

# الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو به عنوان حسگر هیدرازین

مصطفی نجفی<sup>۱\*</sup>، بلقر سبحان منش<sup>۲</sup>

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 بلو<sup>۳</sup> به روش شیمیایی سنتز شد، سپس رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در چند pH مختلف مطالعه گردید. نتایج نشان داد که اکسیداسیون هیدرازین در سطح الکتروود اصلاح شده با پروسین بلو در بافر فسفات (pH=۷/۴)، در پتانسیل ۰/۹ V نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl انجام می‌گیرد. پاسخ الکتروود با تغییر غلظت هیدرازین در دامنه غلظت ۰/۰۱۸ تا ۲/۴ میلی مولار خطی بوده و حد تشخیص اندازه‌گیری هیدرازین  $10^{-5} \times 1/7$  مولار (S/N=۳) بدست آمد. در نهایت کارایی روش برای تعیین هیدرازین در نمونه‌های آب با موفقیت آزمایش شد.

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

## ۱- مقدمه

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 پر کاربردترین واسطه‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده در واکنش‌های احیای الکتروشیمیایی، به طور گسترده‌ای در ساختار حسگرها و بیوحسگرها به کار رفته است. در سال ۱۹۷۸ نف<sup>۴</sup> برای اولین بار رفتار

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 [۱].

ولتامتری چرخه‌ای این ترکیب دارای دو جفت پیک برگشت پذیر به ترتیب در پتانسیل‌های ظاهری حدود ۰/۱ و ۰/۷۵ می باشد و موج احیایی اول آن به مقدار زیادی برای کاتالیز الکتروشیمیایی مورد توجه و استفاده محققین قرار گرفته است.

\* E-mail: mnajafi2000@yahoo.com

3- Prussian blue

4- Neff

۱- دانشیار

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد

زیست (EPA)<sup>۵</sup> هیدرازین و مشتقات آن به عنوان آلاینده های محیط زیست شناخته شده اند و حد مجاز هیدرازین در فاضلاب ۱ ppm گزارش شده است [۵]. هیدرازین از طریق پوست، ریه و دستگاه گوارش جذب و به سرعت در سراسر بدن پخش می شود. در مورد مسمومیت های حاد انسان، استفراغ، آسپه های متعدد دستگاه تنفسی، سیستم اعصاب مرکزی کبد، ریه ها، مغز، کلیه ها، AND و همچنین سرطان زایی آن گزارش شده است. بنابراین اندازه گیری آن دارای اهمیت زیادی بوده به نحوی که تاکنون روش های متعددی برای تعیین آن گزارش شده است. از جمله تیتراژ، لومینسانس شیمیایی [۶] اسپکتروفوتومتری [۷]، فلورومتری [۸]، پتانسیومتری [۹] و آمپرومتری [۱۰]. روش های شیمیایی به دلیل وجود موانع مختلفی از قبیل پیچیدگی، عدم حساسیت کافی و قابل حمل نبودن، به طور گسترده ای توسعه نیافته اند اما روش های الکتروشیمیایی به علت ارزان بودن، قابلیت حمل آسان، حساسیت بالا و زمان پاسخ دهی سریع نسبت به سایر روش ها رضایت بخش تر بوده اند. در طول دو دهه اخیر الکترودهای اصلاح شده به روش شیمیایی مختلفی تهیه شده اند و برای اندازه گیری هیدرازین به کار رفته اند. از جمله این روش ها می توان به، الکتروکاتالیست پوشیده شده با فیلم کبالت فتالوسیانین [۱۱]، الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با نافیون / روتنیوم (III) [۱۲]، الکتروکرافیت اصلاح شده با نیکل هگزاسیانوفرات [۱۳]، الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با پیروکتکل بنفش [۱۴]، الکتروکربن اصلاح شده با مخلوط هگزاسیانوفرات مس و کبالت [۱۵]، الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره کورکومین [۱۶]، میکرو الکترودهای فیبر کربن اصلاح شده با رودیوم [۱۷] و یک الکتروکربن شیشه ای با ویتامین B<sub>۱۲</sub> جذب شده بر روی آن [۱۸] اشاره کرد. در این کار تحقیقاتی، روش ولتامتری چرخه ای که از جمله ساده ترین روش های الکتروشیمیایی از نظر شرایط اجرایی است، برای تعیین مقادیر کم هیدرازین در نمونه آب با استفاده از الکتروکربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی مورد بررسی گرفته است.

هیدرازین یک ترکیب شیمیایی مایع، بی رنگ، با فرمول شیمیایی N<sub>۲</sub>H<sub>۴</sub> می باشد که تئودور کرتیوس آن را برای نخستین بار در سال ۱۸۸۹ میلادی تهیه کرد. هیدرازین کاربردهای صنعتی گوناگونی مانند کاتالیزور، استفاده در حشره کش ها، آنتی اکسیدان ها، رنگ های نساجی، مواد شیمیایی عکاسی، سلول های سوختی، سیستم های نیروی محرکه راکت [۲] رایبند اکسیژن در دیگ های بخار و مهار کننده های خوردگی [۳] را دارا می باشد. هیدرازین و مشتقات آن به عنوان مرسوم ترین سوخت های مایع خود مشتعل<sup>۱</sup> از سالها پیش مورد توجه قرار گرفته اند. به عنوان مثال در جنگ جهانی دوم هیدرازین به صورت هیدرات هیدرازین همراه با متانول در موشک هایی با نام "بی-استاف"<sup>۲</sup> به عنوان سوخت به کار رفت. هیدرازین به عنوان سوخت موشک از ویژگی های مناسبی برخوردار است. بیشتر اوقات از هیدرازین به عنوان تک پیشران، در موتورهای تجزیه ای کاتالیتیکی استفاده می شود. در این موتورها، سوخت مایع در حضور یک کاتالیست، تجزیه می شود و گاز داغ مورد نیاز برای پیشران را ایجاد می کند. پیشران های حاوی خودمشتعل ها بسیار سمی هستند و می بایستی با رعایت حداکثر موارد ایمنی جابه جا شوند. با وجود استفاده های صنعتی گسترده از هیدرازین، مطالعات مدون کمی درباره اثرات مضر آن در انسان انجام گرفته است. کارگران کارخانجات تولید هیدرازین و مشتقات آن و سکوها ی پرتاب موشک، در معرض هیدرازین اند. کارگران پروگاه های با دیگ های بخار فشار بالا به طور بالقوه در معرض محلول های نسبتاً رقیق هیدرازین هستند. کارگران صنایع مختلف که در معرض هیدرازین هستند، در حالت عادی در معرض تنفس هوای آلوده به ۰/۰۱ تا ۰/۳۵ g/m<sup>۳</sup> هیدرازین قرار دارند. مدیریت ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA)<sup>۳</sup> وزارت کار ایالات متحده میزان مجاز حد تماس با هیدرازین در صنعت عمومی و دریا نوردی را ۱ ppm و مؤسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی (NIOSH)<sup>۴</sup> میزان مجاز حد تماس با هیدرازین و مقدار هیدرازینی که برای سلامتی خطرناک بوده و یا احتمالاً باعث مرگ می شود را به ترتیب ۰/۰۳ و ۵۰ ppm گزارش نموده اند [۴]. 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

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد شیمیایی

پتاسیم هگزاسیانوفرات (III)، کلرید آهن (III)، پتاسیم کلراید، هیدرازین از شرکت Merck خریداری گردید. برای تهیه محلول های بافر فسفات ۰/۱ مولار، نمک های پتاسیم هیدروژن فسفات و پتاسیم دی هیدروژن فسفات (شرکت Merck) مورد استفاده قرار گرفت. در تمام آزمایش ها، از آب مقطر دو بار تقطیر شده استفاده شد.

## ۲-۲- دستگاه ها

دستگاه پتانسیواستا /گالوانواستا میکروآتولب مدل  $\mu$ Autolab III FRA 2 از شرکت متر- اهم، و یک سیستم سه الکترودی شامل یک الکترود نقره /کلرید نقره به عنوان الکترود مرجع، الکترود میله پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود های خمیر کربن تهیه شده به عنوان الکترود کار استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (MES) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس برای تصویر برداری از ذرات پروسین بلو استفاده گردید.

## ۲-۳- تهیه پروسین بلو به روش ترسیب شیمیایی

برای تهیه پروسین بلو به روش ترسیب شیمیایی، ابتدا ۱۰۰ ml محلول حاوی پتاسیم هگزاسیانوفرات (III) ۲۰ mM، کلرید آهن (III) ۲۰ mM، پتاسیم کلراید ۰/۱ M و هیدرو کلریک اسید ۰/۱ M آماده گردید. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد تا رسوب پروسین بلو به تدریج تشکیل شود. مخلوط به دست آمده توسط یک دستگاه سانتریفوژ، (با ۳۸۰۰ دور در دقیقه) سانتریفوژ گردید. رسوب حاصل در دمای ۸۰°C، درون آون به مدت ۴ ساعت خشک گردید و ذرات حاصل جهت تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی جمع آوری شد. در نهایت از این ذرات به عنوان اصلاح کننده برای تهیه الکترود خمیر کربن به عنوان حسگر الکتروشیمیایی استفاده گردید.

## ۲-۴- تهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو و

## روش آزمایش

برای تهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو مقدار ۰/۳g گرم کربن خالص به همراه ۸/۳ mg از ذرات پروسین بلو و ۵ 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 کربن های 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 ۲mm و عمق ۳ mm) واقع در انتهای یک سرنگ پلاستیکی ۲ ml به صورت دستی، فشرده گردید. قبل از هر بار استفاده سطح الکترود با کشیدن روی یک کاغذ توزین صاف<sup>۲</sup> 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 محلول های مختلف قرار گرفته و پتانسیلی در دامنه ۰/۳- تا ۱/۲۵ V در سرعت روبش های متفاوت بسته به نوع آزمایش به آن ها اعمال شد. این ترتیب برای تمامی آزمایش ها از جمله تعیین بهترین pH، بررسی اثر سرعت روبش بر رفتار الکتروشیمیایی، اثر غلظت، بررسی اثر مزاحمت ها و تعیین هیدرازین در نمونه های آب مورد استفاده قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- تهیه ذرات پروسین بلو

تصویر SEM ذرات پروسین بلوی تهیه شده به روش ترسیب شیمیایی در شکل ۱ ارائه شده است. در این شکل مخلوطی از ذرات با ابعاد میکرو و نانو قابل مشاهده هستند. به دلیل شکل مکعبی و وجود لبه های 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 واکنش های الکتروشیمیایی در این لبه های تیز مورد قابل انتظار می باشد.

رویش‌های ۱۰ تا ۴۰۰ mV/s خطی هستند. چنین رفتاری برای فرایندهای برگشت پذیر 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 (۱۰ mV/s) حدود ۶۰ mV می‌باشد.

### ۳-۲-۱- بررسی اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد اصلاح

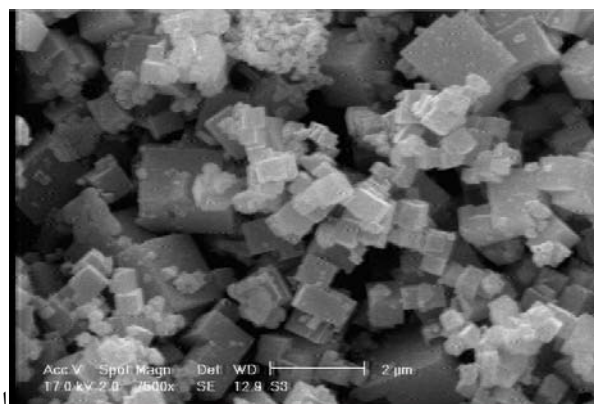
#### شده با ذرات پروسین بلو

برای بررسی اثر Hp بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو پایداری آن ولتاموگرام‌های الکتروکد در محلول‌های حاوی بافر فسفات ۰/۱ M با pH‌های مختلف بدست آمد (شکل ۳). 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 دماغه‌تغیسی چندانی نمی‌کند و همچنان تیز باقی می‌ماند به بیان دیگر واکنش الکتروکد با وجود کاهش جریان، برگشت پذیری خود را حفظ می‌کند. برخلاف زوج پیک اول در مورد زوج پیک دوم با افزایش pH علاوه بر افزایش جریان هر چند 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=۱۰) جریان دماغه با آن دکی ناپایداری و کاهش همراه است (شکل ۳). 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 ضعیف‌تر نتایج بهتری را در بر خواهند داشت.

### ۳-۳- اثر الکتروکاتالیزی الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با

#### ذرات پروسین بلو بر الکترواکسایش هیدرازین

ولتاموگرام‌های ۱ در شکل ۴ الف و ب به ترتیب رفتار الکتروشیمیایی الکتروکدیمیر کربن معمولی و الکتروکد اصلاح شده با پروسین بلو را در محلول بافر و ولتاموگرام‌های ۲ در این شکل‌ها مربوط به رفتار الکتروشیمیایی الکتروکدهای مذکور در حضور هیدرازین می‌باشند.

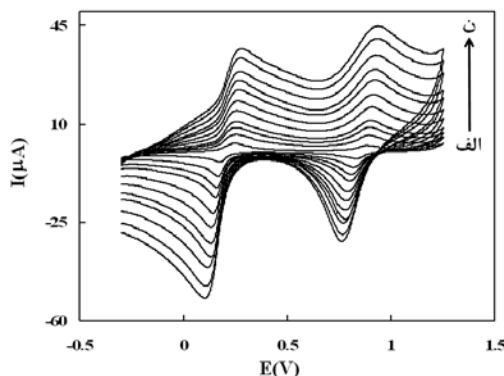


شکل ۱- تصویر MES مربوط به ذرات پروسین بلو.

### ۳-۲- رفتار الکتروشیمیایی الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با

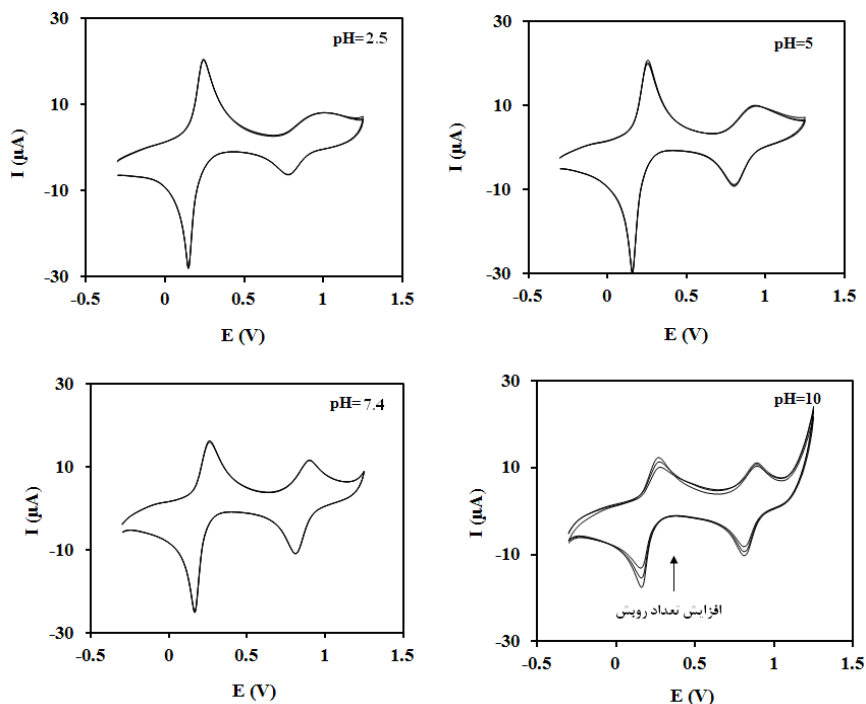
#### پروسین بلو

شکل ۲ ولتاموگرام‌های الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات (pH=۷/۴) را در سرعت روبش‌های مختلف نشان می‌دهد. دو پیک تقریباً برگشت پذیر مطابق با واکنش‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود.



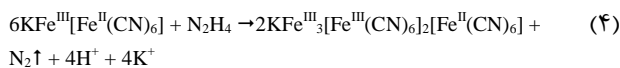
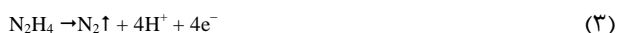
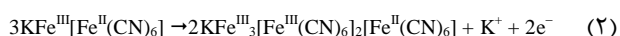
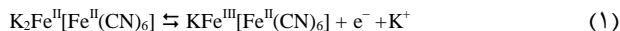
شکل ۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۴) در سرعت‌های روبش (الف) ۱۰، (ب) ۳۰، (ج) ۵۰، (د) ۷۰، (ه) ۹۰، (و) ۱۱۰، (ز) ۱۳۰، (ح) ۱۵۰، (ط) ۲۰۰، (م) ۳۰۰ و (ن) ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

پتانسیل‌های ظاهری  $E_0^1$  از متوسط پتانسیل‌های کاتدی و آندی برای دو زوج پیک به ترتیب ۱۰۰ و ۷۵۰ 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



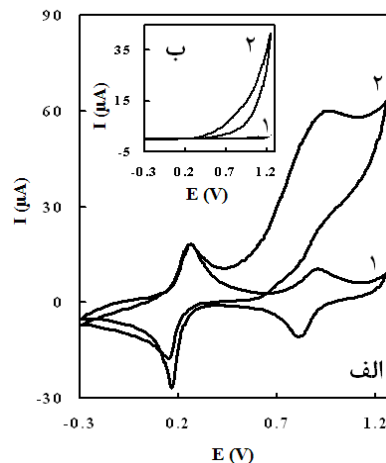
شکل ۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پاسخ الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو در محلول‌های بافر فسفات ۰/۱ M در Hp های ۲/۵، ۵، ۷/۴ و ۱۰، برای سه روبش متوالی با سرعت ۵۰ mV/s.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت دماغه ۲ در شکل ۴ الف می‌تواند مربوط به اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی هیدرازین در سطح الکتروکود اصلاح شده باشد. واکنش‌های ۱ و ۲ به ترتیب مربوط به اکسایش پروسین بلو در موج‌های اول و دوم اکسایش، واکنش ۳ چگونگی اکسایش هیدرازین و واکنش ۴ مکانیسم احتمالی اکسایش هیدرازین در حضور پروسین بلو (در موج دوم اکسایش) را نشان می‌دهند.



برای بررسی اثر Hp 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 ۰/۱ M (با Hp های ۲/۵، ۵، ۷/۴ و ۱۰) حاوی هیدرازین ۰/۸۵ M ثبت گردید (شکل ۵).

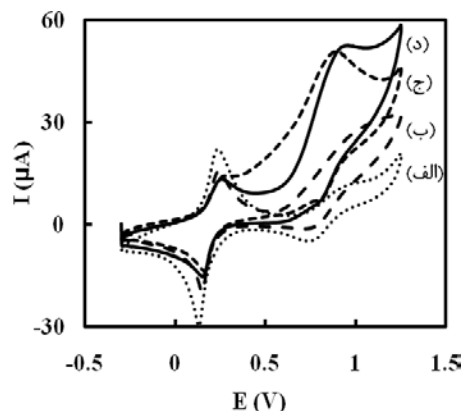
همان‌گونه که از مقایسه شکل‌های ۴ الف و ب پیداست، در حضور هیدرازین یک دماغه جدید در پتانسیل حدود ۰/۹۶ V با الکتروکود اصلاح شده نسبت به الکتروکود مرجع Ag/AgCl ظاهر شده است در صورتیکه هیچ دماغه قابل ملاحظه‌ای در شرایط مشابه در سطح الکتروکود خمیر کربن معمولی مشاهده نمی‌شود (شکل ۴ ب).



شکل ۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پاسخ الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو (ب) الکتروکود خمیر کربن معمولی در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۴)، (۱) در غیاب هیدرازین ۰/۸۵ M و (۲) در حضور هیدرازین ۰/۸۵ M سرعت روبش ۵۰ mV/s.

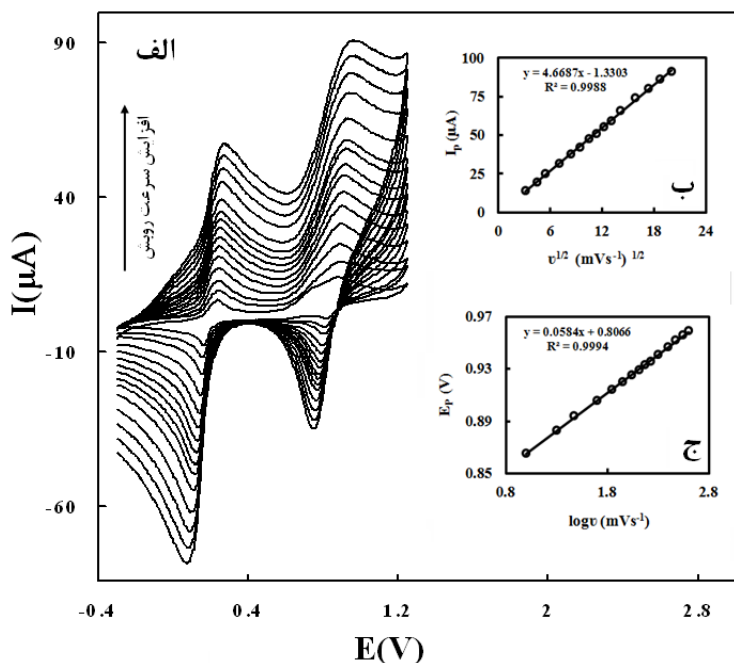
شکل ۶ ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات (pH=۷/۴) حاوی هیدرازین ۰/۵ M در سرعت‌های روبش مختلف را نشان می‌دهد. جریان دماغه آندی مربوط به اکسایش هیدرازین با مجذور سرعت روبش پتانسیل متناسب است (شکل ۶ ب). این نتایج نشان می‌دهد اکسایش هیدرازین در شرایط ذکر 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 اصلاح 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 (۷)،  $58/4 \text{ mV}$  است (شکل ۶ ج)، با استفاده از معادله ۱ و با فرض تک الکترونی بودن مرحله تعیین کننده سرعت مقدار ضریب انتقال ( $\alpha$ ) برای آن ۰/۵ بدست می‌آید، که در این معادله  $b$  شیب رابطه تافل می‌باشد.



شکل ۵- ولتاموگرامهای چرخه‌ای پاسخ الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول بافر فسفات ۰/۱ M حاوی هیدرازین ۰/۵ M در Hpهای (الف) ۲/۵، (ب) ۵، (ج) ۱۰ و (د) ۷/۴، با سرعت روبش ۵۰ mV/s.

همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین جریان پیک آندی جفت پیک دوم پروسین بلو در حضور هیدرازین هم در Hpهای خنثی و قلیایی (۷/۴ و ۱۰) حاصل گردیده است. در Hpهای اسیدی ارتفاع دماغه ناشی از پاسخ الکتروکد اصلاح شده به هیدرازین، به علت ماهیت بازی این ماده کاهش پیدا می‌کند که احتمالاً مربوط به پروتون‌دار شدن ( $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ) و در نتیجه کاهش فعالیت الکتروشیمیایی آن دارد. بنابراین pH خنثی می‌تواند برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردد.



شکل ۶- الف پاسخ ولتامتری چرخه‌ای الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با پروسین بلو به سرعت روبش در محلول ۰/۱ M بافر فسفات (pH=۷/۴) حاوی هیدرازین ۰/۵ M سرعت‌های روبش ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰، ۱۱۰، ۱۳۰، ۱۵۰، ۱۷۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ 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 می یابد و پتانسیل آن در جهت پتانسیل های منفی تر جابجا می شود که این پدیده نشان دهنده فرایند اکسایش الکتروکاتالیتیکی هیدرازین تحت کنترل فرایند انتشار است. همچنین همان طور که در شکل ۷ ب مشاهده می شود، جریان دماغه آندی ( $I_p$ ) با افزایش غلظت هیدرازین در گستره غلظتی بین ۰/۰۱۸ تا ۲/۴ mM به طور خطی تغییر می کند. معادله خط بدست آمده از تغییرات جریان حد نسبت به غلظت هیدرازین ( $C_{Hydrazine(mM)}$ ) برابر است با:

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

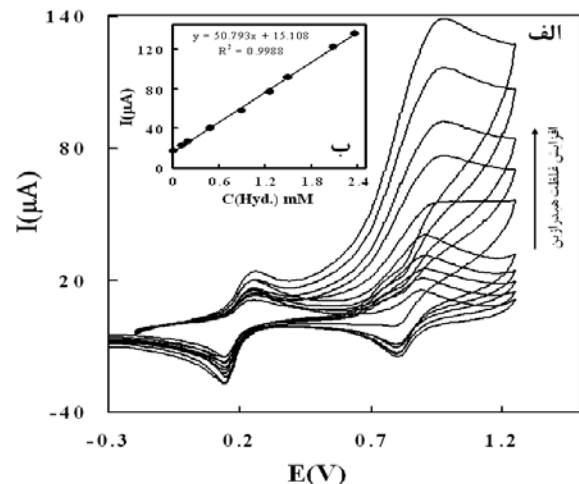
حد تشخیص با فرض سه برابر نسبت علامت به نویز محلول شاهد برابر با  $1/7 \times 10^{-5} M$  بدست آمد.

### ۳-۴- اندازه گیری هیدرازین در نمونه حقیقی

بررسی کارایی الکتروکاتالیزور کربن اصلاح شده با پروسین بلو برای اندازه گیری هیدرازین در نمونه حقیقی، محلول هایی از نمونه آب های چاه و رودخانه با مقادیر مشخصی هیدرازین آلوده شده و توسط حسگر تهیه شده مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آزمایش ها در جدول ۱ ارائه شده است. مطابق با نتایج مشاهده شده در این جدول روش به کار رفته دارای نتایج بسیار خوبی برای اندازه گیری هیدرازین در نمونه های حقیقی آب چاه و آب رودخانه بود. در این جدول DSR انحراف استاندارد نسبی مربوط به ۵ بار تکرار هر آزمایش می باشد.

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

اثر غلظت هیدرازین بر جریان آندی الکتروکاتالیزور کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول های بافر فسفات (pH=۷/۴) توسط ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام های بدست آمده در حضور غلظت های مختلف هیدرازین و رابطه بین غلظت و جریان دماغه آندی در شکل ۷ الف و ب نشان داده شده است.



شکل ۷- الف) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور کربن اصلاح شده با پروسین بلو در محلول های حاوی بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۴) و غلظت های ۰/۰۱، ۰/۰۱۸، ۰/۱، ۰/۱۶، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۹، ۰/۱۳، ۰/۱۵، ۰/۲ میلی مولار از هیدرازین در سرعت روبش ۵۰ mV/s؛ ب) رابطه بین جریان دماغه آندی با غلظت هیدرازین.

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می گردد با افزایش غلظت هیدرازین، جریان پیک آندی جفت پیک دوم پروسین بلو حاصل از اکسایش

جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه گیری هیدرازین در نمونه های آب.

نمونه حقیقی	هیدرازین اضافه شده ( $\mu M$ )	هیدرازین یافت شده ( $\mu M$ )	درصد بازیابی	RSD (%) (n=5)
آب چاه	۱۸	۱۸/۴	۱۰۲/۳	۱/۷
	۸۹	۸۸/۸	۹۹/۸	۲/۵
	۱۲۰	۱۲۲	۱۰۱/۷	۳/۱
آب رودخانه	۱۸	۱۷/۹	۹۹/۹	۳/۲
	۸۹	۹۱/۱	۱۰۲/۴	۲/۴
	۱۲۰	۱۱۷	۹۷/۷	۴/۳

جدول ۳- مقایسه کمیت‌های تجزیه‌ای حاصل از مطالعه ولتامتری چرخه‌ای برای تعیین هیدرازین توسط الکترودهای اصلاح شده مختلف به روش ولتامتری چرخه‌ای

اصلاحگر	گستره خطی ( $\mu\text{M}$ )	حد تشخیص ( $\mu\text{M}$ )	حساسیت روش ( $\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}$ )	مراجع
Ni-Hexacyanoferrate	۲۰-۲۰۰۰	۸	۰/۳۶	[۱۹]
Iron Hexacyanoferrate	۲۵۰-۲۳۴۰	۸۰	۲/۱۸	[۲۰]
Ni(II)-Ba-MWCNT-PE*	۵۰-۲۵۰۰	-	۰/۴۸	[۲۱]
Tetrabromo-p-Benzoquinone	۶۰-۸۰۰۰	۳۶	۰/۱۱	[۲۲]
Cobalt Phthalocyanine	۱۲۵-۹۸۰	۵/۷	۰/۴۹	[۲۳]
PnaissurBlue	۱۸-۲۴۰۰	۱۷	۰/۵۱	تحقیق حاضر

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

### ۳-۵- کمیت‌های تجزیه‌ای

برخی کمیت‌های تجزیه‌ای به دست آمده از روش پیشنهادی در این تحقیق برای اندازه‌گیری هیدرازین، در جدول ۲ خلاصه‌ای گردیده است. در این جدول انحراف استاندارد نسبی (DSR)، مربوط به ۱۵ اندازه‌گیری مکرر برای غلظت ۰/۰۵ 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 ۳ 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.

مولی ۱۰۰۰ مطالعه گردید. در جدول ۴ میزان حد تحمل<sup>۱</sup> 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 الکتروکد اصلاح شده ندارند.

جدول ۴- اثر گونه‌های مزاحم، روی تعیین هیدرازین ۰/۰۵ Mm تحت شرایط بهینه با استفاده از روش پیشنهادی.

نسبت مولی (گونه بیگانه/هیدرازین)	گونه‌های مزاحم
۱۰۰۰	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ $\text{OIC}^-, \text{H}_2\text{OP}^-, \text{OCH}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{F}^-$
۱۰۰۰	$\text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{U}^{6+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$
۱۰۰۰	Urea, Nitrourea, Thiourea, Hexamine

### ۴- نتیجه‌گیری

الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با ذرات پروسین بلو قابلیت کاتالیز الکتروشیمیایی واکنش اکسایش هیدرازین را در پتانسیل ۰/۹ V بافر فسفات (pH=۷/۴) را دارد. بهترین شرایط تهیه الکتروکد 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 الکتروکد قرار دارد. الکتروکد اصلاح شده برای بیش از ۵ 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 تداخل‌کننده قابل انجام است. این روش قادر است برای تعیین

جدول ۲- کمیت‌های تجزیه به‌دست آمده در اندازه‌گیری هیدرازین.

معادله خط رگرسیون*	$I_{p(\mu\text{A})} = ۶۳/۵۰ C + ۴/۱۵$
ضریب همبستگی ( $r^2$ )	۰/۹۹۹
گستره خطی ( $\mu\text{M}$ )	۱۸-۲۴۰۰
حد تشخیص ( $\mu\text{M}$ )	۱۷
تکرارپذیری (RSD%)	۰/۷۸
درصد بازیابی	۹۷/۷-۱۰۲/۴

C: غلظت هیدرازین بر حسب میلی مولار

### ۳-۶- اثر مزاحمت

برای بررسی گزینش‌پذیری روش، اثر مزاحمت برخی از کاتیون‌ها، آنیون‌ها و تعدادی از ترکیبات آلی بر واکنش الکتروشیمیایی هیدرازین روی سطح الکتروکد 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 Compositefilm 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, J. F. "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 ۴) 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](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.