

اندازه‌گیری غلظت‌های پایین تیواوره در الکترولیت اسیدی حاوی یون مس بر روی سطح الکتروود نانوساختار پلاتین به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

سعید سیمرغ^۱، رضا رحمانیان^۱، سید احمد مظفری^{۱*}، محمدحسن آرمان مهر^۲

^۱آزمایشگاه نانوفناوری و لایه نازک، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

^۲پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۳/۲۷

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۵/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۰۴

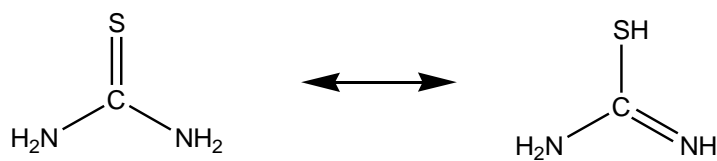
چکیده

امروزه اندازه‌گیری غلظت‌های پایین تیواوره در حضور مقادیر بالای یون‌های فلزات یکی از چالش‌های بسیار مهم پیش روی صنایع مختلف به خصوص صنایع الکتروشیمیایی است. در این مقاله تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای مطالعه و اندازه‌گیری تیواوره در محلول اسیدی حاوی مقادیر بالای یون‌های مس استفاده شده‌اند. از قابلیت جذب سطحی تیواوره و کمپلکس‌های آن بر سطح الکتروود نانو ذرات پلاتین و اشغال کردن سایت‌های فعال و به دنبال آن جلوگیری از اکسایش و کاهش یون‌های مس در محلول، برای اندازه‌گیری تیواوره استفاده گردید. در این مقاله با انتخاب پتانسیل مناسب استخراج شده از داده‌های تکنیک ولتامتری چرخه‌ای و اعمال آن در طیف‌سنجی امپدانس، تیواوره در مقادیر بسیار کم و در بازه غلظتی ppm ۲۰-۰ در حضور مقدار زیاد یون مس اندازه‌گیری شد.

واژگان کلیدی: تیواوره، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، الکتروود نانوساختار پلاتین، حمام پالایش مس

۱- مقدمه

تیواوره به عنوان یکی از پرکاربردترین افزودنی‌های آلی در صنایع مختلفی بکار گرفته می‌شود که از جمله می‌توان به استفاده در استخراج فلزاتی چون طلا و نقره از سنگ معدن، استفاده به عنوان کاتالیست ایزومری شدن (تبدیل مالئیک اسید به فوماریک اسید)، پالایش و جلاکاری فلزات، استفاده در صنعت پتروشیمی، صنعت نساجی، رسوب دهی فلزات سنگین، آبکاری الکتریکی، جلوگیری از خوردگی فلزات و ... اشاره کرد [۱]. این گستره کاربرد بدلیل وجود سه گروه عاملی (آمینو، ایمینو و تیول) در ساختار خود و همچنین امکان وجود دو ساختار توتومری از تیواوره شکل گرفته است (شکل ۱).



شکل ۱. دو ساختار توتومری تیواوره

علاوه بر گروه‌های عاملی مذکور، تیواوره به عنوان یک لیگاند، توانایی تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون‌های فلزاتی نظیر طلا، مس، پلاتین و غیره را نیز دارد. همچنین این ترکیب می‌تواند روی سطح فلزات از طریق اتم گوگرد خود جذب سطحی شود [۲]. تیواوره و مشتقات آن به دلیل خواص ذکر شده، به طور گسترده در تحقیقات و مراکز صنعتی به خصوص فرآیندهای الکتروشیمیایی استفاده می‌شوند. این ترکیب آلی در صنعت پالایش مس به عنوان یک ماده افزودنی در محدوده غلظتی ppm به منظور بهبود خواصی چون مورفولوژی سطح، سختی و همچنین اصلاح اندازه کریستال‌ها و ذرات رسوب داده شده و به دنبال آن صافی و درخشندگی فلز محصول مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳،۴]. با توجه به مقالات منتشر شده در خصوص رفتار الکتروشیمیایی تیواوره روی سطح الکترودهای فلزی، کنترل مقدار آن برای دستیابی به محصول با کیفیت مناسب بسیار حائز اهمیت است. علی‌رغم کاربردها و ویژگی‌های مفید یاد شده برای این ماده، تیواوره و مشتقات آن به عنوان ترکیبات مضر با اثرات سمی بالا برای آب و خاک و همچنین موجودات زنده شناخته شده‌اند. برای مثال تیواوره می‌تواند باعث به وجود آمدن مشکلات جدی ریوی و همچنین گسترش تومورهای تیروئیدی و کبدی شده و حتی اخیراً ادعا شده است که بیش از حد در معرض تیواوره قرار گرفتن می‌تواند منجر به آسیب‌های کروموزومی شود [۵].

به دلیل گستردگی کاربردهای تیواوره و با توجه به خطرات زیست‌محیطی استفاده از آن، کنترل و اندازه‌گیری تیواوره در پساب‌های صنعتی به خصوص صنعت پالایش فلزات از اهمیت خاصی برخوردار شده است. بدین منظور و برای درک قابل قبول از اثر تیواوره در محیط‌های الکتروشیمیایی مختلف، داشتن اطلاعات در مورد برهمکنش تیواوره با فلزات بسیار مهم است. تا به امروز روش‌های متنوعی در خصوص بررسی رفتار تیواوره در محیط‌های مختلف منتشر شده است که از جمله متداولترین روش‌های غیر الکتروشیمیایی می‌توان به روش طیف‌سنجی رامان [۶]، اسپکتروفوتومتری [۷]، FTIR [۸]، طیف‌سنجی جرمی [۹]، HPLC [۱۰] و رنگ‌سنجی [۱۱]، و همچنین از روش‌های الکتروشیمیایی استفاده شده می‌توان به روش‌های پلاروگرافی [۱۲] و ولتامتری [۱۳،۱۴] اشاره کرد که توسط گروه‌های تحقیقاتی متعددی در جهان انجام شده است. اگرچه روش‌های مذکور جهت مطالعه تیواوره در محیط‌های مختلف استفاده شده‌اند، ولی استفاده از آن‌ها برای اندازه‌گیری و تشخیص مقادیر کم تیواوره در نمونه‌های پیچیده

نظیر محیط‌های رنگی و اسیدی و در حضور یون‌های فلزات با غلظت بالا نظیر حمام‌های پالایش مس چندان کارآمد نمی‌باشد. در میان روش‌های مذکور، تکنیک‌های الکتروشیمیایی به دلیل سرعت بالا، کم هزینه‌تر بودن، و قدرت گزینش پذیری بالاتر برای اندازه‌گیری تیواوره بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان روش‌های الکتروشیمیایی، روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) روشی دقیق، غیر مخرب، سریع، حساس و ارائه‌دهنده اطلاعات مناسب جهت اندازه‌گیری مقادیر کم نمونه می‌باشد که کوچکترین تغییرات ناشی از رخدادهای سطح الکتروود را نشان می‌دهد [۱۵]. در حال حاضر کارهای محدودی در خصوص اندازه‌گیری تیواوره در محلول‌های حقیقی چون حمام پالایش فلزات یا پساب‌های صنایع الکتریکی و الکترونیکی انجام شده است [۱۶]. لذا هدف این مقاله اندازه‌گیری تیواوره در محلول اسیدی حاوی مقادیر بالای یون مس با استفاده از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه‌ای (CV) بر روی الکتروود نانو ذرات پلاتین است. از طرفی می‌دانیم در روش طیف‌سنجی امپدانس با اعمال پتانسیل مناسب به سیستم، پاسخ به شکل تابعی از تغییر مقاومت الکتریکی سطح گرفته می‌شود. با تفسیر طیف گرفته شده و مطابقت با مدارهای معادل، می‌توان مقادیر عددی تغییر مقاومت را بدست آورد. برای دستیابی به پاسخی قابل استناد، نیاز است تا یک پتانسیل مناسب جهت طیف‌گیری انتخاب شود و با در نظر گرفتن گونه غالب موجود در محلول و واکنشی که در آن پتانسیل انجام می‌شود مکانیسم مناسب، پیشنهاد و طبق آن اندازه‌گیری گونه‌ی مورد نظر انجام شود. بنابراین در این مقاله در ابتدا به منظور دستیابی به رفتار سیستم، تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شده و با توجه به اطلاعات گرفته شده از ولتاموگرام‌ها، در چند پتانسیل مختلف، طیف‌گیری امپدانس انجام شده و بهترین پتانسیل با توجه به مکانیسم واکنش‌های سطح و گونه غالب ردوکس، برای ردیابی مقادیر کم تیواوره انتخاب شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه الکتروود نانو ذرات پلاتین

نانو ذرات پلاتین با روش رسوب دهی الکتروشیمیایی روی سطح شیشه پوشیده شده با FTO در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار حاوی نمک پلاتین تهیه شده است به نحوی که با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای با ۱۰ چرخه، ذرات پلاتین روی بستر FTO نشانده شده است. تست ارزیابی الکتروود تهیه شده هم در محلول اسید سولفوریک انجام شد.

۲-۲- شرایط الکتروشیمیایی و آنالیت

الکتروود نانو ذرات پلاتین تهیه شده به روش پوشش‌دهی الکتروشیمیایی، در یک سیستم الکتروشیمیایی سه الکتروودی متصل به دستگاه پتاسیواستات/گالوانواستات (PGSTAT. 302N, Autolab, Eco-Chemie, Netherlands) به عنوان الکتروود کار مورد

استفاده قرار گرفت. در این سیستم میله پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود $Ag/AgCl$ به عنوان الکترود مرجع (تمامی پتانسیل‌های گزارش شده در این کار نسبت به الکترود مرجع $Ag/AgCl$ می‌باشد) مورد استفاده قرار گرفت. سولفات مس با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر به عنوان منبع یون مس، ۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۰/۵ مولار به عنوان الکترولیت و تیواوره با محدوده غلظتی ۲۰-۰ ppm و هر بار تزریق ۲ ppm به آنالیت، به عنوان گونه‌ی مورد اندازه‌گیری استفاده شد.

۲-۳- ولتامتری چرخه‌ای

روش ولتامتری چرخه‌ای، روشی کارآمد برای بدست آوردن اطلاعات مناسب از مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد [۱۷]. همانطور که گفته شد برای اندازه‌گیری مقادیر کم تیواوره به روش طیف‌سنجی امپدانس نیاز به یک پتانسیل دقیق و مناسب است. به منظور انتخاب پتانسیل دقیق و پیش بینی رفتار سل الکتروشیمیایی، از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. بدین شکل که ابتدا از آنالیت مذکور ولتامتری چرخه‌ای با پتانسیل شروع مختلف گرفته شد. در ادامه چند تست تکمیلی ولتامتری شامل تست طیف‌گیری در زمان‌های مختلف و تست ۳۰ چرخه پی در پی که نتایج حاصل در ادامه شرح داده خواهد شد انجام شد. نهایتاً با توجه به اطلاعات بدست آمده از تست‌های مذکور از آنالیت اسیدی حاوی غلظت بالای یون‌های مس و غلظت‌های متفاوتی از تیواوره در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۰/۶ ولت و با سرعت اسکن ۰/۱ ولت بر ثانیه ولتاموگرام گرفته شد.

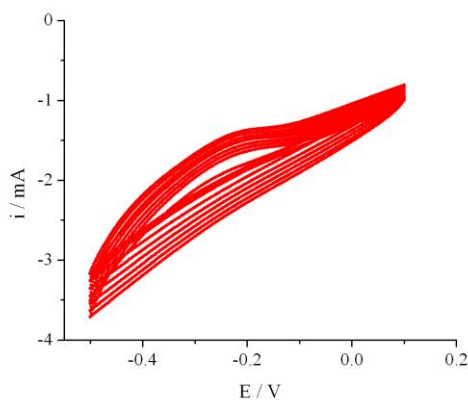
۲-۴- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس با مدولاسیون پتانسیلی سینوسی ۱۰ میلی ولت با دامنه ۰/۱ تا ۱۰۰ کیلوهرتز انجام شد. برای انتخاب مناسب‌ترین پتانسیل با توجه به پیک‌های مشاهده شده در ولتاموگرام‌ها، در پتانسیل‌های (۰/۶، ۰/۳۵، ۰/۱، ۰/۰ و ۰/۰۵- ولت) طیف‌سنجی امپدانس انجام شد. در این تکنیک مقدار مقاومت انتقال بار سطح الکترود به عنوان معیاری از غلظت تیواوره استفاده شد. در میان پتانسیل‌های مذکور، پتانسیل ۰/۰۵- ولت بهترین نتیجه را نشان داد. نتایج حاصل از طیف‌سنجی در این پتانسیل، طبق مدار معادل مناسب در برنامه $Zview/Zplot$ (Scribner Associates, Inc) مورد ارزیابی قرار گرفته و مقادیر عددی مقاومت انتقال بار سطح الکترود در غلظت‌های مختلف تیواوره بدست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه الکتروود نانو ساختار پلاتین

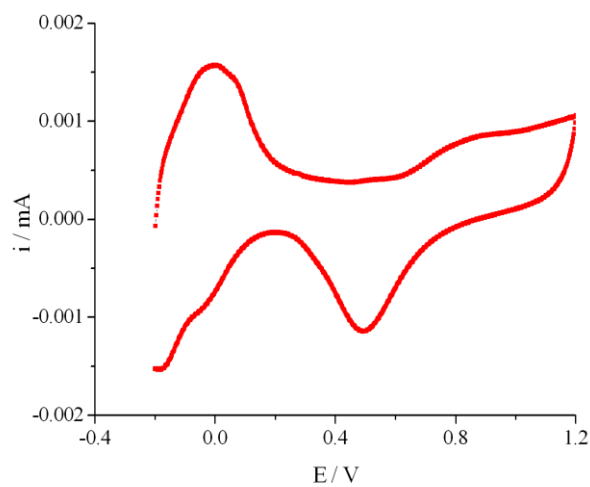
الکتروود نانو ساختار پلاتین با روش پوشش دهی الکتروشیمیایی تهیه شد. به گونه‌ای که در محدوده پتانسیلی مناسب و با اعمال ۱۰ چرخه، یون‌های پلاتین روی الکتروود بستر نشاندہ شد. شکل ۲ طیف ولتامتری چرخه‌ای لایه‌نشانی پلاتین را نشان می‌دهد.



شکل ۲. طیف ولتاموگرام سنتز نانوذرات پلاتین به روش ولتامتری چرخه‌ای و با اعمال ۱۰ چرخه

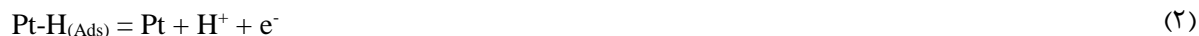
اعمال پتانسیل به محلول حاوی نمک پلاتین نهایتاً منجر به نشست نانو ذرات پلاتین روی زیر لایه FTO می‌شود. ارزیابی

الکتروشیمیایی الکتروود نانو ساختار پلاتین، در محیط اسیدی (شکل ۳) تایید تشکیل نانو ساختار پلاتین روی بستر می‌باشد.



شکل ۳. طیف ولتامتری چرخه‌ای ارزیابی الکتروشیمیایی نانو ساختار پلاتین در اسید سولفوریک

در این طیف تمامی پیک‌های مربوط به پلاتین در محیط اسیدی دیده می‌شود. الف) پیک‌های مربوط به جذب و واجذب هیدروژن در محدوده پتانسیلی $-0/1$ تا $0/1$ ولت طبق واکنش‌های ۱ و ۲:



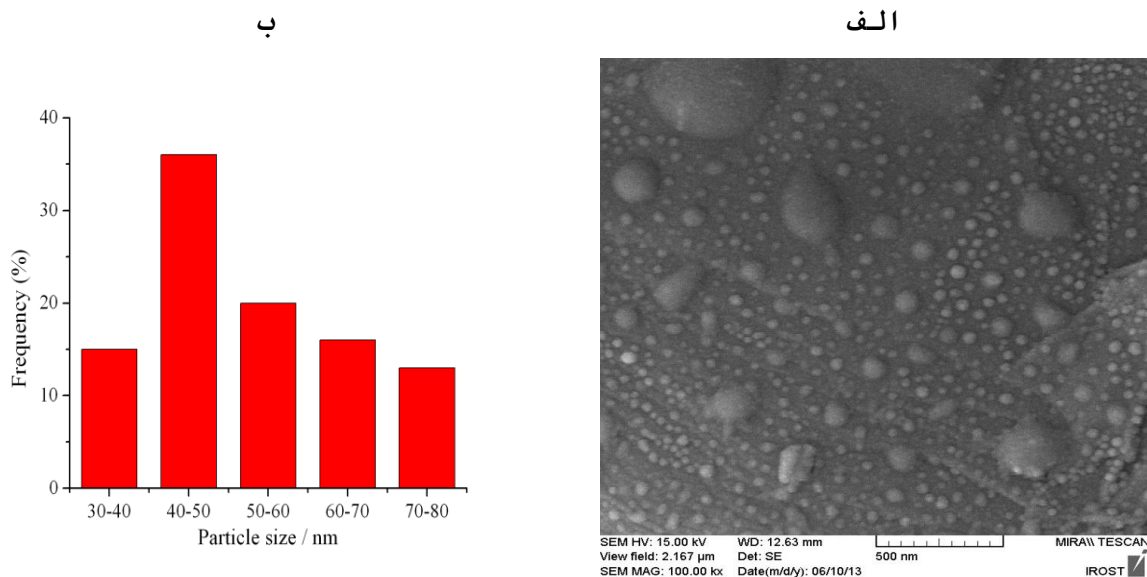
ب) پیک اکسایش سطح پلاتین در محدوده پتانسیلی بالاتر از $0/7$ ولت طبق واکنش‌های ۳ تا ۵:



ج) پیک احیای اکسید پلاتین در محدوده پتانسیلی $0/4$ تا $0/6$ ولت طبق واکنش ۶:



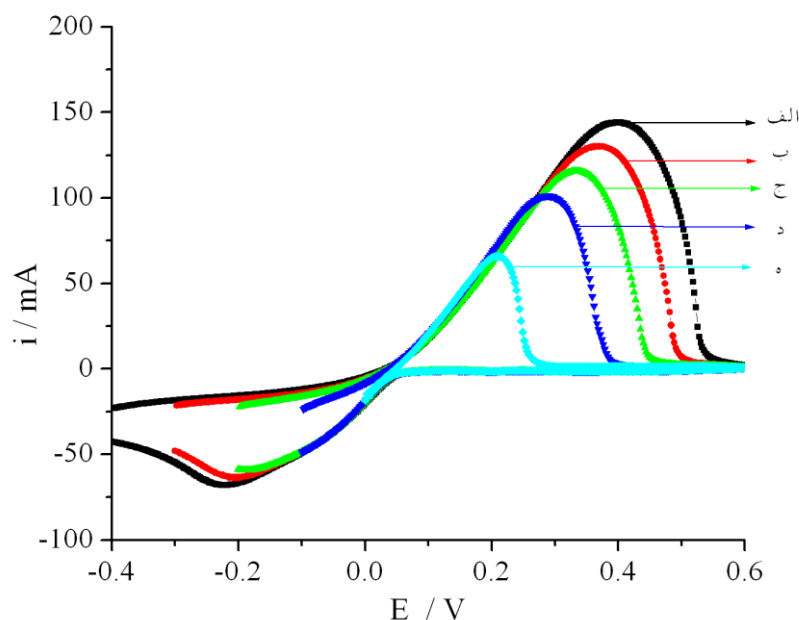
شکل ۴ الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی، و ب)، منحنی توزیع اندازه نانوذرات پلاتین را نشان می‌دهد.



شکل ۴. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی و ب) منحنی توزیع اندازه ذرات پلاتین.

۳-۲- مطالعات ولتامتری

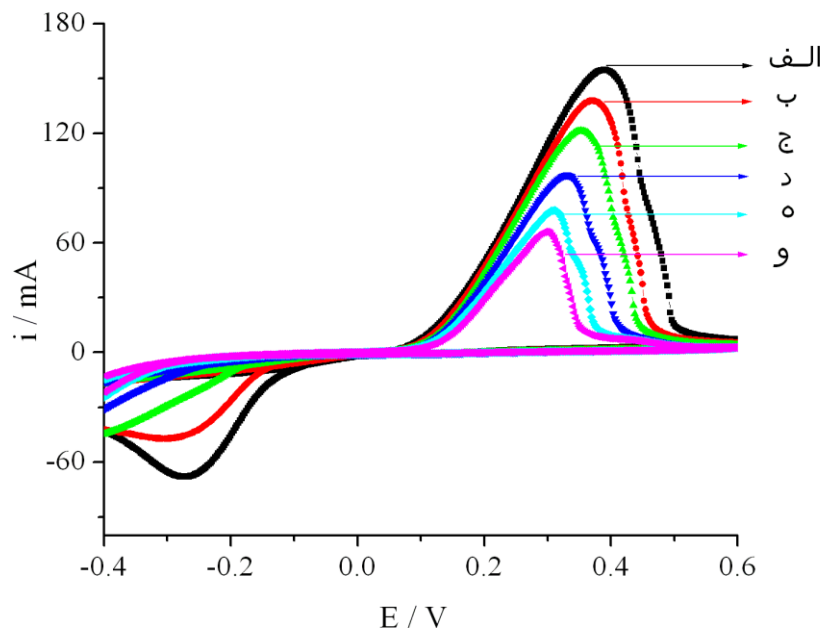
داده‌های تکنیک ولتامتری برای دستیابی به رفتار پیشنهادی سیستم و راهنمایی برای انتخاب پتانسیل مناسب برای تکنیک امپدانس استفاده شده است. شکل ۵ ولتامتری چرخه‌ای الکتروکاتالیز پلاتین در محلول اسیدی حاوی غلظت بالای یون مس در غیاب تیواوره و با نقاط شروع پتانسیل متفاوت را نشان می‌دهد.



شکل ۵. طیف ولتامتری الکتروکاتالیز پلاتین در محلول H_2SO_4 ۰/۵ مولار و ۱۰ گرم بر لیتر سولفات مس با نقطه شروع پتانسیل الف) -۰/۴، ب)

ج) -۰/۳، د) -۰/۲، ه) ۰/۰ ولت.

در پتانسیل‌های منفی، یون مس روی سطح الکتروکاتالیز و با اسکن در ناحیه مثبت، مس احیاء شده به Cu^{2+} کاهش می‌شود. ولتاموگرام‌های شکل ۵ در تأیید این موضوع می‌باشد. هر چه اسکن پتانسیل از پتانسیل‌های منفی‌تر شروع شود، شدت پیک ظاهر شده در ناحیه مثبت بیشتر می‌شود که مربوط به اکسایش مقادیر بیشتر مس فلزی به یون مس (II) است. در ادامه، با افزودن تیواوره به آنالیت، اثر آن بر روی تغییر پیک‌ها بررسی گردید (شکل ۶). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود هر چه غلظت تیواوره در محلول اسیدی حاوی غلظت بالای یون مس افزایش یابد میزان جریان پیک آندی و کاتدی کاهش می‌یابد. این عمل با افزایش تدریجی تیواوره به میزان ۴ ppm در هر بار ادامه یافت که با هر بار افزایش تیواوره، این کاهش در ارتفاع پیک‌ها مشاهده گردید.



شکل ۶. ولتاموگرام الکتروکود نانوساختار پلاتین در محلول H_2SO_4 ۰/۵ مولار و ۱۰ گرم بر لیتر سولفات مس و غلظت الف) ۰۰ ppm، ب) ۴ ppm، ج) ۸ ppm، د) ۱۲ ppm، ه) ۱۶ ppm، و) ۲۰ ppm تیواوره

با توجه به آزمایشات انجام شده، مکانیسم زیر در سل الکتروشیمیایی و سطح الکتروکود نانوساختار پلاتین متصور است.



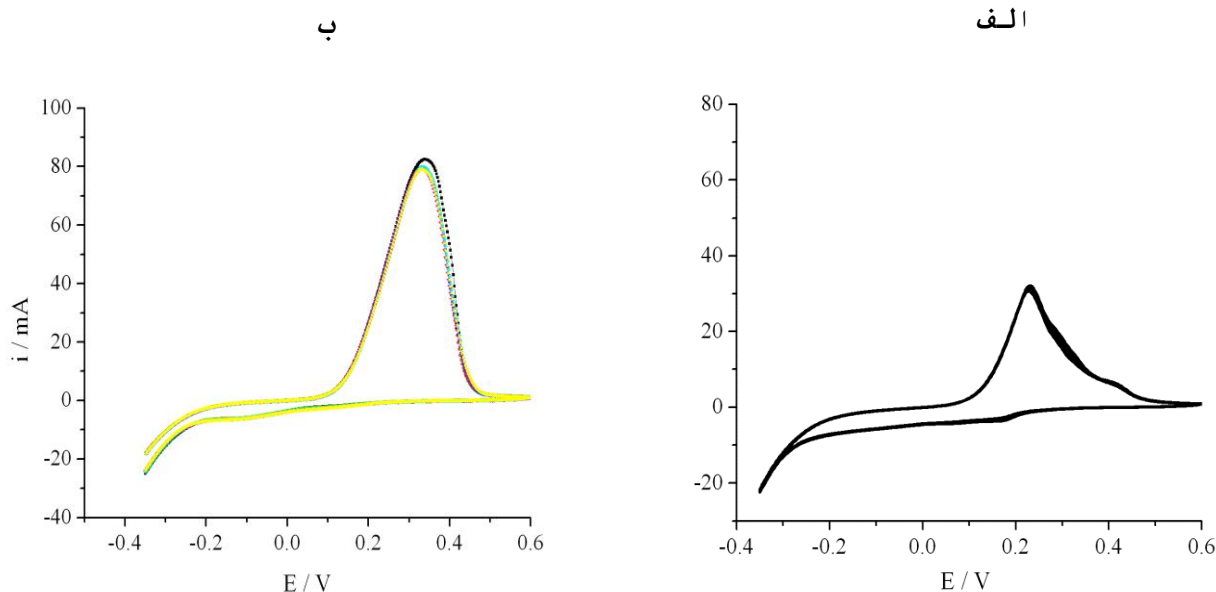
بر طبق این مکانیسم تیواوره در محلول اسیدی حاوی یون مس به فرمامیدین دی‌سولفید (FDS) اکسید شده و باعث کاهش

Cu^{2+} به Cu^+ می‌گردد که نهایتاً منجر به تشکیل کمپلکس تیواوره و فرمامیدین دی‌سولفید با Cu^+ می‌شود. تیواوره و کمپلکس‌های

آن، قابلیت جذب سطحی شدن روی سطح الکتروکود نانوساختار پلاتین را دارند که کاهش جریان پیک‌های ولتاموگرام‌های شکل ۶ نیز

به همین دلیل است. دو تست تکمیلی (الف) ثبت ولتاموگرام در ۳۰ چرخه‌ی پی‌درپی و (ب) ثبت ولتاموگرام در زمان‌های متفاوت،

این مشاهدات را تأیید می‌کنند.



شکل ۷. ولتاموگرام الکتروکاتالیزور نانوساختار پلاتین در محلول H_2SO_4 ۰/۵ مولار و ۱۰ گرم بر لیتر سولفات مس و غلظت ۱۰ ppm از تیواوره، الف) ۳۰ سیکل متوالی و ب) ثبت ولتاموگرام در زمان‌های متفاوت.

در شکل ۷-الف تکرار ۳۰ چرخه متوالی با جریان ثابت نشان از جدا نشدن گونه‌های جذب شده با اعمال چرخه‌های متوالی دارد. همچنین شکل ۷-ب نشان می‌دهد با گذشت زمان، گونه‌های جذب شده سطح الکتروکاتالیزور را ترک نمی‌کنند، بنابراین می‌توان گفت تیواوره و کمپلکس‌های آن سطح الکتروکاتالیزور را اشغال کرده و مانع از انجام واکنش الکتروشیمیایی در سطح الکتروکاتالیزور می‌شوند. افت بیشتر جریان با افزایش بیشتر غلظت تیواوره در محلول نیز به همین دلیل می‌باشد.

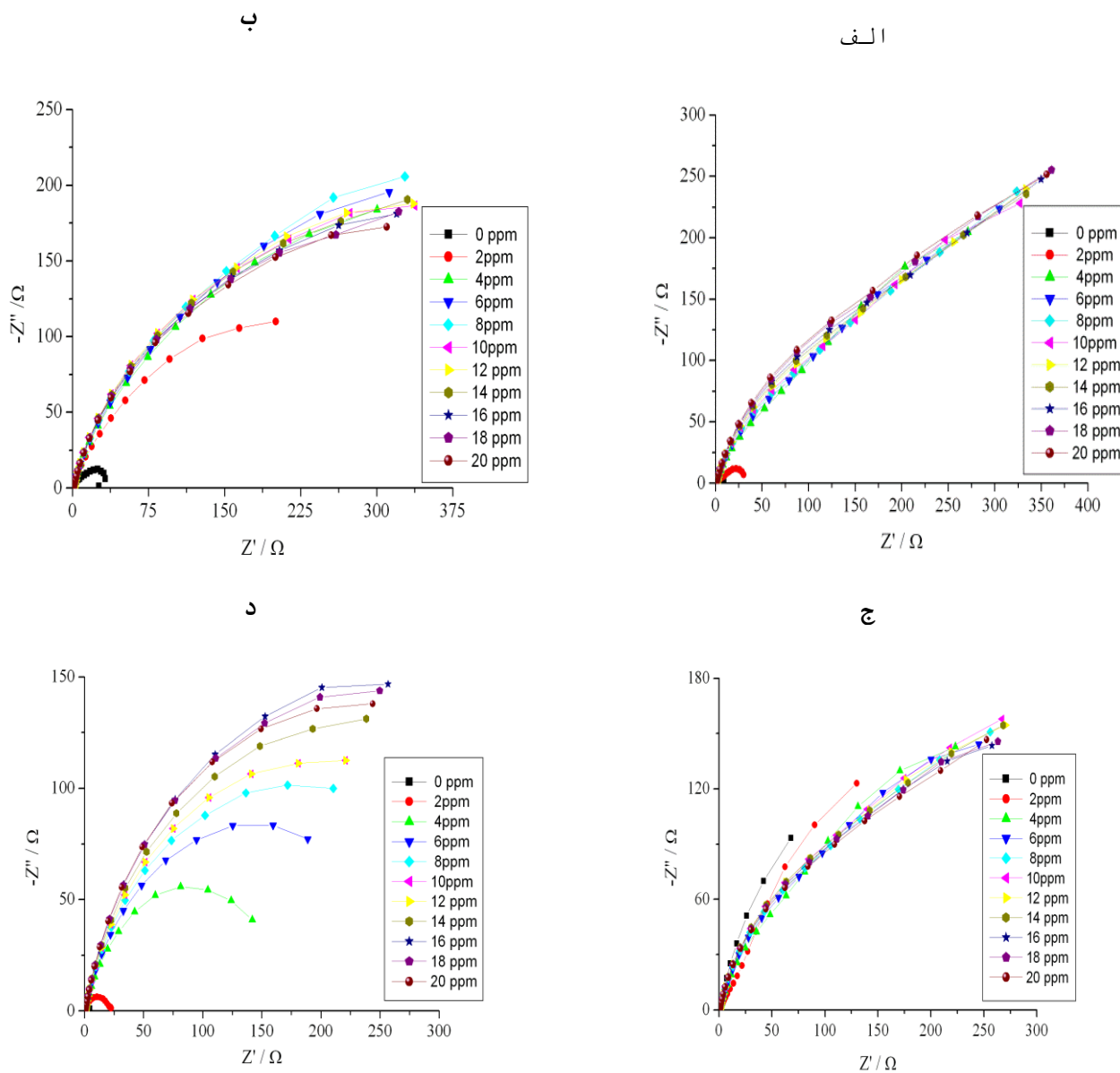
۳-۳- مطالعات طیف‌سنجی امپدانس

هدف این مقاله اندازه‌گیری غلظت‌های پایین تیواوره در محیط‌های اسیدی و در حضور مقادیر بالای یون‌های مس با استفاده از تکنیک توانمند و دقیق طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است که امروزه در زمینه‌های مختلف الکتروشیمیایی کاربرد گسترده‌ای یافته است [۱۸-۲۲]. بدین منظور تلاش گردید تا با استفاده از اطلاعات بدست آمده از مطالعات ولتامتری، بهترین پتانسیل جهت انجام مطالعات طیف‌سنجی امپدانس انتخاب گردد. پتانسیل‌های (۰/۶، ۰/۳۵، ۰/۱، ۰/۰ و ۰/۰۵- ولت) جهت انجام مطالعات طیف‌سنجی امپدانس انتخاب گردیدند. نتایج طیف‌سنجی امپدانس در پتانسیل‌های مثبت (۰/۶، ۰/۳۵، ۰/۱ و ۰/۰ ولت) نشان از یکسان بودن مقاومت انتقال بار در تمامی غلظت‌ها دارد که امکان تمایز قائل شدن بین غلظت‌های مختلف تیواوره روی

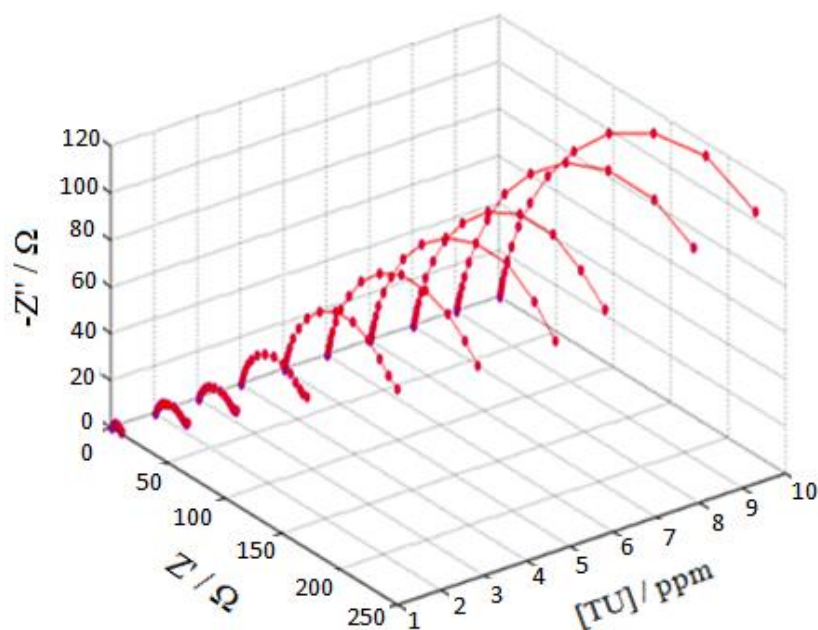
سطح را فراهم نمی‌نماید (شکل ۸). از طرفی مشاهده نتایج مطلوب طیف‌سنجی امیدانس در پتانسیل‌های منفی‌تر نشان از بهبود واکنش ردوکس پروب و محسوس بودن تأثیر حضور تیواوره جذب شده روی آن دارد.

منحنی‌های نایکوئیست در پتانسیل‌های مثبت نشان از مقادیر تقریباً یکسان مقاومت انتقال بار در غلظت‌های مختلف تیواوره دارند. ولتاموگرام‌های ثبت شده نیز مؤید این موضوع می‌باشند. در واقع، در پتانسیل‌های مثبت زمانی پیک ظاهر می‌شود که قبلاً اسکن از پتانسیل منفی آغاز شده باشد و یون‌های مس روی سطح الکتروود به صورت فلز مس رسوب کرده باشند تا در پتانسیل‌های مثبت اکسید گردیده و باعث ظاهر شدن پیک اکسایش و در واقع انجام واکنش و تغییر مقاومت انتقال بار روی سطح الکتروود شوند. بنابراین، زمانی که پتانسیل در یک میزان مثبت ثابت اعمال شود واکنش خاصی روی سطح الکتروود انجام نشده و تغییر محسوسی در انتقال بار سطح الکتروود مشاهده نمی‌شود. اما طیف‌سنجی امیدانس انجام شده در پتانسیل -0.05 ولت روندی افزایشی در منحنی‌های امیدانس با افزایش غلظت تیواوره را نشان می‌دهد که نشان از محسوس بودن تأثیر تیواوره جذب شده بر روی واکنش ردوکس پروب Cu^{2+}/Cu دارد (شکل ۹).

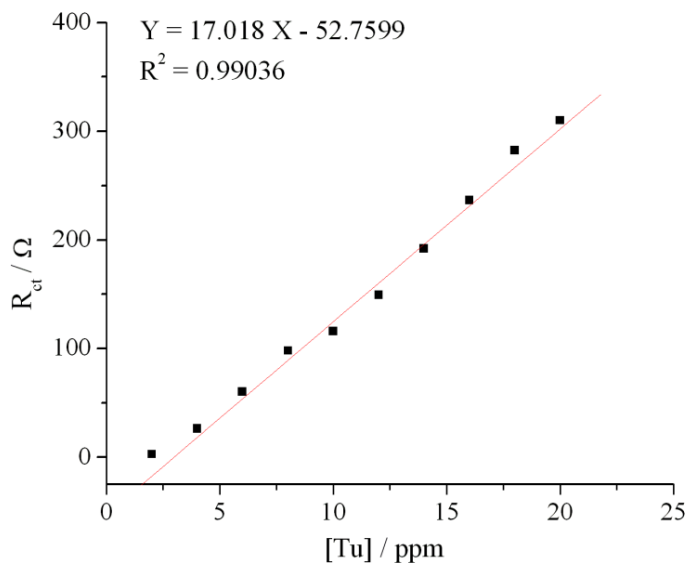
گونه غالب در این سیستم یون‌های مس است که قادر به انجام واکنش اکسایش-کاهش در سطح الکتروود هستند. وقتی تیواوره وارد محیط اسیدی حاوی یون‌های مس می‌شود تشکیل کمپلکس پایدار تیواوره-مس می‌دهد که قادر به اشغال سایت‌های فعال الکتروود بوده و می‌تواند روی سطح الکتروود جذب سطحی شود. هرچه میزان تیواوره افزایش یابد میزان جذب سطحی و پوشیده شدن سطح نیز بیشتر می‌شود که موجب افزایش مقاومت انتقال بار برای انجام واکنش اکسایش-کاهش یون‌های مس می‌گردد. تغییرات مقاومت انتقال بار، واکنش اکسایش-کاهش یون‌های مس با تغییر غلظت تیواوره منحنی کالبراسیون را تشکیل می‌دهد (شکل ۱۰).



شکل ۸. منحنی‌های نایکوئیست الکتروود نانوساختار پلاتین در محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ مولار و 10°C گرم بر لیتر سولفات مس و افزایش غلظت تیواوره از $0-20 \text{ ppm}$ در پتانسیل الف (0.6 V ، ب) 0.35 V ، ج) 0.1 V و د) 0.0 V .



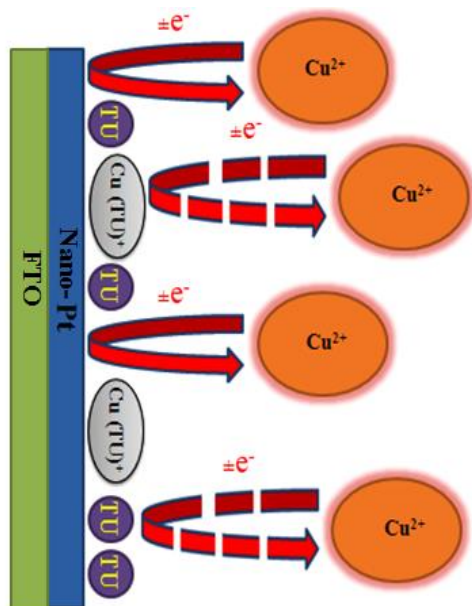
شکل ۹. منحنی نایکوئیست الکتروکود نانوساختار پلاتین در محلول H_2SO_4 ۰/۵ مولار و ۱۰ گرم بر لیتر سولفات مس و افزایش غلظت تیواوره از ۰-۲۰ ppm در پتانسیل ۰/۰۵- ولت



شکل ۱۰. منحنی تغییرات مقاومت انتقال بار نسبت به غلظت تیواوره (منحنی کالیبراسیون).

شکل ۱۱ مکانیسم پیشنهادی جذب سطحی تیواوره و کمپلکس‌های آن بر روی الکتروکود نانو ساختار پلاتین و تأثیر آن بر واکنش اکسایش- کاهش یون‌های مس را نشان می‌دهد. همانطور که گفته شد هرچه میزان تیواوره افزایش یابد میزان جذب سطحی

و پوشیده شدن سطح نیز بیشتر می‌شود که موجب افزایش مقاومت انتقال بار برای انجام واکنش اکسایش-کاهش یون‌های مس می‌گردد. طیف‌سنجی امپدانس در پتانسیل $-0/05$ ولت (شکل ۹) که به شکل سه بعدی به نمایش درآمده است روند تغییر مقاومت انتقال بار واکنش اکسایش-کاهش یون‌های مس با تغییر غلظت تیواوره را به خوبی نشان می‌دهد، که این تغییر می‌تواند به عنوان معیاری برای ردیابی تیواوره در غلظت‌های پایین مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۱۱. مکانیسم پیشنهادی جذب سطحی تیواوره و کمپلکس‌های آن بر روی الکتروود نانو ساختار پلاتین و تأثیر آن بر واکنش اکسایش-کاهش یون‌های مس.

۴- نتیجه‌گیری

به دلیل اهمیت اندازه‌گیری مقادیر کم تیواوره در محیط‌های صنعتی، در این تحقیق سعی شد تا با بکارگیری دو تکنیک توانمند و لتامتری چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و با کنار هم قرار دادن اطلاعات مستخرج از دو روش مذکور، مقادیر کم تیواوره در محدوده غلظتی $0-20$ ppm در حضور غلظت بالای یون‌های مس و در محیط اسیدی اندازه‌گیری شود. نتایج حاصل نشان داد که با دستیابی به پتانسیل مناسب و بهینه برای طیف‌سنجی امپدانس که روشی بسیار حساس و دقیق است می‌توان نتایج مناسبی از سیستم الکتروشیمیایی گرفت. بدین منظور از قابلیت جذب سطحی شدن تیواوره و کمپلکس‌های آن روی سطح الکتروود نانو ذرات پلاتین و تأثیر آن بر روی مقاومت انتقال بار واکنش اکسایش-کاهش یون‌های مس برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز تیواوره استفاده شد.

۵- منابع

- [1] B. Mertschenk, F. Beck, W. Bauer, *Vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA*, (2000).
- [2] G. Cui, X. Ke, H. Liu, J. Zhao, S. Song, P. K. Shen, *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 13546.
- [3] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, *Surface and Coatings Technology*, **204** (2010) 3108.
- [4] V. Grozovski, H. Kasuk, S. Kallip, E. Lust, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **712** (2014) 103.
- [5] P. B. Smith, C. Crespi, *Biochem. Pharmacology & Therapeutics*, **63** (2002) 1941.
- [6] J. Z. Zheng, B. Ren, D. Y. Wu, Z. Q. Tian, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **574** (2005) 285.
- [7] S. Abbasi, H. Khani, L. Hosseinzadeh, Z. Safari, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (2010) 257.
- [8] M. Yan, K. Liu, Z. Jiang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **408** (1996) 225.
- [9] A. Raffaelli, S. Pucci, R. Lazzaroni, P. Salvadori, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **11** (1997) 259.
- [10] J. Rethmeier, G. Neumann, C. Stumpf, A. Rabenstein, C. Vogt, *Journal of Chromatography A*, **934** (2001) 129.
- [11] G. L. Wang, Y. M. Dong, X. Y. Zhu, W. J. Zhang, C. Wang, H. J. Jiao, *Analyst*, **136** (2011) 5256.
- [12] A. Szymaszek, J. Biernat, L. Pajdowski, *Electrochimica Acta*, **22** (1977) 359.
- [13] V. Stara, M. Kopanica, *Analytica Chimica Acta*, **159** (1984) 105.
- [14] A. Safavi, R. Ahmadi, F. A. Mahyari, M. Tohidi, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **207** (2015) 668.
- [15] S. A. Mozaffari, T. Chang, S.-M. Park, *Biosensors and Bioelectronics*, **26** (2010) 74.
- [16] A. Tashdjian, M. G. Sanchez Loreda, G. A. Gonzalez, *Electroanalysis*, **25** (2013) 2124.
- [17] M. Rajabi, A. Asghari, H. Zavvar Mousavi, *Journal of Analytical Chemistry*, **65** (2010) 511.
- [18] S. A. Mozaffari, R. Rahmanian, M. Abedi, H. S. Amoli, *Electrochimica Acta*, **146** (2014) 538.
- [19] S. A. Mozaffari, M. Saeidi, R. Rahmanian, *Spectrochimica Acta*, **142** (2015) 226.
- [20] M. Saeidi, S. A. Mozaffari, S. Rahimnejad, R. Rahmanian, *Journal of Applied Chemistry*, **8** (2013) 79.
- [21] M. Amiri, *Journal of Applied Chemistry*, **9** (2009) 13.
- [22] H. Karimi, A. Pahlavan, *Journal of Applied Chemistry*, **3** (2012) 49.