس جریان و ولتاژ در فاصله‌های زمانی یکسان پشت سرهم طی پوش ولتاژ (یا زمان) ثبت می‌شود. متأسفانه، با اشکال می‌توان سرعت حرکت اتصال لغزان را ثابت نگه داشت و یا جریان را به‌طور دستی ثبت کرد. بنابراین، در عمل یک ولتاموگرام دستی با حرکت دادن اتصال C با نمونه‌های کوچک نشان داده‌شده توسط ولت‌سنج رقمی در شکل ۱۹-۲ ثبت می‌شود. برای هر نموی از ولتاژ، جریان حاصل ثبت می‌شود تا ولتاموگرامی نقطه به نقطه تولید کند. باید تأکید کرد که متغیر مستقل در این آزمایش پتانسیل ریزالکتروود در برابر الکتروود مرجع است و نه پتانسیل بین ریزالکتروود و الکتروود مقابل. مدار شکل ۱۹-۲ بسیار خوب برای ثبت جریان در یک پتانسیل تثبیت‌شده یا برای تولید ولتاموگرامهای دستی عمل می‌کند. بدین ترتیب، علامتهای پیرانگیختگی پیچیده مانند آنهایی که در شکل ۱۹-۱ ب و ج نشان داده شده‌است باید به طریقه الکترونیکی تولید شوند. دستگاههای ولتامتری جدید پتانسیل را به‌طور خودکار به طریقه معینی نسبت به الکتروود مرجع تغییر می‌دهند و جریان حاصل را ثبت می‌کنند. پتانسیل‌های مثبتی بر تقویت‌کننده‌های عملیاتی که برای انجام این وظیفه طراحی شده‌است در نکته ۱۹-۱ شرح داده شده‌است.

۱۹-۲ ریزالکتروودها

ریزالکتروودهای به‌کار گرفته‌شده در ولتامتری به شکل و قواره‌های مختلفی وجود دارند. ریزالکتروودها اغلب به صورت صفحات تخت کوچک از یک رسانا هستند که با فشار به میله‌ای از یک ماده بی‌اثر مانند تفلون یا $KCl-F$ به‌طور محکم متصل شده‌اند که یک سیم برای تماس از درون آن عبور کرده است (شکل ۱۹-۵ الف را ببینید). رسانا ممکن است یک فلز بی‌اثر مانند پلاتین یا طلا، گرافیت تفکافتی یا کربن شیشه‌ای، یک نیمرسانا، مانند قلع یا ایندیم اکسید، یا یک فلز اندوده با فیلمی از جیوه باشد. به‌طوری که در شکل ۱۹-۶ نشان داده شده‌است، گستره پتانسیلهایی که می‌تواند با این الکتروودها در محلولهای آبی به‌کار گرفته شود متغیر است و نه تنها به ماده الکتروود بستگی دارد، بلکه به ترکیب محلولی که در آن فرو رفته است نیز وابسته است. به‌طور کلی، محدودیتهای پتانسیل مثبت توسط جریانهای بزرگی ایجاد می‌شود که بر اثر

پتانسیلهای منفی بزرگ را می‌توان با الکترودهای جیوه به‌کار برد.

اکسایش آب برای تولید اکسیژن مولکولی به‌وجود می‌آیند. محدودیتهای منفی از کاهش آب برای تولید هیدروژن ناشی می‌شوند. توجه کنید که پتانسیلهای منفی نسبتاً بزرگ می‌توانند با الکترودهای جیوه به علت اضافه‌ولتاژ زیاد هیدروژن روی این فلز تحمل شوند.

نکته ۱۹-۱

اندازه‌گیریهای ولتامتری مبتنی بر تقویت‌کننده‌های عملیاتی در تخته ۱۷-۲ کاربرد تقویت‌کننده‌های عملیاتی را برای اندازه‌گیری پتانسیل سلولهای الکتروشیمیایی شرح کردیم. تقویت‌کننده‌های عملیاتی را همچنین می‌توان برای اندازه‌گیری جریانها به‌کار برد و تعدادی وظایف کنترل اندازه‌گیری دیگر نیز انجام داد. مثلاً اندازه‌گیری جریانی را که در شکل ۱۹-۳ نشان داده شده است در نظر می‌گیریم.

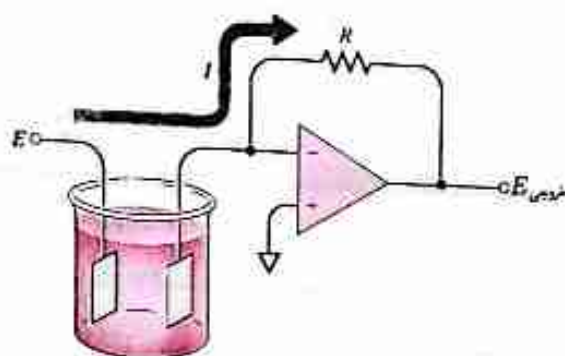
در این مدار یک منبع ولتاژ به یک الکتروده سلول شیمیایی متصل است که جریان I را در سلول تولید می‌کند. به علت مقاومت درون‌داد خیلی زیاد تقویت‌کننده عملیاتی، اساساً تمامی جریان از درون مقاومت R به درون‌داد به تقویت‌کننده عملیاتی عبور می‌کند. ولتاژ در خروجی تقویت‌کننده عملیاتی با قانون اهم داده شده است، $E_{\text{خروجی}} = -IR$. یا حل این معادله برای I خواهیم داشت:

$$I = -\frac{E_{\text{خروجی}}}{R}$$

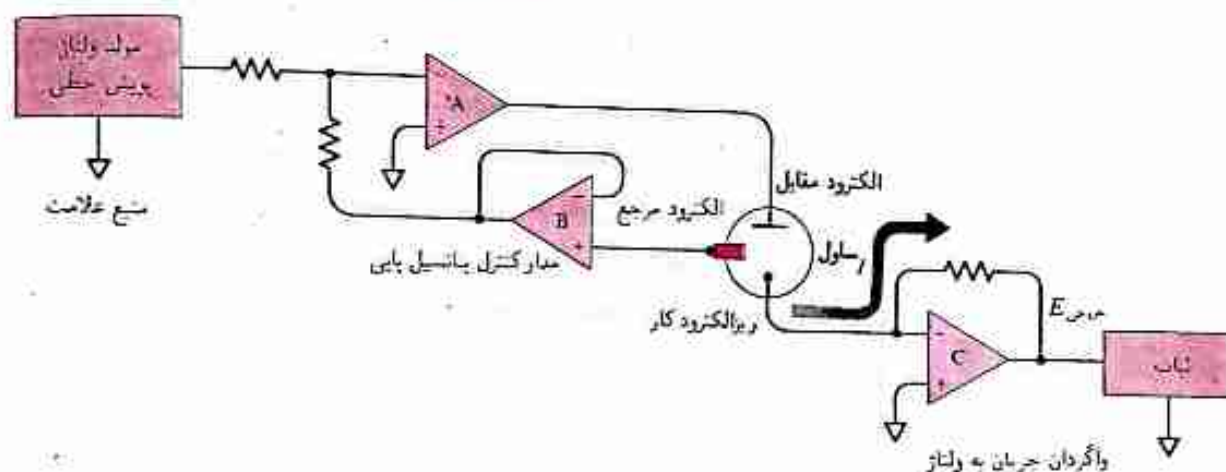
به عبارت دیگر، جریان در سلول الکتروشیمیایی متناسب با ولتاژ خروجی تقویت‌کننده عملیاتی است. بنابراین، مقدار جریان را می‌توان از مقادیر اندازه‌گیری شده $E_{\text{خروجی}}$ و مقاومت R محاسبه کرد. مدار را واگردان جریان به ولتاژ می‌نامند.

تقویت‌کننده عملیاتی را می‌توان برای ساخت پتانسیل‌یای سه الکترودهی خودکار نشان داده شده در شکل ۱۹-۴ به‌کار برد. توجه کنید که مدار اندازه‌گیر جریان شکل ۱۹-۳ به الکتروده کار سلول متصل شده است (تقویت‌کننده عملیاتی C). الکتروده مرجع به تعقیب‌کننده ولتاژ (تقویت‌کننده عملیاتی B) متصل است. به‌طوری‌که در نکته ۱۷-۲ بحث شد، تعقیب‌کننده جریان بر پتانسیل الکتروده مرجع بدون بیرون کشیدن هیچ جریانی از سلول نظارت دارد. خروجی تقویت‌کننده عملیاتی B، که پتانسیل الکتروده مرجع است، به درون‌داد تقویت‌کننده عملیاتی A پس‌خورانده می‌شود تا مدار را کامل کند. وظایف تقویت‌کننده عملیاتی A عبارتند از (۱) تأمین جریان در سلول الکتروشیمیایی بین الکتروده مقابل و الکتروده کار و (۲) نگاه داشتن اختلاف پتانسیل بین الکتروده مرجع و الکتروده کار در مقداری که توسط مولد ولتاژ بویس خطی تأمین می‌شود.

مولد ولتاژ بویس خطی هنگام عمل، پتانسیل بین الکترودهای مرجع و کار را می‌پیماید و جریان در سلول توسط تقویت‌کننده عملیاتی C نظارت می‌شود. ولتاژ خروجی $E_{\text{خروجی}}$ تقویت‌کننده عملیاتی C، که متناسب با جریان I در سلول است، روی یک نگاره‌نواری یا توسط یک رایانه برای تجزیه داده‌ها و نمایش ثبت می‌شود [۳].



شکل ۳-۱۹ مدار تقویت‌کننده عملیاتی برای اندازه‌گیری جریان ولتامتری.



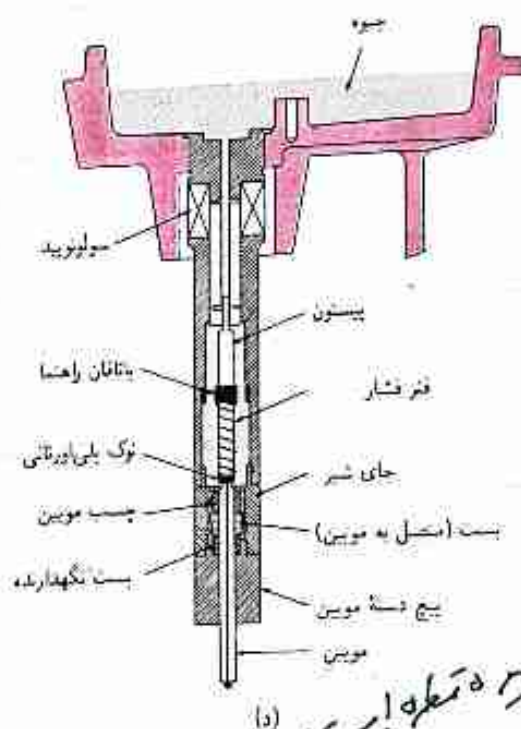
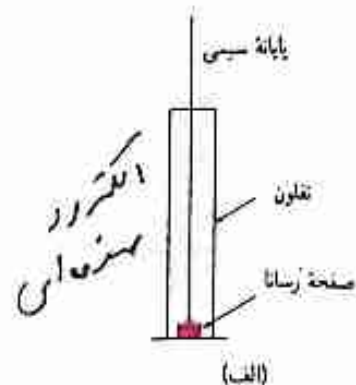
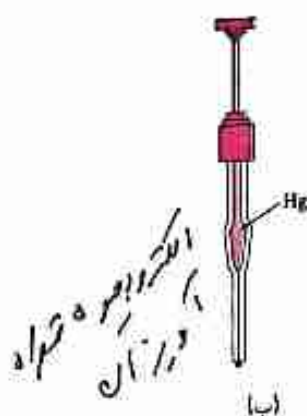
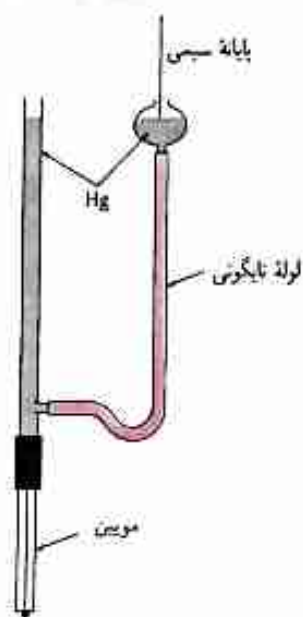
شکل ۴-۱۹ پتانسیل‌یای تقویت‌کننده عملیاتی.

ریزالکترودهای جیوه‌ای به چند دلیل به‌طور گسترده‌ای در ولتامتری به‌کار گرفته شده‌اند. یک دلیل گستره پتانسیل منفی نسبتاً زیاد تشریح شده در بالاست. علاوه‌براین، یک سطح فلزی تازه با تولید یک قطره جدید به‌سهولت تشکیل می‌شود. علاوه‌براین، بسیاری از یونهای فلزی به‌طور برگشت‌پذیر در سطح الکتروود جیوه به ملقمه کاهیده می‌شوند که شیمی آن را ساده می‌کند. ریزالکترودهای جیوه به چند شکل موجودند. ساده‌ترین آنها یک الکتروود فیلم جیوه‌ای است که توسط رسوب‌گیری الکتروود شیمیایی فلز روی یک الکتروود صفحه‌ای تشکیل می‌شود که در شکل ۵-۱۹ الف نشان داده شده است. شکل ۵-۱۹ ب یک الکتروود جیوه‌ای قطره‌آویزان (HMDE) * را به نمایش می‌گذارد. این الکتروود که توسط فروشنده‌گان ارائه می‌شود متشکل از یک لوله موئین خیلی باریک است که به یک مخزن حاوی جیوه متصل است. آرایه پیستونی که به وسیله یک پیچ ریزش رانده می‌شود فلز را با فشار از لوله موئین بیرون می‌راند. ریزش تشکیل قطره‌های با مساحت سطحی را می‌سازد که حدود ۵٪ یا بهتر تکرارپذیرند.

شکل ۵-۱۹ ج الکتروود جیوه‌چکان نوعی (DME) را نشان می‌دهد که در تمامی آزمایشهای پلاروگرافی اولیه به‌کار رفته. این الکتروود متشکل است از یک لوله موئین ریزش تقریباً با طول ۱۰ cm (قطر داخلی حدود ۰.۵ mm) که جیوه از درون آن توسط یک ستون از

در آغاز لوله هواستج دریایی برای لوله موئین در پلاروگرافی به‌کار برده شد.

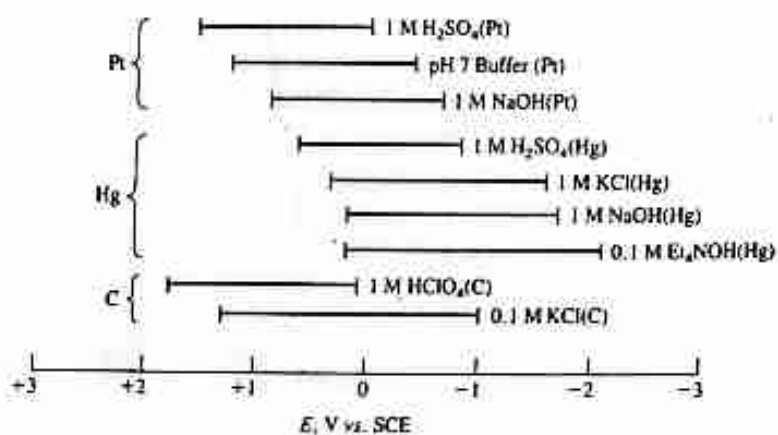
* HMDE مخفف Hanging Mercury Dropp Electrode است.



الکتروده جت هگرمی (ب)

شکل ۵-۱۹ برخی از انواع متداول ریزالکترودها:
(الف) الکتروده صفحه‌ای؛ (ب) الکتروده جیوه
قطره‌آویزان؛ (ج) الکتروده جیوه قطره‌چکان؛
(د) الکتروده جیوه فطره‌ایست.

الکتروده جت هگرمی (ب)



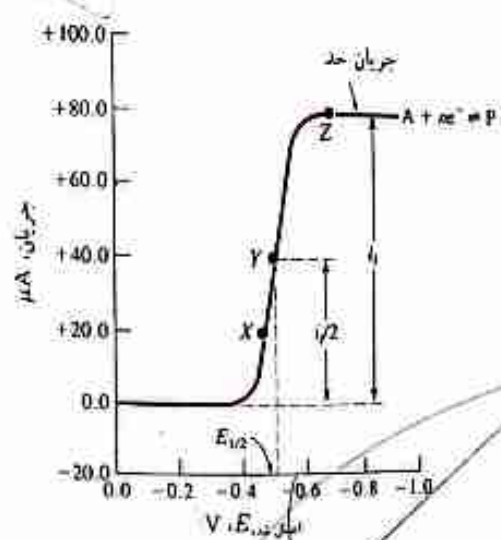
شکل ۵-۱۹ گستره پتانسیل برای سه نوع الکتروده
در الکترولیت‌های کمکی [۴].

جیوه با ارتفاع حدود ۵۰ cm به بیرون رانده می شود. قطر لوله موئین طوری است که هر قطره جدید طی ۲ تا ۶ ثانیه تشکیل و جدا می شود. قطر قطره ۵ mm تا ۱ mm و بسیار تکرارپذیر است. در برخی از کاربردها، زمان قطره با یک جداکننده مکانیکی کنترل می شود که قطره را در زمان تثبیت شده ای بعد از شروع تشکیل آن جدا می کند.

شکل ۱۹-۵۵ الکتروود جیوه موجود تجاری را نشان می دهد که می تواند به عنوان الکتروود جیوه قطره چکان یا الکتروود جیوه قطره آویزان عمل کند. جیوه در یک مخزن پلاستیکی حدود ۱۵ cm بالای انتهای بالایی لوله موئین قرار دارد. فنری فشاری پیستون با نوک تقوونی را به طرف سر لوله موئین با فشار می راند و بدین ترتیب از جریان جیوه جلوگیری می کند. این پیستون بر اثر فعالسازی یک سلونوئید توسط علامتی از سیستم کنترل بلند می شود. قطر لوله موئین (۱۵ mm) خیلی بیشتر از نوع معمولی است. در نتیجه، سرعت تشکیل قطره بسیار زیاد است. بعد از ۵، ۱۰ یا ۲۰ ms، دریچه بسته می شود و یک قطره با اندازه کامل را در جای خود مستقر می کند تا اینکه با یک جداکننده مکانیکی که در بلوک نگهدارنده الکتروود جای گرفته است جدا شود. مزیت این سیستم در این است که قطره با اندازه کامل به سرعت تشکیل می شود و اندازه گیریهای جریان را می توان به تأخیر انداخت تا اینکه مساحت سطح پایدار و ثابت گردد. این روش تا حد زیادی افت و خیزهای بزرگ در جریان را که در مورد الکتروودهای قطره چکان کلاسیک با آنها سروکار داریم حذف می کند.

۱۹-۳ ولتاموگرام

شکل ۱۹-۷ ظاهر یک ولتاموگرام بویس خطی را برای برقکافت شامل کاهش گونه آنالیت A به نمایش می گذارد که در یک ریزالکتروود با فیلم جیوه ای محصول P را به دست می دهد. در اینجا، فرض شده است که ریزالکتروود به پایانه منفی مولد بویس خطی وصل شده است و بنابراین پتانسیلهای اعمال شده به طوری که نشان داده شده است علامت منفی دارند. طبق قرارداد، جریانهای کاتد همیشه مثبت در نظر گرفته می شوند، درحالی که به جریانهای آنودی



$$E_{\text{applied}} = E_{\text{working}} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{sc}} = 0.240$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = -0.199$$

شکل ۱۹-۷ ولتاموگرام بویس خطی برای کاهش گونه فرضی A برای تولید محصول P.

این لایه نوری آنتروپریک با هر سطح یکبار

علامت منفی داده می‌شود. در این آزمایش فرضی، محلول تقریباً $10^{-4} M$ نسبت به A ، $10^{-4} M$ نسبت به P و $10^{-4} M$ نسبت به KCl است که به عنوان الکترولیت کمکی عمل می‌کند. نیم‌واکنش در ریزالکتروود، واکنش برگشت‌پذیر زیر است:



برای راحتی، از بار روی A و P صرف‌نظر کرده‌ایم و همچنین فرض شده است که پتانسیل استاندارد برای نیم‌واکنش -0.26 V است.

ولتاموگرامهای پوش خفلی ظاهر یک منحنی S شکل را به نام موج ولتامتری به خود می‌گیرند. جریان ثابت بعد از افزایش نیز را جریان حد i_L می‌نامند، زیرا این جریان از محدودیت در سرعتی که در آن واکنش‌دهنده می‌تواند توسط فرایندهای انتقال جرم به سطح الکتروود آورده شود ناشی می‌گردد. جریانهای حد معمولاً مستقیماً متناسب با غلظت واکنش‌دهنده‌اند. بنابراین می‌توان نوشت:

$$i_L = k c_A$$

که در آن c_A غلظت آنالیت و k یک ثابت است. ولتامتری پوش خفلی بر اساس این رابطه استوار است.

پتانسیل نیم‌موج هنگامی تحقق می‌یابد که جریان برابر نصف مقدار حد باشد.

پتانسیلی که در آن جریان برابر نصف جریان حد است پتانسیل نیم‌موج نامیده می‌شود و با نماد $E_{1/2}$ مشخص می‌گردد. پتانسیل نیم‌موج ارتباط نزدیکی با پتانسیل استاندارد برای نیم‌واکنش دارد، ولی کاملاً با آن برابر نیست. پتانسیلهای نیم‌موج گهگاه برای شناسایی اجزای سازنده یک محلول مفیدند.

برای به دست آوردن سریع جریانهای حد تکرارپذیر، لازم است که (۱) محلول یا ریزالکتروود در حرکت پیوسته و تکرارپذیر باشد یا (۲) اینکه یک الکتروود قطره‌چکان مانند الکتروود جیوه قطره‌چکان به کار گرفته شود. ولتامتری پوش خفلی که در آن محلول یا الکتروود در حالت حرکت نگه داشته می‌شود ولتامتری هیدرودینامیکی نام دارد. ولتامتری که الکتروودهای قطره‌چکان را به کار می‌گیرد پلاروگرافی نامیده می‌شود. ما هر دو نوع را بررسی خواهیم کرد.

۱۹-ب-۴ ولتامتری هیدرودینامیکی

ولتامتری هیدرودینامیکی به چند طریق انجام می‌شود. یک روش شامل هم‌زدن شدید محلول است، درحالی‌که با یک ریزالکتروود تثبیت شده تماس دارد. یا اینکه، ریزالکتروود با سرعت ثابت و زیادی در محلول می‌چرخد و بدین طریق عمل هم‌زدن را انجام می‌دهد. روش دیگری نیز که با آن ولتامتری هیدرودینامیکی انجام می‌شود شامل جریان محلول آنالیت از درون لوله‌ای است که ریزالکتروود در آن سوار شده است. روش آخری کاربرد گسترده‌ای برای آشکارسازی آنالیت‌های اکسایش‌پذیر یا کاهش‌پذیری پیدا کرده است که از ستون کروماتوگرافی مایع خارج می‌شوند (بخش ۲۸-ج-۶).

فرایندهای انتقال جرم عبارتند از نفوذ، مهاجرت و همرفت.

به طوری که در بخش ۱۸ الفص ۲ شرح داده شد، واکنش دهنده طی برقکافت به وسیله سه مکانیسم به الکتروود حمل می شود: مهاجرت تحت تأثیر یک میدان الکتریکی، همرفت حاصل از هم زدن یا ارتعاش و نفوذ بر اثر تفاوت های غلظتی بین فیلم مایع در سطح الکتروود و توده محلول. در ولتامتری هر کوششی به عمل می آید تا اثر مهاجرت با افزایش مقداری اضافی از یک الکتروولیت کمکی بی اثر به حداقل رسانده شود. هنگامی که غلظت الکتروولیت کمکی از ۵۰ تا ۱۰۰ برابر غلظت آنالیت فراتر رود، کسری از کل جریان که با آنالیت حمل می شود به صفر نزدیک می گردد. در نتیجه، سرعت حرکت آنالیت به طرف الکتروود با بار مخالف اساساً مستقل از پتانسیل اعمال شده می شود.

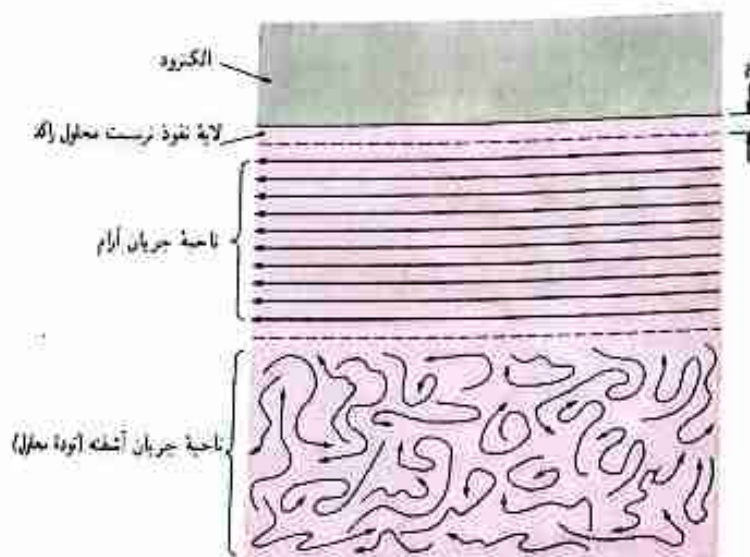
مقطع غلظت در سطح ریزالکتروود طی برقکافت در سراسر این بحث، واکنش الکتروود نشان داده شده در شکل ۱۹-۱ را که در یک ریزالکتروود اندوده یا جیوه در محلولی از A انجام می گیرد که همچنین حاوی مقداری اضافی از یک الکتروولیت کمکی است بررسی می کنیم. فرض می کنیم که غلظت اولیه A برابر c_A ، غلظت P برابر صفر است و P در جیوه حل نمی شود. همچنین فرض می کنیم که واکنش کاهش سریع و برگشت پذیر است، به نحوی که غلظت A و P در فیلم مجاور الکتروود در هر زمان با رابطه نرنست داده می شود. یعنی

$$E_{\text{اعمال}} = E_A^* - \frac{RT}{n} \log \frac{c_P}{c_A} - E_{\text{رجع}} \quad (2-19)$$

که در آن $E_{\text{اعمال}}$ پتانسیل بین ریزالکتروود و الکتروود مرجع و c_A^* و c_P^* غلظت های A و P در تنها لایه نازکی از محلول در سطح الکتروودند. در نهایت، فرض می کنیم از آنجا که الکتروود خیلی کوچک است، برقکافت طی زمانهای کوتاه غلظت محلول را به مقدار قابل توجهی تغییر نمی دهد. یعنی، غلظت A در توده محلول c_A با برقکافت تغییر نمی کند و غلظت P در توده محلول c_P برای تمام مقاصد عملی صفر خواهد بود ($c_P \cong 0$).

برقکافت در یک ریزالکتروود غلظت توده محلول آنالیت را طی انجام آزمایش ولتامتری تغییر نمی دهد.

مقاطع برای ریزالکتروودها در محلولهای هم زده، اجازه دهید مقاطع غلظت/فاصله را هنگامی که پتانسیلی به یک ریزالکتروود سطح اعمال می شود که در محلولی فرو رفته است که به شدت هم زده می شود مطالعه کنیم. برای اینکه اثر هم زدن را درک کنیم، لازم است تصویری از الگوهای جریان مایع در چنین محلولی را در نظر بگیریم. سه نوع جریان را می توان شناسایی کرد که در شکل ۱۹-۸ نشان داده شده است. (۱) جریان آشفته که در آن حرکت مایع الگوی منظمی ندارد در توده محلول و دور از الکتروود صورت می گیرد. (۲) همچنان که سطح نزدیک می شود، انتقالی به جریان آرام انجام می گیرد. در جریان آرام، لایه های مایع در کنار یکدیگر در جهت موازی با سطح الکتروود می لغزند. (۳) در فاصله δ cm از سطح الکتروود، بر اثر اصطکاک بین مایع و الکتروود سرعت جریان آرام به صفر نزدیک می شود و لایه ای از محلول را که به دست می دهد که لایه نفوذ نرنست نامیده می شود. تنها در این لایه را که است که غلظت های واکنش دهنده و محصول به صورت تابعی از فاصله از سطح الکتروود تغییر می کنند.

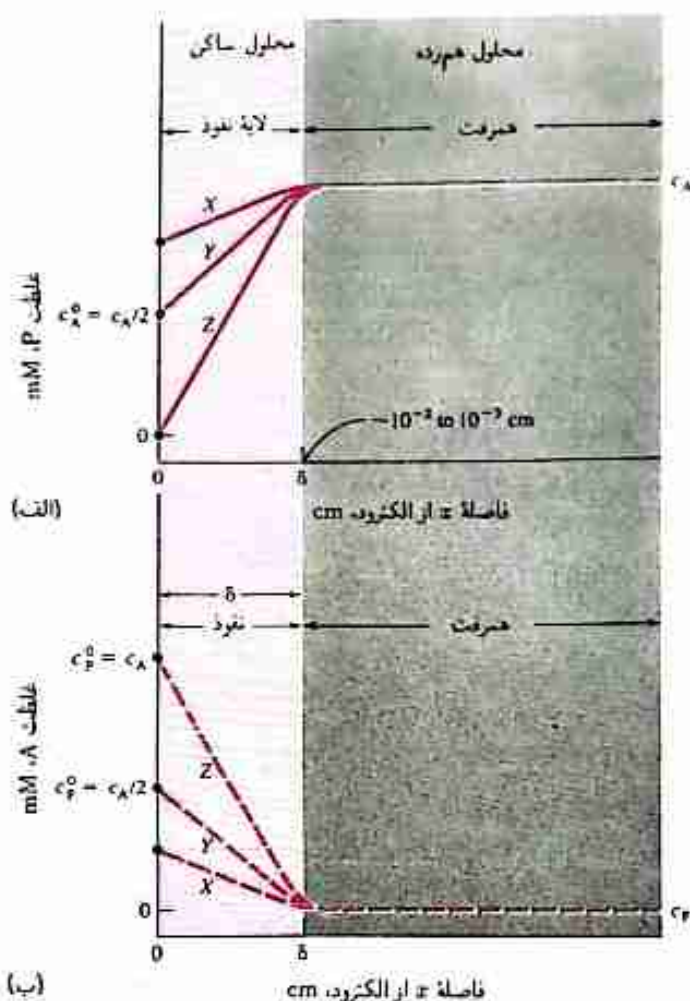


شکل ۸-۱۹ الگوهای جریان و ناحیه‌های نزدیک به الکترود کار در ولتامتری هیدرونیامیکی.

یعنی، در طول ناحیه‌های جریان آرام و جریان آشفته، همرفت غلظت A را در مقدار اولیه آن و غلظت P را در سطحی که بسیار کوچک است نگه می‌دارد.

شکل ۸-۱۹ الف دو مجموعه مقطع غلظتی را برای A و P در سه پتانسیل نشان داده شده به صورت X ، Y و Z در شکل ۸-۱۹ ب نمایش می‌گذارد. در شکل ۸-۱۹ ب محلول به دو ناحیه تقسیم شده است. یک قسمت توده محلول را می‌سازد که در آن انتقال جرم توسط همرفت مکانیکی انجام شده با همزن صورت می‌گیرد. غلظت A در طول این ناحیه c_A است. ناحیه دوم لایه نفوذ ترست است که بلافاصله در مجاورت سطح الکترود قرار دارد و ضخامت آن δ cm است. نوعاً δ در گستره 0.1 cm تا 0.01 cm تغییر می‌کند که به کارایی هم‌زدن و گرانیوی مایع بستگی دارد. انتقال جرم در درون لایه نفوذ توسط نفوذ تنها صورت می‌گیرد که دقیقاً مانند حالت محلول هم‌زده است. با وجود این، در درون محلول هم‌زده، نفوذ به ناحیه باریکی از مایع محدود می‌شود و در طول زمان نمی‌تواند به‌طور نامعین به درون محلول گسترش یابد. در نتیجه، در مدت کوتاهی، پس از اعمال یک ولتاژ، جریانهای نفوذ پایا به دست می‌آید. شکل ۸-۱۹ ب مقاطع غلظتی را برای P در سه پتانسیل X ، Y و Z به دست می‌دهد. در ناحیه نفوذ ترست، غلظت P به‌طور خطی با فاصله از سطح الکترود کاهش می‌یابد و در δ به صفر می‌رسد.

در این شکلها توجه کنید که در پتانسیل X ، غلظت تعادلی A در سطح الکترود به حدود 80% مقدار اولیه آن کاهش یافته است، در حالی که غلظت تعادلی P با یک مقدار هم‌ارز زیاد شده است. (یعنی $c_A = c_A^0 - c_P^0$)، در پتانسیل Y ، که پتانسیل نیم‌موج است، غلظتهای تعادلی دو گونه در سطح یکسان و برابر $c_A/2$ هستند. در نهایت، در پتانسیل Z و پس از آن، غلظت سطحی A به صفر نزدیک می‌شود و غلظت P به غلظت اولیه A ، c_A می‌رسد. در پتانسیلهای منفی‌تر از Z ، اساساً تمامی یونهای A که وارد لایه سطحی می‌گردند بی‌درنگ به



شکل ۹-۱۹ مقاطع غلظتی در سطح مشترک الکترود/محلول طی برقکافت $A + ne^- \rightarrow P$ در محلول هم‌رده A. شکل ۵-۲۴ را برای پتانسیل‌های در ارتباط با X، Y و Z ببینید.

✓-۱۶

P کاهیده می‌شوند. P تشکیل شده بدین طریق به درون توده محلول نفوذ می‌کند، به نحوی که غلظت P در لایه سطحی در c_A ثابت باقی می‌ماند.

جریان‌های ولتامتری

جریان در هر نقطه در برقکافت با ترکیبی از عوامل زیر تعیین می‌شود: (۱) سرعت انتقال جرم A به لایه نفوذ توسط همرفت و (۲) سرعت انتقال A از لایه خارجی لایه نفوذ به سطح الکترود. از آنجا که محصول برقکافت P به خارج از سطح الکترود نفوذ می‌کند و در نهایت توسط همرفت خارج می‌گردد، بنابراین به جریان پیوسته‌ای نیاز است تا غلظت‌های سطحی مورد تقاضای معادله نرنست را تأمین کند. به هر حال، همرفت ذخیره ناشی از A را در لایه خارجی لایه نفوذ حفظ می‌نماید. به این ترتیب، یک جریان حالت پایا حاصل می‌شود که توسط پتانسیل اعمال شده تعیین می‌گردد.

جریان در آزمایش برقکافتی که بررسی کردیم مقیاسی کمی از سرعتی است که در آن A به سطح الکترود آورده می‌شود و این سرعت متناسب است با شیب غلظتی $\partial c_A / \partial x$ که

خودآزمایی؛ نشان دهید که اگر احاد کمیت‌های در معادله به صورت زیر باشد، احاد معادله ۱۹-۵ به آمپر است: کمیت احاد

n	مول آنالیت/مول الکترون
F	مول الکترون/کولن = فارادی/کولن
A	سانتی‌متر مربع
D_A	ثانیه/cm ²
c_A	cm ³ /مول آنالیت
δ	cm

در آن x فاصله از سطح الکتروود به سانتی‌متر است. در مورد یک الکتروود مسطح، می‌توان نشان داد که جریان یا رابطه زیر داده شده است:

$$i = nFAD_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (3-19)$$

که در آن i جریان به آمپر، n تعداد مولهای الکترون به ازای مول آنالیت، F فارادی، A مساحت سطح الکتروود به cm²، D_A ضریب نفوذ برای A به cm²s⁻¹ و c_A غلظت A به mol/cm³ است. توجه کنید که $\partial c_A / \partial x$ شیب قسمت اولیه مقاطع غلظت نشان داده شده در شکل ۱۹-۹ الف است و این شیها را می‌توان توسط $(c_A - c_A^*) / \delta$ تخمین زد. بنابراین معادله ۱۹-۳ به صورت زیر کاهش می‌یابد:

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta} (c_A - c_A^*) = k_A (c_A - c_A^*) \quad (4-19)$$

که در آن ثابت k_A برابر $nFAD_A / \delta$ است.

معادله ۱۹-۳ نشان می‌دهد که بر اثر پتانسیلهای منفی بزرگتر c_A^* کوچکتر می‌شود، جریان کاهش می‌یابد تا اینکه غلظت سطحی به صفر می‌رسد که در این نقطه جریان ثابت و مستقل از پتانسیل اعمال شده می‌شود. بنابراین، هنگامی که $c_A^* \rightarrow 0$ ، جریان به صورت جریان حد i_l در می‌آید و

$$i_l = \frac{nFAD_A}{\delta} c_A = k_A c_A \quad (5-19)$$

اگرچه این الگوتها حدی بسیار ساده شده است، ولی تصویر نسبتاً صحیحی از فرایندهایی در اختیار می‌گذارد که در سطح مشترک الکتروود-محلول انجام می‌شوند.

این مشتق بر اساس تصویر بسیار ساده شده‌ای از لایه نفوذ استوار است که در آن به سطح مشترک بین لایه‌های متحرک و ساکن به صورت لبه تیز مشخصی نگاه می‌شود که در آن انتقال با هرفت متوقف و انتقال با نفوذ شروع می‌گردد. با این حال، این الگوی ساده شده تقریب قابل قبولی از رابطه بین جریان و متغیرهایی را که بر جریان تأثیر دارند در اختیار می‌گذارد.

رابطه جریان/ولتاژ برای واکنشهای برگشت پذیر

جهت به دست آوردن معادله‌ای برای منحنی S شکل نشان داده شده در شکل ۱۹-۷، معادله ۱۹-۴ را از معادله ۱۹-۳ کسر می‌کنیم که بر اثر نواری خواهم داشت:

$$c_A^* = \frac{i_l - i}{k_A} \quad (6-19)$$

غلظت سطحی P را همچنین می‌توان با به کارگیری رابطه‌ای مشابه با معادله ۱۹-۴ بر حسب جریان بیان کرد، یعنی

$$i = -\frac{nFAD_P}{\delta} (c_P - c_P^*) \quad (7-19)$$

که در آن علامت منها از شیب منحنی مقطع غلظت برای P حاصل می‌شود. توجه کنید که D_P هم اکنون ضریب نفوذ P است. ولی قبلاً متذکر شده ایم که در طول برقکافت غلظت P

در توده محلول صفر است و بنابراین هنگامی که $c_p \approx c_p^*$

$$i = nFAD_p c_p^* = k_p c_p^*$$

که در آن $k_p = nFD_p/\delta$ با نوآوری خواهیم داشت:

$$c_p^* = \frac{i}{k_p} \quad (۸-۱۹)$$

با جایگزینی معادله‌های ۶-۱۹ و ۸-۱۹ در معادله ۲-۱۹ و بعد از نوآوری خواهیم داشت:

$$E_{\text{اعمال شده}} = E_A^* - \frac{0.0592}{n} \log \frac{k_A}{k_p} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} - E_{\text{رجع}} \quad (۹-۱۹)$$

هنگامی که $i = i_l/2$ عبارت سوم در سمت راست این معادله برابر صفر می‌شود و طبق تعریف، اعمال شده $E_{1/2}$ پتانسیل نیم‌موج است. یعنی

پتانسیل نیم‌موج، $E_{1/2}$

$$E_{\text{اعمال شده}} = E_{1/2} = E_A^* - \frac{0.0592}{n} \log \frac{k_A}{k_p} - E_{\text{رجع}} \quad (۱۰-۱۹)$$

با جایگزینی این رابطه در معادله ۹-۱۹، رابطه‌ای برای ولتاموگرام در شکل ۷-۱۹ به دست می‌آید، یعنی

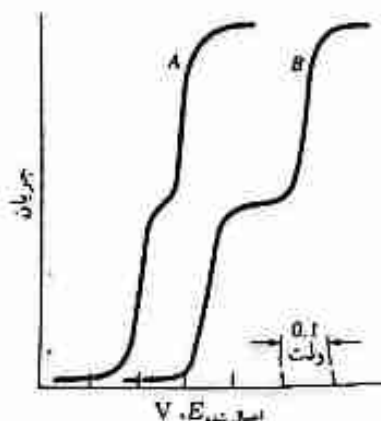
$$E_{\text{اعمال شده}} = E_{1/2} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{i}{i_l - i} \quad (۱۱-۱۹)$$

اغلب، نسبت k_A/k_p در معادله ۱۰-۱۹ تقریباً واحد است. بنابراین برای گونه A می‌توان نوشت:

$$E_{1/2} \cong E_A^* - E_{\text{رجع}} \quad (۱۲-۱۹)$$

رابطه جریان/ولتاژ برای واکنشهای برگشت‌ناپذیر

بسیاری از فرایندهای الکتروکاتالیز و ولتامتری به‌ویژه آنهایی که در ارتباط با سیستمهای آلی اند برگشت‌ناپذیرند که به موجهای کشیده و کمتر مشخصی منجر می‌شوند. توصیف کتی چنین موجهایی به یک عبارت اضافی (شامل انرژی فعالساری واکنش) در معادله ۱۱-۱۹ نیاز دارد تا سینتیک فرایند الکتروکاتالیز را به حساب آورد. گرچه پتانسیلهای نیم‌موج برای واکنشهای برگشت‌ناپذیر معمولاً تا حدی وابستگی به غلظت نشان می‌دهند، ولی جریانهایی نفوذ به‌طور خطی در ارتباط با غلظت باقی می‌مانند؛ بنابراین، این‌گونه فرایندها به‌سببولت برای تجزیه‌های کتی اعمال‌پذیرند.



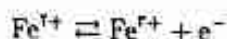
شکل ۱۰-۱۹ ولتاموگرام برای مخلوطهای دوجزئی. پتانسیل نیم‌موجها $V_{1/2}$ در منحنی A و $V_{1/2}$ در منحنی B تفاوت دارد.

ولتاموگرامها برای مخلوط واکنش دهنده‌ها

معمولاً، واکنش دهنده‌های یک مخلوط به‌طور مستقل از یکدیگر در ریزالکتروود رفتار می‌کنند؛ بنابراین یک ولتاموگرام برای یک مخلوط به‌سادگی مجموع موجها برای اجزای سازنده تک است. شکل ۱۹-۱۰ ولتاموگرام برای یک زوج از مخلوطهای دوجزی را نشان می‌دهد. پتانسیلهای نیم‌موجها در واکنش دهنده حدود $V \text{ } ۰.۱^*$ در منحنی A و حدود $V \text{ } ۰.۲^*$ در منحنی B تفاوت دارند. به‌وضوح، یک ولتاموگرام تک ممکن است تعیین گتی دو یا چند گونه را میسر سازد. موفقیت عمل به وجود تفاوت کافی بین پتانسیلهای نیم‌موج پشت سرهم بستگی دارد تا ارزیابی جریانهای نفوذ مجزا را ممکن سازد. تقریباً $V \text{ } ۰.۲^*$ مورد نیاز است، چنانچه گونه‌ای که ساده‌تر کاهش می‌شود متحمل کاهش دو الکترونی می‌گردد؛ در صورتی که اولین کاهش فرایندی تک‌الکترونی باشد، به حداقل حدود $V \text{ } ۰.۳^*$ تفاوت نیاز خواهد بود.

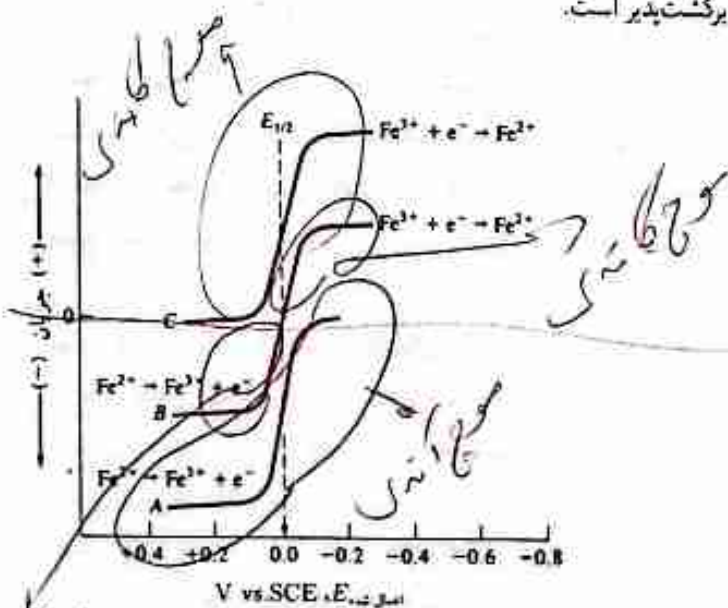
ولتاموگرامهای آندی و آندی/کاتدی مختلط

موجهای آندی و همچنین موجهای کاتدی در ولتامتری مشاهده می‌شوند. مثالی از موج آندی در منحنی A شکل ۱۱-۱۹ نشان داده شده است که در آن واکنش الکتروود شامل اکسایش آهن (II) به آهن (III) در حضور یون سیترات است. جریان حدی در حدود $V \text{ } ۰.۱^*$ به دست می‌آید که در ارتباط با نیم‌واکنش زیر است:

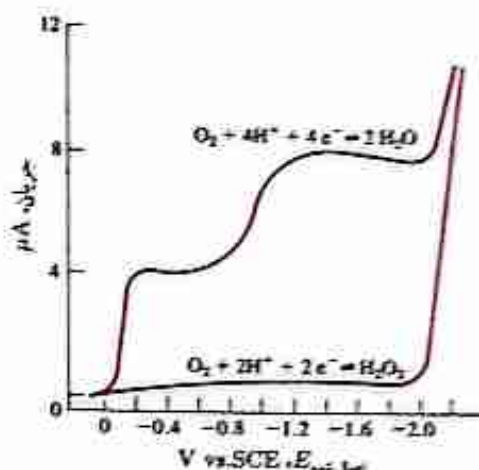


همچنان‌که پتانسیل بیشتر منفی می‌شود، کاهش در جریان آندی صورت می‌گیرد؛ در حدود $V \text{ } ۰.۲^*$ ، جریان به صفر می‌رسد، زیرا اکسایش آهن (II) متوقف شده است.

منحنی C ولتاموگرام را برای محلولی از آهن (III) در همان محیط به نمایش می‌گذارد. در اینجا، موج کاتدی از کاهش آهن (III) به حالت دووالانسی حاصل می‌شود. پتانسیل نیم‌موج مساوی با پتانسیل نیم‌موج آندی است که نشان می‌دهد اکسایش و کاهش دو گونه آهن در ریزالکتروود کاملاً برگشت پذیر است.



شکل ۱۱-۱۹ رفتار ولتامتری آهن (II) و آهن (III) در محیط سیترات. منحنی A: موج آندی برای محلولی که در آن $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-2}$ منحنی B: موج کاتدی/آندی برای محلولی که در آن $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0.5 \times 10^{-2}$ منحنی C: موج کاتدی برای محلولی که در آن $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \times 10^{-2}$



شکل ۱۹-۱۲ ولتامیوگرام برای کاهش اکسیژن در محلول ۱ M KCl + سیسند با هوا. منحنی زیرین برای ۱ M KCl + عاری از اکسیژن است.

منحنی B ولتامیوگرام مخلوط هم مولی از آهن (II) و آهن (III) است. قسمت منحنی زیر خط جریان صفر مربوط به اکسایش آهن (II) است؛ این واکنش در پتانسیل اعمال شده‌ای برابر با پتانسیل نیم موج متوقف می‌شود. قسمت بالایی منحنی مربوط به کاهش آهن (III) است.

موجهای اکسیژن

اکسیژن حل شده به‌سبب در الکتروده جیوه قطره‌چکان کاهش می‌شود؛ محلول آبی سیر شده با هوا دو موج مجزا مربوط به این عنصر نشان می‌دهد (شکل ۱۹-۱۲ را ببینید). موج اول از کاهش اکسیژن به هیدروژن پروکسید حاصل می‌شود. موج دوم از کاهش مولکول برای تولید آب ناشی می‌گردد. همان‌طور که از ملاحظات استوکیومتری انتظار می‌رود، موج برای کاهش به آب دو برابر موج برای تشکیل هیدروژن پروکسید است.

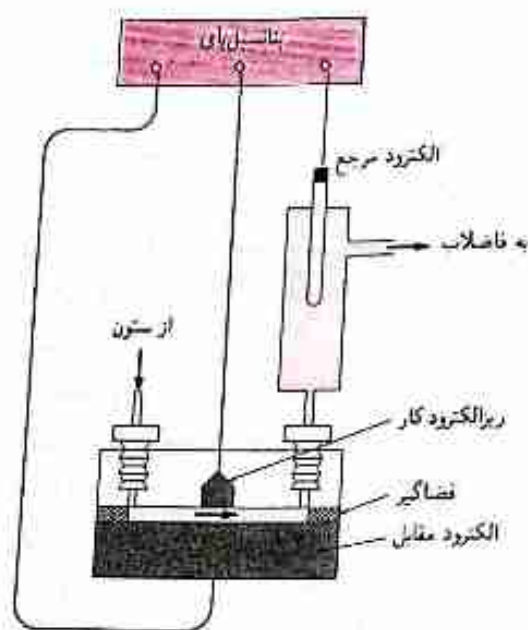
اندازه‌گیریهای ولتامتری روشی راحت یا کاربرد گسترده‌ای را برای تعیین اکسیژن حل شده در محلولها در اختیار می‌گذارد. با وجود این، حضور اکسیژن اغلب مزاحم تعیین دقیق سایر گونه‌ها می‌شود. بنابراین، اولین مرحله در روشهای کار آمپرسنجی معمولاً خارج کردن اکسیژن است. هوازدایی محلول برای چند دقیقه یا یک گاز بی اثر (بخشیدن) انجام می‌شود؛ جریانی از همان گاز، معمولاً نیتروژن از بالای سطح محلول طی تجزیه عبور داده می‌شود تا از جذب مجدد اکسیژن جلوگیری کند.

خارج کردن اکسیژن از محلول آنالیت را با بخشیدن نیتروژن به دیون محلول انجام دهید.

موارد کاربرد ولتامتری هیدرودینامیکی

در حال حاضر، بهترین کاربردهای ولتامتری هیدرودینامیکی عبارت‌اند از: (۱) آشکارسازی و تعیین گونه‌های شیمیایی، همچنان‌که از ستونهای کروماتوگرافی یا دستگاههای تزریق جریان خارج می‌شوند؛ (۲) تعیین روزمره اکسیژن و برخی از مواد زیست‌شیمیایی مورد نظر مانند گلوکز، لاکتوز و ساکاروز؛ (۳) آشکارسازی نقطه پایانی در نیتراسیونهای حجمی و کولن‌سنجی؛ (۴) مطالعات بنیادی فرایندهای الکتروشیمیایی.

تجزیه تزریق جریان در بخش ۲۲-ج۲ بررسی شد.



شکل ۱۹-۱۳ سیستم ولتامتری برای آشکارسازی گونه‌های الکتروفعال، همچنان‌که از ستون خارج می‌شوند.

آشکارسازی ولتامتری در تجزیه کروماتوگرافی و تزریق جریان، ولتامتری هیدرونیامیکی کاربرد گسترده‌ای برای آشکارسازی و تعیین ترکیبات یا یونهای کاهش‌پذیر یا اکسایش‌پذیری پیدا کرده است که توسط کروماتوگرافی مایع یا عملکرد بالا (فصل ۲۸) یا توسط روشهای تزریق جریان جدا شده‌اند (بخش ۲۲ ج). در این کاربردها، یک سلول لایه نازک، مانند آنچه در شکل ۱۹-۱۳ نشان داده شده است، به کار گرفته می‌شود. الکتروود کار در این سلولها نوعاً در دیواره یک بلوک عایق فرو رفته است که با یک فضاگیر نازک که در شکل آمده از الکتروود مقابل جدا شده است، حجم چنین سلولی نوعاً 10^{-6} تا 10^{-5} است. باتاسیلی متناظر با ناحیه جریان حد برای تجزیه بین الکتروود کار فلزی یا کربن شیشه‌ای و الکتروود مرجع نقره/نقره کلریدی که در مسیر جریان از آشکارساز قرار گرفته است اعمال می‌شود. در این نوع کاربرد، حدود آشکارسازی به کمی 10^{-9} تا 10^{-11} M از آنالیت به دست می‌آید. این کاربرد ولتامتری هیدرونیامیکی باز هم در بخش ۲۸ ج-۶ بررسی می‌شود.

حسگرهای ولتامتری، تعدادی سیستمهای ولتامتری برای تعیین گونه‌های ویژه‌ای که در صنعت یا پژوهش مورد نظرند به طور تجاری تولید شده‌اند. این وسایل را گهگاه الکتروود می‌نامند، ولی در واقع سلولهای کامل ولتامتری‌اند و بهتر است حسگر نامیده شوند، دو نوع از این وسایل در اینجا بررسی می‌شود.

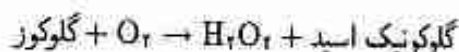
تعیین اکسیژن در محیطهای آبی مختلفی مانند آب دریا، خون، فاضلاب، محصولات خروجی از کارخانه‌های شیمیایی و خاک در صنعت، پژوهشهای زیست محیطی و زیست شیمیایی و طب بالینی از اهمیت زیادی برخوردار است. یکی از متداولترین و آسانترین روشها برای انجام چنین اندازه‌گیریهای حسگر اکسیژن کلارک است که توسط آل. سی. کلارک در سال

حسگر اکسیژن کلارک به طور گسترده‌ای در آزمایشگاه‌های بالینی برای تعیین O_2 در خون و سایر سیالات بدن به کار می‌رود.

۱۹۵۶ به ثبت رسید. * نمودار حسگر اکسیژن کلارک در شکل ۱۹-۱۴ نشان داده شده است. سلول متشکل است از یک الکترود کار کاندی دیسک پلاتینی که در یک عایق استوانه‌ای قرار گرفته در مرکز فرو رفته است. انتهای پایینی این عایق با یک آند نفوذی حلقه‌ای شکل احاطه شده است. عایق لوله‌مانند و الکترود در داخل یک استوانه دوم سوار شده‌اند که محتوی یک محلول بافری شده پتانسیم کلرید است. یک غشای اکسیژن تراوای تعویض‌پذیر نازک ($\sim 20 \mu m$) از تفلون یا پلی‌اتیلن با یک واشر در انتهای پایینی لوله در جای خود محکم نگه‌داشته شده است. ضخامت محلول الکترولیت بین کاتد و غشا حدود $10 \mu m$ است.

هنگامی که حسگر اکسیژن در محلولی هم‌زده یا در حال جریانی از آنالیت فرو رود، اکسیژن از درون غشا به داخل لایه نازک الکترولیت مجاور کاتد دیسکی نفوذ می‌کند و در آنجا به الکترود نفوذ می‌نماید و بی‌درنگ به آب کاهیده می‌شود. برخلاف الکترود هیدرودینامیکی نرمال، دو فرایند نفوذ درگیرند، یکی از درون غشا و دیگری از درون محلول بین غشا و سطح الکترود. برای اینکه شرط حالت پایا در زمان نسبتاً مناسبی برقرار شود (10^3 تا 2×10^4 s)، ضخامت غشا و فیلم الکترولیت باید $20 \mu m$ یا کمتر باشد. تحت این شرایط، این سرعت متعادل شدن انتقال اکسیژن در عرض غشاست که سرعتی را تعیین می‌کند که در آن جریانهایی حالت پایا به دست می‌آیند.

تعدادی از حسگرهای ولتامتری پایه آنزیمی به طور تجاری عرضه می‌شوند. یک مثال حسگر گلوکز است که به طور گسترده‌ای در آزمایشگاه‌های بالینی برای تعیین روزمره گلوکز در نمونه‌های سرم خون به کار گرفته می‌شود. ساختمان این وسیله مشابه حسگر اکسیژن نشان داده شده در شکل ۱۹-۱۴ است. غشا در این حالت پیچیده‌تر و شامل سه لایه است. بیرونی‌ترین لایه یک فیلم پلی‌کربنات است که نسبت به گلوکز تراوا ولی نسبت به پروتئینها و سایر اجزای سازنده خون نائتراواست. لایه وسطی یک آنزیم تثبیت شده (در اینجا گلوکز اکسیداز) است. درونی‌ترین لایه غشای سلولوز استات است که نسبت به مولکولهای کوچک مانند هیدروژن پروکسید تراواست. هنگامی که این وسیله در محلولی حاوی گلوکز فرو رود، گلوکز از درون غشای بیرونی به داخل آنزیم تثبیت شده نفوذ می‌کند و در آنجا واکنش کاتالیزی زیر انجام می‌شود:

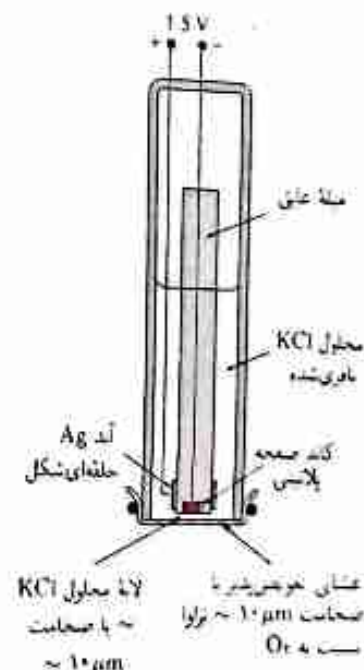


سپس هیدروژن پروکسید از درون لایه درونی غشا و به طرف سطح الکترود نفوذ می‌کند و در آنجا به اکسیژن اکسید می‌شود. یعنی



جریان حاصل مستقیماً متناسب با میزان گلوکز محلول آنالیت است.

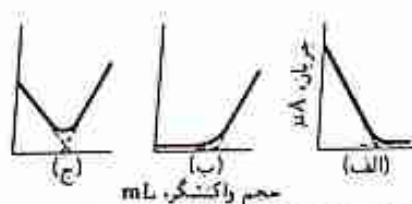
* برای اطلاعات بیشتر در مورد حسگر اکسیژن کلارک مرجع ۵ را ببینید.



شکل ۱۹-۱۴ حسگر اکسیژن ولتامتری کلارک.

واکنش کاتد: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$

واکنش آند: $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl(s) + e^-$



شکل ۱۵-۱۹ منحنیهای تیتراسیون آمپرسنجی نوعی: (الف) آنالیت کاهیده می‌شود، واکنشگر نمی‌شود؛ (ب) واکنشگر کاهیده می‌شود، آنالیت نمی‌شود؛ (ج) هم آنالیت و هم واکنشگر کاهیده می‌شوند.

چند حسگر دیگر موجودند که بر اساس اندازه‌گیری ولتامتری هیدروژن پروکسید تولید شده توسط اکسایش آنزیمی گونه‌های دیگر مورد نظر بالینی استوارند. این آنالیتها عبارت‌اند از ساکاروز، لاکتوز، اتانول و مللاکتات. البته برای هرگونه آنزیم متفاوتی نیاز است.

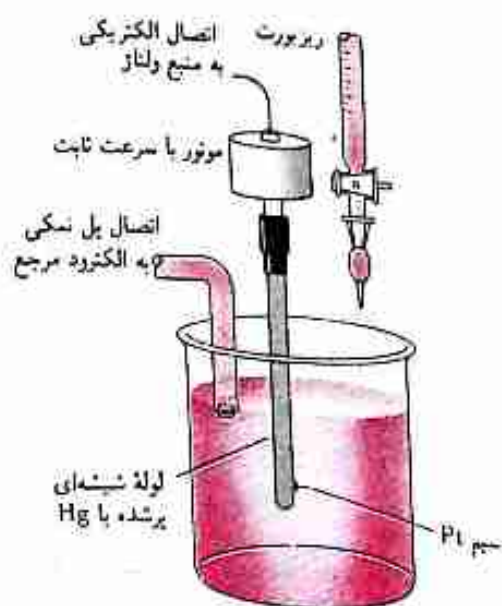
تیتراسیونهای آمپرسنجی، ولتامتری هیدروکینامیکی را می‌توان برای تخمین نقطه پایانی تیتراسیونها به‌کار گرفت، در صورتی‌که حداقل یکی از اجزای شرکت‌کننده یا محصولات واکنش در ریزالکتروکود اکسیده یا کاهیده شود. در اینجا، جریان در پتانسیل تثبیت‌شده‌ای در ناحیه جریان حد به عنوان تابعی از حجم واکنشگر (یا تابعی از زمان، در صورتی‌که واکنشگر توسط یک فرایند کولن‌سنجی یا جریان ثابت تولید شود) اندازه‌گیری می‌شود. منحنیهای داده‌ها در هر طرف نقطه پایانی خط مستقیم‌اند که شیبهای متفاوتی دارند؛ نقطه پایانی با برون‌یابی به محل تقاطع دو خط به دست می‌آید.

منحنیهای تیتراسیون آمپرسنجی نوعی یکی از شکلهای نشان‌داده‌شده در شکل ۱۵-۱۹ را به خود می‌گیرند. منحنی شکل ۱۵-۱۹ الف تیتراسونی را به نمایش می‌گذارد که در آن آنالیت در الکتروکود واکنش می‌دهد، ولی واکنشگر واکنش نمی‌دهد. شکل ۱۵-۱۹ ب مشخصه یک منحنی است که در آن واکنشگر در ریزالکتروکود واکنش می‌دهد، ولی آنالیت واکنش نمی‌دهد. شکل ۱۵-۱۹ ج مربوط به تیتراسونی است که در آن هم آنالیت و هم واکنشگر در ریزالکتروکود واکنش می‌دهند.

با دو نوع سیستم الکتروکود آمپرسنجی سروکار داریم. یک نوع الکتروکود قطبش‌پذیر تکی را به‌کار می‌گیرد که با یک الکتروکود مرجع جفت می‌شود؛ نوع دیگر یک زوج ریزالکتروکود حالت جامد یکسان فرو رفته در یک محلول هم‌زده را به‌کار می‌گیرد. برای نوع اول، ریزالکتروکود اغلب یک الکتروکود پلاتینی چرخان است که توسط مهر و موم کردن یک سیم پلاتینی به درون دیواره یک لوله شیشه‌ای که به یک موتور همزن متصل شده ساخته شده است. الکتروکود جیوه قطره‌چکان نیز می‌توان به‌کار برد که در این حالت محلول هم‌زده نمی‌شود.

تیتراسیونهای آمپرسنجی با یک الکتروکود نشان‌دهنده، با یک استثنا قابل توجه، به تیتراسیونهای محدود می‌شوند که در آنها محصول یک رسوب یا یک کمپلکس پایدار است. واکنشگرهای رسوب‌دهنده عبارت‌اند از نقره نترات برای یون هالیدها، سرب نترات برای یون سولفات و چند واکنشگر آلی مانند ۸-هیدروکسی‌کینولین، دی‌متیل‌گلی‌اکسیم و کوپرفرون برای یونهای فلزی مختلفی که در ریزالکتروکود کاهش‌پذیرند. چند یون فلزی نیز توسط تیتراسیون با محلول استاندارد EDTA تعیین شده‌اند. استثنای ذکر شده در بالا شامل تیتراسیون برخی فتولها، آمینهای آروماتیک و اولفینها؛ هیدرازین؛ و آرسنیک (III) و آنتیموان (III) با برم است. برم اغلب به طریقه کولن‌سنجی تولید می‌شود؛ این جسم همچنین با افزایش محلول استاندارد از پتاسیم برمات به محلول اسیدی از آنالیت که حاوی مقداری اضافی از پتاسیم برمید است تشکیل شده است. برم در محیط اسیدی با واکنش زیر تشکیل می‌شود:





شکل ۱۶-۱۹ آرایش سلول نوعی برای
تیتراسیونهای آمپرومتری با یک الکترود پلاتینی
چرخان.

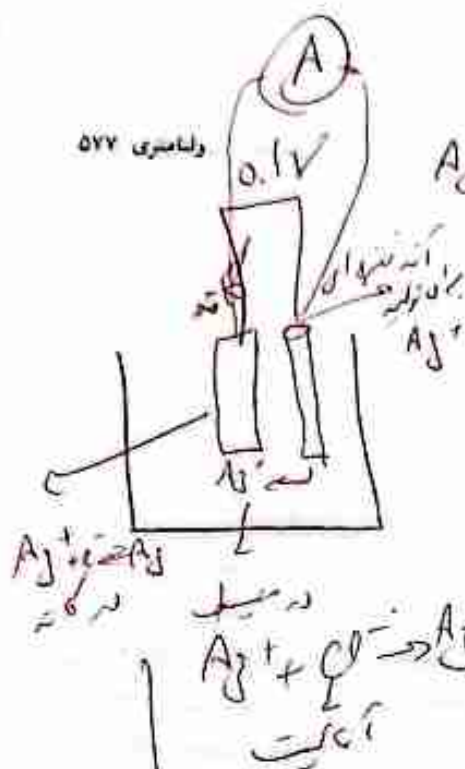
این نوع تیتراسیون با یک الکترود پلاتینی چرخان یا ریزالکترودهای پلاتینی دوقلو انجام شده است. هیچ جریانی قبل از نقطه هم‌ارزی مشاهده نمی‌شود؛ بعد از هم‌ارزی شیبایی، افزایش سریعی در جریان بر اثر واکنش الکتروشیمیایی برم اضافی صورت می‌گیرد.

کاربرد یک زوج از ریزالکترودهای فلزی یکسان برای تشخیص نقطه هم‌ارزی در تیتراسیونهای آمپرومتری از مزیت ساده بودن دستگاه و عدم نیاز به تهیه و نگهداری یک الکترود مرجع برخوردار است. این نوع سیستم در دستگاه طراحی شده برای تعیین خودکار روزمره یک گونه‌ای که اغلب با یک واکنشگر تولید شده به طریقه کولن‌سنجی انجام می‌شود به‌کار رفته است. مثالی از این نوع دستگاه موجود تجاری است که برای تعیین خودکار کلرید در نمونه‌های سرم، عرق بدن، استخراج بافتها، آفت‌کشها و محصولات غذایی به‌کار گرفته می‌شود. در اینجا، واکنشگر یون نقره است که به طریقه کولن‌سنجی از یک آند نقره‌ای تولید می‌شود. سیستم شناساگر مشکل است از یک زوج ریزالکترود نقره‌ای دوقلو که در پتانسیلی حدود ۱ V⁺ نگه‌داشته شده است. قبل از نقطه هم‌ارزی در تیتراسیون یون کلرید، اساساً هیچ جریانی مشاهده نمی‌شود زیرا هیچ گونه‌ای که به سهولت کاهیده شود در محلول حضور ندارد. در نتیجه، انتقال الکترون در کاتد انجام نمی‌گیرد و الکترود کاملاً قطبیده است. توجه کنید که آند قطبیده نیست، زیرا واکنش



می‌تواند در حضور یک واکنش‌دهنده یا واقظینده کاتدی مناسب انجام شود. بعد از گذشتن از نقطه هم‌ارزی، به علت حضور مقدار قابل توجهی از یونهای نقره که می‌توانند واکنش دهند تا نقره به دست آید، کاتد واقظیده می‌شود. یعنی





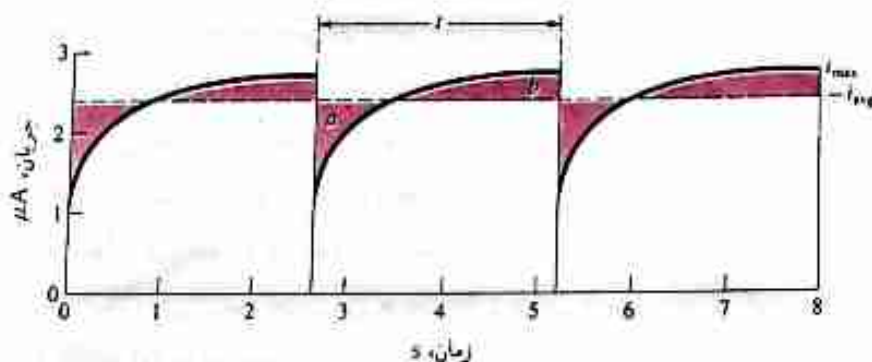
بر اثر این نیم واکنش و اکسایش تفرقه در آند جریانی به وجود می آید. بزرگی این جریان، مانند سایر روشهای آمپرسنجی، مستقیماً با واکنشگر اضافی متناسب است. بنابراین، منحنی تیتراسیون مشابه منحنی است که در شکل ۱۹-۱۵ ب نشان داده شده است. در تیتراژ خودکاری که هم اکنون ذکر شد. علامت جریان آمپرسنجی باعث می شود تا جریان مولد کولن سنجی قطع شود؛ سپس غلظت کلرید از بزرگی جریان و زمان تولید واکنشگر محاسبه می شود. گفته می شود که دستگاه دارای گستره ای از ۱ تا 999.9 mM Cl^- در لیتر با دقتی ۱٪ و نسبتی و صحنی ۵٪ است. زمان تیتراسیون نوعی ۲۰ ثانیه است.

۱۹-۵ پلاروگرافی

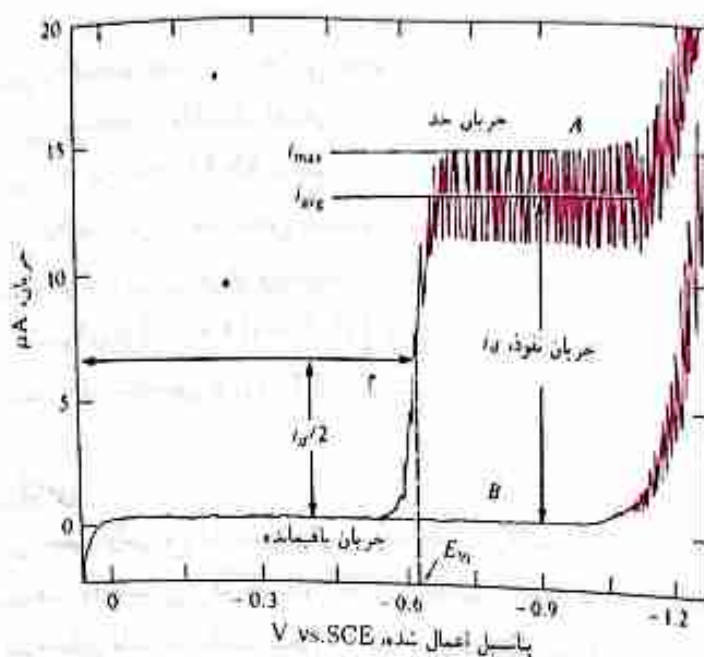
پلاروگرافی یونش خطی اولین نوع ولتامتری بود که کشف شد و مورد استفاده قرار گرفت. این روش با ولتامتری هیدروپنایمیک از دو نظر تفاوت دارد. اول از همرفت جلوگیری می شود و دوم الکترو د جیوه قطره چکان مانند آنچه که در شکل ۱۹-۵ ج نشان داده شده است به عنوان الکترو د کار استفاده می شود. نتیجه تفاوت اول این است که جریانهای حد پلاروگرافی، به جای هم نفوذ و هم همرفت، توسط نفوذ تنها کنترل می شوند. از آنجا که همرفت حضور ندارد، جریانهای حد پلاروگرافی معمولاً با یک یا دو مرتبه بزرگی کوچکتر از جریانهای حد هیدروپنایمیک اند.

جریان پلاروگرافی

جریان در یک سلول محتوی الکترو د قطره چکان متحمل افت و خیزهای متناوبی می شود که از نظر فرکانس متناظر با سرعت قطره است. همچنانکه قطره از لوله موین جدا می شود، جریان به صفر تنزل می کند (شکل ۱۹-۱۷ را ببینید)؛ سپس همچنانکه مساحت الکترو د رشد می کند، به علت سطح بزرگتری که نفوذ می تواند به آن انجام شود، جریان به سرعت زیاد می شود. جریان میانگین، جریان ثابت فرضی است که در آن زمان قطره i همان مقدار باری را تولید می کند که جریان افت و خیزکننده طی همین زمان تولید خواهد کرد. برای تعیین جریان میانگین، لازم است که افت و خیزهای بزرگ در جریان را توسط یک صافی الکترونیکی یا توسط نمونه برداری جریان نزدیک به انتهای هر قطره، جایی که تغییرات در جریان یا زمان نسبتاً کوچک است، کاهش دهیم. به طوری که در شکل ۱۹-۱۸ نشان داده شده است، در منحنی i صافی پایین گذر نوسانات را تا بزرگی مناسبی محدود می کند؛ سپس جریان میانگین (یا اینکه، جریان



شکل ۱۹-۱۷ اثر رشد قطره روی جر پلاروگرافی. برای میانگین i ، سطح b = سطح a $i_{avg} = \frac{1}{T} \int_0^T i dt$

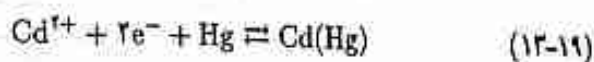


شکل ۱۸-۱۹ پلاروگرامها برای (A) محلولی از ۱ M HCl که نسبت به Cd^{2+} به 5×10^{-2} است و (B) محلولی از ۱ M HCl [۶]

ماکسیمم به سهولت تعیین می شود، مشروط بر اینکه زمان سرعت قطره تکرارپذیر باشد. به ازای قطره های نامنظم در قسمت بالایی منحنی A توجه کنید که احتمالاً توسط ارتعاش دستگاه به وجود می آید.

پلاروگرام

شکل ۱۸-۱۹ در پلاروگرام را نشان می دهد، یکی برای محلولی که نسبت به هیدروکلیک اسید 10^{-2} M و نسبت به یون کادمیم 5×10^{-2} M است (منحنی A) و دومی برای اسید در غیاب یون کادمیم (منحنی B). موج پلاروگرافی در منحنی A از واکنش زیر ناشی می شود:



که در آن Cd(Hg) نشانگر کادمیم عنصری حل شده در جیوه برای تولید منفعه است. افزایش نیز در جریان در حدود -1 V در هر دو پلاروگرام توسط کاهش یونهای هیدروژن به هیدروژن به وجود می آید. بررسی پلاروگرام برای الکترولیت کمکی تنها نشان می دهد که جریان کوچکی به نام جریان باقیمانده، حتی در غیاب یونهای کادمیم در سلول، وجود دارد.

مانند ولتامتری هیدروپنایمیکی، جریانهای نفوذ هنگامی مشاهده می شوند که بزرگی جریان با سرعتی محدود شود که در آن آنالیت بتواند به سطح الکترود آورده شود. با وجود این، در پلاروگرافی تنها مکانیسم انتقال جرم نفوذ است و بدین دلیل جریانهای حد پلاروگرافی معمولاً جریانهای نفوذ نامیده و یا نماد i_d مشخص می شوند. به طوری که در شکل ۱۸-۱۹ نشان داده شده است، جریان نفوذ تفاوت بین جریان حد و جریان باقیمانده است. جریان نفوذ مستقیماً با غلظت آنالیت متناسب است.

جریان نفوذ با غلظت آنالیت متناسب است.

مس

جریان نفوذ در الکتروده قطره چکان در به دست آوردن معادله‌ای برای جریانهای نفوذ پلاروگرافی، لازم است سرعت رشد الکترودی کروی در نظر گرفته شود که به زمان قطره بر حسب ثانیه t و سرعت جریان از دیون اولیه موئین m بر حسب mg/s وابسته است. در معادله ایلکوکویچ این متغیرها در نظر گرفته شده است:

$$(i_d)_{\text{مکسیم}} = 706 n D^{1/2} m^{1/2} t^{1/2} c$$

در پلاروگرافی، جریان اغلب بر حسب میکروآمپر ثبت می‌شود. غلظت‌های محاسبه شده، هنگامی که μA در معادله ۱۹-۱۴ به کار برده شود، بر حسب واحد میلی مول در لیتر خواهند بود.

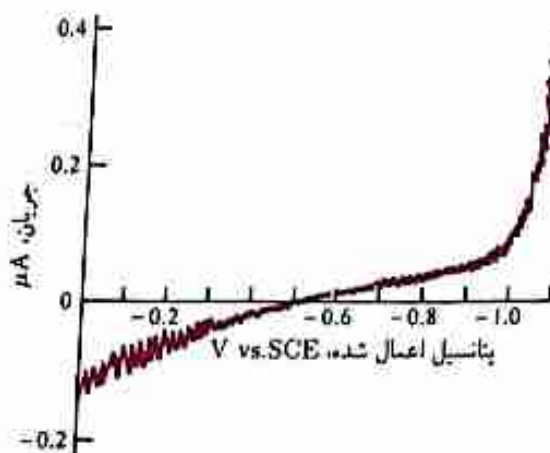
که در آن $(i_d)_{\text{مکسیم}}$ ماکسیمم جریان بر حسب آمپر و c غلظت آنالیت بر حسب مول در سانتی متر مکعب است. جهت به دست آوردن رابطه‌ای برای جریان میانگین به جای ماکسیمم، ثابت در معادله بالا، به جای ۷۰۶، عدد ۶۰۷ است. یعنی

$$(i_a)_{\text{مکین}} = 607 n D^{1/2} m^{1/2} t^{1/2} c \quad (14-19)$$

توجه کنید که هم جریان میانگین و هم جریان ماکسیمم را می‌توان در پلاروگرافی کتی به کار برد. حاصلضرب $m^{1/2} t^{1/2}$ در معادله ایلکوکویچ، که ثابت موئینه نامیده می‌شود، تأثیر مشخصات الکتروده قطره چکان را روی جریان نفوذ تشریح می‌کند. هم m و هم t به سهولت به طور تجربی ارزیابی می‌شوند؛ بنابراین مقایسه جریانهای نفوذ حاصل از موئینه‌های متفاوت ممکن می‌شود.

جریان باقیمانده
شکل ۱۹-۱۹ یک منحنی جریان باقیمانده (به دست آمده در حساسیت بالا) را برای محلولی $1 M$ از هیدروکلریک اسید نشان می‌دهد. این جریان دو منبع دارد. منبع اول کاهش ناخالصیهای ناچیزی است که تقریباً بدون شک در محلول شاهد حضور دارند؛ این ناخالصیها عبارتند از مقادیر کم اکسیژن حل شده، یونهای فلزی سنگین از آب مقطر و ناخالصیهای موجود در تنک به کار گرفته شده به عنوان الکترولیت کمکی. (۱۵)

جزء دوم جریان باقیمانده که جریان باردار کردن یا جریان خازن نامیده می‌شود از جریانی از الکترونهایی حاصل می‌شود که قطره‌های جیوه را نسبت به محلول باردار می‌کنند؛ این جریان ممکن است منفی یا مثبت باشد. در پتانسیلهای منفی‌تر از حدود $0.4 V$ ، اضافی



شکل ۱۹-۱۹ منحنی جریان باقیمانده، محلول $1 M HCl$ $0.1 M$.

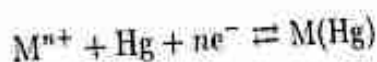
الکترونها حاصل از منبع dc سطح هر قطره را با باری منفی مجهز می‌سازد. این اضافی الکترونها همراه با قطره همچنان که جدا می‌شود حمل می‌گردد؛ از آنجا که هر قطره جدید هنگام تشکیل باردار می‌شود، جریانی پیوسته ولی کوچک نتیجه می‌گردد. در پتانسیلهای اعمال شده کوچکتر از حدود 4×10^{-4} V، جیوه تمایل دارد تا نسبت به محلول مثبت باشد؛ بنابراین، با تشکیل هر قطره، الکترونها از سطح به طرف توده جیوه دفع می‌شوند و به این ترتیب یک جریان منفی به دست می‌آید. در حدود 4×10^{-4} V، سطح جیوه بدون بار است و جریان باردار کردن صفر خواهد بود. جریان باردار کردن نوعی جریان نافاراده‌ای است، زیرا بار در عرض سطح مشترک الکتروود/محلول حمل می‌شود، بدون اینکه فرایند اکسایش/کاهش انجام شود. در نهایت، صحت و حساسیت روش پلاروگرافی به بزرگی جریان باقیمانده نافاراده‌ای و صحتی که با آن تصحیحی را می‌توان برای تأثیر آن تعیین کرد بستگی دارد.

مقایسه جریانهایی حاصل از الکتروودهای قطره چکان و مسطح ساکن جریانهایی ثابت با یک الکتروود مسطح در یک محلول هم‌زده به دست نمی‌آیند، زیرا شیهای غلظتی بین سطح الکتروود و محلول توده به طور پیوسته با زمان تغییر می‌کنند. در مقابل، الکتروود قطره چکان جریانهایی تکرارپذیر ثابتی اساساً بلافاصله بعد از تنظیم پتانسیل اعمال شده نشان می‌دهد. این رفتار مزیت الکتروود جیوه قطره چکان را در به کارگیری گسترده آن در سالهای اولیه ولتامتری به نمایش می‌گذارد.

حصول سریع جریانهایی ثابت از ماهیت تکرارپذیر بالای فرایند تشکیل قطره و همچنین از این واقعیت که هر زمان قطره از لوله موئین جدا می‌گردد محلول در ناحیه الکتروود همگن می‌شود ناشی می‌گردد. بنابراین، شیب غلظتی تنها طی طول عمر کوتاه قطره به وجود می‌آید. به طوری که قبلاً مشاهده شد، تغییرات جریان در ارتباط با افزایش در مساحت سطح طی هر طول عمر تحقق می‌یابد. تغییراتی در شیب نفوذ dc/dx نیز طی این زمان انجام می‌شود. با این حال، این تغییرات کاملاً تکرارپذیرند و به جریانهایی منجر می‌شوند که آنها نیز بسیار تکرارپذیر خواهند بود.

اثر تشکیل کمپلکس روی موج پلاروگرافی

قبلاً مشاهده کردیم (نکته ۱۴-۵) که پتانسیل برای اکسایش یا کاهش یک یون فلزی تا حد زیادی تحت تأثیر حضور گونه‌هایی قرار دارد که کمپلکسهایی با آن یون تشکیل می‌دهند. بنابراین، تعجب‌آور نیست که آثار مشابهی در مورد پتانسیلهای نیم موج پلاروگرافی مشاهده می‌شود. داده‌های در جدول ۱۹-۱ به وضوح نشان می‌دهند که پتانسیل نیم موج برای کاهش یک کمپلکس فلز تا حد زیادی منفی‌تر از پتانسیل کاهش همان یون فلز ساده است. در واقع، این جابه‌جایی منفی در پتانسیل نتیجه‌گیری ترکیب یون کمپلکس و تعیین ثابت تشکیل آن را ممکن می‌سازد، مشروط بر اینکه واکنش الکتروود برگشت‌پذیر باشد. بنابراین، برای واکنش

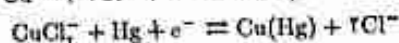
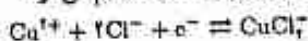


جدول ۱۹-۱ اثر عوامل کمپلکس ساز روی پتانسیلهای نیم موج پلاروگرافی در الکترود جیوه قطره چکان.

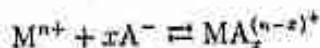
محیط	غیر کمپلکس	۱ M KCN	۱ M KCl	۱ M NH ₄ Cl	۱ M NH ₄ OH
یون					
Cd ²⁺	-۰.۵۹	-۰.۱۸	-۰.۶۴	-۰.۸۱	
Zn ²⁺	-۰.۱۰	NR*	-۰.۱۰	-۰.۳۵	
Pb ²⁺	۰.۴۰	-۰.۷۲	-۰.۴۲	۰.۶۷	
Ni ²⁺	-۰.۱۰	-۰.۳۶	-۰.۲۰	-۰.۱۰	
Co ²⁺	—	-۰.۲۵	-۰.۲۰	-۰.۲۹	
Cu ²⁺	+۰.۰۲	NR*	+۰.۰۴	-۰.۲۴	
			و -۰.۲۲**	و -۰.۵۱**	

* هیچ کاهش قبل از درگیری الکترولیت کمی انجام نمی شود.

** کاهش در دو مرحله با دو پتانسیل الکترودی متفاوت انجام می شود:



و



می توانید فرمول یک کمپلکس را با این روش تنها هنگامی که واکنش الکترود تکرار پذیر باشد ارزیابی کنید.

لینگان [۷] رابطه زیر را بین غلظت مولار لیگاند c_L و جابه جایی انجام شده در پتانسیل نیم موج توسط حضور آن به دست آورد:

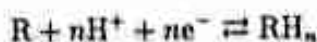
$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = -\frac{0.0592}{n} \log K_f - \frac{0.0592x}{n} \log c_L \quad (15-19)$$

که در آن $(E_{1/2})_c$ و $E_{1/2}$ به ترتیب پتانسیلهای نیم موج برای کانیونهای کمپلکس شده و کمپلکس نشده، K_f ثابت تشکیل برای کمپلکس و x نسبت ترکیب مولی عامل کمپلکس ساز به کانیون اند.

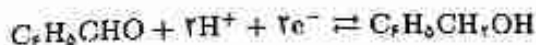
معادله ۱۵-۱۹ امکان ارزیابی فرمول کمپلکس را میسر می سازد. بنابراین، منحنی پتانسیل نیم موج در برابر $\log c_L$ برای چند غلظت لیگاند یک خط مستقیم به دست می دهد که شیب هر یک $0.0592x/n$ است. در صورتی که n معلوم باشد، نسبت ترکیبی لیگاند به یون فلز x به سهولت ارزیابی می شود. سپس معادله ۱۵-۱۹ را می توان برای محاسبه K_f به کار برد.

اثر pH روی پلاروگرام

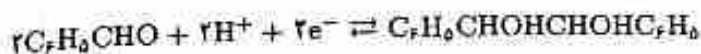
فرایندهای الکترودی آلی اغلب شامل یونهای هیدروژن اند که واکنش نوعی به صورت زیر است:



که در آن R و RH_n شکل‌های اکسیده و کاهشده مولکول آلی‌اند. بنابراین، پتانسیلهای نیم‌موج برای ترکیبات آلی تا حد زیادی به pH وابسته‌اند. علاوه بر این، تغییر pH ممکن است تغییری در محصول واکنش به وجود آورد. مثلاً، هنگامی که بنزالدهید در محلول بازی کاهشده می‌شود، موجی در حدود $V = -1.4$ به دست می‌آید که به تشکیل بنزیل الکل نسبت داده می‌شود:



با وجود این، در صورتی که pH کمتر از ۲ باشد، موجی در حدود $V = -1.4$ مشاهده می‌شود که درست نصف اندازه موج قبلی است؛ در اینجا واکنش هیدروبنزوسین تولید می‌کند:



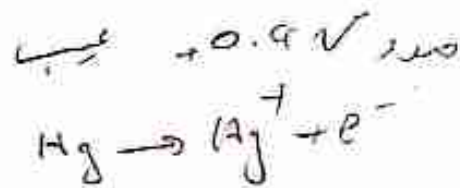
در مقادیر متوسط pH، دو موج مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وقوع هر دو واکنش است. باید تأکید کرد هر فرایند الکترودی که یونهای هیدروژن را مصرف یا تولید کند، pH محلول را در سطح الکتروده اغلب به شدت تغییر می‌دهد، مگر اینکه محلول خوب بافری شود. این تغییرات بر پتانسیل کاهش واکنش تأثیر می‌گذارند و موجهای کشیده و نسبتاً نامشخص به دست می‌دهند. علاوه بر این، چنانچه فرایند الکتروده توسط pH تغییر داده شود، مانند حالت بنزالدهید، ناخطی بودن در رابطه نفوذ جریان/غلظت نیز مشاهده خواهد شد. بنابراین، عموماً بافری کردن خوب برای تولید پتانسیلهای نیم‌موج و جریانهای نفوذ تکرارپذیر برای پلازموگرافی آلی الزامی است.

الف)

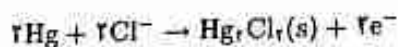
مزایا و معایب الکتروده جیوه قطره چکان

در گذشته الکتروده جیوه قطره چکان، به علت چند مشخصه منحصر به فرد، متداولترین ریزالکتروده به کار گرفته شده برای ولتامتری بود. اولین مشخصه معمولاً اضافه ولتاژ زیاد در ارتباط با کاهش یونهای هیدروژن است. در نتیجه، یونهای فلزی مانند روی و کادمیوم می‌توانند از محلول اسیدی رسوب داده شوند، با اینکه پتانسیلهای ترمودینامیکی آنها پیشنهاد می‌کنند که رسوب کردن این فلزات بدون تشکیل هیدروژن ناممکن است. مزیت دوم این است که یک سطح فلز جدید به طور پیوسته تولید می‌شود؛ بنابراین رفتار الکتروده مستقل از گذشته آن است. در مقابل، الکترودهای فلزی جامد به علت رفتار نامنظم آنها در ارتباط با ناخالصیهای جذب سطحی شده یا رسوب داده شده نامناسب‌اند. مشخصه غیرعادی سوم الکتروده قطره چکان که قبلاً تشریح شد این است که جریانهای میانگین تکرارپذیر بلافاصله در هر پتانسیل داده شده به دست می‌آیند، بدون توجه به اینکه این پتانسیل از نشانه‌های پایدار یا بالاتر حاصل شده باشد.

محدودیت جدی الکتروده قطره چکان، سهولت اکسید شدن جیوه است؛ این خاصیت کاربرد الکتروده را به عنوان آنده به شدت محدود می‌کند. در پتانسیلهای بزرگتر از $V = -1.4$ ، تشکیل جیوه (I) صورت می‌گیرد و یک موج به دست می‌دهد که منحنیهای سایر گونه‌های اکسیدپذیر را می‌پوشاند. در حضور یونهایی که با جیوه (I) رسوب یا کمپلکس تشکیل می‌دهند این رفتار



حتی در پتانسیلهای پایتتر مشاهده می شود. مثلاً در سمت چپ پایین شکل ۱۹-۱۸، شروع یک موج آندی را می توان در $V \cdot 0$ در ارتباط با واکنش زیر مشاهده کرد:



اتفاقاً، این موج آندی را می توان برای تعیین یون کلرید به کار برد.

حد آشکارسازی برای پلاروگرافی کلاسیک 10^{-5} M است.

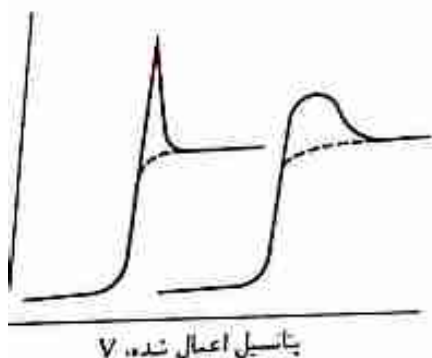
عبارت دیگر الکتروده جیوه قطره چکان جریان باقیمانده ای یا جریان یاردار شدن است که حساسیت روشهای کلاسیک را تا غلظتهای حدود 10^{-5} M محدود می کند. در غلظتهای پایتتر، احتمال دارد که جریان باقیمانده بزرگتر از جریان نفوذ باشد، وضعیتی که اندازه گیری دقیق جریان نفوذ را مانع می شود. به طوری که بعداً خواهیم دید، هم اکنون روشهایی موجودند که حد آشکارسازی را یک تا دو مرتبه بزرگی افزایش می دهند.

نکته ای که کاربرد الکتروده جیوه قطره چکان پر زحمات است و بر اثر مسدود شدن بد عمل می کند، مشخصه نگارنده الکتروده این است که اغلب ماکسیمهای جریانی مانند آنچه در شکل ۱۹-۲۰ نشان داده شده است تولید می کند. با اینکه دلیل یا دلایل ماکسیمها کاملاً مشخص نیست، اطلاعات تجربی بسیاری در مورد روشهای حذف آنها موجود است. به طور کلی، افزایش مقادیر کمی از اجسام با وزن مولکولی بالا مانند ژلاتین، تریئول $X-100$ (یک عامل فعال در سطح)، قرمز متیل یا سایر رنگینه ها باعث ناپدید شدن ماکسیم می شود. با وجود این باید دقت لازم به عمل آید تا از افزایش زیاد این مواد خودداری شود، زیرا مقدار اضافی ممکن است بزرگی جریان نفوذ را کم کند. مقدار مناسب فروشاننده را باید به طور تجربی تعیین کرد؛ مقدار مورد نیاز به طور گسترده ای از آنالیت به آنالیت دیگر متفاوت خواهد بود.

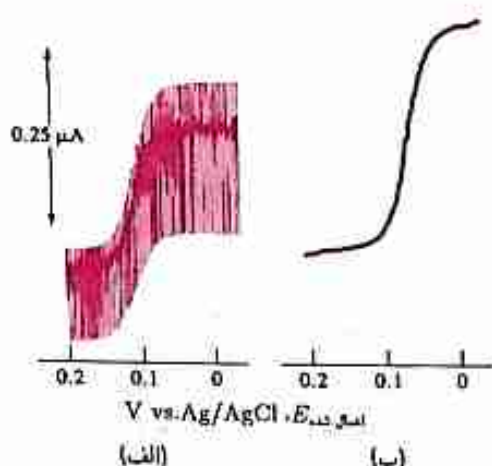
پلاروگرافی جریان نمونه برداری شده (تاست)

یک تعدیل ساده از فن پلاروگرافی کلاسیک که در اکثر دستگاههای ولتامتری جدید وارد شده است شامل اندازه گیری تنها جریان برای مدتی نزدیک به پایان عمر هر قطره است. در اینجا، معمولاً یک جداکننده مکانیکی به کار گرفته می شود تا بعد از یک فاصله زمانی بسیار تکرار پذیر (معمولاً 5 تا 50 s) جدا کند. بدین لحاظ، روش را گاهی پلاروگرافی تاست می نامند (از تاستن آلمانی، لمس کردن). اصطلاح پلاروگرافی جریان نمونه برداری شده نام بهتری از پلاروگرافی تاست است و بنابراین، از آنجا که امروزه وسایلی بجز جداکننده مکانیکی برای جدا کردن قطره به کار گرفته می شود، این اصطلاح ترجیح داده می شود (شکل ۱۹-۵۵ را ببینید).

شکل ۱۹-۲۱ ظاهر پلاروگرامهای کلاسیک و جریان نمونه برداری شده را مقایسه می کند. برای به دست آوردن پلاروگرام دومی، پتانسیل به طور خطی در 5 mV/s پویش شده است. با وجود این، به جای ثبت جریان به طور پیوسته، برای 5 ms درست قبل از پایان هر قطره جریان نمونه برداری شده است. بین زمانهای نمونه برداری، ثابت در تراز آخرین جریان توسط یک مدار نمونه بردار و نگهدار باقی می ماند. به طوری که از شکل مشاهده می شود، یک مزیت عمده نمونه برداری جریان این است که افت و خیزهای بزرگ جریان مربوط به رشد و سقوط پیوسته



شکل ۱۹-۲۰ ماکسیم جریانی نوعی الکتروده جیوه قطره چکان.



شکل ۱۹-۲۱ مقایسه (الف) موج پلاروگرافی کلاسیک و (ب) موج پلاروگرافی جریان نمونه برداری شده برای محلول $1 \times 10^{-2} M$ از Cu^{2+} در $1 M NaNO_3$ [۸].

قطره‌ها را که با الکتروده چکان انجام می‌شوند به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهند. در شکل ۱۹-۱۷ توجه کنید که جریان نزدیک به پایان عمر هر قطره تقریباً ثابت است؛ تنها این جریان است که در فن جریان نمونه برداری شده ثبت می‌شود. نتیجه یک منحنی هموار متشکل از یک سری پله است که به مقدار قابل توجهی کوچکتر از افت و خیزهای جریانی هستند که در پلاروگرافی معمولی با آنها سروکار داریم. متأسفانه، بهبود در دقت و حد آشکارسازی به دست آمده توسط نمونه برداری جریان تنها، به اندازه‌ای که انتظار می‌رفت بزرگ نیست. مثلاً، باند و کانتر فورد [۸] نشان دادند که حدود آشکارسازی برای مس می‌تواند از حدود $3 \times 10^{-6} M$ برای پلاروگرافی معمولی به $1 \times 10^{-6} M$ با روش جریان نمونه برداری شده پایین آورده شود؛ تغییری جزئی.

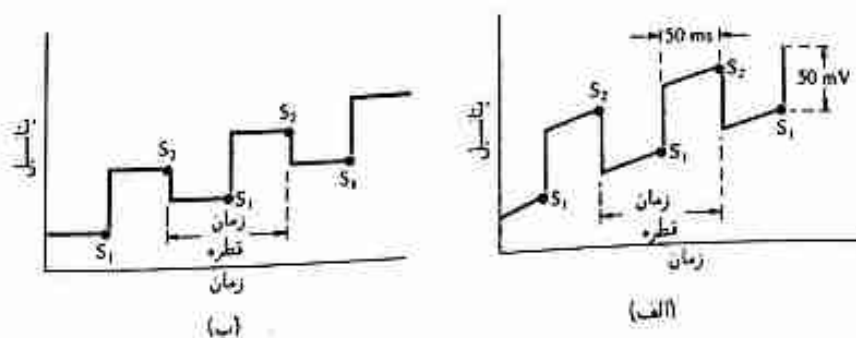
حد آشکارسازی برای پلاروگرافی ثابت فقط با ضریب حدود ۳ در مقایسه با پلاروگرافی کلاسیک پایین آورده می‌شود.

۱۹ ج پلاروگرافی تپی و روشهای ولتامتری

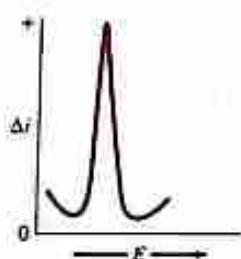
در سالهای ۱۹۶۰ کاربرد پلاروگرافی پوش خطی به عنوان یک ابزار تجزیه‌ای مهم در اکثر آزمایشگاهها متوقف شد. دلیل سقوط کاربرد این فن عامه پسند نه تنها به علت ظاهر شدن چند روش طیف بینی مناسبتر بود، بلکه معایب ذاتی روش از جمله سرعت کم، دستگاه نامناسب و به ویژه حدود آشکارسازی ضعیف در این امر نیز دخالت داشت. این محدودیتها تا حد زیادی توسط روشهای تپی و ابداع الکترودهایی مانند آنچه در شکل ۱۹-۵۵ نشان داده شده است از میان برداشته شد. در اینجا دو فن تپی مهم، یعنی پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی و پلاروگرافی موج مربعی را بررسی می‌کنیم. هر دو روش همچنین با الکترودهایی غیر از الکتروده جیوه قطره چکان به کار گرفته شده‌اند که در این صورت روشهای کاری را ولتامتری دیفرانسیلی و موج مربعی می‌نامند.

۱۹ ج-۱ پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی

شکل ۱۹-۲۲ دو علامت برانگیختگی بسیار متداول را که در دستگاههای تجاری برای پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی به کار گرفته می‌شوند نشان می‌دهد. اولی (شکل ۱۹-۲۲ الف)، که



شکل ۱۹-۲۲ علامتهای برانگیختگی برای پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی.



شکل ۱۹-۲۳ ولتاموگرام برای آزمایش پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی. در اینجا، $\Delta E = E_{S_2} - E_{S_1}$ (شکل ۱۹-۲۲ را ببینید).

پلاروگرامهای مشتقی پیکهای به دست می دهند که برای شناسایی کیفی آنالیتها مناسبترند.

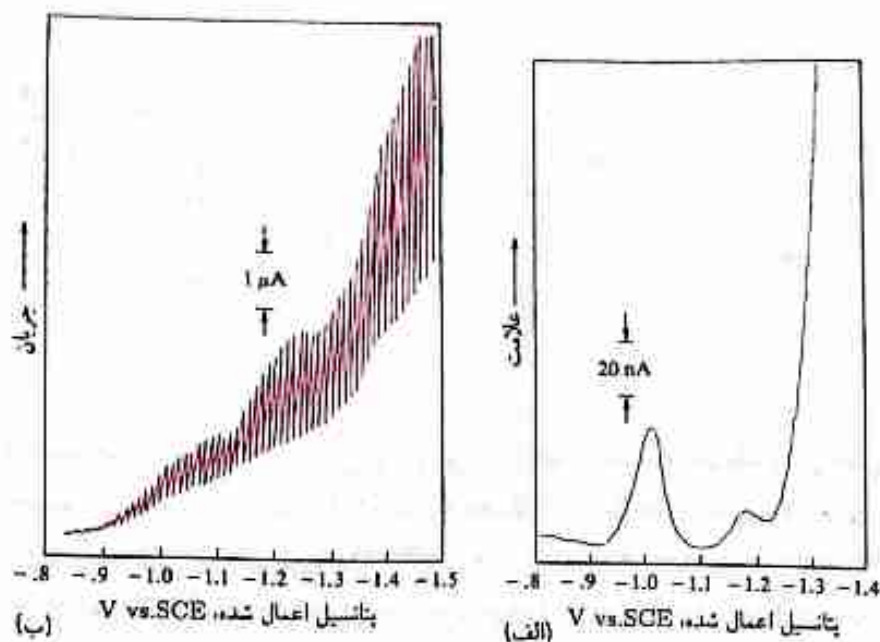
حدود آشکارسازی برای پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی دو یا سه مرتبه بزرگی پایتتر از حدود آشکارسازی پلاروگرافی کلاسیک است.

در دستگاههای آنالوگ به کار گرفته می شود. یا سوار کردن یک تب متناوب روی یک پوشش خطی به دست می آید. دومی (شکل ۱۹-۲۲، ب) که معمولاً در دستگاههای رقمی به کار می رود، شامل ترکیب یک خروجی تپی با یک علامت پله ای است. در هر مورد، یک تب 50 mV طی آخرین 50 ms طول عمر قطره جیوه اعمال می شود. در اینجا مجدداً، برای همزمان کردن تب با قطره، قطره با وسایل مکانیکی در زمانی مناسب جدا می شود.

به طوری که در شکل ۱۹-۲۲ نشان داده شده است، دو اندازه گیری جریان به طور متناوب انجام می شود، یکی در S_1 که 16.7 ms قبل از تب dc است و یکی در S_2 برای 16.7 ms در انتهای تب. تفاوت در جریان در تب (Δi) به عنوان تابعی از ولتاژ فزاینده خطی ثبت می شود. منحنی دیفرانسیلی حاصل مشکل از پیکی است (شکل ۱۹-۲۳) را ببینید که ارتفاع آن مستقیماً با غلظت متناسب است. برای واکنش برگشت پذیر، پتانسیل یک تقریباً برابر با پتانسیل استاندارد برای نیم واکنش است.

یک مزیت پلاروگرام نوع مشتقی این است که ماکسیم پیکها را می توان برای اجسامی مشاهده کرد که اختلاف پتانسیل نیم موجهای آنها به کوچکی 0.4 V تا 0.5 V است؛ در مقابل، پلاروگرافی تپی نرمال و کلاسیک به اختلاف پتانسیلی با حداقل 2 V جهت تفکیک موجها نیاز دارند. با این حال، محتر از همه، پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی حساسیت روش پلاروگرافی را به مقدار قابل توجهی افزایش می دهد. این افزایش در شکل ۱۹-۲۴ نشان داده شده است. توجه کنید که پلاروگرام کلاسیک برای محلول حاوی 180 ppm آنتی بیوتیک تتراسیکلین دو موج به زحمت تشخیص پذیر به دست می دهد؛ در مقابل، پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی پیکهای کاملاً مشخصی را در تراز غلظتی در اختیار می گذارد که 2×10^{-2} غلظت یا 36 ppm برای موج کلاسیک است. همچنین توجه کنید که مقیاس جریان برای Δi بر حسب nA (نانوآمپر) یا 10^{-2} nA است. به طور کلی، حدود آشکارسازی با پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی در مقایسه با حدود آشکارسازی با پلاروگرافی کلاسیک دو یا سه مرتبه بزرگی پایتترند و در گستره 10^{-7} تا 10^{-8} M قرار دارند.

حساسیت بیشتر پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی را می توان به دو منبع نسبت داد. اولین منبع افزایشی در جریان فارادای است، در حالی که دومین منبع کاهش در جریان پاراداکس کردن نافارادهای است. برای بررسی اولی، اجازه دهید رویدادهایی را که باید در لایه سطحی اطراف



شکل ۱۹-۲۴ (الف) پلاروگرام تپی دیفرانسیلی. ۲۴ ppm تراسیکلین. HCl در ۱ M. بافر استات، pH = ۴. تجزیه‌گر پلاروگرافی مدل PAR ۱۷۴، الکترود جیوه قطره چکان، دامنه تپ ۵۰ mV، قطره ۱ s. (ب) پلاروگرام DC، ۱۸۰ ppm تراسیکلین. HCl در ۱ M. بافر استات، pH = ۴، شرایط مشابه [۹].

الکترود رخ دهد، همچنان‌که پتانسیل به‌طور ناگهانی ۵۰ mV افزوده می‌شود، بررسی کنیم. در صورتی‌که گونه‌ای واکنش‌پذیر در این لایه حضور داشته باشد، جهشی در جریان مشاهده می‌شود که غلظت واکنش‌دهنده را تا حد مورد تقاضای پتانسیل جدید پایین می‌آورد. همچنان‌که غلظت تعادلی برای این پتانسیل حاصل می‌شود، جریان به سطحی تنزل می‌کند که درست برای پی‌اثر کردن نفوذ، یعنی جریان کنترل‌شده نفوذی، کافی است. در پلاروگرافی کلاسیک، جهش آغازی جریان مشاهده نمی‌شود، زیرا مقیاس زمان اندازه‌گیری در مقایسه با طول عمر جریان آنی طولانی است. از طرف دیگر، در پلاروگرافی تپی اندازه‌گیری جریان قبل از اینکه جهش به‌طور کامل تباه شود انجام می‌گیرد. بنابراین، جریان اندازه‌گیری‌شده حاوی هم جزء کنترل‌شده نفوذی و هم جزئی است که باید غلظت لایه سطحی را به‌حدی کاهش دهد که مورد تقاضای رابطه نرنست است؛ کل جریان نوعاً چند مرتبه بزرگتر از جریان نفوذ است. شایان توجه است که هنگام جداسدن قطره، محلول نسبت به آنالیت دوباره همگن می‌شود. بنابراین، در هر ولتاژ معین، جهش جریان یکسانی با هر جهش ولتاژ همراه است.

زمانی‌که تپ‌های پتانسیل ابتدا به الکترود اعمال می‌شوند، با افزایش بار روی قطره (صفحه ۵۷۹) جهشی در جریان نافاراده‌ای نیز صورت می‌گیرد. با وجود این، این جریان به‌طور نهایی با زمان تباه می‌شود و نزدیک به انتهای عمر یک قطره هنگامی‌که مساحت سطح آن تنها به مقدار جزئی تغییر می‌کند (شکل ۱۹-۱۷ را ببینید) به صفر می‌رسد. بنابراین، با اندازه‌گیری جریان تنها در این زمان، جریان باقیمانده نافاراده‌ای به مقدار زیادی کاهش می‌یابد و نسبت علامت به نوفه بزرگتر است. نتیجه این امر افزایش حساسیت است.

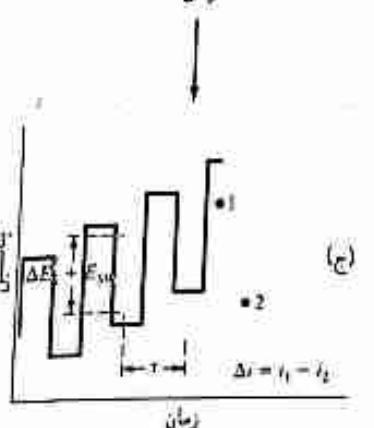
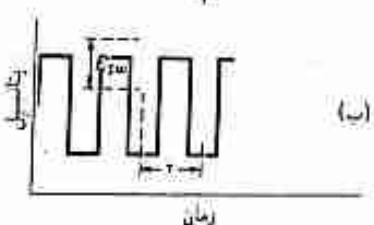
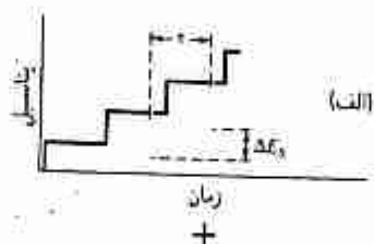
دستگاه‌های قابل اطمینانی برای پلاروگرافی تپی دیفرانسیلی امروزه به‌طور تجاری با قیمت مناسب موجودند. بنابراین، روش به‌صورت گسترده‌ای برای کارهای پلاروگرافی تجزیه‌ای به‌کار برده می‌شود.

ج ۱۹-۲ بلاروگرافی و ولتامتری موج مربعی [۱۰]

بلاروگرافی موج مربعی نوعی بلاروگرافی تپی است که از مزایای سرعت زیاد و حساسیت بالا برخوردار است. ولتاموگرام کامل را می‌توان در چند ثانیه به دست آورد. با به کارگیری الکتروده جیوه قطره چکان، پوشش طی آخر عمر یک قطره صورت می‌گیرد و برای جبران رشد قطره طی فرایند اندازه‌گیری بهنجار می‌شود. ولتامتری موج مربعی همچنین با الکترودهای قطره‌آویزان و با آشکارسازهای کروماتوگرافی نیز به کار گرفته شده است.

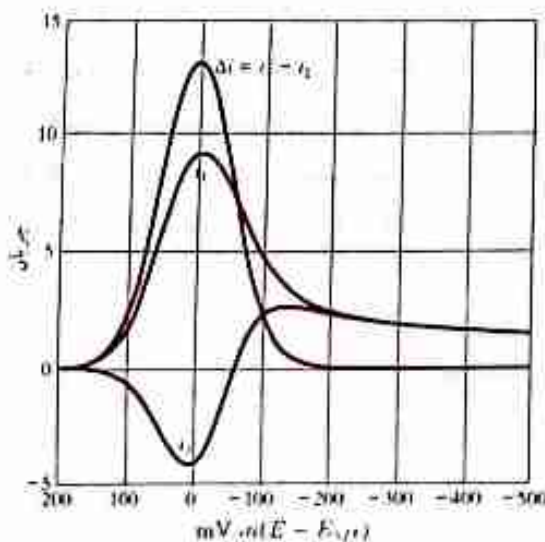
شکل ۱۹-۲۵ علامت برانگیختگی را در ولتامتری موج مربعی به نمایش می‌گذارد که با سوار کردن قطار تب نشان داده شده در شکل ۱۹-۲۵ ب روی علامت پله‌کانی در شکل ۱۹-۲۵ الف به دست می‌آید. طول هر پله‌کان و زمان تبها (τ) یکسان و معمولاً حدود ۵ ms است. پله بتناسبیل پله‌کان ΔE نوعاً ۱۰ mV است. بزرگی تب $2E_{sw}$ اغلب ۵۰ mV است. با عمل کردن تحت این شرایط که متناظر با یک فرکانس تب ۲۰۰ Hz است، یک پوش ۱ ولتی به ۵ s نیاز دارد. در مورد واکنش کاهش برگشت‌پذیر، اندازه تب به حد کافی بزرگ است تا اکسایش محصول تشکیل شده روی تب رفت طی تب برگشت صورت گیرد. بنابراین، به طوری که در شکل ۱۹-۲۶ نشان داده شده است، تب رفت یک جریان کاتدی i_1 تولید می‌کند، در حالی که تب برگشت یک جریان آندی i_2 به دست می‌دهد. معمولاً تفاوت در این دو جریان Δi رسم می‌شود تا ولتاموگرامها به دست آید. این تفاوت مستقیماً متناسب با غلظت است؛ بنابراین بیک متناظر با بتناسبیل نیم موج بلاروگرافی است. به علت سرعت اندازه‌گیری، عملاً می‌توان دقت تجزیه‌ها را توسط داده‌های میانگیری علامت از چند پوش ولتامتری افزایش داد. حدود آشکارسازی برای ولتامتری موج مربعی در حدود 10^{-4} تا 10^{-6} M گزارش شده است.

دستگاههای تجاری برای ولتامتری موج مربعی در حال حاضر توسط فروشندگان به بازار عرضه می‌شوند و در نتیجه به نظر می‌رسد که این روش مجدداً کاربرد قابل توجهی برای تجزیه



شکل ۱۹-۲۵ تولید یک علامت برانگیختگی ولتامتری موج مربعی. علامت پله‌کانی در (الف) به قطار تب در (ب) اضافه می‌شود تا علامت برانگیختگی موج مربعی در (ج) را به دست دهد. جواب جریان Δi برابر است با جریان در بتناسبیل انتهای جریان در بتناسبیل ۲.

شکل ۱۹-۲۶ جواب جریان برای واکنش برگشت‌پذیر به علامت برانگیختگی در شکل ۱۹-۲۵ ج. i_1 جریان رفت؛ i_2 جریان برگشت؛ $i_1 - i_2$ تفاوت جریان [۱۱].



گونه‌های معدنی و آلی به دست آورد. همچنین پیشنهاد شده است که ولتاژتری موج مربعی را می‌توان به عنوان آشکارساز در HPLC به کار برد.

۱۹-۳ موارد کاربرد پلاروگرافی نیبی

پلاروگرافی پویش خطی در گذشته برای تعیین کثرت تعداد زیادی از گونه‌های معدنی و آلی از جمله مولکولهای زیست‌شناختی و زیست‌شیمیایی مورد نظر به کار گرفته می‌شد. امروزه روشهای نیبی به علت حساسیت، سهولت و گزینش پذیری زیادتر تقریباً به طور کامل جایگزین روش کلاسیک شده‌اند. به طور کلی، کاربردهای کثرت بر اساس منحنی درجه بندی استوارند که در آن ارتفاع پیکها به صورت تابعی از غلظت آنالیت رسم می‌شود. در بعضی موارد، روش افزایش استاندارد درجا برای منحنی درجه بندی به کار گرفته می‌شود. در هر مورد، لازم است که ترکیب استانداردها تا حد امکان نزدیک به ترکیب نمونه هم از نظر غلظت و هم از نظر pH باشد. در صورت انجام این عمل، دقت و صحت نسبی در گستره ۱ تا ۳٪ را اغلب می‌توان برای غلظتهای 10^{-2} M و بیشتر به دست آورد.

پوشهای تکراری از قطره‌های تکراری را می‌توان جمع کرد تا نسبت علامت به نوفه ولتاموگرام موج مربعی بهبود یابد.

حدود آشکارسازی برای پلاروگرافی نیبی دیفرانسیلی ولتاژتری موج مربعی 10^{-2} تا 10^{-8} M است.

کاربردهای معدنی

روش پلاروگرافی به طور گسترده‌ای در تجزیه اجسام معدنی به کار گرفته می‌شود. مثلاً اکثر کاتیونهای فلزی در الکتروده قطره چکان کاهیده می‌شوند. حتی فلزات قلیایی و قلیایی خاکی نیز کاهش پذیرند، در صورتی که الکترولیت کمکی در پتانسیلهای زیاد مورد نیاز واکنش ندهد؛ در اینجا، تترالکیل آمونیوم هالیدها به علت پتانسیلهای کاهش زیاد خود الکترولیتهای مفیدی هستند.

تعیین پلاروگرافی موفقیت آمیز کاتیونها اغلب به الکترولیت کمکی به کار گرفته شده بستگی دارد. برای کمک به این انتخاب، جدولهایی از داده‌های پتانسیل نیم موج موجود است [۱۲]. انتخاب درست آنیون اغلب گزینش پذیری روش را افزایش می‌دهد. مثلاً با به کارگیری پتاسیم کلرید به عنوان الکترولیت کمکی، موجهای برای آهن (III) و مس (II) با یکدیگر تداخل می‌کنند؛ با وجود این، در محیط فلوئورید پتانسیل نیم موج اولی حدود ۷۰۵- جابه‌جا می‌شود، در حالی که پتانسیل نیم موج دومی تنها چند صدم ولت تغییر می‌کند. بنابراین، حضور فلوئورید به ظاهر شدن موجهای کاملاً جدا برای دو کاتیون منجر می‌شود.

روش پلاروگرافی همچنین در تجزیه آنیونهای معدنی مانند یرمات، یدات، دی‌کرومات، وانادات، سلنیت و نیتريت اعمال پذیر است. به طور کلی، پلاروگرامهای این اجسام تحت تاثیر pH محلول قرار می‌گیرند، زیرا یون هیدروژن شرکت کننده‌ای در کاهش آنهاست. در نتیجه، بافری کردن قوی تا یک pH ثابت مورد نیاز است تا داده‌های تکرار پذیری به دست آید (بحث در صفحه ۵۸۱ را ببینید).

کاربردهای آلی

گروههای عاملی آلی زیر یک یا چند موج پلاروگرافی تولید می‌کنند.

۱. گروههای کربنیل
۲. برخی کریپتوکلیک اسیدها
۳. اکثر پروکسیدها و اپوکسیدها
۴. گروههای نیترو، نیتروزو، آمین اکسید و آزو
۵. اکثر گروههای هالوژن آلی
۶. پیوندهای دوگانه کربن/کربن
۷. هیدروکسینها و مرکاپتانها

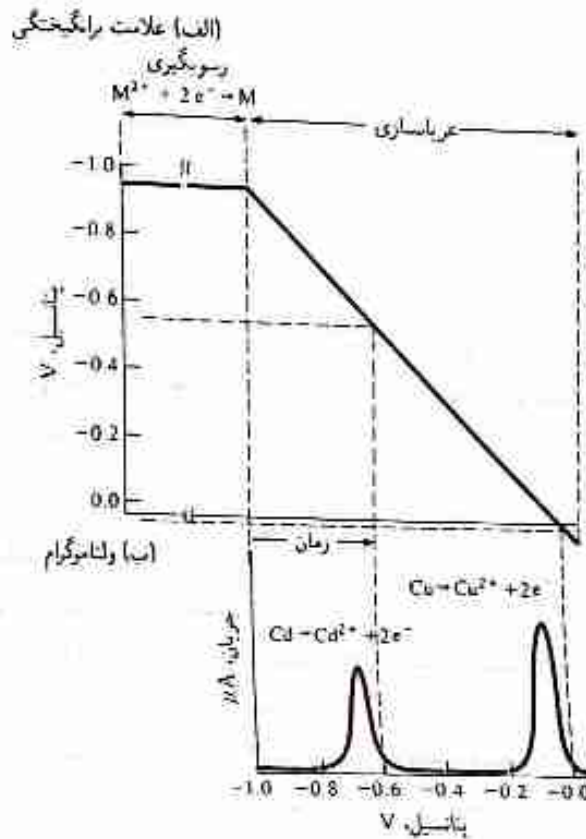
پلاروگرافی تقریباً از آغاز برای مطالعه و تعیین گونه‌های آلی به کار گرفته شده است و تعداد زیادی مقاله به این موضوع اختصاص داده شده است. چند گروه عاملی متداول در الکترودهای کار اکسید یا کاهش می‌شوند و تعیین تعداد زیادی از ترکیبات آلی را ممکن می‌سازند [۱۳].

به طور کلی، واکنشهای ترکیبات آلی در یک ریزالکتروود در مقایسه با واکنشهای گونه‌های معدنی کندتر و پیچیده‌ترند. در نتیجه، تفسیر نظری داده‌ها مشکلتر و اغلب ناممکن است. علاوه بر این، دقت زیادتری به جزئیات برای کارهای کثیف مورد نیاز است. علی‌رغم این نواقص، پلاروگرافی آلی به صورت روشی عالی برای تعیین ساختار، تجزیه، کثیف مخلوطها و گهگاه شناسایی کیفی ترکیبات در آمده است.

۱۴ روشهای عریانسازی

روشهای عریانسازی تعدادی از روشهای کاری الکتروشیمیایی را در بر می‌گیرند که یک مرحله آغازی مشخصه مشترک دارند [۱۴]. در تمامی این روشهای کاری، ابتدا آنالیت از یک محلول هم‌زده روی ریزالکتروودی رسوب داده می‌شود. بعد از یک زمان دقیقاً اندازه‌گیری شده، برق‌کافت قطع می‌گردد، هم‌زدن متوقف می‌شود و آنالیت رسوب داده شده توسط یکی از روشهای ولتامتری که در بخش قبلی توصیف شدند تعیین می‌شود. طی این مرحله دوم تجزیه آنالیت دوباره حل می‌گردد یا ریزالکتروود از آن عریان می‌شود که نام این روشها از این عمل آمده است. در عریانسازی آندی، ریزالکتروود طی مرحله رسوبگیری به عنوان کاتد و طی مرحله عریانسازی به عنوان آنود عمل می‌کند و آنالیت دوباره به شکل اولیه خود اکسید می‌شود. در عریانسازی کاتدی، ریزالکتروود طی مرحله رسوبگیری به عنوان آنود و طی مرحله عریانسازی به عنوان کاتد عمل می‌کند. مرحله رسوبگیری به پیش‌تعلیق الکتروشیمیایی آنالیت منجر می‌شود؛ یعنی، غلظت آنالیت در سطح ریزالکتروود به مراتب بزرگتر از غلظت آن در توده محلول است.

شکل ۱۹-۲۷ الف برنامه برانگیختگی ولتاژی را به نمایش می‌گذارد که در یک روش عریانسازی آندی برای تعیین کادمیم و مس در محلول آبی حاوی این یونها تعقیب شده است. روش ولتامتری پوش خنثی به کار برده می‌شود تا تجزیه کامل شود. در آغاز، یک پتانسیل کاتدی ثابت در حدود ۱۷- به ریزالکتروود اعمال می‌شود که باعث می‌گردد تا هم یونهای کادمیم و هم یونهای مس کاهش داده شوند. الکتروود در این پتانسیل برای چند دقیقه نگه داشته می‌شود تا مقدار قابل توجهی از دو فلز در الکتروود انباشته شود. سپس هم‌زدن برای حدود ۳۰ ثانیه قطع می‌گردد، درحالی‌که الکتروود در ۱۷- باقی می‌ماند. آن‌گاه پتانسیل الکتروود به طور خطی به مقادیر منفی‌تر کاهش داده می‌شود، درحالی‌که جریان در سلول به صورت تابعی از زمان یا پتانسیل ثبت می‌گردد. شکل ۱۹-۲۷ ب ولتاموگرام حاصل را به نمایش می‌گذارد. در پتانسیلی قدری منفی‌تر از ۰۶۷-، کادمیم شروع به اکسید شدن می‌کند و باعث افزایش تیزی در جریان می‌گردد. به محض اینکه کادمیم رسوب داده شده مصرف شد،



شکل ۱۹-۲۷ (الف) علامت برانگیختگی
برای تعیین عریانسازی Cd^{2+} و Cu^{2+} .
(ب) ولتاموگرام.

بیک جریان به سطح اولیه خود نزول می‌کند. هنگامی که پتانسیل به حدود $V \approx -1.0$ کاهش داده شود، بیک دوم برای اکسایش مس مشاهده می‌شود. ارتفاع دو بیک متناسب با جرمهای فلزات رسوب داده شده است.

روشهای عریانسازی از اهمیت زیادی در کارهای تجزیه مقادیر ناچیز برخوردارند، زیرا مرحله پیش‌تخلیظ الکتروشیمیایی بر عکافت، تعیین مقادیر ناچیز یک آنالیت را با صحت قابل قبولی ممکن می‌سازد. بنابراین تجزیه محلولها در گستره 10^{-6} تا 10^{-1} M توسط این روشها که هم ساده و هم سریع‌اند عملی است.

۱۹-۱۰ مرحله رسوب‌گیری الکتروشیمیایی

معمولاً، کسری از آنالیت طی مرحله رسوب‌گیری الکتروشیمیایی رسوب داده می‌شود؛ بنابراین، نتایج کثی نه تنها به کنترل پتانسیل الکترود بستگی دارد، بلکه به عواملی مانند اندازه الکترود، زمان رسوب‌گیری و سرعت هم‌زدن برای هم نمونه و هم استانداردهای به‌کار گرفته شده برای درجه‌بندی وابسته است.

ریزالکترودها برای روشهای عریانسازی از تعداد زیادی از مواد از جمله جیوه، طلا، نقره، پلاتین و کربن در شکلهای مختلف تشکیل شده‌اند. متداولترین الکترود، الکترود جیوه قطره‌آویزان (HMDE) است که متشکل از یک قطره از جیوه در تماس با یک سیم پلاتینی است. این الکترودها اغلب شامل یک ریزسرنج با یک ریزسنج برای کنترل دقیق اندازه قطره‌اند. در این

مزیت عمده تجزیه عریانسازی توانایی آن برای پیش‌تخلیظ الکتروشیمیایی آنالیت قبل از مرحله اندازه‌گیری است.

حال قطره در نوک موینمای با جابه‌جاشدن جیوه در سرتنگ که توسط سیستم تحویل کنترل می‌شود تشکیل می‌شود (شکل ۱۹-۵ ب را ببینید). سیستم نشان داده‌شده در شکل ۱۹-۴ نیز قادر به تولید یک الکتروود قطره‌آویزان است.

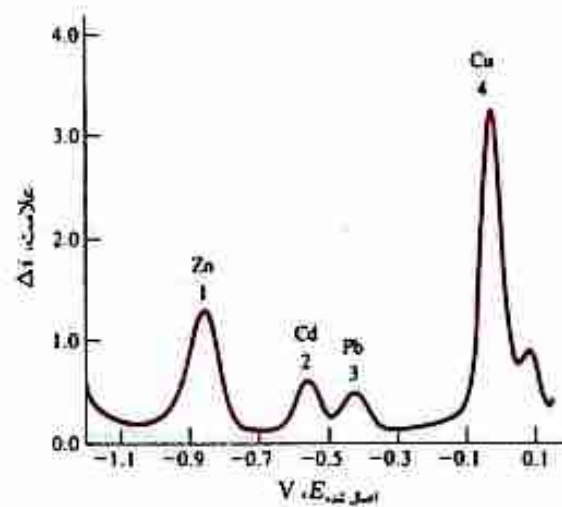
برای انجام تعیین یک یون فلز توسط عریانسازی آندی، قطره‌آویزان جدیدی تشکیل می‌شود، هم‌زدن شروع می‌گردد و پتانسیلی که چند دهم ولت منفی‌تر از پتانسیل نیم‌موج برای یون مورد نظر است اعمال می‌شود. اجازه داده می‌شود تا رسوبگیری برای زمان دقیقاً اندازه‌گیری شده‌ای، که بسته به غلظت آنالیت ممکن است از ۶۰ ثانیه تا ۳۰ دقیقه تغییر کند، انجام شود. باید تأکید کرد که این زمانها به‌ندرت به حذف کامل یون منجر می‌شوند. زمان یرقکافت توسط حساسیت روشی که در نهایت برای کامل کردن تجزیه به‌کار گرفته می‌شود تعیین می‌گردد.

۱۹-۲ کامل‌شدن ولتامتری تجزیه

آنالیت جمع‌آوری‌شده در الکتروود قطره‌آویزان را می‌توان با یکی از چند دستور کار ولتامتری تعیین کرد. مثلاً در روش پیش‌آندی خطی، مانند آنچه در آغاز بخش ۱۹-۱۹ تشریح شده، هم‌زدن برای حدود ۳۰ ثانیه بعد از ختم رسوبگیری متوقف می‌شود. سپس ولتاژ از مقدار کاتدی اولیه خود با سرعت ثابت خطی کاهش داده می‌شود و جریان آندی حاصل به‌صورت تابعی از ولتاژ اعمال‌شده ثبت می‌گردد. این پیش‌خطی یک منحنی از نوع نشان‌داده‌شده در شکل ۱۹-۲۷ ب تولید می‌کند. تجزیه‌های از این نوع معمولاً بر اساس درجه‌بندی با محلولهای استاندارد کاتیونهای مورد نظر استوارند. با دقت کافی، دقتهای تجزیه‌ای در حدود ۲٪ نسبی می‌توان به‌دست آورد.

اکثر روشهای ولتامتری دیگر تشریح‌شده در بخش ۱۹-۱ ج نیز در مرحله عریانسازی به‌کار گرفته شده‌اند. به‌نظر می‌رسد که متداولترین روش فن تپی دیفرانسیلی آندی باشد. پیکهای باریک تولیدشده با این روش برای تجزیه مخلوطها مناسب‌اند. روش دیگر برای به‌دست‌آوردن پیکهای باریک استفاده از یک الکتروود فیلم جیوه است. در اینجا، یک فیلم جیوه نازک روی یک ریزالکتروود بی‌اثر مانند کربن شیشه‌ای به طریقه الکتریکی رسوب داده می‌شود. معمولاً، رسوبگیری جیوه هم‌زمان با رسوبگیری آنالیت انجام می‌شود. از آنجا که میانگین طول مسیر نفوذ از فیلم تا سطح مشترک محلول کوچکتر از آن در یک قطره جیوه است، فرار آنالیت سریع می‌شود؛ نتیجه این امر پیکهای ولتامتری بزرگتر و باریکتر است که به حساسیت بیشتر و تفکیک بهتر مخلوطها منجر می‌شود. از طرف دیگر، به‌نظر می‌رسد که الکتروود قطره‌آویزان، به‌ویژه در غلظتهای زیادتر آنالیت، نتایج تکرارپذیرتری را به‌دست دهد. بنابراین، برای اکثر کاربردها از الکتروود قطره‌آویزان استفاده می‌شود. شکل ۱۹-۲۸ یک ولتاموگرام عریانسازی آندی تپی دیفرانسیلی برای مخلوطی از کاتیونهای موجود در غلظتهای ۲۵ ppb است که تفکیک خوب و حساسیت کافی برای بسیاری از هدفها را به نمایش می‌گذارد.

بسیاری از تغییرات دیگر تفکیک عریانسازی به‌کار گرفته شده‌است. مثلاً، تعدادی از کاتیونها توسط رسوبگیری الکتریکی روی کاند پلاتینی تعیین شده‌اند. سپس مقدار الکتریسیته مورد نیاز



شکل ۱۹-۲۸ ولتاموگرام عریانسازی آندی نبی دیفرانسیلی ۲۵ ppm از روی، کادمیم، سرب و مس [۱۵].

برای حذف رسوب به طریقه کولن‌سنجی اندازه‌گیری شده‌است. در اینجا مجدداً، روش به‌ویژه برای تجزیه مقادیر ناچیز ترجیح داده می‌شود. روشهای عریانسازی کاندی برای هالیدها نیز به‌کار گرفته شده‌اند. در اینجا، ابتدا یونهای هالیدها به صورت نمکهای جیوه (I) روی یک آند جیوه رسوب داده می‌شوند. سپس عریانسازی توسط جریان کاندی انجام می‌شود.

۵۱۹ سؤالات و مسائل

۱-۱۹ بین موارد زیر تفاوت بگذارید:

- *(الف) ولتامتری و پلاروگرافی.
- *(ب) پلاروگرافی پوش خطی و پلاروگرافی نبی.
- *(ج) پلاروگرافی نبی دیفرانسیلی و پلاروگرافی موج مربعی.
- *(د) الکتروشود جیوه قطره‌آویزان و الکتروشود جیوه قطره‌چکان.
- *(ه) جریان حد و جریان باقیمانده.
- *(و) جریان حد و جریان نفوذ.
- *(ز) جریان آرام و جریان آشفته.
- *(ح) پتانسیل الکتروشود استاندارد پتانسیل نیم‌موج برای واکنش برگشت‌پذیر در ریزالکتروشود.

۲-۱۹ عبارات زیر را تعریف کنید:

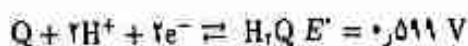
- *(الف) ولتاموگرام.
- *(ب) ولتامتری هیدرودینامیکی.
- *(ج) لایه نفوذ نرسست.
- *(د) الکتروشود فیلم جیوه.
- *(ه) پتانسیل نیم‌موج.

۳-۱۹ چرا لازم است در ولتامتری آلی محلولها بافری شوند؟

۴-۱۹* مزایا و معایب الکتروشود جیوه قطره‌چکان را با ریزالکتروشود پلاتینی باکربنی مقایسه کنید.

۵-۱۹ پیشنهاد کنید که چگونه می‌توان معادله ۱۹-۱۰ را برای تعیین تعداد n الکترون درگیر در یک واکنش برگشت‌پذیر در یک ریزالکتروشود به‌کار برد.

۶-۱۹* کینون متحمل یک کاهش برگشت‌پذیر در الکتروشود جیوه قطره‌چکان می‌شود. واکنش به صورت زیر است:

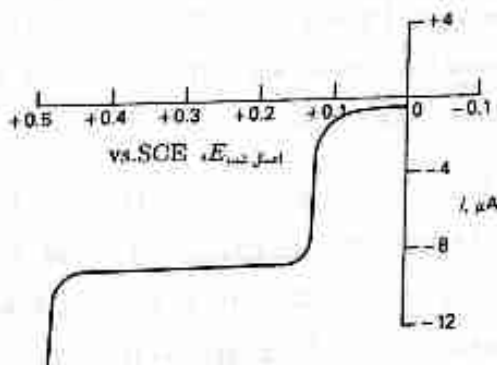


(الف) با فرض اینکه ضرایب نفوذ برای کینون و هیدروکینون تقریباً یکی است، نیم‌موج تقریبی (در برابر SCE) برای کاهش هیدروکینون را در یک الکتروشود دیسکی چرخان از یک محلول حاوی $pH = 7$ محاسبه کنید.

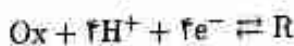
از آنیون A^- داشتند. با توجه به پتانسیلهای نیم موج، فرمولی برای کمپلکس و همچنین ثابت تشکیل آن به دست آورید.

غلظت A^- M	$E_{1/2}$ در برابر SCE, V
10^{-5}	-0.405
10^{-4}	-0.473
10^{-3}	-0.507
10^{-2}	-0.516
10^{-1}	-0.527
1	-0.558

۱۲-۱۹. پلاروگرام برای محلولی که $10^{-2} M$ را نسبت به KBr و $1 M$ نسبت به KNO_3 بود در زیر نشان داده شده است. توضیحی برای موجی که در $12 V$ + تحقق می یابد و تغییر سریع در جریان را که در حدود $28 V$ + شروع می شود ارائه دهید. آیا موج در $12 V$ + هیچ گونه کاربرد تجزیه ای دارد؟ توضیح دهید.



۱۳-۱۹. هنگامی که واکنش زیر در یک الکترود حیوة قطره چکان از یک محلول بافری شده در $pH = 2.5$ انجام شود، برگشت پذیر است و پتانسیل نیم موجی برابر $0.349 V$ - دارد.



پتانسیل نیم موج را در pH : (الف) 1 ، (ب) 3.5 و (ج) 7 پیش بینی کنید.

۱۴-۱۹. چرا روشهای عریان سازی در مقایسه با سایر روشهای ولتامتری حساسترند؟

۱۵-۱۹. منظور از مرحله رسوبگیری الکتروشیمیایی در تجزیه عریان سازی چیست؟

(ب) محاسبات در (الف) را برای محلول حاوی $pH = 5.0$ تکرار کنید.

(ج) ولتاموگرامی برای حالت های زیر رسم کنید:

(۱) محلول $10^{-5} M \times 10^{-5}$ کینون.

(۲) محلول $10^{-5} M \times 10^{-5}$ هیدروکینون.

(۳) محلول $10^{-5} M \times 10^{-5}$ نسبت به کینون و $10^{-6} M \times 10^{-6}$ نسبت به هیدروکینون است.

۷-۱۹. جریان حد را برای کاهش O_2 به آب در یک الکترود دیسکی شکل نازک پلاتینی با قطر $10 mm$ محاسبه کنید. فرض کنید که ضخامت لایه نفوذ نرسست $0.15 cm$ ، غلظت O_2 برابر $2.5 mM$ است و محلول به شدت هم زده می شود و ضریب نفوذ برای O_2 برابر $10^{-5} cm^2/s$ است.

۸-۱۹. منابع جریان باقیمانده در پلاروگرافی پوش خطی چیست؟ چرا جریانهای باقیمانده در مورد پلاروگرافی نبی دیفرانسیلی کوچکترند؟
۹-۱۹. پلاروگرام برای $2.0 \times 10^{-2} M$ محلولی که $3.65 \times 10^{-2} M$ نسبت به Cd^{2+} بود موجی برای آن یون با جریان نفوذی برابر $31.3 \mu A$ به دست داد. درصد تغییر در غلظت محلول را محاسبه کنید، هنگامی که جریان در ناحیه جریان حد برای زمانهای زیر ادامه یابد: (الف) برای ۵ دقیقه؛ (ب) برای ۱۰ دقیقه؛ (ج) برای ۳۰ دقیقه.

۱۰-۱۹. میلی گرمهای کادمیم را در هر میلی لیتر نمونه بر اساس داده های زیر (تصحیح شده برای جریان باقیمانده) محاسبه کنید:

حجمهای مصرف شده، mL				
جریان، μA	H_2O	Cd^{2+}	KCl	نمونه
۷۱.۷	۱۵.۰	۰.۰۰	۲.۰۰	۱۵.۰ (الف)
۹۵.۹	۱۰.۰	۵.۰۰	۲.۰۰	۱۵.۰
۴۹.۹	۲۰.۰	۰.۰۰	۲.۰۰	۱۰.۰ (ب)
۸۲.۳	۱۰.۰	۱.۰۰	۲.۰۰	۱۰.۰
۴۱.۴	۱۰.۰	۰.۰۰	۲.۰۰	۲۰.۰ (ج)
۵۷.۶	۵.۰۰	۵.۰۰	۲.۰۰	۲۰.۰
۶۷.۹	۱۵.۰	۰.۰۰	۲.۰۰	۱۵.۰ (د)
۱۰۰.۳	۵.۰۰	۱.۰۰	۲.۰۰	۱۵.۰

۱۱-۱۹. داده های پلاروگرافی زیر برای کاهش Pb^{2+} به ملغمه آن از لوله ای به دست آمدند که $10^{-2} M \times 10^{-2}$ نسبت به Pb^{2+} و $10^{-1} M$ نسبت به KNO_3 بودند و همچنین غلظتهای زیر را

1. J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1922, 16, 256.
2. J. B. Flato, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 75A.
3. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., *Laboratory Technique in Electroanalytical Chemistry*, pp. 171-186. New York: Marcel Dekker, 1984.
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, back cover. New York: Wiley, 1980.
5. M. L. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*, Chapters 3-5. New York: Wiley, 1978.
6. D. T. Sawyer and J. L. Raberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*. New York: Wiley, 1974.
7. J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, 1941, 29, 1.
8. A. M. Bond and D. R. Canterford, *Anal. Chem.*, 1972, 44, 721.
9. J. B. Flato, *Anal. Chem.*, 1972, 44 (11), 75A.
10. J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Anal. chem.*, 1985, 57, 101A.
11. J. J. O'Dea, J. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 695.
12. *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed. New York: McGraw-Hill, 1963.
13. P. Zuman, *Organic Polarographic Analysis*. Oxford: Pergamon Press, 1964; *Polarography of Molecules of Biological Significance*, W. F. Smyth, Ed. New York: Academic Press, 1979; *Topics in Organic Polarography*, P. Zuman, Ed. New York: Plenum Press, 1970; R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*. New York: Marcel Dekker, 1969.
14. J. Wang, *Stripping Analysis*. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985; A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Chapter 9. New York: Marcel Dekker, 1980.
15. W. M. Peterson and R. V. Wong, *Amer. Lab.*, 1981, 13(11), 116.