

# مطالعه پلاروگرافی بر هم کنش یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با برخی لیگاندهای کیلیت‌ساز در حلال‌های آبی و غیر آبی

## Polarographic Study of Interactions Between Cadmium and Lead Ions and Some Chelating Ligands in Aqueous and Nonaqueous Solvents

داریوش الماسی فر\* و سروش زرین آبادی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، ایران.

نویسندگان

چکیده

واکنش‌های تشکیل کمپلکس بین یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  و لیگاندهای ۱۰،۱- فنانترولین (phen)، ۲،۲- بای پیریدین (Bipy) و ۸- هیدروکسی کینولین (Oxine) با استفاده از یک روش پلاروگرافی پالس دیفرانسیلی (DPP) در آب خالص، متانول و DMF مطالعه شدند. این روش بر اساس پلاروگرام‌های یون فلزی و کمپلکس‌های حاصل است. مطابق رابطه‌ی لیگان، جایجایی منفی ایجاد شده در کاهش کمپلکس در مقایسه با یون‌های فلزی مبنایی برای مطالعه‌ی ثابت پایداری و استوکیومتری کمپلکس خواهد بود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده ثابت پایداری فلزهای سنگین برای لیگاندهای Oxine و Bipy، Phen، به ترتیب  $Pb^{2+} < Cd^{2+}$  تغییر می‌کند. برای هر فلز نیز ثابت‌های پایداری به ترتیب Oxine < Bipy < Phen کاهش می‌یابد. همچنین رابطه‌ی بین ثابت پایداری کمپلکس‌ها و قابلیت حلال پوشی حلال‌ها وجود دارد. در نهایت تعیین مقدار غلظت کم فلزهای مذکور در پساب‌های صنعتی بحث شده است.

کمپلکس‌های فنانترولین؛ کمپلکس‌های بای پیریدین؛ کمپلکس‌های اکسین؛ کادمیم (II)؛ سرب (II)؛ پلاروگرافی؛ تصفیه‌ی آب و پساب؛ شناورسازی؛ سیستم لجن فعال متعارف (As)؛ فرایند PACT.

واژه‌های کلیدی

## مقدمه

در مطالعه کمپلکس‌های یون فلز- لیگاند هم در حلال‌های آبی و هم در حلال‌های غیر آبی نشان داده اند [۳۸-۴۰، ۴۰]، به منظور کسب اطلاعات از استوکیومتری، پایداری و انتخاب‌گری کمپلکس‌های مورد بحث از یک روش پلاروگرافی پالسی تفاضلی (DPP) استفاده شده است.

دقت بالای فن فوق باعث می‌گردد که در تجزیه کمی و کیفی از این روش به شکل کاربردی استفاده شود. با توجه به آن که یون‌های سرب و کادمیم سمی بوده و به مقدار جزئی نیز در آب‌های سطحی اثرهای مخرب بیولوژیکی دارد بنابراین، نظر دانشمندان به شیوه‌هایی معطوف شده که بتوان مقادیر بسیار جزئی کاتیون‌های فوق‌الذکر را از آب‌های آشامیدنی حذف کرد. لذا با استفاده از فن‌های گوناگون ابتدا روی نمونه فرایند پیش تغلیظ انجام شده و سپس با روش‌هایی نظیر استخراج کاتیون‌های سرب و کادمیم جمع‌آوری می‌گردد. مرحله‌ی نهایی شناسایی و تعیین مقدار یون‌های سرب، کادمیم و برخی یون‌های سنگین دیگر با روش‌های دقیق الکتروشیمی نظیر پلاروگرافی پالسی تفاضلی و یا جریان سازی کاتدی و آندی می‌باشد.

## بخش تجربی

۱۰۱- فنانترویلین، ۲، ۲- بای پیریدین، ۸- هیدروکسی کینولین، کادمیم (II) نیترات، سرب (II) نیترات (همه با درجه خلوص بالا از Merck) و سدیم پرکلرات (با خلوص بالا و از BDH) بدون هیچ خلوص سازی بعدی مورد استفاده قرار گرفته است. حلال‌های مورد استفاده نیز متانول و DMF (از شرکت مرک آلمان) و آب سه مرتبه تقطیر است.

اندازه‌گیری‌های پلاروگرافی به وسیله‌ی یک دستگاه پلاروگراف AMEL مدل 433-A شامل یک الکتروود چکاننده جیوه به عنوان الکتروود کار، در یک سیستم الکتروودی سه تایی انجام شده است. در این دستگاه، الکتروود پلاتین نقش الکتروود کمکی را داشته و از الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شده است. همه محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه با نیتروژن خالص هوا زدایی شده و پس از اتمام پلاروگرافی، محلول‌ها کاهش داده شدند.

پارامترهای دستگاهی مورد استفاده بر حسب نوع یون‌های فلزی و حلال‌ها متغیر بوده و در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

## بحث و نتیجه‌گیری

برای مشخص کردن تعادل‌های تشکیل کمپلکس بین یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  (در همه حلال‌های مورد مطالعه) با لیگاند‌های فنانترویلین، بای پیریدین و اکسین مورد استفاده، اندازه‌گیری‌های پلاروگرافی تحت شرایط آزمایشی یکسان به‌وسیله‌ی ولتاموگرام چرخه‌ای انجام شد. در ضمن

برای نخستین بار سنتز لیگاند‌های کیلیت ساز مورد بحث این مقاله توسط دانشمندانی به نام فریتز، ناسان و انسیتالف در سال‌های ۱۹۵۰ گزارش شد و این پژوهشگران قدرت اسیدی و توانایی آن‌ها را برای تشکیل کمپلکس‌های انتخابی و پایدار با کاتیون‌های متفاوت، به‌ویژه با فلزهای سنگین، مورد بحث قرار دادند [۱-۳]. از این به بعد این لیگاند‌ها موضوع مورد بحث تعداد بسیار زیادی از مقاله‌های اصلی و مروری شدند (برای مثال، به مراجع [۴-۶] رجوع شود). این مطالعات به طور عمده‌ای روی استوکیومتری و پایداری کمپلکس‌های فلزی [۷-۹]، نقش حلال‌ها در پتانسیل نیمه پیلای کاهش کمپلکس‌ها [۱۰]، فرایند جذب سطحی لیگاند به‌وسیله‌ی سطوح فلزی [۱۱-۱۳]، بررسی فرایند تمویض لیگاند روی سطح الکتروود [۱۴-۱۵] و کاربرد تشکیل کمپلکس انتخابی آن‌ها در طراحی الکتروودهای انتخاب‌گر یون [۱۶] متمرکز است. به هر حال، با توجه به نقش مهم فلزهای واسطه و سنگین در ماده و حیات، در مقایسه با کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی، بررسی‌های زیادی روی این کمپلکس‌ها انجام شده است [۱۷-۱۹].

یون‌های فلزهای سنگین مانند  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  بسیار سمی هستند [۲۰-۲۱]. طراحی لیگاند‌های بسیار انتخابی برای خارج کردن چنین یون‌های فلزی مضر، با کمترین اثر بر سطح کاتیون‌های مهم زیست‌شناختی مانند کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی، از اهمیت اساسی برخوردار است [۲۲]. هم اکنون روش‌های متعددی برای استخراج، خلوص سازی و در نهایت تعیین مقدار کاتیون‌های فلزهای سنگین و آلاینده ابداع شد و افزون بر روش‌های متنوعی نظیر تجزیه‌ی تزریقی [۲۳]، کالریمتری [۲۴]، تبلور الکترودی [۲۵]، طیف نورسنجی (Vis-Uv) [۲۶]، الکتروفورز [۲۷]، تغلیظ [۲۸]، استخراج [۲۹]، روش‌های متعدد زیادی برای شناسایی کاتیون‌های فلزی سنگین به‌شیوه‌ی ولتامتری و پلاروگرافی [۳۰-۳۴] مورد توجه قرار گرفته است. برای این منظور چندین لیگاند آلی خطی و حلقوی با مکان‌های پیوند دهنده مناسب و اندازه‌های حلقه مناسب تهیه شده اند [۳۵-۳۶]. در سال‌های اخیر مطالعات زیادی در مورد اثرهای متغیرهایی مانند توپولوژی لیگاند، طبیعت و تعداد مکان‌های اتصال، اندازه‌های نسبی کاتیون و حلقه لیگاند و به‌ویژه خواص حلال روی انتخاب‌گری، پایداری و سینتیک تشکیل کمپلکس‌های خطی و حلقوی با یون‌های فلزهای سنگین صورت گرفته است [۳۷-۴۲]. در این مقاله مطالعه تشکیل کمپلکس یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  با چندین لیگاند مهم در آب و حلال‌های متانول و DMF گزارش شده است. لازم به ذکر است که کمپلکس‌های مورد نظر در حلال‌های مورد استفاده به‌طور کامل محلول بوده‌اند. افزون بر آن، از آنجایی که روش‌های پلاروگرافی توانایی خود را به عنوان وسایلی قدرتمند

**پلاروگرافی سیستم‌های برگشت پذیر (جابه‌جایی منفی)**

در تمامی سیستم‌های یون فلزی - لیگاند مورد مطالعه (به استثنای سیستم کادمیم - اکسین در DMF)، موج‌های کاهش یون‌های کمپلکس شده برگشت‌پذیر و تحت کنترل نفوذ بودند. این رفتار برگشت پذیر مشخص کننده آن است که مبادله‌ی الکترونی بین کاتیون‌های آزاد و کمپلکس‌های مربوطه نسبت به محدوده زمانی اندازه‌گیری سریع است [۴۷-۴۸].

نمونه‌هایی از پلاروگرام‌های مربوط به کمپلکس‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  ترتیب در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است. لازم به یادآوری است که کاهش قابل ملاحظه‌ای که در اثر اضافه کردن لیگاندها به محلول‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در شدت جریان پیک مشاهده می‌شود، احتمالاً مربوط به سرعت نفوذ یون‌های فلزی کمپلکس شده در مقایسه با یون‌های فلزی آزاد در محلول است [۳۷، ۳۹، ۴۳].

تعیین ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  با فنانتروپین، بای پیریدین و اکسین بر اساس اندازه‌گیری جابه‌جایی در  $E_p$  و  $E_{1/2}$  کاتیون‌ها به دلیل اضافه کردن مقدارهای متفاوت از لیگاندهای مورد بحث قرار گرفت [۴۹].

در مورد کاهش برگشت پذیر همراه با تشکیل ملقمه کمپلکس‌های تغییرپذیر با پایداری‌های به نسبت بالا، جابه‌جایی در پتانسیل نیم موج (یا

مطالعات و بررسی‌های مشابه نشان دهنده‌ی آن است که تجزیه لگاریتمی پلاروگرام‌های حاصل در وضعیت AC/DC به ترتیب رابطه خطی بین  $\log \frac{(i_d - i)}{i}$  نسبت به  $E_{d.c.}$  و نیز بین  $\log \left[ \left( \frac{i_p}{I_i} \right)^{\frac{1}{2}} \pm \frac{(i_p - i)}{(I_i)^{\frac{1}{2}}} \right]$  نسبت به  $E_{a.c.}$  را نشان می‌دهند، به طوری که ضریب زاویه آن‌ها حاکی از یک کاهش برگشت پذیر می‌باشد [۴۴].

همچنین تمامی موج‌های کاهش به‌طور کامل واضح و تحت کنترل نفوذ بوده و پژوهش‌ها نشان می‌دهد که منحنی‌های  $i_d$  نسبت به پارامتر آزمایشی  $\frac{2}{h^3} \frac{1}{t^6}$  خط‌هایی راست با عرض از مبدا صفر است (در اینجا h ارتفاع ستون جیوه بعد از اصلاح نسبت به فشار برگشتی حاصل است) [۴۴-۴۵]. لیگاندهای مورد استفاده هیچ گونه موج کاهش در گستره پتانسیل در دسترس نشان ندادند. اما افزودن لیگاندهای فنانتروپین، بای پیریدین و اکسین به محلول‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در الکتروپلیت سدیم پرکلرات منجر به جابه‌جایی  $E_{1/2}$  و  $E_p$  می‌شد. از آنجایی که سیستم‌های مورد بحث الکتروشیمی شرایط متفاوتی از نظر سینتیکی و ترمودینامیکی ایجاد می‌کنند، مطالعه‌ی چنین سیستم‌هایی بر اساس رابطه‌های متفاوت انجام می‌گیرد. در شرایط ایده آل با فرض آنکه سیستم مورد بحث مشکل سینتیکی ندارد، از معادله‌ی لینگان و در موردهای ویژه از معادله‌های مشابه استفاده می‌شود [۴۶].

جدول ۱- پارامترهای دستگاهی پلاروگراف AMEL یون کادمیم در حلال‌های متفاوت

نمونه کادمیم در متانول		نمونه کادمیم در DMF		نمونه کادمیم در آب	
Current range	± 41 μA	Current range	± 41 μA	Current range	± 41 μA
Current offset	%	Current offset	%	Current offset	%
Pulse increment	5 mV	Pulse increment	5 mV	Pulse increment	5 mV
Pulse time	20 mS	Pulse time	20 mS	Pulse time	20 mS
Pulse amplitude	-20 mV	Pulse amplitude	-20 mV	Pulse amplitude	-20 mV
Dropping time	1 S	Dropping time	3 S	Dropping time	1 S
Drop size	5 a.u.	Drop size	10 a.u.	Drop size	30 a.u.

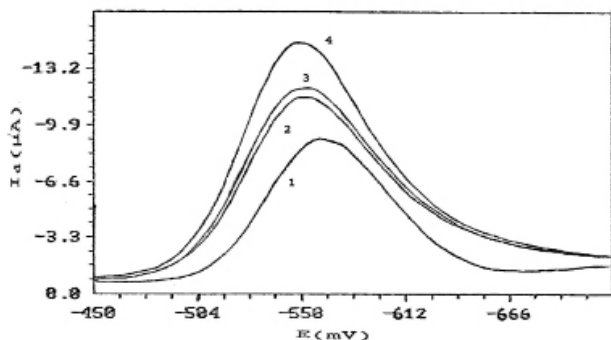
جدول ۲- پارامترهای دستگاهی پلاروگراف AMEL یون سرب در حلال‌های متفاوت

نمونه سرب در متانول		نمونه سرب در DMF		نمونه سرب در آب	
Current range	± 21 μA	Current range	± 21 μA	Current range	± 21 μA
Current offset	%	Current offset	%	Current offset	%
Pulse increment	5 mV	Pulse increment	5 mV	Pulse increment	5 mV
Pulse time	25 mS	Pulse time	25 mS	Pulse time	25 mS
Pulse amplitude	-20 mV	Pulse amplitude	-20 mV	Pulse amplitude	-20 mV
Dropping time	1 S	Dropping time	3 S	Dropping time	1 S
Drop size	5 a.u.	Drop size	10 a.u.	Drop size	30 a.u.

در این روش پتانسیل نیم موج یون جیوه در شرایط آزاد و کمپلکس یافته اندازه‌گیری می‌شود با توجه به آنکه در این روش یون‌های  $Hg^{2+}$  به‌عنوان شناساگر استفاده می‌شود و یون‌های فلزی متفاوت  $M^{2+}$  جایگزین جیوه در کمپلکس شده جابه‌جایی مثبت داشته و در نهایت این جابجایی از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۵۱].

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_{HgML} - (E_{1/2})_{HgL} = \frac{RT}{nF} (\ln K_f + \rho \ln [M^{2+}]_i)$$

که در این شرایط  $(E_{1/2})_{HgML}$  و  $(E_{1/2})_{HgL}$ ، به ترتیب پتانسیل نیمه موج کاتدی سیستم  $Hg^{2+}$ -L/Hg در مجاورت و غیاب لیگاند بوده و  $[M^{2+}]_i$ ، غلظت تجزیه‌ای یون‌های  $M^{2+}$  است در ضمن فرایند بالا در شرایطی انجام می‌شود که سیستم الکتروشیمی از نظر سینتیکی دچار نقص بوده و سرعت واکنش، عمل اکسایش - کاهش را تحت الشعاع قرار دهد. دوباره متذکر می‌شود که همه روش‌های آزمایش انجام شده بجز سیستم Cd-Oxine در حلال DMF به دلیل نقص سینتیکی ذکر شده به‌وسیله‌ی پلاروگرافی سیستم‌های برگشت پذیر و آزمایش Oxine-Cd به‌صورت پلاروگرافی سیستم‌های برگشت ناپذیر انجام شده است.



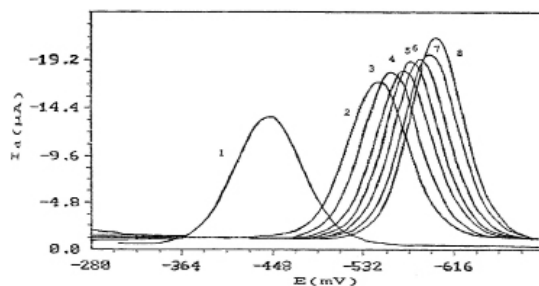
شکل ۳- پلاروگرام‌های ضربه‌ای تفاضلی یون‌های کادمیم فلزی و کمپلکس‌های بای پیریدین مربوط در DMF. غلظت فلز بر حسب میلی مولار: (۱) ۰/۰۱، (۲) ۰/۰۲، (۳) ۰/۰۴، (۴) ۰/۰۶، (۵) ۰/۰۸ و (۶) ۰/۰۱۲.

به‌طور کلی در روش پلاروگرافی سیستم‌های برگشت ناپذیر از محلول  $Hg^{2+}$  به‌عنوان الکتروکود شاهد استفاده شده است، برای این کار ابتدا حجم مشخص از محلول  $Hg^{2+}$  با غلظت مناسب در مجاورت مقدار معینی از لیگاند مخلوط و به سل پلاروگراف منتقل و سپس پلاروگرام آن رسم می‌شود. در قسمت بعد حجم‌های متفاوتی از  $Cd^{2+}$  اضافه شده (به قسمی که غلظت  $Cd^{2+}$  در محلول نهایی با فاصله مناسبی در گستره خطی و استوکیومتری باشد) و سپس پلاروگرام مربوط رسم می‌شود. چنانچه در شکل ۴ مشاهده می‌شود جابه‌جایی پتانسیل بر حسب لگاریتم غلظت لیگاند

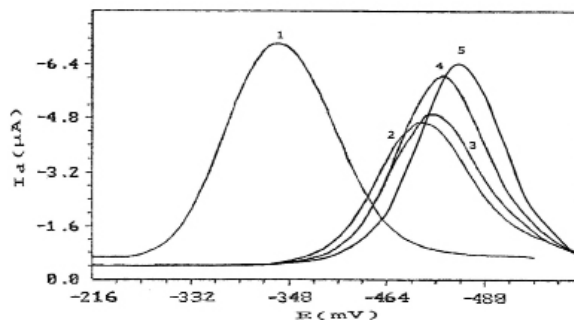
پتانسیل پیک) به سمت مقدارهای منفی‌تر در اثر افزودن مقدار اضافی لیگاند بر اساس معادله‌ی لینگان صورت می‌گیرد [۵۰]:

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_M - (E_{1/2})_C = \left( \frac{RT}{nF} \right) (\ln K_f + \rho \ln [L])$$

که در آن  $(E_{1/2})_M$  و  $(E_{1/2})_C$  به ترتیب عبارتند از پتانسیل نیم موج (یا پتانسیل پیک) یون‌های فلزی آزاد و کمپلکس،  $[L]$  غلظت تجزیه‌ای لیگاند (به قسمی که  $[L] > [M]$ )،  $K_f$  ثابت تشکیل کمپلکس و  $\rho$  عبارت است از استوکیومتری کمپلکس حاصل. مقدار  $\rho$  و  $\log K_f$  را می‌توان به ترتیب از روی ضریب زاویه و عرض از مبدا منحنی‌های خطی  $\frac{\Delta E_p}{(RT/nF)}$  نسبت به  $\log [L]$  به دست آورد (برای مثال، شکل ۴ را ببینید).



شکل ۴- پلاروگرام‌های ضربه‌ای تفاضلی یون‌های کادمیم فلزی و کمپلکس‌های بای پیریدین مربوط در متانول. غلظت لیگاند بر حسب میلی مولار: (۱) ۰/۰۱، (۲) ۰/۰۲، (۳) ۰/۰۳، (۴) ۰/۰۴، (۵) ۰/۰۵، (۶) ۰/۰۶، (۷) ۰/۰۸ و (۸) ۰/۰۱۲.

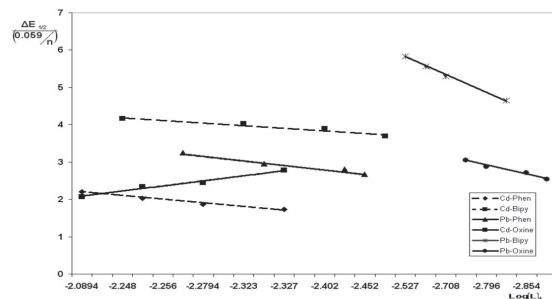


شکل ۵- پلاروگرام‌های بای پیریدین مربوط در DMF. غلظت لیگاند بر حسب میلی مولار: (۱) ۰/۰۱، (۲) ۰/۰۲، (۳) ۰/۰۳، (۴) ۰/۰۴ و (۵) ۰/۰۵.

### پلاروگرافی سیستم‌های برگشت ناپذیر (جابه‌جایی مثبت)

با توجه به توضیحات گفته شده فرایند کاهش کادمیم و کمپلکس‌های آن با اکسین در حلال DMF از نظر سینتیکی همراه با اشکال بوده و بنابراین، در چنین شرایطی جابه‌جایی مثبت خواهیم داشت (شکل ۳).

برای سیستم های مورد بحث خطی است.



شکل ۴- منحنی های خطی تغییرهای پتانسیل بر اساس لگاریتم غلظت لیگاند برای سیستم های متفاوت در حلال DMF

### نتیجه گیری

همان گونه که مشاهده می شود، در تمام موارد مورد مطالعه، الگوی فرایند تشکیل کمپلکس در همه ی حلال ها و فلزها مشابه بوده و برای لیگاندهای فنانترویلین، بای پیریدین و اکسین به ترتیب کمپلکس های ۱:۳، ۱:۲ و ۱:۳ تشکیل می شود. تمامی ثابت های تشکیل محاسبه شده در جدول ۳ آورده شده اند. از این جدول می توان به طور آشکار مشاهده کرد که با فرض ثابت بودن لیگاند و حلال در هر سه حالت فنانترویلین، بای پیریدین و ۸-هیدروکسی کینولین ثابت تشکیل کمپلکس به ترتیب  $Cd^{2+} < Pb^{2+}$  تغییر می کند. فلز کادمیم یک یون فلزی با اندازه ی کوچک تر نسبت به سرب بوده و با توجه به برابری بارها مقدار چگالی باری بیشتر از سرب داشته و بنابراین چنین شرایطی را ایجاد می کند. هم چنین بطور واضح مشخص است که با فرض یکسان بودن حلال و فلز ترتیب ثابت تشکیل کمپلکس به صورت  $Phen > Bipy > Oxine$  تغییر کرده که چنین روایی را می توانیم به وضعیت ساختاری لیگاند (نظیر طبیعت و محل قرار گرفتن اتم های الکترون دهنده، قابل انعطاف بودن یا سخت بودن لیگاندها و وجود

حلقه های گیرنده و دهنده روی گروه حلقوی) ربط داد و چنانچه می دانیم این عامل نقش تعیین کننده ای در مقدار  $K_f$  ایجاد می کند. همان طور که می دانیم لیگاند فنانترویلین دارای دو موقعیت دهنده گی نیتروژنی (مشابه دو حلقه پیریدین) بوده و پایدارترین کمپلکس را در این سری ایجاد می کند در حالی که ترکیب بای پیریدین با همان نوع عامل های دهنده مقدار  $K_f$  کمتری را دارد، برای توضیح این مطلب می توان چنین گفت که مولکول بای پیریدین دارای پیوند ساده کربن-کربن بوده و بنابراین به راحتی عمل چرخش حلقه های متصله را باعث می شود، بدیهی است ترکیبی با چنین وضعیت انعطاف پذیری بیشتری را نسبت به فنانترویلین داشته و در نتیجه پایداری کمتری در مقایسه با فنانترویلین خواهد داشت. کمپلکس های لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین در سری مورد بررسی دارای حداقل پایداری است که علت این امر را می توان به این موضوع ربط داد که گروه های دهنده ی الکترون شامل اکسیژن بوده که این اتم قدرت بازیسته و دهنده گی کمتری نسبت به نیتروژن داراست [۵۲]، در نتیجه حداقل بودن  $K_f$  کمپلکس های مذکور توجیه می شود.

نتیجه گیری دیگری که می توان از جدول ۳ به دست آورد، اثر حلال های متفاوت بر ثابت تشکیل کمپلکس می باشد. روایی که وجود دارد بیانگر رابطه ی معکوس بین ثابت پایداری و طبیعت حلال پوشی حلال های متفاوت است. همان گونه که می دانیم قابلیت حلال پوشی یک حلال بر اساس عدد دهنده گی گاتمن (Guttman donor number) [۵۳] ذکر می شود. به واسطه ی آن که مکانیسم تشکیل کمپلکس بر اساس جابه جایی لیگاند با حلال های اطراف یون فلز صورت می گیرد، بنابراین، به سادگی می توان نتیجه گرفت که با کاهش مقدار عددی  $(DN)$ ، جانشینی لیگاند با مولکول های حلال سریع تر و با انرژی کمتری انجام شده و بنابراین،  $K_f$  کمپلکس افزایش خواهد یافت. این روال را می توانیم با مقایسه ی یک کمپلکس ویژه در حلال آب ( $DN=18$ )، متانول ( $DN=19.7$ ) و در

جدول ۳- ثابت تشکیل و عدد کوئوردیناسیون کمپلکس های کادمیم و سرب با لیگاندهای فنانترویلین، بای پیریدین و اکسین در حلال های آب، متانول و دی متیل فرم آمید

	Cd-Phen	Cd-Bipy	Cd-Oxine	Pb- Phen	Pb- Bipy	Pb- Oxine
Water	$\rho = 2.8$ $LogK_f = 14.8$	$\rho = 3.1$ $LogK_f = 14.3$	$\rho = 1.9$ $LogK_f = 13.4$	$\rho = 3.0$ $LogK_f = 10.7$	$\rho = 2.7$ $LogK_f = 9.2$	$\rho = 2.1$ $LogK_f = 9.1$
MeOH	$\rho = 3.2$ $LogK_f = 13.16$	$\rho = 2.8$ $LogK_f = 11.89$	$\rho = 1.7$ $LogK_f = 9.6$	$\rho = 2.7$ $LogK_f = 10.45$	$\rho = 2.9$ $LogK_f = 8.54$	$\rho = 1.9$ $LogK_f = 8.4$
DMF	$\rho = 3.2$ $LogK_f = 12.78$	$\rho = 2.9$ $LogK_f = 10.65$	$\rho = 1.9$ $LogK_f = 8.2$	$\rho = 3.2$ $LogK_f = 9.75$	$\rho = 2.8$ $LogK_f = 8.23$	$\rho = 1.9$ $LogK_f = 7.8$

## مراجع

- [1] Lee, T. S.; Kolthoff, I. M. and Leussing, D. L.; J. Am. Chem. Soc.; 70, 2384; 1984.
- [2] Melnick, L. M. and Frieser, H.; Anal. Chem.; 27[3], 462-463; 1955.
- [3] Baxendale, J. H. and Gorge, P.; Trans. Faraday Soc.; 46, 55; 1950.
- [4] Khalil, S. M. E.; Chem. Pap.; 54, 35; 2002.
- [5] Osman, A. H.; Transition Met. Chem.; 31, 35; 2006.
- [6] Osman, A. H.; Transition Met. Chem.; 31, 46; 2006.
- [7] Cukrowski, I.; Marsicano, F.; Hancock, R. D.; Tshethlor, P. T.; Van Otterlo, W. A. L.; Polyhedron; 1661, 14; 1995.
- [8] Cukrowski, I.; Adsetts, M.; J. Electroanal. Chem.; 129, 429; 1997.
- [9] Cukrowski, I.; Anal. Chim. Acta.; 23, 336; 1996.
- [10] Gholivand, M. B.; Kashanian, S. and Shamsipur, M.; Polyhedron; 6, 535-538; 1987.
- [11] Flatgen, G.; Wasle, S.; Lubke, M.; Eickes, C.; Radhakrishnan, G.; Doblhofer, K.; Ertl, G.; Electrochim. Acta.; 44, 4499; 1999.
- [12] Eickes, C.; Weil, K. G.; Doblhofer, K.; Phys. Chem. Chem. Phys.; 2, 5691; 2000.
- [13] Lobacz, M.; Orlik, M.; Stroka, J.; Galus, Z.; Electroanalysis; 14, 583; 2002.
- [14] Carla, M.; Gambi, C. M. C.; Bagolini, P.; J. Phys. Chem.; 100, 11067; 1996.
- [15] Bajpai, Sh.; Saxena, M.C.; J. Inst. Chim.; 62(2), 50-4; 1990.
- [16] Sviridova, L. N.; Stenina, E. V.; Russ. J. Electrochem.; 40, 937; 2004.
- [17] Gan, S.; Jones, B.; Josrph H.; Reibenspies, R.; Hancock, D.; Inorganica. Chimica. Acta.; 358, 3958-3966; 2005.
- [18] Labacz, M.; Stroka, J.; Galus, Z.; Journal of Electroanalytical Chemistry; 582, 109-117; 2005.
- [19] Crouch, A. M.; Khotseng, L. E.; Polhuis, M.; Williams, D. R.; Analytica. Chemica. Acta.; 448, 231-237; 2001.
- [20] Nelson, W. O. and Campbell, P. G. C.; Environmental Pollution; 71, 91-130; 1991.
- [21] Rai, U. N. and Triqathi, R. D.; Chemosphere; 46, 267-272; 2002.
- [22] Javanbakht, M.; Semnani, A. and Shamsipur, M.; Analytica. Chemica. Acta.; 408, 77-81; 2000.
- [23] Avinesh Chetty, A.; Food Chemistry; 116 (2), 551-556; 2009.
- [24] Rawat, N.; Gujar, R. B.; Thermochemica. Acta.,

نهایت DMF ( $DN=26/9$ ) مشاهده کرد که چنین ترتیبی برای سایر کمپلکس‌های مشابه را در مراجع متفاوت می‌توان دید [54].

نتیجه‌گیری دیگری که می‌توان از پلاروگرام‌ها متوجه شد آن است که تمامی سیستم‌های مورد مطالعه شرایط سینتیکی مناسبی دارند و بنابراین، فرایند کاهش کمپلکس دشوارتر از یون آزاد مربوط است، در حالی که برای سیستم کادمیم-بای پیریدین در حلال DMF مشکل سینتیکی در کاهش یون آزاد کادمیم وجود دارد، به بیان دیگر عمل کاهش این یون در شرایط سخت تری از کمپلکس‌های مربوط صورت گرفته و بنابراین بر خلاف سایر سیستم‌های مورد بحث جابه‌جایی مثبت خواهیم داشت.

مهمترین کاربرد روش فوق استخراج، خالص سازی و در نهایت اندازه گیری کاتیون‌های کادمیم و سرب به روش پلاروگرافی است. بدیهی است که قبل از پروسه‌ی اندازه گیری لازم است غلظت کاتیون‌های مورد بحث به گونه‌ای افزایش یابد که بتوانیم با روش‌های متعارف تجزیه‌ای قابل اندازه گیری و تعیین مقدار کنیم لذا به‌طور معمول در چنین شرایطی از فرایند پیش تغلیظ استفاده کرد که با توجه به بافت نمونه‌ی اصلی روش پیش تغلیظ به دو دسته‌ی روش‌های فیزیکی [55] و الکتروشیمی [56] تقسیم می‌شود. در روش‌های استخراج (پیش تغلیظ) فیزیکی به‌طور معمول سه فرایند اصلی زیر مورد بحث است: الف) شناورسازی، ب) انحلال و تبلور چند مرحله‌ای و ج) استخراج با حلال آلی [57]. از مهمترین فرایندهای الکتروشیمی متعارف، فن عریان سازی است که به طبع به دو گروه آندی و کاتدی تقسیم شده و دارای کاربرد‌های فراوانی است [58].

پس از تغلیظ آنالیت‌های سرب و کادمیم با روش‌های ذکر شده، محلول‌ها به pH مناسب رسیده و سپس در قدرت یونی ثابت به‌وسیله‌ی مواد فیزیکی جاذب سطح [59] یا با واکنشگرهای شیمیایی نظیر لیگاندها استخراج می‌شود. بدیهی است که لیگاندها به‌واسطه‌ی ماهیت ویژه‌ای که دارند، کاربرد بالاتری داشته و بنابراین، بیشترین استفاده را در شیمی تجزیه دارا هستند برای مثال، می‌توان از لیگاند پلی اکریلیک اسید نام برد که قادر است یون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  را در غلظت‌های بسیار جزئی  $10^{-7} \times 10^{-3} M$  و در محلولی شامل یون‌های مس و نیکل اندازه گیری کند [60]. از مزایای جداسازی بالا آن است که چنین جداسازی‌هایی قابلیت مدل سازی داشته و به راحتی بر اساس یک فرمول تجربی قابل استفاده است [61]. ضمن آنکه دامنه‌ی غلظتی جذب کاتیون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  توسط لیگاندهای مورد بحث تا اندازه‌ی زیادی خطی است. مهم‌ترین نکته‌ی فرایند بالا آن است که جداسازی مطرح شده وابستگی بالایی به pH داشته و با تغییر اسیدیته‌ی محلول به شکل ویژه‌ای روند جداسازی تغییر می‌کند که این مسأله کارایی روش ذکر شده را مضاعف می‌کند [62].

- 129; 1997.
- [49] Crow, D. R.; Polarography of Metal Complexes.; Academic Press, New York; 1969.
- [50] Kolthoff, I. M., and Lingane, J. J.; Polarography, 2nd Ed., Interscience, New-York; 1952.
- [51] Ritzler, G.; Peter, F., and Gross, M., J. Electroanal. Chem.; 117, 53; 1981.
- [52] Madrakian, T.; Afkhami, A., and Ghasemi, J.; Polyhedron; 15, 3647-3652; 1996.
- [53] Gutmann, V.; The Donor-Acceptor Concept of Molecular Interaction; Plenum, NY; 1978.
- [54] Handbook of Solvents; G. Wypych.; Page 577.
- [55] Afzalzade, S.; Vafi, H.; Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering; 16(1), 73-78; 1997.
- [56] Sato, Sh.; Fujita, K.; Kanazawa, M.; Analytical Biochemistry; 381(2), 233-239; 2008.
- [57] Niazi, A.; Ghasemi, J.; and Yazdanipour, A.; Spectrochimica. Acta. A; 68, 523-530; 2007.
- [58] Guell, R.; Aragay, G.; Fontas, C.; Analytica. Chimica. Acta.; 627(2), 219-224; 2008.
- [59] Naseri, S.; Mesdaghinia, A.; Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering; 15(2), 154-160; 1996.
- [60] Perret, S.; Morlay, C.; Cromer, M.; Vittori, O.; Wat. Res.; 34(14), 3614-3620; 2000.
- [61] Ruzic, I.; Anal. Chim. Acta.; 140, 99-113; 1982.
- [62] Morlay, C.; Cromer, M.; Vittori, O.; Wat. Res.; 34, 455-462; 2002.
- 488(1-2), 21-26; 2009.
- [25] Laurinavichute, V. K.; Vassiliev, S. Yu.; Journal of Hazardous Material; 163(1), 323-328; 2009.
- [26] Pehlivan, E.; Cetin, S.; Journal of Hazardous Material; 163(1), 448-453; 2009.
- [27] Zhifeng, F.; Wang, L.; Wang, Y.; Analytica. Chimica. Acta.; 638(2), 220-224; 2009.
- [28] Reid, A. M.; Brougham, C. A.; Analytica. Chimica. Acta.; 634(2), 197-204; 2009.
- [29] Sodaye, H.; Nisan, S.; Ppletiko, C.; Desalination; 235(1-3), 9; 2009.
- [30] Teixeira Tarley, C. R.; Silveira, G.; Microchemical Journal; 92(1), 58-67; 2009.
- [31] Kumar Petel, A.; Sindhu Sharma, P.; International Journal of Pharmaceutics; 371(1-2), 47-55; 2009.
- [32] Jain, R.; Dwivedi, A.; Mishra, R.; Journal of Hazardous Materials, In Press, Corrected Proof, Available online 7 April 2007.
- [33] Jain, R.; Dwivedi, A.; Mishra, R.; Physicochemical and Engineering Aspects.; 337(1-3), 74-79; 2009.
- [34] Alexandra Hakala, J.; Fimmen, R. L.; Geochimica. Acta.; 73(5), 1382-1393; 2009.
- [35] Almasifar, D.; ghasemi, J. and Shamsipur, M.; Journal of Chem. Eng. Data; 42, 6, 1212-15; 1997.
- [36] Costamagna, J.; Varges, J.; Latorre, R.; Mena, G.; Coord. Chem. Rev.; 119, 67; 1992.
- [37] Parham, H., and Shamsipur, M.; J. Electroanal. Chem., 314, 71; 1991.
- [38] Semnani, A., and Shamsipur, M.; J. Electroanal. Chem.; 315, 95; 1991.
- [39] Parham, H., and Shamsipur, M.; Talanta; 40, 1353; 1993.
- [40] Rouhollahi, A.; Shamsipur, M., and Amini, M. K.; Talanta; 41, 1465; 1994.
- [41] May, P. M.; Murray, K.; Talanta; 819, 40; 1993.
- [42] Ghasemi, J., and Shamsipur, M.; J. Inclus. Phenom.; 20, 157; 1995.
- [43] Humble, A. V., and Codd, C. A.; Water Research; 31, 1679-1686; 1997.
- [44] Semnani, A.; Shamsipur, M.; Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering; 15(1), 28-33; 1996.
- [45] Semnani, A.; Thesis, Ph. D.; Shiraz University, 1995.
- [46] Cakrowski, I.; Zeevaart, J. R.; Jarvis, N. V.; Analytica. Chimica. Acta.; 379, 217; 1999.
- [47] Cukrowski, I.; Anal. Chim. Acta.; 336, 23; 1996.
- [48] Cukrowski, I.; Adsetts, M.; J. Electroanal. Chem.; 429,