

الکتروُد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو به عنوان حسگر هیدرازین

مصطفی نجفی^{1*}، باقر سبحان منش²
تهران - دانشگاه جامع امام حسین (ع)
(تاریخ وصول: ۹۰/۱۲/۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱/۱۷)

چکیده

هیدرازین یک ماده سمی و سرطان‌زاست که از طرق مختلف می‌تواند وارد بدن انسان شده و موجب مسمومیت و اثرات سوء بهداشتی گردد، لذا شناسایی و تعیین هیدرازین در محیط زیست از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های الکتروشیمیایی برای تعیین هیدرازین به دلیل هزینه کم، قابلیت تبدیل به حسگرهای میدانی، حساسیت و زمان پاسخ مناسب به صورت بالقوه از اهمیت زیادی برخوردارند. در این کار تحقیقاتی ابتدا پروسین بلو³ به روش شیمیایی سنتز شد، سپس رفتار الکتروشیمیایی الکتروُد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در چند pH مختلف مطالعه گردید. نتایج نشان داد که اکسیداسیون هیدرازین در سطح الکتروُد اصلاح شده با پروسین بلو در بافر فسفات (pH=7/4)، در پتانسیل 0/9 V نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl انجام می‌گیرد. پاسخ الکتروُد با تغییر غلظت هیدرازین در دامنه غلظت 0/018 تا 2/4 میلی مولار خطی بوده و حد تشخیص اندازه‌گیری هیدرازین $1/7 \times 10^{-5}$ مولار (S/N=3) بدست آمد. در نهایت کارایی روش برای تعیین هیدرازین در نمونه‌های آب با موفقیت آزمایش شد.

واژه‌های کلیدی: ذرات پروسین بلو، هیدرازین، الکتروُد خمیر کربن، ولتامتری چرخه‌ای.

1- مقدمه

الکتروشیمیایی و همچنین نشانش موفق یک لایه نازک پروسین بلو روی یک ورقه پلاتین را گزارش نمود، با این وجود تنها چند سالی است که الکتروشیمی پروسین بلو به طور کامل مورد بررسی قرار گرفته است [1].

ولتامتری چرخه‌ای این ترکیب دارای دو جفت پیک برگشت‌پذیر به ترتیب در پتانسیل‌های ظاهری حدود 0/1 و 0/75 می‌باشد و موج احیایی اول آن به مقدار زیادی برای کاتالیز الکتروشیمیایی مورد توجه و استفاده محققین قرار گرفته است.

پروسین بلو، $Fe_4(III)[Fe(II)(CN)_6]_3$ یک پلی کریستال معدنی با خواص الکتروکاتالیتیکی شناخته شده است و کاربردهای مختلفی از جمله کاربردهای تجزیه‌ای دارد. در طول سال‌های اخیر، پروسین بلو به علت فعالیت و حساسیت بالا به عنوان یکی از پرکاربردترین واسطه‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده در واکنش‌های احیای الکتروشیمیایی، به طور گسترده‌ای در ساختار حسگرها و بیوحسگرها به کار رفته است. در سال 1978 نف⁴ برای اولین بار رفتار

* E-mail: mnajafi2000@yahoo.com

3- Prussian blue

4- Neff

1- دانشیار

2- دانشجوی کارشناسی ارشد

زیست (EPA)⁵ هیدرازین و مشتقات آن به عنوان آلاینده‌های محیط زیست شناخته شده‌اند و حد مجاز هیدرازین در فاضلاب 1 ppm گزارش شده است [5]. هیدرازین از طریق پوست، ریه و دستگاه گوارش جذب و به سرعت در سراسر بدن پخش می‌شود. در مورد مسمومیت‌های حاد انسان، استفراغ، آسیب‌های متعدد دستگاه تنفسی، سیستم اعصاب مرکزی کبد، ریه‌ها، مغز، کلیه‌ها، DNA و همچنین سرطان زایی آن گزارش شده است. بنابراین اندازه‌گیری آن دارای اهمیت زیادی بوده به نحوی که تاکنون روش‌های متعددی برای تعیین آن گزارش شده است. از جمله تیتراسنجی، لومینسانس شیمیایی [6] اسپکتروفوتومتری [7]، فلورومتری [8]، پتانسیومتری [9] و آمپرومتری [10]. روش‌های شیمیایی به دلیل وجود موانع مختلفی از قبیل پیچیدگی، عدم حساسیت کافی و قابل حمل نبودن، به طور گسترده‌ای توسعه نیافته‌اند اما روش‌های الکتروشیمیایی به علت ارزان بودن، قابلیت حمل آسان، حساسیت بالا و زمان پاسخ‌دهی سریع نسبت به سایر روش‌ها رضایت بخش‌تر بوده‌اند. در طول دو دهه اخیر الکترودهای اصلاح شده به روش شیمیایی مختلفی تهیه شده‌اند و برای اندازه‌گیری هیدرازین به کار رفته‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به، الکتروکود طلائی پوشیده شده با فیلم کبالت فتالوسیانین [11]، الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نافیون/روتینیوم (III) [12]، الکتروکود گرافیت اصلاح شده با نیکل هگزاسیانوفرات [13]، الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پیروکتکل بنفش [14]، الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با مخلوط هگزاسیانوفرات مس و کبالت [15]، الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره کورکومین [16]، میکرو الکترودهای فیبر کربن اصلاح شده با رودیوم [17] و یک الکتروکود کربن شیشه‌ای با ویتامین B₁₂ جذب شده بر روی آن [18] اشاره کرد. در این کار تحقیقاتی، روش ولتامتری چرخه‌ای که از جمله ساده‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی از نظر شرایط اجرایی است، برای تعیین مقادیر کم هیدرازین در نمونه آب با استفاده از الکتروکود اصلاح شده با ذرات پروسین بلو به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی مورد بررسی گرفته است.

هیدرازین یک ترکیب شیمیایی مایع، بی‌رنگ، با فرمول شیمیایی N₂H₄ می‌باشد که تئودور کرتیوس آن را برای نخستین بار در سال 1889 میلادی تهیه کرد. هیدرازین کاربردهای صنعتی گوناگونی مانند کاتالیزور، استفاده در حشره کش‌ها، آنتی اکسیدان‌ها، رنگ‌های نساجی، مواد شیمیایی عکاسی، سلول‌های سوختی، سیستم‌های نیروی محرکه راکت [2] رباینده اکسیژن در دیگ‌های بخار و مهار کننده‌های خوردگی [3] را دارا می‌باشد. هیدرازین و مشتقات آن به عنوان مرسوم‌ترین سوخت‌های مایع خود مشتعل¹ از سالها پیش مورد توجه قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال در جنگ جهانی دوم هیدرازین به صورت هیدرات هیدرازین همراه با متانول در موشک‌هایی با نام "بی-استاف"² به عنوان سوخت به کار رفت. هیدرازین به عنوان سوخت موشک از ویژگی‌های مناسبی برخوردار است. بیشتر اوقات از هیدرازین به عنوان تک پیشراننده، در موتورهای تجزیه‌ای کاتالیتیکی استفاده می‌شود. در این موتورها، سوخت مایع در حضور یک کاتالیزور، تجزیه می‌شود و گاز داغ مورد نیاز برای پیشراننده را ایجاد می‌کند. پیشراننده‌های حاوی خودمشتعل‌ها بسیار سمی هستند و می‌بایستی با رعایت حداکثر موارد ایمنی جابه‌جا شوند. با وجود استفاده‌های صنعتی گسترده از هیدرازین، مطالعات مدون کمی درباره اثرات مضر آن در انسان انجام گرفته است. کارگران کارخانجات تولید هیدرازین و مشتقات آن و سکوه‌های پرتاب موشک، در معرض هیدرازین‌اند. کارگران نیروگاه‌های با دیگ‌های بخار فشار بالا به طور بالقوه در معرض محلول‌های نسبتاً رقیق هیدرازین هستند. کارگران صنایع مختلف که در معرض هیدرازین هستند، در حالت عادی در معرض تنفس هوای آلوده به 0/01 تا 0/35 g/m³ هیدرازین قرار دارند. مدیریت ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA)³ وزارت کار ایالات متحده میزان مجاز حد تماس با هیدرازین در صنعت عمومی و دریانوردی را 1 ppm و مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی (NIOSH)⁴ میزان مجاز حد تماس با هیدرازین و مقدار هیدرازینی که برای سلامتی خطرناک بوده و یا احتمالاً باعث مرگ می‌شود را به ترتیب 0/03 و 50 ppm گزارش نموده‌اند [4]. همچنین از سوی سازمان حفاظت از محیط

5- Environmental Protection Agency

1- Hypergolic

2- B-Staff

3- Occupational Safety and Health Administration

4- National Institute for Occupational Safety and Health

2- بخش تجربی

2-1- مواد شیمیایی

پتاسیم هگزاسیانوفرات (III)، کلرید آهن (III)، پتاسیم کلراید، هیدرازین از شرکت Merck خریداری گردید. برای تهیه محلول‌های بافر فسفات 0/1 مولار، نمک‌های پتاسیم هیدروژن فسفات و پتاسیم دی هیدروژن فسفات (شرکت Merck) مورد استفاده قرار گرفت. در تمام آزمایش‌ها، از آب مقطر دو بار تقطیر شده استفاده شد.

2-2- دستگاه‌ها

دستگاه پتانسیواستا/گالوانواستا میکروتولپ مدل Autolab III μ FRA 2 از شرکت متر-اوم، و یک سیستم سه الکترودی شامل یک الکترود نقره/کلرید نقره به عنوان الکترود مرجع، الکترود میله پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترودهای خمیر کربن تهیه شده به عنوان الکترود کار استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی¹ (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس برای تصویر برداری از ذرات پروسین بلو استفاده گردید.

2-3- تهیه پروسین بلو به روش ترسیب شیمیایی

برای تهیه پروسین بلو به روش ترسیب شیمیایی، ابتدا 100 ml محلول حاوی پتاسیم هگزاسیانوفرات (III) 20 mM، کلرید آهن (III) 20 mM، پتاسیم کلراید 0/1 M و هیدرو کلریک اسید 0/1 M آماده گردید. محلول حاصل به مدت 24 ساعت نگهداری شد تا رسوب پروسین بلو به تدریج تشکیل شود. مخلوط به دست آمده توسط یک دستگاه سانتریفوژ، (با 3800 دور در دقیقه) سانتریفوژ گردید. رسوب حاصل در دمای 80°C، درون آون به مدت 4 ساعت خشک گردید و ذرات حاصل جهت تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی جمع‌آوری شد. در نهایت از این ذرات به عنوان اصلاح کننده برای تهیه الکترود خمیر کربن به عنوان حسگر الکتروشیمیایی استفاده گردید.

2-4- تهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو و روش آزمایش

برای تهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو مقدار 0/3g گرم کربن خالص به همراه 8/3 mg از ذرات پروسین بلو و 5 ml کلروفرم درون بشر ریخته شد و با هم زدن مخلوط گردید. مخلوط حاصل به همراه یک قطره روغن معدنی، توسط هم زدن دستی به صورت یک خمیر درآمد. خمیر کربن‌های اصلاح شده حاصل، به عنوان خمیر مورد نیاز برای تهیه الکترودهای اصلاح شده با ذرات پروسین بلو، مورد استفاده قرار گرفت. خمیر بدست آمده درون یک حفره (به قطر 2mm و عمق 3 mm) واقع در انتهای یک سرنگ پلاستیکی 2 ml به صورت دستی، فشرده گردید. قبل از هر بار استفاده سطح الکترود با کشیدن روی یک کاغذ توزین صاف² شد. اتصال الکتریکی خمیر کربن با الکترود از طریق یک سیم مسی متصل به خمیر واقع در حفره داخلی سرنگ پلاستیکی، برقرار گردید.

الکترودهای خمیر کربن همراه با دو الکترود شاهد و کمکی درون در محلول‌های مختلف قرار گرفته و پتانسیلی در دامنه 0/3- تا 1/25 V+ در سرعت روبش‌های متفاوت بسته به نوع آزمایش به آن‌ها اعمال شد. این ترتیب برای تمامی آزمایش‌ها از جمله تعیین بهترین pH، بررسی اثر سرعت روبش بر رفتار الکتروشیمیایی، اثر غلظت، بررسی اثر مزاحمت‌ها و تعیین هیدرازین در نمونه‌های آب مورد استفاده قرار گرفت.

3- نتایج و بحث

3-1- تهیه ذرات پروسین بلو

تصویر SEM ذرات پروسین بلوی تهیه شده به روش ترسیب شیمیایی در شکل 1 ارائه شده است. در این شکل مخلوطی از ذرات با ابعاد میکرو و نانو قابل مشاهده هستند. به دلیل شکل مکعبی و وجود لبه‌های تیز و نانو مقیاس در هر دو دسته از میکرو ذرات و نانو ذرات رفتار الکتروکاتالیزوری مناسبی برای این ذرات به دلیل احتمال تسریع در سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی در این لبه‌های تیز مورد قابل انتظار می‌باشد.

2- Smooth

1- Scanning Electron Microscopy

رویش‌های 10 تا 400 mV/s خطی هستند. چنین رفتاری برای فرایندهای برگشت‌پذیر کنترل شده غیر انتشاری (وجود گونه الکترواکتیو در سطح الکتروکد) قابل انتظار است. همچنین برای هر دو زوج، نسبت جریان‌های آندی به کاتدی نزدیک به واحد است و اختلاف بین پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی در سرعت روبش پایین (10 mV/s) حدود 60mV می‌باشد.

3-2-1- بررسی اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد اصلاح

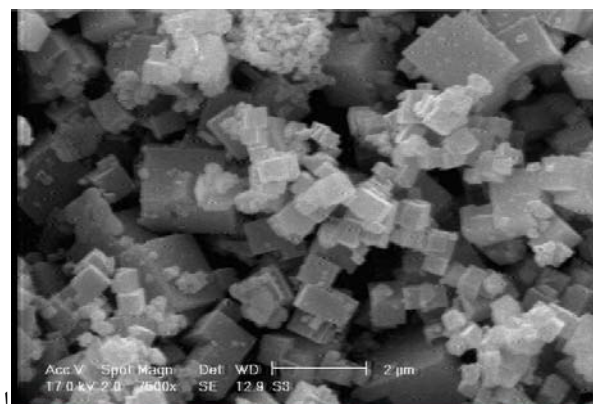
شده با ذرات پروسین بلو

برای بررسی اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو و پایداری آن ولتاموگرام‌های الکتروکد در محلول‌های حاوی بافر فسفات 0/1 M با pHهای مختلف بدست آمد (شکل 3). نتایج بدست آمده از بررسی این شکل نشان می‌دهد زوج پیک اول در محیط اسیدی جریان بهتری از خود نشان داده و با افزایش pH این جریان کاهش می‌یابد ولی شکل دماغه‌ها تغییر چندانی نمی‌کند و همچنان تیز باقی می‌ماند. به بیان دیگر واکنش الکتروکد با وجود کاهش جریان، برگشت‌پذیری خود را حفظ می‌کند. برخلاف زوج پیک اول در مورد زوج پیک دوم با افزایش pH علاوه بر افزایش جریان هرچند به مقدار کم، رفتار الکتروکد به برگشت‌پذیری نزدیک‌تر می‌شود. از طرف دیگر تکرار روبش در pHهای خنثی و اسیدی نشان می‌دهد هر سه ولتاموگرام بر روی هم قرار دارند در صورتیکه pH قلیایی شدید (pH=10) جریان دماغه‌ها با اندکی ناپایداری و کاهش همراه است (شکل 3). به عنوان نتیجه کلی در صورتیکه از زوج پیک اول برای الکتروکاتالیز استفاده شود pHهای اسیدی و خنثی و در صورتیکه از زوج پیک دوم برای این منظور استفاده شود شرایط خنثی و قلیایی ضعیف نتایج بهتری را در بر خواهند داشت.

3-3- اثر الکتروکاتالیزی الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با

ذرات پروسین بلو بر الکترواکسایش هیدرازین

ولتاموگرام‌های 1 در شکل 4 الف و ب به ترتیب رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد خمیر کربن معمولی و الکتروکد اصلاح شده با پروسین بلو را در محلول بافر و ولتاموگرام‌های 2 در این شکل‌ها مربوط به رفتار الکتروشیمیایی الکتروکدهای مذکور در حضور هیدرازین می‌باشند.

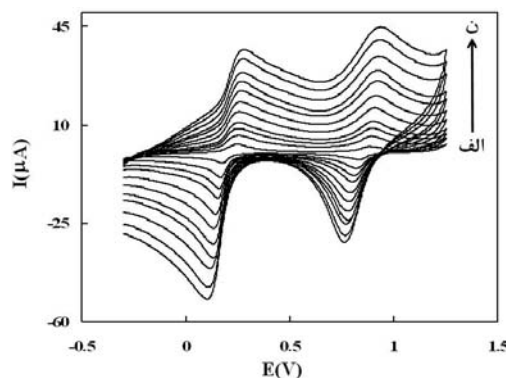


شکل 1- تصویر SEM مربوط به ذرات پروسین بلو.

3-2- رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با

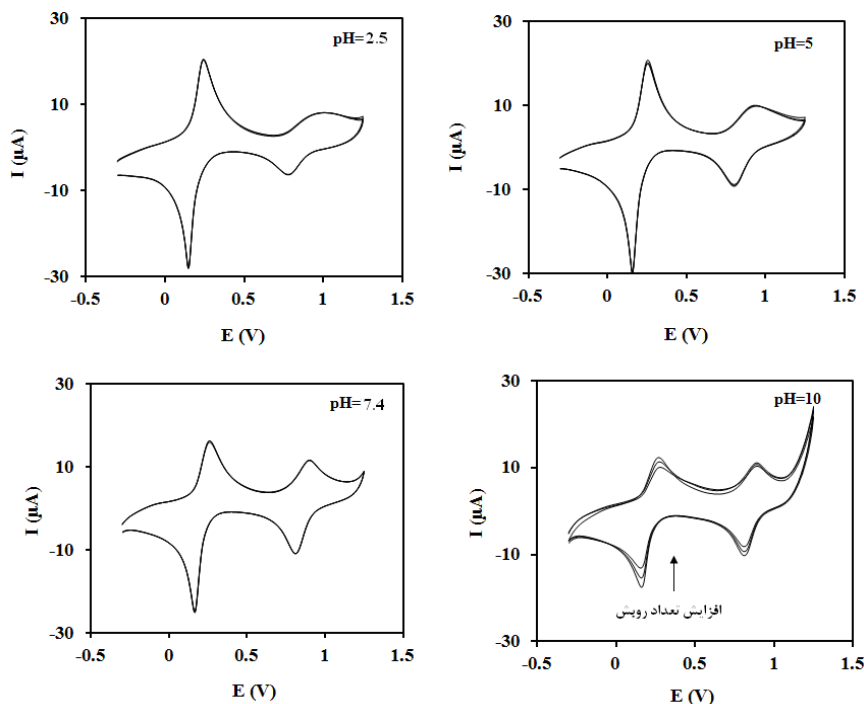
پروسین بلو

شکل 2 ولتاموگرام‌های الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات (pH=7/4) را در سرعت روبش‌های مختلف نشان می‌دهد. دو پیک تقریباً برگشت‌پذیر مطابق با واکنش‌های 1 و 2 مشاهده می‌شود.



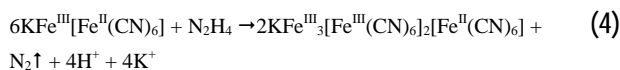
شکل 2- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات 0/1 M (pH=7/4) در سرعت‌های روبش (الف) 10، (ب) 30، (ج) 50، (د) 70، (ه) 90، (و) 110، (ز) 130، (ک) 150، (ل) 200، (م) 300 و (ن) 400 میلی ولت بر ثانیه.

پتانسیل‌های ظاهری E_0^1 از متوسط پتانسیل‌های کاتدی و آندی برای دو زوج پیک به ترتیب 100 و 750 mV نسبت به الکتروکد شاهد Ag/AgCl اشباع به دست آمده است. بررسی تغییرات جریان دماغه آندی و کاتدی نسبت به سرعت روبش برای هر دو پیک در سرعت



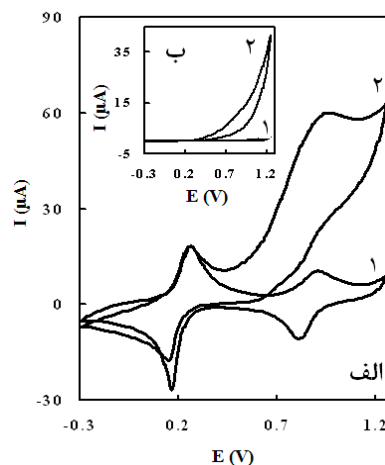
شکل 3- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پاسخ الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو در محلول‌های بافر فسفات 0/1 M در pH های 2/5، 5، 7/4 و 10، برای سه روبش متوالی با سرعت 50 mV/s.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت دماغه 2 در شکل 4 الف می‌تواند مربوط به اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی هیدرازین در سطح الکتروکود اصلاح شده باشد. واکنش‌های 1 و 2 به ترتیب مربوط به اکسایش پروسین بلو در موج‌های اول و دوم اکسایش، واکنش 3 چگونگی اکسایش هیدرازین و واکنش 4 مکانیسم احتمالی اکسایش هیدرازین در حضور پروسین بلو (در موج دوم اکسایش) را نشان می‌دهند.



برای بررسی اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکتروکود اصلاح شده با پروسین بلو، ولتاموگرام‌های چرخه حاصل از پاسخ الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو به محلول بافر فسفات 0/1 M (با pH های 2/5، 5، 7/4 و 10) حاوی هیدرازین 0/85 M ثبت گردید (شکل 5).

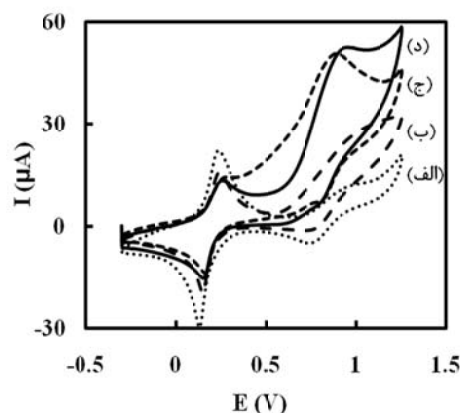
همان‌گونه که از مقایسه شکل‌های 4 الف و ب پیداست، در حضور هیدرازین یک دماغه جدید در پتانسیل حدود 0/96 V با الکتروکود اصلاح شده نسبت به الکتروکود مرجع Ag/AgCl ظاهر شده است در صورتیکه هیچ دماغه قابل ملاحظه‌ای در شرایط مشابه در سطح الکتروکود خمیر کربن معمولی مشاهده نمی‌شود (شکل 4ب).



شکل 4- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پاسخ (الف) الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو (ب) الکتروکود خمیر کربن معمولی در محلول بافر فسفات 0/1 M (pH=7/4)، (1) در غیاب هیدرازین 0/85 M و (2) در حضور هیدرازین 0/85 M. سرعت روبش 50 mV/s.

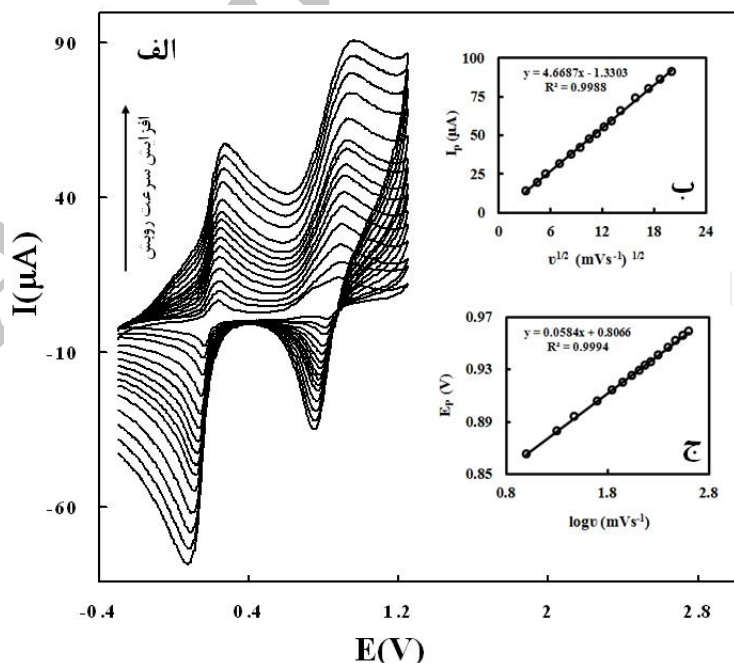
شکل 6 ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروکد خمر کرین اصلاآ شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات (pH=7/4) حاوی هیدرازین 0/5 M در سرعت‌های روبش مختلف را نشان می‌دهد. جریان دماغه آندی مربوط به اکسایش هیدرازین با مجذور سرعت روبش پتانسیل متناسب است (شکل 6 ب). این نتایج نشان می‌دهد اکسایش هیدرازین در شرایط ذکر شده تحت کنترل فرایند انتقال جرم قرار دارد.

پتانسیل پیک آندی به تدریج با افزایش سرعت روبش به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر و جریان پیک کاتدی با افزایش سرعت روبش افزایش می‌یابد که بیانگر وجود محدودیت سینتیکی در واکنش بین فرم اکسیدی پروسین بلو با هیدرازین است. بر اساس این مشاهدات به طور کلی می‌توان گفت فرایند اکسایش هیدرازین بر سطح الکتروکد اصلاآ شده می‌تواند توسط دو فرایند اتصال هیدرازین به سایت‌های فعال پروسین بلو در سطح الکتروکد و فرایند نفوذ هیدرازین از محلول به سطح الکتروکد کنترل شود. شیب محاسبه شده برای نمودار پتانسیل پیک (E_p) نسبت به لگاریتم سرعت روبش (v)، 58/4 mV است (شکل 6 ج)، با استفاده از معادله 1 و با فرض تک الکترونی بودن مرحله تعیین کننده سرعت مقدار ضریب انتقال (α) برای آن 0/5 بدست می‌آید، که در این معادله b شیب رابطه تاقل می‌باشد.



شکل 5- ولتاموگرامهای چرخه‌ای پاسخ الکتروکد خمر کرین اصلاآ شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات 0/1 M حاوی هیدرازین 0/85 M در pHهای (الف) 2/5، (ب) 5، (ج) 10 و (د) 7/4، با سرعت روبش 50 mV/s.

همان طور که مشاهده می‌شود بیشترین جریان پیک آندی جفت پیک دوم پروسین بلو در حضور هیدرازین هم در pHهای خنثی و قلیایی (7/4 و 10) حاصل گردیده است. در pHهای اسیدی ارتفاع دماغه ناشی از پاسخ الکتروکد اصلاآ شده به هیدرازین، به علت ماهیت بازی این ماده کاهش پیدا می‌کند که احتمالاً مربوط به پروتون دار شدن ($N_2H_5^+$) و در نتیجه کاهش فعالیت الکتروشیمیایی آن دارد. بنابراین pH خنثی می‌تواند برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردد.



شکل 6- الف پاسخ ولتامتری چرخه‌ای الکتروکد خمر کرین اصلاآ شده با پروسین بلو به سرعت روبش در محلول 0/1 M بافر فسفات (pH=7/4) حاوی هیدرازین 0/5 M سرعت‌های روبش 10، 20، 30، 50، 70، 90، 110، 130، 150، 170، 200، 250، 300، 350 و 400 میلی ولت بر ثانیه، نمودار (ب) تغییرات جریان دماغه آندی اکسایش هیدرازین نسبت به جذر سرعت روبش، نمودار (ج) نمودار پتانسیل پیک نسبت به لگاریتم سرعت روبش.

الکتروکاتالیتیکی هیدرازین افزایش می‌یابد و پتانسیل آن در جهت پتانسیل‌های منفی‌تر جابجا می‌شود که این پدیده نشان دهنده فرایند اکسایش الکتروکاتالیتیکی هیدرازین تحت کنترل فرایند انتشار است. همچنین همان‌طور که در شکل 7 ب مشاهده می‌شود، جریان دماغه آندی (I_p) با افزایش غلظت هیدرازین در گستره غلظتی بین 0/018 تا 2/4 mM به طور خطی تغییر می‌کند. معادله خط بدست آمده از تغییرات جریان حد نسبت به غلظت هیدرازین ($C_{Hydrazine (mM)}$) برابر است با:

$$I_{p(\mu A)} = 50.63C_{Hydrazine (mM)} + 15.4 \quad (R^2 = 0.999) \quad (2)$$

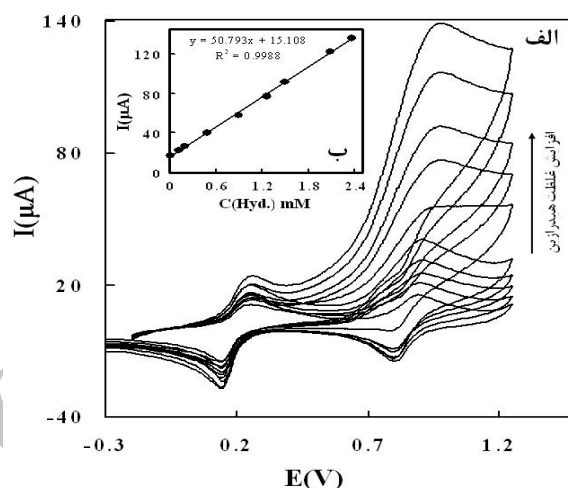
حد تشخیص با فرض سه برابر نسبت علامت به نویز محلول شاهد برابر با $1/7 \times 10^{-5} M$ بدست آمد.

3-4- اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه حقیقی

بررسی کارایی الکتروکاتالیزور کربن اصلاح شده با پروسین بلو برای اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه حقیقی، محلول‌هایی از نمونه آب‌های چاه و رودخانه با مقادیر مشخصی هیدرازین آلوده شده و توسط حسگر تهیه شده مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در جدول 1 ارائه شده است. مطابق با نتایج مشاهده شده در این جدول روش به کار رفته دارای نتایج بسیار خوبی برای اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه‌های حقیقی آب چاه و آب رودخانه بود. در این جدول RSD انحراف استاندارد نسبی مربوط به 5 بار تکرار هر آزمایش می‌باشد.

$$E_p = (b \log v) / 2 + Constant \quad (1)$$

اثر غلظت هیدرازین بر جریان آندی الکتروکاتالیزور کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول‌های بافر فسفات (pH=7/4) توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام‌های بدست آمده در حضور غلظت‌های مختلف هیدرازین و رابطه بین غلظت و جریان دماغه آندی در شکل 7 الف و ب نشان داده شده است.



شکل 7- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیزور کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول‌های حاوی بافر فسفات 0/1 M (pH=7/4) و غلظت‌های 0/1، 0/018، 0/16، 0/2، 0/5، 0/9، 1/3، 1/5، 2، 2/4 میلی مولار از هیدرازین در سرعت روبش 50 mV/s؛ ب) رابطه بین جریان دماغه آندی با غلظت هیدرازین.

همان‌طور که در شکل 7 مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت هیدرازین، جریان پیک آندی جفت پیک دوم پروسین بلو حاصل از اکسایش

جدول 1- نتایج حاصل از اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه های آب.

نمونه حقیقی	هیدرازین اضافه شده (μM)	هیدرازین یافت شده (μM)	درصد بازیابی	RSD (%) (n=5)
آب چاه	18	18/4	102/3	1/7
	89	88/8	99/8	2/5
	120	122	101/7	3/1
آب رودخانه	18	17/9	99/9	3/2
	89	91/1	102/4	2/4
	120	117	97/7	4/3

جدول 3- مقایسه کمیت‌های تجزیه‌ای حاصل از مطالعه ولتامتری چرخه‌ای برای تعیین هیدرازین توسط الکترودهای اصلاح شده مختلف به روش ولتامتری چرخه‌ای.

اصلاحگر	گستره خطی (μM)	حد تشخیص (μM)	حساسیت روش ($\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}$)	مراجع
Ni-Hexacyanoferrate	20-2000	8	0/36	[19]
Iron Hexacyanoferrate	250-2340	80	2/18	[20]
Ni(II)-Ba-MWCNT-PE*	50-2500	-	0/48	[21]
Tetrabromo-p-Benzoquinone	60-8000	36	0/11	[22]
Cobalt Phthalocyanine	125-980	5/7	0/49	[23]
PrussianBlue	18-2400	17	0/51	تحقیق حاضر

*Ni(II)-baicalein complex modified multi-wall carbon nanotube paste electrode

مولی 1000 مطالعه گردید. در جدول 4 میزان حد تحمل¹ گونه‌های بررسی شده، ارائه شده است. بر اساس این جدول بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها، حتی تا غلظت بسیار بالاتر هم هیچ گونه مزاحمتی در اندازه‌گیری هیدرازین توسط الکتروود اصلاح شده ندارند.

جدول 4- اثر گونه‌های مزاحم، روی تعیین هیدرازین 0/05 mM تحت شرایط بهینه با استفاده از روش پیشنهادی.

نسبت مولی (گونه بیگانه/هیدرازین)	گونه‌های مزاحم
1000	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ $\text{ClO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{F}^-$
1000	$\text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$
1000	Urea, Nitrourea, Thiourea, Hexamine

4- نتیجه گیری

الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو قابلیت کاتالیز الکتروشیمیایی واکنش اکسایش هیدرازین را در پتانسیل 0/9 V در بافر فسفات (pH=7/4) را دارد. بهترین شرایط تهیه الکتروود و پایداری آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی‌های نشان می‌دهد در سرعت‌های روبش پایین فرایند کاتالیتیکی تحت کنترل انتشار هیدرازین از محلول به سطح الکتروود قرار دارد. الکتروود اصلاح شده برای بیش از 5 ماه پایداری خود را حفظ کرد. روش استفاده شده برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی هیدرازین، روشی بسیار ساده و سریع می‌باشد. نتایج نشان داد که تعیین هیدرازین در حضور تعدادی از عوامل تداخل کننده قابل انجام است. این روش قادر است برای تعیین

3-5- کمیت‌های تجزیه‌ای

برخی کمیت‌های تجزیه‌ای به دست آمده از روش پیشنهادی در این تحقیق برای اندازه‌گیری هیدرازین، در جدول 2 خلاصه‌ای گردیده است. در این جدول انحراف استاندارد نسبی (RSD)، مربوط به 15 اندازه‌گیری مکرر برای غلظت 0/05 mM هیدرازین بدست آمده و ارائه شده است. برخی از کمیت‌های مهم تجزیه‌ای به دست آمده در این تحقیق با کمیت‌های تجزیه‌ای حاصل از گزارش‌های قبلی برای تعیین هیدرازین توسط الکترودهای اصلاح شده، با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای در جدول 3 مقایسه گردیده است. مقایسه داده‌ها نشان می‌دهد، روش پیشنهادی در این پروژه از حساسیت، گستره خطی و حد تشخیص قابل مقایسه‌ای با روش‌های مشابه برخوردار است.

جدول 2- کمیت‌های تجزیه به دست آمده در اندازه‌گیری هیدرازین.

معادله خط رگرسیون*	$I_p(\mu\text{A}) = 63/50 C + 4/15$
ضریب همبستگی (r^2)	0/999
گستره خطی (μM)	18-2400
حد تشخیص (μM)	17
تکرارپذیری (RDS%)	0/78
درصد بازیابی	97/7-102/4

C: غلظت هیدرازین بر حسب میلی مولار

3-6- اثر مزاحمت

برای بررسی گزینش پذیری روش، اثر مزاحمت برخی از کاتیون‌ها، آنیون‌ها و تعدادی از ترکیبات آلی بر واکنش الکتروشیمیایی هیدرازین روی سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو، با نسبت

1- Tolerance Limit

[12] Casella, I. G.; Guascito, M. R.; Salvi, A. M.; Desimoni, E. "Catalytic Oxidation and Flow Detection of Hydrazine Compounds at a Nafion/Ruthenium(III) Chemically Modified Electrode."; *Anal. Chim. Acta.* 1997, 354, 333-341.

[13] Richard Prabakar, S. J.; Sriman Narayanan, S. "Amperometric Determination of Hydrazine Using a Surface Modified Nickel Hexacyanoferrate Graphite Electrode Fabricated Following a New Approach."; *J. Electroanal. Chem.* 2008, 617, 111-120.

[14] Golabi, S. M.; Zare, H. R.; Hamzehloo, M. "Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine at a Pyrocatechol Violet (PCV) Chemically Modified Electrode."; *Microchem. J.* 2001, 61, 111-121.

[15] Abbaspour, A.; Kamyabi, A. M. "Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine on a Carbon Paste Electrode Modified by Hybrid Hexacyanoferrates of Copper and Cobalt Films."; *J. Electroanal. Chem.* 2005, 575, 73-83.

[16] Zheng, L.; Song, J. F. "Curcumin Multi-Wall Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode and Its Electrocatalytic Activity Towards Oxidation of Hydrazine."; *Sensors and Actuators B.* 2009, 135, 650-655.

[17] Pingarron, J. M.; Ortiz Hernandez, I.; Gonzalez-Cores, A.; Yez-Sendeno, P. "Carbon Fibre Microelectrodes Modified with Rhodium for the Electrocatalytic Determination of Hydrazine."; *Anal. Chim. Acta.* 2001, 439, 281-290.

[18] Yogeswaran, U.; Tzu-Yen, H.; Shen-Ming, C. "Vitamin B12 Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotube Composite film for the Determination of Hydrazine."; *Electrochim. Acta.* 2011, 408, 297-303.

[19] Abbaspour, A.; Khajehzadeh, A.; Ghaffarinejad, A. "Electrocatalytic Oxidation and Determination of Hydrazine on Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles-Modified Carbon Ceramic Electrode."; *J. Electroanal. Chem.* 2009, 631, 52-57.

[20] Garcia, T.; Casero, E.; Lorenzo, E.; Pariente, F. "Electrochemical Sensor for Sulfite Determination Based on Iron Hexacyanoferrate Film Modified Electrodes."; *Sensors and Actuators B.* 2005, 106, 803-809.

[21] Zheng, L.; Song, F. J. "Ni(II)-Baicalein Complex Modified Multi-Wall Carbon Nanotube Paste Electrode Toward Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine."; *Talanta.* 2009, 79, 319-326.

[22] Raof, J.; Ojani, R.; Ramine, M. "Electrocatalytic Oxidation and Voltammetric Determination of Hydrazine on the Tetrabromo-p-Benzoquinone Modified Carbon Paste Electrode."; *Electroanalysis.* 2007, 19, 597-602.

[22] Conceicao, C. das D. C.; Faria, R. C.; Fatibello-Filho, O.; Tanaka, A. A. "Electrocatalytic Oxidation and Voltammetric Determination of Hydrazine in Industrial Boiler Feed Water Using a Cobalt Phthalocyanine-Modified Electrode."; *Anal. Lett.* 2008, 41, 1010-1021.

هیدرازین در نمونه‌های آب آلوده شده به هیدرازین در حضور این ترکیبات (جدول 4) مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

[1] Ricci, F.; Goncalves, C.; Amine, A.; Gorton, L.; Palleschi, G.; Moscone, D. "Electroanalytical Study of Prussian Blue Modified Glassy Carbon Paste Electrodes."; *Electroanalysis* 2003, 15, 1204-1212.

[2] Haijing, Y.; Baoping, L.; Liping, G.; Bin, Q. "Cerium Hexacyanoferrate/Ordered Mesoporous Carbon Electrode and its Application in Electrochemical Determination of Hydrous Hydrazine."; *J. Electroanal. Chem.* 2011, 65, 171-175.

[3] Ensafi, A. A.; Mirmomtaz, E. "Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine with Pyrogallol Red as a Mediator on Glassy Carbon Electrode."; *J. Electroanal. Chem.* 2005, 583, 176-183.

[4] http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_245900.html

[5] Maleki, N.; Safavi, F.; Farjami, E.; Tajabadi, F. "Palladium Nanoparticle Decorated Carbon Ionic Liquid Electrode for Highly Efficient Electrocatalytic Oxidation and Determination of Hydrazine."; *Anal. Chim. Acta.* 2008, 611, 151-155.

[6] He, Z. K.; Fuhrmann, B.; Spohn, U. "Coulometric Microflow Titrations with Chemiluminescent and Amperometric Equivalence Point Detection Bromimetric Titration of Low Concentrations of Hydrazine and Ammonium."; *Anal. Chim. Acta.* 2000, 409, 83-91.

[7] George, M.; Nagaraja, S. K.; Balasubramanian, N. "Spectrophotometric Determination of Hydrazine."; *Talanta* 2008, 75, 27-31.

[8] Ensafi, A. A.; Rezaei, B. "Flow Injection Determination of Hydrazine with Fluorimetric Detection."; *J. Hazard. Mater.* 1998, 47, 645-649.

[9] Ganesh, S.; Fahmida, K.; Ahmed, K. M.; Pandey S. K. "Potentiometric Determination of Free Acidity in Presence of Hydrolysable Ions and a Sequential Determination of Hydrazine."; *Talanta* 2011, 85, 958-963.

[10] Jayasri, D.; Narayanan, S. "Amperometric Determination of Hydrazine at Manganese Hexacyanoferrate Modified Graphite-Wax Composite Electrode."; *J. Hazard. Mater.* 2007, 144, 348-354.

[11] Changqing, S.; Yipeng, S.; Xi, Z.; Xiaoyuan, Z.; Dan, J.; Qian, G.; Hongding, X.; Jiacong, S. "Fabrication of a Multilayer Film Containing Cobalt Phthalocyanine on the Surface of a Gold Electrode Based on Electrostatic Interaction and Its Application as an Amperometric Sensor of Hydrazine."; *Thin Solid Film* 1996, 15, 291-295.