

بررسی جذب آلاینده آنیونی سولفات با استفاده از زئولیت سنتزی ۱۳X به روش پتانسیومتری

آتنا اسماعیلیان*

گروه شیمی و عضو باشگاه پژوهشگران جوان، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

علیرضا نظام زاده

گروه شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران

تاریخ پذیرش: ۸۹/۴/۹

تاریخ دریافت: ۸۸/۷/۲۹

چکیده

مقدمه: حفظ و نگهداری محیط زیست مخصوصاً محیط های آبی از آلاینده های گوناگون معضلی است که بشر امروز بیش از هر زمان دیگر با آن درگیر است. بخش قابل ملاحظه ای از این آلاینده هایی که وارد محیط زیست می شوند در عصر کنونی است. رودخانه ها نیز به عنوان یکی از منابع اساسی تامین آب برای مصارف گوناگون از جمله کشاورزی، شرب و صنعت مطرح می باشد. از این رو حفظ این منابع با توجه به خشکسالی های اخیر و توسعه شهری و روستایی، یکی از وظایف مهم در حیطه محیط زیست می باشد. از میان آلاینده ها نیز تاثیر مواد آلوده کننده غیر قابل تجزیه ای مانند فلزات سنگین بیشتر بوده است. ورود املاح فلزات سنگین با توجه به خاصیت مسموم کنندگی این ترکیبات برای آبزیان و انسانها و تجمع یافتن آنها در بدن موجودات آبی و انسان، مسمومیت شدید و خسارت جبران ناپذیر ایجاد خواهد کرد. از منابع آلوده کننده وجود آنیون های مضر نظیر کرومات، نترات و سولفات می باشد که اثرات مخربی بر روی آب داشته و مشکلات بسیاری در مورد تاسیسات تصفیه آب بوجود می آورد.

هدف: در این تحقیق در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه، زئولیت های طبیعی جهت جذب آنیون سولفات مورد بررسی قرار گرفتند. در این پژوهش زئولیت سنتزی ۱۳X با سورفکتانت کاتیونی (HDTMA) اصلاح گردید و برای جذب آلوده کننده های آنیونی آب به روش پتانسیومتری بکار گرفته شد.

نتایج: آزمایشات نشان داد که جذب سورفکتانت توسط زئولیت و تولید زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ) سبب تغییرات وسیعی در خواص زئولیت، در جذب آلوده کننده های آنیونی آب شد. **نتیجه گیری:** در این کار تحقیقاتی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با زئولیت برای اندازه گیری سولفات در نمونه های حقیقی بکار رفت. این الکتروود یک روش جدید پتانسیومتری برای اندازه گیری سولفات می باشد الکتروودی که رفتار نرنستی نسبت به سولفات نشان داد الکتروود ($10^{-1} \text{M HDTMA} + X - 13$) می باشد

واژه های کلیدی: زئولیت، سورفکتانت کاتیونی، آلاینده آنیونی آب، رودخانه

مقدمه

آب در کلیه فعالیت های زیست محیطی انسان و کنترل فرایند های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی محیط نقش بسزایی را ایفا می کند. وجود محدودیتهای منابع آب، بخصوص آب شیرین رودخانه ها، لزوم حفظ و حراست بیش از پیش آنها را در برابر آلودگیها ضروری می نماید. چگونگی مصرف و راههای استفاده صحیح و مدیریت آب و فاضلاب با توجه به روند رو به رشد صنعت از مهمترین مقولات زیست محیطی ما می باشد. با توجه به اینکه رودخانه ها منابع حیاتی آب شیرین جهت استفاده در امور کشاورزی، شرب و صنعت به شمار می روند، هر گونه معضل آلودگی در رودخانه ها قابل تعمق و بررسی است. درسالهای اخیر به سبب ناآگاهی و یا بی توجهی بشر، میلیونها تن از فضولات و سموم درآب حل شده و چنانچه این امر مهار نشود باعث بروز فاجعه در محیط بیولوژیکی خواهد شد. مواد سمی و عوامل بیماریزا و فضولات معلق در آب همگی نابود کننده حیات می باشند. در میان منابع آلاینده آب، صنعت سهم بیشتری را به خود اختصاص داده است. بطوریکه آلودگی آب به مقدار زیادی ناشی از رشد سریع تکنولوژی و بهره وری لجام گسیخته صاحبان صنایع بوده است. از جمله این آبها، پساب صنعتی می باشد که در مرحله اول جهت حفاظت کیفی منابع آب مانند رودخانه ها باید از رها سازی مستقیم این پساب به رودخانه ها جلوگیری شده و تصفیه لازم بر روی آنها صورت بگیرد و در مرحله دوم با تصفیه این پساب می توان از آن به عنوان منبع آب استفاده نمود. فلزات سنگین و عوامل بیماری زا در پساب، نابود کننده حیات می باشد و باعث زیان های اکولوژیکی در محیط خواهد شد. بنابراین زئولیت ها به عنوان رزین های طبیعی دارای خاصیت مبادله کاتیونی و حذف آلاینده های آنیونی می باشند. پس از شناسایی خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد زئولیت ها، توجه بسیاری از محققین علوم مختلف به این رشته جلب گردید و طی ۳۰ سال گذشته توسعه فوق العاده ای در زمینه علوم مختلف پدید آمد. ساختمان و ترکیب شیمیایی زئولیت های طبیعی و فرمهای اصلاح شده گونه های مختلف، آنها را منابع بالقوه مهمی در زمینه های کاربردی و تحقیقاتی مختلفی از جمله تبادل یون، جذب و اجذب گازها و نیز استفاده به عنوان کاتالیست نموده است.^(۱)

زئولیت ها آلومینوسیلیکات های بلورین و آبدار با ساختار چهار وجهی هستند که از یک شبکه سه بعدی بی پایان از چهار وجهی های SiO_4^{4-} و AlO_4^{5-} تشکیل شده که به وسیله اکسیژن ها به هم متصل شده اند. زئولیت

ها دارای کانال ها و حفره های منظمی می باشند که به وسیله کاتیون ها و مولکول های آب پر شده اند، کاتیون های موجود متحرک بوده و معمولا امکان تعویض با سایر کاتیون ها را دارد. همچنین وجود کاتیون ها در حفره های زئولیت سبب می شود که زئولیت ها قادر باشند با برخی مولکول های قطبی برهم کنش داده و آنها را در سطح خارجی خود جذب کنند. مولکول های آب موجود در شبکه زئولیت ها نیز به طور پیوسته و برگشت پذیر قابلیت خروج از شبکه را دارند.^(۱) فراوانترین زئولیت های طبیعی شامل کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite)، آنالسیم (Analsim)، لامونیت (Lamunite)، فیلیپسیت (Philipsite)، موردنیت (Mordenite) و هیولاند (Heulandite) می باشند که از نظر جغرافیای در کشورهای مثل آمریکا، مکزیک، بلغارستان، ایتالیا، روسیه و... ذخائر عظیمی وجود دارند^(۲) در ایران نیز ذخائر عظیمی از این سنگ معدنی شناسائی شده است و نیز با توجه به طبیعت ایران که پتانسیل مناسبی برای زئولیت زائی داشته، منابع و ذخائر عظیمی در مناطق گوناگون وجود خواهد داشت^(۳) با وجود اینکه گونه های طبیعی و مصنوعی زیادی شناخته شده است ولی تاکنون تنها تعداد کمی از آنها کاربرد صنعتی پیدا کرده اند و از نقطه نظر اقتصادی و تجاری مورد توجه واقع شده اند. که از آن جمله میتوان از زئولیت های سنتزی ZSM-5 و W,F,X,Y,LA و زئولیت های طبیعی شامل کلینوپتیلولیت، موردنیت، فیلیپسیت، شابازیت و اریونیت را نام برد.^(۴)

زئولیت X-۱۳ به طور وسیع در کاربردهای مانند جداسازی گازها در جریان دائمی گازها، تمیز کردن هوا، شیرین کردن گازهای طبیعی، حذف مرکپتان به ویژه در شوینده ها قابل استفاده می باشد. برای خشک کردن و شکستن گازها، جداسازی هوا، فرایند گازهای طبیعی در صنعت پتروشیمی به کار می رود، همچنین برای جذب ترکیبات گوگرد موجود در گازهای طبیعی استفاده می شود.

سورفکتانت کاتیونی^۱

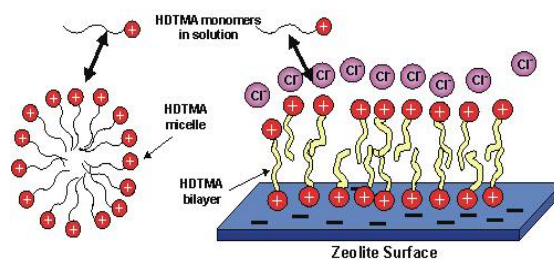
سورفکتانت ها مولکول های آلی و دارای ویژگی دو گانه آب دوستی و آب گریزی می باشند.^(۵) مولکول های سورفکتانت به صورت مونومر در محلول وجود دارند اما با افزایش غلظت و رسیدن به نقطه بحرانی (CMC)^۲ این مونومر ها به هم نزدیک شده و تجمع هایی به نام مایسل به وجود می آورند.^(۶) سورفکتانت های کاتیونی مولکول هایی با سر قطبی مثبت و زنجیره طولانی هیدرو کربنی هستند به عنوان مثال می توان به (HDTMA) اشاره کرد که شامل سر مثبت هگزاتری متیل آمونیوم و یک زنجیره ۱۶ کربنی است.

اصلاح با سورفکتانت^۳

به علت جانشینی آلومینیوم سه ظرفیتی به جای Si و در نتیجه ایجاد بار منفی در ساختار زئولیت ها، این مواد می توانند سورفکتانت های کاتیونی را از طریق تبادل یونی جذب کنند. در غلظت های پایین تر از (CMC) مونومرهای

1. Surfactant Cation
2. Critical Micell Concentration
3. Surfactant Modified Zeolite

سورفکتانت از طریق سر مثبت خود جذب مکان های منفی در زئولیت شده و بنابراین لایه ای از سورفکتانت بر سطح زئولیت تشکیل می گردد. با افزایش غلظت و رسیدن به نقطه (CMC) برهم کنش هیدروفوبی میان دنباله های هیدروکربنی مولکول های سورفکتانت سبب ایجاد لایه دومی از سورفکتانت بر سطح زئولیت می شود. لایه دوم به صورتی است که زنجیره های هیدروکربنی آن درون لایه اول سورفکتانت جذب شده بر سطح زئولیت نفوذ کرده و قسمت های مثبت آن به سمت خارج قرار می گیرد. یون های منفی به عنوان یون مخالف در کنار لایه دوم سورفکتانت قرار می گیرند. شکل (۱) نحوه قرار گرفتن دو لایه سورفکتانت روی سطح زئولیت را برای جذب آنیون ها و ترکیبات آلی نشان می دهد.



شکل ۱- وضعیت سورفکتانت در تماس با سطح زئولیت و نحوه تبادل یون

الکترودهای اصلاح شده زئولیتی

یک دسته مهم الکترودهای اصلاح شده شیمیایی الکترودهای اصلاح شده زئولیتی هستند که توسط موری و همکاران به میزان وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته اند.^(۹-۸) دلایل استفاده از الکترودهای زئولیتی به علت خاصیت تعویض یون همراه با خاصیت غربال مولکولی آنهاست. دومین کاربرد آنها در حسگرهاست به طوری که از تلفیق خواص جالب زئولیت ها با تکنیک های پیشرفته الکتروشیمیایی بهبود قابل توجهی در زمینه حسگرهای شیمیایی ایجاد گردیده است.^(۹)

مواد و روشها

تهیه زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ)

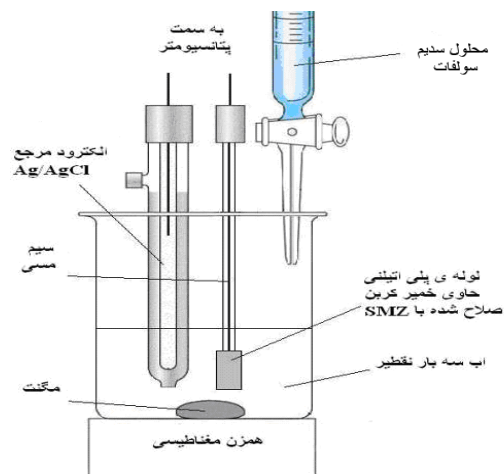
در بشر ۱۰۰ میلی لیتری حدود ۰/۲-۰/۱ گرم از زئولیت X-۱۳ و ۵ میلی لیتر محلول هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برومید با غلظت های مورد نظر ریخته شد، سپس بشر مذکور را بر روی همزن مغناطیسی با سرعت متوسط قرار داده و بعد از گذشت ۲۴ ساعت مخلوط را به لوله آزمایش منتقل کرده و آن را روی دستگاه سانتریفوژ به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. سپس محلول شفاف بالایی در ظرفی نگه داری شد و جامد زیری چند بار با آب ۳ بار تقطیر شسته شد و بر روی شیشه ساعت در آن در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. رسوب خشک شده همان زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت می باشد.

تهیه الکترودهای کربن اصلاح شده با سورفکتانت

خمیر کربن از مخلوط کردن پودر گرافیت و روغن نیوژل به میزان مناسب و سائیدن به مدت ۳۰ دقیقه در هاون عقیق تهیه شد. همچنین الکترودهای اصلاح شده با سورفکتانت با افزایش عامل اصلاحگر (SMZ) به میزان لازم به خمیر کربن و مخلوط کردن آن در هاون عقیق به مدت ۳۰ دقیقه تهیه شد. سپس مقداری از خمیر کربن در انتهای لوله پلی اتیلنی وارد شد و با ضربات مکانیکی کاملاً فشرده گردید. یک لوله شیشه‌ای که حاوی یک میله مسی برای برقراری ارتباط الکتریکی با خمیر کربن می باشد وارد لوله شد. قبل از هر اندازه‌گیری سطح الکتروود روی کاغذ IR صیقلی گردید و سپس به وسیله آب سه بار تقطیر شستشو داده شد.

روش آزمایش

برای اندازه‌گیری پتانسیومتری مقدار ۲۰ میلی لیتر آب سه بار تقطیر درون بشر ۱۰۰ میلی لیتر ریخته شد. الکتروود تهیه شده به عنوان الکتروود شناساگر و الکتروود مرجع Ag/AgCl هر دو به دستگاه پتانسیومتر متصل هستند. داخل بشر یک مگنت کوچک قرار داده شد، سپس بشر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و محلول سدیم سولفات ۰/۰۱ مولار تهیه شد توسط بورت ۲۵ میلی لیتر در حجم های ۰/۱ میلی لیتری در فاصله ۳۰ ثانیه به بشر اضافه شد و تغییرات پتانسیل پس از افزایش محلول بر حسب میلی ولت ثبت شد. در شکل (۲) نحوه اندازه‌گیری آنیون سولفات به روش پتانسیومتری نشان داده شده است.



شکل ۲- سل پتانسیومتری

نتایج و بحث

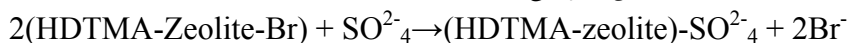
آنیون سولفات

سولفات از شسته شدن خاک و عموماً در مواد معدنی آب پیدا می شود. منگنز سولفات و سدیم سولفات نمک هایی هستند که در آب قابل حل هستند. کلسیم و باریوم سولفات ها به راحتی در آب قابل حل نیستند. مصرف نوشیدن آبی که شامل مقادیر زیادی از منگنز و سدیم سولفات است ممکن است منجر به ناراحتی روده ای و اسهال شود که نتیجه آن کم آبی بدن می شود. تاثیر ملین معمولاً زمانی مشاهده شد که شخص آبی که بیشتر از ۵۰۰ میلی- گرم در لیتر سولفات داشته، نوشیده است بنابراین آبی که دارای غلظت های بالای سولفات است برای تغذیه کودک توصیه نمی شود. مقادیر زیادی از نمک های سولفات ممکن است مزه آب نوشیدنی را تحت تاثیر قرار دهد که این موضوع بر روی انواع نمک های سولفات که در آب موجود است بستگی دارد. برای از بین بردن سولفات در آب به روش کانی زدایی، اسمز معکوس یا تقطیر استفاده می شود. سولفات ها در کاغذهای شستشو و خشکبار کاربرد دارند.

اکسیدهای گوگرد از بعضی جهات جدیدترین آلوده کننده های هوا به شمار می آیند. این اکسیدها سمی اند موجب ناراحتی تنفسی می شوند و برای سلامتی تهدیدی جدی هستند. این اکسیدها موجب خوردگی فلزات اند و مرمز و سنگ آهک را از بین می برد.^(۱۰)

استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح شده برای جداسازی آنیون سولفات

زئولیتها دارای یک بار منفی هستند که توسط کاتیونهای قابل تعویض خنثی می شود. کاتیونهای مختلفی توسط فرایند تبادل کاتیونی می توانند جذب زئولیت شوند. بنابراین زئولیت طبیعی به عنوان جاذب کاتیون شناخته شده است.^(۱۱) برای افزایش توانایی زئولیت برای حذف آلوده کننده های آنیونی آب، اصلاح سطح آنها لازم است. وجود بار منفی در ساختار زئولیت آنها را برای اصلاح سطح به وسیله سورفکتانت های کاتیونی مناسب می سازد. زمانی که غلظت سورفکتانت از غلظت بحرانی میسل (CMC) بیشتر باشد سورفکتانت به صورت دولایه ای روی سطح خارجی زئولیت جذب می شود. زئولیت های اصلاح شده به وسیله سورفکتانت (SMZ) به علت قرار گرفتن سر مثبت سورفکتانت های جذب شده به سمت خارج و در نتیجه فراهم شدن یک لایه باردار مثبت قادرند انواع آنیون ها از جمله سولفات را از طریق تبادل آنیون با یون همراه سورفکتانت (مثلا Br در سورفکتانت) (HDTMA-Br) جذب کنند. تبادل یون های موجود در محلول طبق واکنش زیر می باشد:



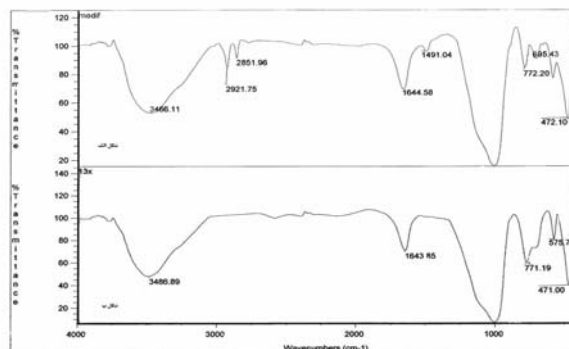
جذب سورفکتانت HDTMA بر روی زئولیت X-۱۳ با طیف بینی IR

ارتعاشاتی که مربوط به اتصالات درونی چهاروجهی های TO_4 (T=Al و Si) می باشند و با تغییر ساختار نمونه تغییرات محسوسی ندارند. ارتعاشاتی که به اتصالات چهاروجهی ها به یکدیگر و قالب دهنده های ساختار مربوط هستند و نسبت به ساختار کلی و اتصال چهاروجهی های مجزا در واحدهای ساختاری ثانویه حساس می باشند.

عموماً سه نوع پیک جذبی در طیف IR در هر نوع از آلومینوسیلیکات مشاهده می شود: الف) پیک های متعلق به H_2O جذبی در ۳۶۰۰، ۳۴۴۰ و 1635 cm^{-1} نشان می دهد که آخرین آن مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H است.

ب) پیک های مربوط به واحد های ساختاری تتراهدرال TO_4 (T= Al و Si) که پیک های موجود در ۱۱۵۰ و 1000 cm^{-1} مربوط به کششی نامتقارن T-O و پیک های موجود در ۶۸۰ و 740 cm^{-1} مربوط به کششی متقارن T-O می باشند.

ج) پیک های مربوط به اتصالات خارجی در ارتباط با واحدهای ساختاری ثانویه که پیک واقع در 610 cm^{-1} مربوط به کششی حلقه دوگانه هستند، و پیک موجود در 380 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات در دهانه ی حفره هستند.



شکل ۳- الف) طیف IR زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ) ب) طیف IR زئولیت X-۱۳ خام

با بررسی طیف IR زئولیت X-۱۳ اصلاح شده با HDTMA در شکل (۳) الف و مقایسه ی آن با طیف زئولیت -X-۱۳ خام شکل (۳) ب مشخص می شود که در زئولیت X-۱۳ اصلاح شده سه پیک اضافی نسبت به X-۱۳ اولیه دیده می شود. این پیک ها در ناحیه 2921cm^{-1} ، 2851 و 1491 دیده می شوند. به این ترتیب طیف IR جذب سورفکتانت روی زئولیت را تأیید می کند. با توجه به این موضوع که زئولیت های اصلاح شده با سورفکتانت توانایی جذب آنیون ها را دارند، این فکر که با ساخت الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با SMZ، بتوان مقدار آنیون ها در محلول را با استفاده از روش پتانسیومتری اندازه گرفت، به نظر عملی آمد. برای این منظور اولین مرحله، انتخاب الکتروکد بهینه ای بود که نسبت به مقادیر مشخص از آنیون مورد نظر (سولفات) با روش پتانسیومتری، رفتار نرنستی نشان دهد.

بهینه سازی مقدار اصلاح گر (SMZ) در الکتروکد برای اندازه گیری سولفات

برای ساخت الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با SMZ اولین مرحله تهیه ی خمیر کربن می باشد. نسبت وزنی مناسب روغن نیوزول به گرافیت بین ۹ تا ۱۰ درصد می باشد و در درصد های بالاتر از این مقدار، خمیر روان بود و میزان آب گریزی سطح الکتروکد افزایش می یافت و در درصد های پایین تر، الکتروکد در مجاور آب، آب جذب کرده و فرو می ریخت. سپس الکتروکد های خمیر کربن با نسبت های وزنی اصلاحگر SMZ ۱۰، ۱۵، ۲۰ درصد آماده گردید. غلظت جدید محلول سدیم سولفات پس از افزایش ۷ میلی لیتر محلول مادر به سل پتانسیومتری طبق رابطه (۱) محاسبه گردید.

$$C = \frac{VmL \times C_{SO_4^{2-}}}{V_{Total}} \quad (1)$$

در این فرمول C غلظت جدید سولفات، V حجم سولفات، V_{Total} حجم کل محلول، $C_{SO_4^{2-}}$ غلظت سولفات می باشد. تنها الکتروکدی که رفتار نرنستی نسبت به سولفات نشان می دهد الکتروکد (HDTMA ۵۰mM + ۱۳X) ۱۰٪ می باشد. همان طور که اشاره شد SMZ به کار رفته در ساخت الکتروکد در محلول ۵۰ میلی مولار HDTMA تهیه شده است.

جدول ۱- نتایج آماری حاصل از بهینه سازی درصد اجزا الکتروکد

نتیجه	اصطلاح آماری
۲۹/۷۹	میانگین
۰/۷۹	انحراف استاندارد مطلق
۱۰/۷۹	واریانس
۲/۵۱	درصد انحراف استاندارد نسبی
۰/۱۹	خطای مطلق
۰/۶۴	خطای نسبی
۱/۱۱	t_{exp}
۱/۹۶	$t_{(0.05, \infty)}$

$X_i = \text{Nernstian Slope}$

با توجه به این که $t_{exp} = 1/11$ ، کوچک تر از مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ ($t_{1/0.05, \infty} = 1/96$) می باشد، می توان نتیجه گرفت که اختلاف بین مقادیر شیب به دست آمده اختلاف معنی دار نیست و عامل این اختلافات، خطاهای اتفاقی هستند و نتایج حاصل قابل قبول می باشند. بنابراین الکتروود خمیر کربن حاوی ۵۰٪ اصلاح گر SMZ در اندازه گیری سولفات رفتار نرنستی با شیب متوسط 0.75 ± 29.79 نشان می دهد و الکتروود مناسبی در اندازه گیری سولفات محسوب می شود.

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با ژئولیت X-۱۳ برای آلاینده های آنیونی از جمله سولفات به روش پتانسیومتری به کار رفت. الکتروودی که رفتار نرنستی نسبت به سولفات نشان داد الکتروود (HDTMA) $10\% (13 - X + 50mM)$ می باشد. الکتروود خمیر کربن حاوی ۵۰٪ اصلاح گر SMZ در اندازه گیری سولفات رفتار نرنستی با شیب متوسط 0.75 ± 29.79 نشان داد و الکتروود مناسبی در اندازه گیری سولفات محسوب می شود. الکتروود خمیر کربن حاوی اثر عوامل مختلف بر پاسخ الکتروود بررسی گردید. اعتبار نتایج حاصل از بررسی کلیه پارامترها توسط روش های آماری تایید گردید. علاوه بر موارد فوق، سادگی و سهولت انجام آزمایش ها، در دسترس بودن امکانات و لوازم و زمان کم برای انجام آزمایش ها از مزایای این روش می باشد.

References:

1. Kazemian, H., *Omission cationes heavy metales industrial sewage and mineral at support zeolite ionexchenges*, Iran atomic energy organization, Iran (1378).
2. Gottardi, G., Galli, E., *Natural Zeolite*, Spring, Berline (1985).
3. khalghi, M.H., *Zeolite and Adviser Therof to Iran*, Country Geology Organization, Iran (1990).
4. Barrie, M., and Lowe, M., *Educ. Chem.*, 15 (1992).
5. Haggerty, M., and Bowman, R.S., *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 452(1994).
6. Sullivan, E.J., and Bowman, R.S., *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 369 (1998).
7. Murray R.W., *Acc. Chem. Res.*, **13**, 135(1980).
8. Murray, R.W., *Molecular Design of Electrodes Surfaces in: Techniques of Chemistry*, Wiley, New York (1992).
9. Alber K. S., Cox J. A., Ulesza P., *J. Electro. Anal.*, **9**, 97 (1997).
10. Murray, R.W., *Acc. Chem. Res.*, **13**, 135 (1980).
11. Bouvy C., Marine W., Sporken R.B.L., *Phy. Chem. and Eng. Aspec.*, **300**(1-2), 145 (2007).