

## تولید الکتروشیمیایی هیدرید و جمع‌آوری آن در محیط دی اتیل دی تیو کاربامات نقره برای اندازه‌گیری گونه به گونه آنتیموان با استفاده از اسپکتروفتومتری UV-Vis

محمد حسین ارباب زوار<sup>۱</sup>، محمود چمساز<sup>۱</sup>، هادی بیگی نژاد<sup>۲\*</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۱/۰۵

### چکیده

در این تحقیق برای اندازه‌گیری گونه به گونه آنتیموان به وسیله روش اسپکتروفتومتری محلول کمپلکس تشکیل شده از هیدرید استیبین با دی اتیل دی تیو کاربامات نقره (SDDC)، یک سیستم ناپیوسته تولید الکتروشیمیایی هیدرید مورد استفاده قرار گرفت. روش کار بدین گونه است که ابتدا  $Sb(V)$  و  $Sb(III)$  به استیبین ( $SbH_3$ ) کاهش داده شده و سپس طی واکنش با (SDDC) یک کمپلکس رنگی تولید می‌گردد. اثر عوامل مختلفی چون جنس کاتد، اندازه سطح کاتد، دانسیته جریان، شدت جریان عبور گاز، جنس و غلظت اسید خانه کاتدی مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه بر روی الکتروود گرافیت فقط  $Sb^{3+}$  به استیبین تبدیل می‌شود در حالی که با استفاده از الکتروود آلایژ سرب-قلع هر دو گونه  $Sb(V)$  و  $Sb(III)$  می‌توانند به استیبین کاهش یابند. همچنین بررسی‌ها نشان داد که می‌توان با کنترل دانسیته جریان، اندازه‌گیری گونه به گونه را انجام داد به طوری که در دانسیته جریان ۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع فقط  $Sb(III)$  به استیبین تبدیل شده و با افزایش دانسیته جریان به ۱۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع هر دو گونه  $Sb(V)$  و  $Sb(III)$  به استیبین کاهش می‌یابند. بدین ترتیب می‌توان هم با تغییر نوع الکتروود و هم با تغییر دانسیته جریان الکتروولیز، اندازه‌گیری گونه به گونه را انجام داد. به منظور مقایسه روش الکتروشیمیایی تولید هیدرید با روش شیمیایی آن، روش شیمیایی تولید  $SbH_3$  انجام و عوامل مؤثر بر آن نیز بهینه شدند. بررسی‌ها نشان داد که نتایج تجزیه‌ای حاصل از روش الکتروشیمیایی و شیمیایی تولید  $SbH_3$  از  $Sb(III)$  تفاوت معنی داری ندارند. در عین حال تولید هیدرید از  $Sb(V)$  با استفاده از روش الکتروشیمیایی حساسیت بهتری را در مقایسه با روش شیمیایی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** اندازه‌گیری گونه به گونه آنتیموان، دی اتیل تیو کاربامات نقره، تولید الکتروشیمیایی هیدرید

<sup>۱</sup>. استاد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۲\*</sup>. نویسنده‌ی مسئول: استادیار شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر

آنتیموان یک عنصر سمی است که در طبیعت به دو صورت  $Sb(III)$  و  $Sb(V)$  یافت می‌شود اما اثر سمیت این دو گونه با هم متفاوت می‌باشد به طوری که  $Sb(III)$  اثر سمیت بیشتری نسبت به  $Sb(V)$  دارد. از این رو اندازه‌گیری گونه به گونه‌ی آنتیموان اهمیت می‌یابد (گنزالوز<sup>۱</sup> و همکاران، ۲۰۰۹). روش‌های گوناگونی برای آنالیز گونه به گونه آنتیموان مورد استفاده قرار گرفته است مانند کروماتوگرافی مایع (گورین<sup>۲</sup> و همکاران، ۱۹۹۷) الکتروفورز (میکالک و اسکرامل<sup>۳</sup>، ۱۹۹۹) کروماتوگرافی یونی (گاربو<sup>۴</sup> و همکاران، ۱۹۹۹) و ولتامتری جریان سازی (وود<sup>۵</sup>، ۱۹۸۹) این روش‌ها گران قیمت و وقت گیر می‌باشند. سدیم بور هیدرید به عنوان یک کاهنده برای تبدیل آنتیموان به استیبین مورد استفاده قرار گرفته که هیدرید تولیدی با اسپکتروسکوپی جذب اتمی (متزر و براون<sup>۶</sup>، ۱۹۶۸) و یا با روش اسپکتروفوتومتری کمپلکس رنگی تولیدی آنالیز شده‌اند (دینا<sup>۷</sup> و همکاران، ۲۰۰۱)، همچنین با استفاده از کروماتوگرافی یونی ابتدا دو گونه آنتیموان از هم جدا و سپس بوسیله سدیم بور هیدرید (روش شیمیایی) به استیبین تبدیل و مورد آنالیز قرار گرفته‌اند (مری و زارسینا<sup>۸</sup>، ۱۹۸۰). همچنین با کنترل pH و با استفاده از سدیم بور هیدرید اندازه‌گیری گونه به گونه‌ی آنتیموان انجام شده است (سمنوا<sup>۹</sup> و همکاران، ۲۰۰۵؛ ویناس<sup>۱۰</sup> و همکاران، ۲۰۰۶). تولید هیدرید استیبین به روش شیمیایی دارای مشکلاتی است به طوری که محلول سدیم بور هیدرید ناپایدار بوده و همچنین دارای قابلیت گزینش پذیری نمی‌باشد (فاونتس<sup>۱۱</sup> و همکاران، ۲۰۰۳). روش تولید هیدرید به صورت الکتروشیمیایی می‌تواند یک جایگزین خوب برای روش شیمیایی آن

1. Gonzalez & et al

2. Guerin & et al

3. Mickalke & Schramel

4. Garbo & et al

5. Wood

6. Metzger & Braun

7. Depena & et al

8. Merry & Zarcinas

9. Semenova & et al

10. Vinazs & et al

11. Fuentes & et al

باشد (دنخواس<sup>۱</sup> و همکاران، ۲۰۰۱؛ لابردا<sup>۲</sup> و همکاران، ۲۰۰۲؛ دنخواس، بک<sup>۳</sup> و همکاران، ۲۰۰۱). ساختمان تولید الکتروشیمیایی هیدرید شامل دو خانه‌ی کاتدی و آندی است که بوسیله یک غشاء تبادل گر یونی از هم جدا شده اند و الکترودهای مختلفی چون گرافیت، سرب و آلیاژ سرب- قلع مورد استفاده قرار گرفته‌اند (دنخواس و همکاران، ۲۰۰۱). در این تحقیق یک سیستم ناپیوسته تولید الکتروشیمیایی هیدرید برای اندازه‌گیری گونه به گونه‌ی آنتیموان به وسیله روش اسپکتروفوتومتری محلول کمپلکس تشکیل شده از هیدرید حاصله با دی اتیل دی تیوکاربامات نقره (SDDC) مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این روش اندازه‌گیری گونه به گونه‌ی آنتیموان با تغییر نوع الکتروود و همچنین با کنترل دانسیته جریان انجام پذیرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- معرف‌ها و محلول‌ها

تمام مواد شیمیایی با درجه تجزیه‌ای از شرکت مرک آلمان تهیه شد. محلول‌های استاندارد ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از Sb(III) و Sb(V) با حل کردن مقدار لازم از SbCl<sub>3</sub> و SbCl<sub>5</sub> به ترتیب در کلریدریک اسید ۰/۱ و ۶ مولار بدست آمد. محلول دی اتیل دی تیو کاربامات با حل کردن ۰/۷۵ گرم از آن در ۱۹۵ میلی لیتر کلروفرم و ۵ میلی لیتر مورفولین بدست آمده و سپس در تاریکی نگهداری شد. محلول سدیم بور هیدرید نیز به صورت روزانه و با حل کردن مقدار لازم از آن در محلول ۰/۰۵ مولار سود بدست آمد. همچنین گاز نیتروژن با ۹۹/۹۹ درصد خلوص به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- روش تئوری

طرح شماتیک تولید شیمیایی و الکتروشیمیایی هیدرید به ترتیب در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است. در هر دو روش گاز نیتروژن به ظرف واکنش وارد شده و محصول هیدرید تولیدی را که به شکل گاز است پس از عبور از تله سدیم هیدروکسید، که آب و اسید اضافی را جذب می کند، به ظرف U شکل حاوی محلول دی اتیل دی تیوکاربامات می‌رساند که در

<sup>1</sup>. Denkhau & et al

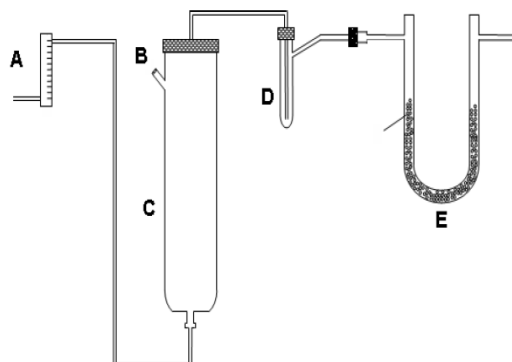
<sup>2</sup>. Laborda & et al

<sup>3</sup>. Denkhau, Beck & et al

آنجا هیدرید تولیدی طی واکنش با SDDC یک کمپلکس قرمز رنگ تشکیل داده و جذب آن با استفاده از اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۱۰ نانومتر اندازه گیری می‌گردد. به منظور مقایسه داده‌های تولید الکتروشیمیایی هیدرید با روش شیمیایی آن ابتدا روش تولید شیمیایی هیدرید مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار گرفت.

## ۲-۲-۱- روش شیمیایی

در روش تولید شیمیایی هیدرید که با استفاده از سدیم بور هیدرید انجام می‌پذیرد (شکل ۱) ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار HCl حاوی ۲۰ میکروگرم Sb(III) به ظرف واکنش انتقال داده شد.



شکل ۱. طرح شماتیک تولید شیمیایی هیدرید. (A) محل ورود گاز نیتروژن و دستگاه فلومتر برای اندازه گیری شدت جریان گاز، (B) محل تزریق محلول سدیم بورهیدرید، (C) ظرف انجام واکنش تولید هیدرید، (D) ظرف تله سود، (E) لوله U شکل حاوی گلوله‌های شیشه‌ای و محلول SDDC.

لوله U شکل که حاوی گلوله‌های ریز شیشه‌ای با قطر ۳ میلی‌متر است، با ۵ میلی‌لیتر از SDDC پر شده است. به هنگام عبور گاز حامل هیدرید از درون محلول لوله U شکل، این گلوله‌ها موجب افزایش برهم‌کنش بین استیین تولیدی و SDDC می‌شوند. یک میلی‌لیتر محلول سدیم بور هیدرید با غلظت لازم (جدول ۱) به ظرف حاوی آنتیموان تزریق می‌گردد. گاز نیتروژن، هیدرید تولیدی را به ظرف U شکل برای تشکیل کمپلکس انتقال می‌دهد. پس از سپری شدن زمان لازم ظرف U شکل که حاوی کمپلکس قرمز رنگ است با مقداری کلروفورم شسته شده و به حجم ۵ میلی‌لیتر می‌رسد و جذب آن در ۵۱۰ نانومتر اندازه گیری می‌-

گردد. این فرایند برای هر دو گونه  $Sb(III)$  و  $Sb(V)$  انجام و شرایط بهینه برای آنها بدست آمد که نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است.

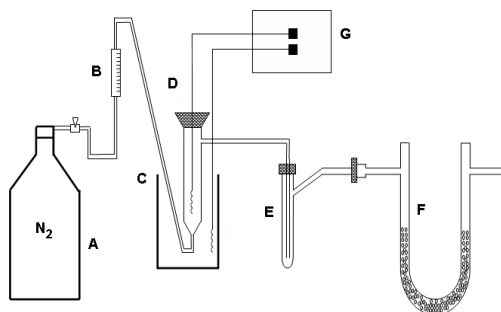
جدول ۱. شرایط بهینه شده برای تولید شیمیایی هیدرید

متغیرها	شرایط بهینه برای $Sb(III)$	شرایط بهینه برای $Sb(V)$
نوع اسید	HCl	HCl
غلظت سدیم بور هیدرید	۲٪	۶٪
غلظت اسید	۰/۱ مولار	۱ مولار
زمان انجام واکنش	۱۵ دقیقه	۱۰ دقیقه
شدت جریان گاز نیتروژن	۲۵۰ میلی لیتر بر دقیقه	۱۵۰ میلی لیتر بر دقیقه

### ۲-۲-۲- روش الکتروشیمیایی

در روش الکتروشیمیایی (شکل ۲) خانه‌ی کاتدی در خانه‌ی آندی غوطه ور شده است. یک غشاء متخلخل شیشه‌ای این دو خانه را به هم متصل می‌کند. یک سیم پلاتینی (یک میلی متر ضخامت و ۲ سانتی متر طول) به عنوان آند و یک میله‌ی گرافیت (۵ میلی متر ضخامت و ۵ سانتی متر طول) و یا یک سیم آلایژ سرب- قلع (۰/۸ میلی متر ضخامت و ۱۰ سانتی متر طول) به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. از یک منبع تغذیه (ADAK-PS 302) برای برقراری جریان ثابت و از دستگاه اسپکتروفتومتر Agilent 8453 برای اندازه‌گیری جذب استفاده شد. دو روش تولید الکتروشیمیایی هیدرید مورد استفاده قرار گرفت. در اولین روش از دو الکتروود گرافیت و آلایژ سرب- قلع به ترتیب برای تولید استتین از  $Sb(III)$  و  $Sb(V)$  استفاده شد زیرا گونه‌ی  $Sb(V)$  روی سطح گرافیت نمی‌تواند کاهش پیدا کرده و به استتین تبدیل شود. یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی لیتر محلول سولفوریک اسید یک مولار به عنوان محلول خانه‌ی آندی انتخاب شد. ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی ۳۰ میکروگرم از هر دو گونه آنتیموان به خانه کاتدی که غوطه ور در خانه آندی می‌باشد منتقل شد و سپس الکتروود گرافیت در آن قرار گرفته و لوله U شکل با ۵ میلی لیتر از SDDC پر شد. پتانسیل لازم برای تولید جریان بهینه (جدول ۲)

اعمال و زمان لازم داده شد تا واکنش تکمیل و همه  $Sb(III)$  موجود به هیدرید تبدیل گردد. به منظور انتقال هیدرید تولید شده به ظرف U شکل برای تشکیل کمپلکس، گاز نیتروژن مورد استفاده قرار گرفت. پس از ۱۵ دقیقه ظرف U شکل که حاوی کمپلکس قرمز رنگ است با مقداری کلروفرم شسته شده و حجم آن را به ۵ میلی‌لیتر رسانده و جذب آن در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید. سپس جریان قطع شده و الکتروود آلیاژ سرب- قلع جایگزین گرافیت شد. پتانسیل برای تولید جریان بهینه اعمال (جدول ۲) و پس از گذشت زمان لازم، واکنش تولید هیدرید از  $Sb(V)$  تکمیل شد. ظرف U شکل که حاوی کمپلکس قرمز رنگ است با مقداری کلروفرم شسته و به حجم ۵ میلی‌لیتر رسانده شد و در نهایت جذب آن در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید. در روش دوم دستگاه همانند قبل تنظیم می‌شود با این تفاوت که ابتدا الکتروود آلیاژ سرب- قلع در محلول قرار گرفته و پتانسیل لازم برای تولید دانسیته‌ی جریان ۲۵ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع اعمال شد. در این شرایط فقط گونه  $Sb(III)$  موجود تبدیل به هیدرید می‌شود. پس از طی زمان لازم ظرف U شکل که حاوی کمپلکس قرمز رنگ است با مقداری کلروفرم شسته و به حجم ۵ میلی‌لیتر رسانده شد و جذب آن در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید. به علت تخریب سطح الکتروود، الکتروود قدیمی با یک الکتروود تازه آلیاژ سرب- قلع جایگزین شده و پتانسیل لازم برای تولید دانسیته‌ی جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر سانتی- متر مربع اعمال شد. در این شرایط  $Sb(V)$  به هیدرید تبدیل شده و پس از گذشت زمان لازم جذب کمپلکس تولیدی مربوطه اندازه‌گیری شد.



شکل ۲. طرح شماتیک تولید الکتروشیمیایی هیدرید: (A) کپسول گاز نیتروژن، (B) دستگاه فلومتر برای اندازه‌گیری شدت جریان گاز، (C) خانه آندی، (D) خانه کاتدی تولید هیدرید، (E) ظرف تله سود، (F) لوله U شکل حاوی گلوله‌های شیشه‌ای و محلول SDDC، (G) دستگاه اعمال پتانسیل

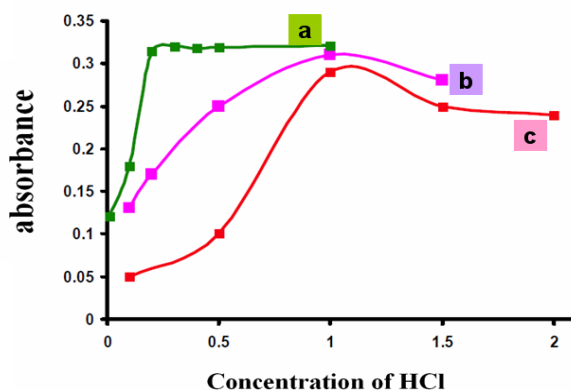
## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- بهینه سازی عوامل مؤثر بر تولید الکتروشیمیایی هیدرید

از آنجا که عوامل مختلفی می‌توانند بر روی تولید الکتروشیمیایی هیدرید مؤثر باشند شرایط بهینه برای هر عامل با ثابت نگه داشتن سایر عوامل بدست آمد.

## ۳-۱-۱- الکتروولیت

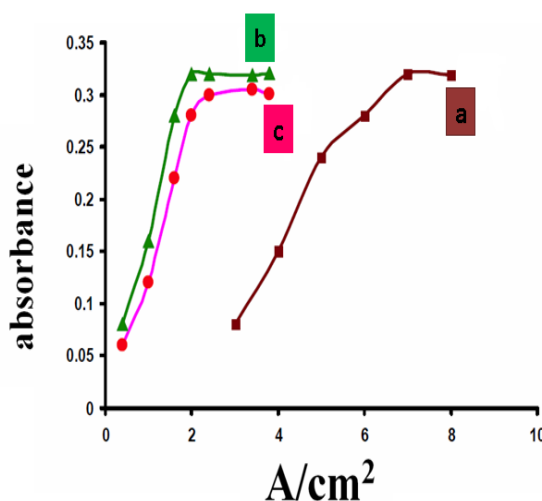
با توجه به تجربیات قبلی (ارباب زوار و هاشمی، ۲۰۰۰؛ ارباب زوار و همکاران، ۲۰۱۰) ۲۰۰ میلی لیتر محلول یک مولار سولفوریک اسید به عنوان الکتروولیت خانه‌ی آندی انتخاب شد. کلریدریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید با غلظت برابر به عنوان اسیدهای خانه کاتدی مورد بررسی قرار گرفتند. نیتریک اسید به دلیل کاهش نیترات بر روی سطح الکتروود مانع تولید استیبین می‌شود. نتایج حاصله نشان داد در شرایط کاری برابر، کلریدریک اسید در تولید هیدرید عملکرد بهتری دارد به طوری که کمپلکس تولیدی آن بیشترین جذب را دارد. در نتیجه محلول کلریدریک اسید برای مطالعات بعدی انتخاب شد. اثر غلظت کلریدریک اسید نیز بر روی جذب کمپلکس تولیدی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای تولید استیبین از  $Sb(III)$  با استفاده از الکتروود گرافیت، محلول ۰/۲۵ مولار کلریدریک اسید می‌باشد. هم‌چنین نتایج نشان داد که محلول با غلظت یک مولار از این اسید برای تولید هیدرید از هر دو گونه  $Sb(III)$  و  $Sb(V)$  بر روی سطح الکتروود آلیاژ سرب-قلع غلظت بهینه می‌باشد (شکل ۳).



شکل ۳. اثر غلظت اسید خانه کاتدی بر روی جذب کمپلکس حاصله از: (a) الکتروود گرافیت برای محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر  $Sb(III)$ ، (b) الکتروود آلیاژ سرب-قلع برای محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر  $Sb(III)$ ، (c) الکتروود آلیاژ سرب-قلع برای محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر  $Sb(V)$ .

### ۳-۱-۲- اندازه‌ی سطح الکتروود

وابستگی تولید استتین به سطح الکتروود مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصله در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود مقادیر ۷/۸۵ سانتی‌متر مربع برای الکتروود گرافیت و ۲ سانتی‌متر مربع برای الکتروود آلیاژ سرب-قلع به منظور تولید استتین از  $Sb(III)$  سطح بهینه می‌باشند. همچنین مقدار سطح بهینه برای الکتروود آلیاژ سرب-قلع به منظور تولید استتین از  $Sb(V)$  ۲/۴ سانتی‌متر مربع می‌باشد.



شکل ۴. اثر اندازه سطح کاتد بر روی جذب کمپلکس حاصله از: (a) الکتروود گرافیت برای محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر  $Sb(III)$ ، (b) الکتروود آلیاژ سرب-قلع برای محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر  $Sb(III)$ ، (c) الکتروود آلیاژ سرب-قلع برای محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر  $Sb(V)$ .

با تغییر یک عامل و ثابت نگه داشتن سایر عوامل مؤثر بر روی تولید هیدرید، تأثیر هر کدام از عوامل بر روی جذب کمپلکس تولیدی حاصل از واکنش هیدرید با  $SDDC$  مطالعه و شرایط بهینه بدست آمد که نتایج حاصله در جدول ۲ نمایش داده شده است.



جدول ۲. شرایط بهینه شده برای تولید الکتروشیمیایی هیدرید

متغیرها	تولید هیدرید از Sb(III) با استفاده از الکتروود گرافیت	تولید هیدرید از Sb(III) با استفاده از الکتروود آلیاژ سرب-قلع	تولید هیدرید از Sb(V) با استفاده از الکتروود آلیاژ سرب-قلع
نوع اسید خانه کاتدی	HCl	HCl	HCl
غلظت اسید خانه کاتدی	۰/۲۵ مولار	۱ مولار	۱ مولار
شدت جریان گاز نیتروژن	۱۵۰ میلی لیتر بر دقیقه	۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه	۲۵۰ میلی لیتر بر دقیقه
دانسیته جریان اعمالی	۱۴/۳۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع	۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع	۱۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع
زمان الکترولیز	۱۵ دقیقه	۲۵ دقیقه	۲۵ دقیقه
دما	۲۵ درجه سانتیگراد	۲۵ درجه سانتیگراد	۲۵ درجه سانتیگراد
اندازه سطح کاتد	۷/۸۵ سانتی متر مربع	۲ سانتی متر مربع	۲/۴۰ سانتی متر مربع

### ۳-۱-۳- ارقام شایستگی روش

در شرایط بهینه ارقام مهم تجزیه‌ای برای دو روش الکتروشیمیایی و شیمیایی بدست آمد که نتایج حاصله در جدول ۳ خلاصه شده است. مقایسه نتایج تولید هیدرید به روش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی نشان می‌دهد که نه تنها برای تولید هیدرید از Sb(III) ارقام شایستگی دو روش تفاوت معنی داری با هم نداشته بلکه روش الکتروشیمیایی دارای حساسیت بیشتری در تولید هیدرید از Sb(V) می‌باشد. در نتیجه روش الکتروشیمیایی می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش شیمیایی باشد.

جدول ۳. ارقام شایستگی روش حاصل شده برای تولید هیدرید در شرایط مختلف

ارقام شایستگی روش	تولید شیمیایی هیدرید از Sb(III)	تولید شیمیایی هیدرید از Sb(V)	تولید الکتروشیمیایی هیدرید از Sb(III) با استفاده از الکتروُد گرافیت	تولید الکتروشیمیایی هیدرید از Sb(III) با استفاده از الکتروُد آلیاژ سرب-قلع	تولید الکترو شیمیایی هیدرید از Sb(V) با استفاده از الکتروُد آلیاژ سرب-قلع
حد تشخیص (میکروگرم)	۱/۲	۱/۸	۰/۷	۱/۶	۲
محدوده خطی (میکروگرم)	۵-۷۰	۵-۵۰	۵-۶۰	۵-۵۰	۵-۷۰
انحراف استاندارد نسبی (%)	۲/۵	۴/۹	۵/۸	۸/۷	۶/۳
حساسیت / میکروگرم	۰/۰۱۸	۰/۰۱۰۶	۰/۰۱۳۲	۰/۰۱۸۷	۰/۰۱۳۳

### ۳-۱-۴- بررسی اثر مزاحمت‌ها

به منظور بررسی اثر عوامل مزاحم بر روی تولید الکتروشیمیایی هیدرید گونه‌های آنتیموان، ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۰ میکروگرم از هر کدام از گونه‌های Sb(III) و Sb(V) در حضور ۲۰۰۰ میکروگرم از گونه‌های دیگر و در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۴ خلاصه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود اثر مزاحمت گونه‌های As(III)، As(V)، Fe(III)، Fe(II)، Ni(II)، Cu(II) و  $\text{NO}_3^-$  بر روی تولید الکتروشیمیایی هیدرید از هر دو گونه آنتیموان خیلی زیاد است. گونه‌های Fe(II)، Fe(III)، Ni(II) و  $\text{NO}_3^-$  با کاهش روی سطح کاتد کارایی تولید استتین را کاهش می‌دهند. گونه‌ی Cu(II) بر روی سطح کاتد کاهش پیدا کرده و یک لایه مسی را تشکیل می‌دهد که در نتیجه با تغییر ماهیت سطح الکتروُد بازده تولید استتین به صفر می‌رسد. اثر مزاحمت دو گونه As(III) و As(V) شدید است، علت آن است که در این شرایط هر دو گونه‌ی As(III) و As(V) می‌توانند به هیدرید  $\text{AsH}_3$  تبدیل شوند. این هیدرید ( $\text{AsH}_3$ ) نیز در اثر واکنش با SDDC کمپلکس قرمز رنگی را ایجاد می‌کند که در ناحیه کاری ما (۵۱۰ نانومتر) جذب دارد.

جدول ۴. اثر تداخل ۲۰۰۰ میکروگرم از یون‌های مزاحم بر روی درصد بازیابی ۲۰ میکروگرم از گونه‌های آنتیموان در تولید الکتروشیمیایی استیبین

یون	بازیابی Sb(III) بر روی سطح آلیاژ سرب-قلع	بازیابی Sb(III) بر روی سطح گرافیت	بازیابی Sb(V) بر روی سطح آلیاژ سرب-قلع	یون	بازیابی Sb(III) بر روی سطح آلیاژ سرب-قلع	بازیابی Sb(III) بر روی سطح گرافیت	بازیابی بر Sb(V) روی سطح آلیاژ سرب-قلع
Al(III)	%۱۰۰	%۱۰۰	%۸۲	Fe(II)	%۳۲	%۹۲	%۷۳
As(III)	extremely	extremely	extremely	Fe(III)	%۰	%۴۴	%۳۸
As(V)	%۱۴۶	%۱۴۵	%۳۰۰	Mg(II)	%۱۰۰	%۱۰۰	%۹۰
Ba(II)	%۱۰۰	%۱۰۰	%۸۵	Sn(II)	%۱۰۰	%۴۰	%۱۱۶
Ca(II)	%۱۰۰	%۱۰۰	%۹۳	Zn(II)	%۱۰۰	%۹۶	%۵۵
Cu(II)	%۰	%۰	%۰	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	%۵۴	%۱۰۰	%۵۱
Ni(II)	%۱۰۰	%۳۸	%۳۶	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	%۱۰۰	%۱۰۰	%۱۰۰
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%۱۰۰	%۱۰۰	%۱۰۰	Cl <sup>-</sup>	%۱۰۰	%۱۰۰	%۱۰۰
I <sup>-</sup>	%۱۰۰	%۱۰۰	%۱۰۰	Br <sup>-</sup>	%۱۰۰	%۱۰۰	%۱۰۰

### ۳-۱-۵- تجزیه گونه به گونه

به منظور تجزیه گونه به گونه‌ی آنتیموان از دو روش استفاده شد. در اولین روش از آنجا که گونه Sb(V) روی سطح گرافیت نمی‌تواند کاهش پیدا کرده و به استیبین تبدیل شود از دو الکتروگرافیت و آلیاژ سرب-قلع به ترتیب برای تولید استیبین از Sb(III) و Sb(V) استفاده شد. یک بشر حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول سولفوریک اسید یک مولار به عنوان خانه‌ی آندی انتخاب گردید. ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۰ میکروگرم از هر دو گونه آنتیموان به خانه‌ی کاتدی که غوطه ور در خانه آندی می‌باشد منتقل و سپس الکتروگرافیت در آن قرار گرفته و لوله U شکل با ۵ میلی‌لیتر از SDDC پر شد. پتانسیل لازم برای تولید دانسیته‌ی جریان بهینه (۱۴/۳۳ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع) به مدت پانزده دقیقه اعمال شد تا واکنش تکمیل و همه Sb(III) موجود به هیدرید تبدیل گردد. گاز نیتروژن با شدت جریان ۱۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه هیدرید تولید شده را به ظرف U شکل برای تشکیل کمپلکس انتقال داد. پس از ۱۵ دقیقه

ظرف U شکل که حاوی کمپلکس قرمز رنگ است با مقداری کلروفرم شسته و به حجم ۵ میلی‌لیتر رسید و جذب آن در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس جریان قطع شده و الکتروود آلیاژسرب- قلع جایگزین گرافیت گردید. پتانسیل برای تولید دانسیته‌ی جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۲۵ دقیقه اعمال شده تا واکنش تولید هیدرید از  $Sb(V)$  تکمیل گردد. طی این زمان گاز نیتروژن با شدت جریان ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه هیدرید تولید شده را برای تشکیل کمپلکس به ظرف U شکل انتقال داد. سپس ظرف U شکل که حاوی کمپلکس قرمز رنگ است با مقداری کلروفرم شسته و به حجم ۵ میلی‌لیتر رسید و جذب آن در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. با استفاده از این روش ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۰ میکروگرم از هر کدام از هر دو گونه آنتیموان مورد آنالیز قرار گرفت که بازیابی ۹۸٪ و ۱۰۹٪ به ترتیب برای  $Sb(V)$  و  $Sb(III)$  بدست آمد. در روش دوم دستگاه همانند قبل تنظیم می‌شود اما ابتدا الکتروود آلیاژ سرب- قلع در محلول قرار گرفته و پتانسیل برای تولید دانسیته‌ی جریان ۲۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به مدت ۲۵ دقیقه اعمال شد تا واکنش تولید هیدرید از  $Sb(III)$  تکمیل گردد. طی این زمان گاز نیتروژن با شدت جریان ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه هیدرید تولید شده را به ظرف U شکل برای تشکیل کمپلکس انتقال داد. سپس ظرف U شکل که حاوی کمپلکس قرمز رنگ است با مقداری کلروفرم شسته و به حجم ۵ میلی‌لیتر رسید و جذب آن در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. سپس الکتروود قدیمی با یک الکتروود تازه آلیاژ سرب- قلع جایگزین شده و سپس پتانسیل لازم برای تولید دانسیته‌ی جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع اعمال گردید. در این شرایط  $Sb(V)$  در محلول به هیدرید تبدیل شده و توسط گاز نیتروژن با شدت جریان ۲۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و طی زمان ۲۵ دقیقه به ظرف U شکل منتقل گردید. و در نهایت جذب کمپلکس تولیدی مربوطه همانند روش اول اندازه‌گیری شد. با استفاده از این روش ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۰ میکروگرم از هر کدام از دو گونه آنتیموان مورد آنالیز قرار گرفت که بازیابی ۹۷٪ و ۱۰۳٪ به ترتیب برای  $Sb(V)$  و  $Sb(III)$  بدست آمد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک سیستم ناپیوسته تولید الکتروشیمیایی هیدرید برای اندازه‌گیری گونه به گونه‌ی آنتیموان به وسیله روش اسپکتروفتومتری محلول کمپلکس تشکیل شده از هیدرید

استیین با دی اتیل دی تیو کاربامات نقره (SDDC) مورد استفاده قرار گرفت. روش بکار گرفته شده روشی حساس بوده که دو گونه‌ی آنتیموان  $Sb(III)$  و  $Sb(V)$  را در حضور هم، به صورت گونه به گونه و بدون پیش کاهش  $Sb(V)$  اندازه گیری می کند. اثر عوامل مختلفی چون جنس کاتد، اندازه سطح کاتد، دانسیته جریان، شدت جریان عبور گاز، جنس و غلظت اسید خانه کاتدی مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. بر روی سطح الکتروود گرافیت فقط  $Sb(III)$  به استیین کاهش می یابد در حالی که با استفاده از الکتروود آلیاژ سرب- قلع هر دو گونه  $Sb(III)$  و  $Sb(V)$  می توانند به استیین کاهش یابند. همچنین می توان با کنترل دانسیته جریان اعمالی نیز اندازه گیری گونه به گونه‌ی آنتیموان را انجام داد به طوری که در دانسیته‌ی جریان ۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع فقط  $Sb(III)$  به استیین کاهش می شود و با افزایش دانسیته‌ی جریان به ۱۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع هر دو گونه  $Sb(III)$  و  $Sb(V)$  به استیین کاهش می یابند. بدین ترتیب می توان هم با تغییر نوع الکتروود و هم با تغییر دانسیته‌ی جریان، اندازه گیری گونه به گونه‌ی آنتیموان را انجام داد. همچنین تولید شیمیایی هیدرید استیین با استفاده از سدیم بور هیدرید انجام و شرایط مربوطه بهینه سازی شد. نتایج حاصله از دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی نشان داد با توجه به نزدیکی داده‌های این دو روش، تولید الکتروشیمیایی هیدرید می تواند جایگزین خوبی برای روش شیمیایی باشد.

## منابع

- Arbab-Zavar, M.H., Chamsaz, M. and Heidari, T. (2010). Speciation and analysis of arsenic (III) and arsenic (V) by electrochemical hydride generation spectrophotometric method, *Anal. Sciences*, 26: 107-110.
- Arbab-Zavar, M.H. and Hashemi, M. (2000). Evaluation of electrochemical hydride generation for spectrophotometric determination of As (III) by silver diethyldithiocarbamate, *Talanta*, 52: 1007-1014.
- Bolea, E., Laborda, F., Castillo, J.R. and Sturgeon, R.E. (2004). Electrochemical hydride generation for simultaneous determination of hydride forming elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 59: 505-5013.
- Denkhaus, E., Beck, F., Bueschler, P., Gerhard, R. and Golloch, A. (2001). Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin - mechanistic aspects and figures of merit, *Fresenius' J. Anal Chem*, 370: 735-743.
- Denkhaus, E., Golloch, A., Guob, X. M. and Huang, B. (2001). Comment on Electrolytic hydride generation (EC-HG)-a sample introduction system with some special features, *J. Anal. At. Spectrom.* 16: 870-878.

- Depena, Y.P., Vielma, O., Burguera, J.L. and Carrero, P. (2001). On-line determination of antimony (III) and antimony(V) in liver tissue and whole blood by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 55: 743-754.
- Fuentes, E., Pinochet, H. and Gautier, M.P. (2003). Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 58: 1279-1282.
- Garbo, S., Rzepka, M. and Hulanicki, A. (1999). Microcolumn sorption of antimony (III) chelate for antimony speciation studies, *Spectrochim. Acta Part B*, 54: 873-881.
- Gonzalvez, A., Cervera, M.L., Armenta, S. and Guardia, M. (2009). A review of non-chromatographic methods for speciation analysis, *Anal. Chim. Acta*, 636: 129-157.
- Guerin, T., Astruc, M., Batel A. and Borsier, M. (1997). Multielemental speciation of As, Se, Sb and Te by HPLC-ICP-MS, *Talanta*, 44: 2201-2208.
- Laborda, F., Bolea, E. and Castillo, J. R. (2002). Reply to the ‘Comment on “Electrolytic hydride generation (EC-HG) a sample introduction system with some special features, *J. Anal. At. Spectrom.* 17: 727-728.
- Merry, R.H. and Zarcinas, B.A. (1980). Spectrophotometric determination of arsenic and antimony by the silver diethyldithiocarbamate method, *Analyst*, 105: 558-563.
- Metzger, M., and Braun, H. (1968). Stripping Voltammetry of Traces of Antimony (III) and Antimony (V) in Natural Waters After Selective Extraction, *Anal. Chim. Acta*, 189: 263-275.
- Mickalke, B. and Schramel, P. (1999). Antimony speciation in environmental samples by interfacing capillary electrophoresis on-line to an inductively coupled plasma mass spectrometer, *J. Chromatography A*, 834: 341-348.
- Semenova, N.V., Leal, L.C. and Cerda, C. (2005). Antimony determination and speciation by multisyringe flow injection analysis with hydride generation-atomic fluorescence detection, *Anal. Chim. Acta*, 530: 113-120.
- Sima, J., Rychovasky, P. and Dedina, J. (2004). The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydride studied by radiometry and atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 59: 125-129.
- Vinazs, P., Garcia, I.L. and Cordoba, M.H. (2006). Liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry hybridation for antimony speciation in environmental samples, *Talanta*, 68: 1401-1405.
- Wood, S.A. (1989). Raman spectroscopic determination of the speciation of ore metals in hydrothermal solutions: speciation of antimony in alkaline sulfide solutions at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 237-244.