

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۴

مجموعه مقالات

تجزیه و ارزیابی مواد

(اندازه‌گیری عناصر، روش‌های فیزیکی، شیمیایی و دستگاهی)

به کوشش

دکتر باقر مهاجرانی، دکتر سید محمد صفی



زمستان ۱۳۸۸



تهران: بلوار غربی مجموعه ورزشی آزادی. پژوهشگاه صنعت نفت

کد پستی: ۱۴۸۵۷۳۳۱۱۱، صندوق پستی: ۱۱۳۷-۱۴۶۶۵

تلفن مرکز نشر: ۴۸۲۵۲۰۴۸، دورنگار: ۲۴۷۳۹۶۸۶

وب سایت پژوهشگاه: www.ripi.ir E-mail: nashr@ripi.ir

تجزیه و ارزیابی مواد

(اندازه گیری عناصر، روشهای فیزیکی، شیمیایی و دستگاهی)

دکتر یاقر مهاجرانی، دکتر سید محمد صفی

ناشر: پژوهشگاه صنعت نفت

ناظر چاپ: مهدی شهریار

چاپ: سازمان چاپ و انتشارات

طراح جلد: پرویز بیانی * چاپ: اول، زمستان ۱۳۸۸

شمارگان: ۲۰۰ جلد * قیمت: ۱۱۰۰۰ تومان

حق چاپ برای ناشر محفوظ است.

ISBN: 978-600-91353-6-3

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۹۱۳۵۳-۶-۳

چاپ این کتاب در سی و چهارمین جلسه شورای نشر پژوهشگاه

صنعت نفت مورخ ۱۳۸۸/۶/۳۱ به تصویب رسید.



سرشناسه	مهاجرانی، یاقر، ۱۳۳۰-
عنوان و نام پدیدآور	تجزیه و ارزیابی مواد (اندازه گیری عناصر، روشهای فیزیکی، شیمیایی و دستگاهی) / به کوشش یاقر مهاجرانی، محمد صفی.
مشخصات نشر	تهران: پژوهشگاه صنعت نفت، ۱۳۸۸.
مشخصات ظاهری	۴۹۲ ص: مصور، جدول، نمودار.
شابک دوره:	۹۷۸-۶۰۰-۹۱۴۸۲-۷-۱
شابک	۹۷۸-۶۰۰-۹۱۳۵۳-۶-۳
وضعیت فهرست نویسی	فیا
یادداشت	کتابنامه.
موضوع	پتروشیمی -- مقاله ها و خطابه ها.
موضوع	پتروشیمی -- تجزیه و تحلیل -- مقاله ها و خطابه ها.
شناسه افزوده	صفی، محمد، ۱۳۳۵-
شناسه افزوده	پژوهشگاه صنعت نفت
رده بندی کنگره	۱۳۸۸ ۱۸ آ ۹ م ۶۹۰ TP
رده بنده دیویی	۶۶۱/۸۰۴
شماره کتابشناسی ملی	۱۹۵۴۳۹۳

فهرست مقالات

- ۷..... پیشگفتار ناشر
- ۹..... مطالعه الکترودهای نازک فتالوسیانین به روش کروماتوگرافی/ ابراهیم بهلولی داریان
- بررسی رفتار الکتروشیمیایی امپدانس رنگدانه کرومات روی و نقش محافظتی آن به عنوان پوشش اولیه/ محمدرضا باقرزاده، سعید میرفندرسکی، علی اصغر سرابی و عماد رعایایی..... ۱۷
- تعیین اندازه ذرات بلوری نیکل در کاتالیست های ریفورمینگ با بخار آب به روش XRD/ حشمت الله ورمزبان، محمدعلی عطارزاده، مسعود کشمیری، ابراهیم قنبری و کامران احمدی..... ۲۵
- بهبود روش تعیین درصد انبوه شدگی عنصر پلاتین در کاتالیست های ریفورمینگ به کمک پراش سنج پرتو ایکس/ کامران احمدی، محمدعلی عطارزاده، ابراهیم قنبری و شکرا... خان آقا..... ۳۳
- ارائه روش برای اندازه گیری عناصر Co، Mo، Ni، W در کاتالیست های هتروژن به روش استاندارد داخلی با استفاده از طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)/ محمدعلی عطارزاده، شکرا... خان آقا و مسعود کشمیری..... ۴۷
- مطالعه و بررسی ساختار بلوری زئولیت ZSM-5 و تأثیر عوامل فیزیکی و شیمیایی بر روی آن، توسط پراش سنجی پرتو ایکس پودری/ ابراهیم قنبری، غلامرضا زینلی و شکرا... خان آقا..... ۵۳
- تعیین عدد اکتان بنزین با کمک طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ / رضا اکبری راد و محسن بهاری پامپلو..... ۵۹
- بررسی تغییر شکل کریستالی مواد در اثر نیروهای خارجی توسط روش کانال زنی الکترونی و مقایسه آن با روش XRD/ عاطفه توفیق، غلامرضا زینلی، ابراهیم قنبری و جهانبخش ساعدی..... ۶۵
- آنالیز مقادیر جزیی عوامل سلاح های شیمیایی و ترکیبات مربوطه در پلیمر، مایع آلی و آب با استفاده از دستگاه GC/MS/ پرویز سلیمانی، محمدرضا طلایی، محمدعلی صیادزاده و مظفر اسلامی..... ۷۳
- جداسازی و شناسایی مقادیر جزیی عوامل سلاح های شیمیایی در محیط های آب، خاک، پلیمر، پوشش های رنگ و مایع آلی با دستگاه کروماتوگراف گازی - طیف سنج جرمی/ محمدعلی صیادزاده، پرویز سلیمانی و..... ۸۱
- تعیین فرم کریستالی مینرال های رس در رژیم حرارتی مختلف، به ویژه در محدوده تولید نفت و گاز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)/ عاطفه توفیق و غلامرضا زینلی..... ۹۵
- تدوین روش برای ارزیابی عملکرد مواد متفرق کننده ذرات جامد در آب صنعتی/ محمدرضا فردی، محمد قدرجانی و عماد رعایایی..... ۱۰۷
- نقش یونیزاسیون شیمیایی در شناسایی ترکیبات آلی/ پرویز سلیمانی و محمدرضا طلایی..... ۱۱۷

اندازه گیری دی اتانول آمین در محلول های مائی به روش کروماتوگرافی گازی/ محمدجواد افشار، ذکری موسوی و سهیلا محبعلی.....	۱۲۷
اندازه گیری ارسنیک در اسید فسفریک تجارثی/ ابوالفضل سمعی، شهرام ابوالحسن تاش، اسعد اسعدی و سید کامران ترکستانی.....	۱۳۷
بررسی فلزات سنگین در آب و رسوبات اروندرود/ بیژن امین نژاد، علی اصغر بذرافشان و حسن حاجی پور فرد.....	۱۴۹
ارزیابی روش های بازیافت نیکل و تنگستن از کاتالیست مستعمل هیدروکراکینگ/ سهیلا محبعلی و مظفر اسلامی.....	۱۵۹
تجزیه کمی مخلوط های مواد آلی به کمک طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ / رضا اکبری راد و محسن بهاری یامچلو.....	۱۷۱
اندازه گیری کیفی و کمی میفرال های خاک رس به روش استاندارد داخلی با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس (دیفرآکتومتر اشعه ایکس)/ ابراهیم قنبری، شکرا... خان آقا، محمدعلی عطارنژاد و حشمت ا... ورمزیار.....	۱۸۱
بررسی خصوصیات مکانیکی و فرایندپذیری آلایز پلی اتیلن سبک با پلی اتیلن سنگین/ همایون حسین خانی، داود امیری، علی حبیبی و مصلحت شکری آذر.....	۱۸۹
اندازه گیری الکل ها با وزن مولکولی سبک ($\text{C}_1\text{-C}_4$) و متیل ترشتری بوتیل اتر در بنزین بدون سرب با روش گاز کروماتوگرافی/ محمدجواد افشار، وحید صمیمی و مظفر اسلامی.....	۱۹۹
ارایه روش اندازه گیری کمی عناصر باقیمانده از کاتالیست های Ziegler-Natta در پلی الفین های خطی با روش اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس/ حشمتعلی وزین و محمدعلی عطارنژاد.....	۲۱۱
روش اندازه گیری کمی و تعیین اندازه ذرات گوگرد کلوبیدی در محلول کاتالیست آهن با استفاده از طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس و آنالیز تصویری/ مسیح حسینی جناب، غلامرضا زیتلی و محمدعلی عطارنژاد.....	۲۲۳
بررسی اسپکتروسکوپی (FT-IR) مواد افزودنی به روغن موتور/ محمد سلیمانی جمارانی، باقر مهاجرانی و محمدعلی صیادنژاد.....	۲۳۵
کروماتوگرافی یونی آنیون ها با آشکارسازی های هدایت سنجی و ماوراء بنفش و کاربرد آنها در نمونه های مختلف/ سیدوحید صمیمی، ابوالفضل همتیان، طاهره کریمپور و مظفر اسلامی.....	۲۴۵
اندازه گیری مقادیر جزئی سلنیم در آب های طبیعی/ محمدرضا نظری و محمدعلی صیادنژاد.....	۲۵۹
اندازه گیری کمی عناصر نیکل و وانادیم در برش های نفتی به روش طیف سنجی فلورسانسی پرتو X/ سیدفیض ا... انواری و شکرا... خان آقا.....	۲۶۹
ارائه یک روش ویژه در اندازه گیری عناصر کاتالیست های تبدیل اکسیداسیونی متان به اتیلن با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه X/ رضا احمدی و محمدعلی عطارنژاد.....	۲۷۷
طراحی و ساخت الکتروود مرجع نقره - کلرور نقره با روش الکتروشیمیایی/ ابراهیم بهلولی، فیروزه انصاری و سعید میرفندرسکی.....	۲۸۷
اندازه گیری درصد آروماتیک ها در ترکیب های نفتی با استفاده از روش نقطه آنیلین/ محسن فرازمنده، مصطفی اولاد و شهرزاد اکبرپور.....	۲۹۷
تعیین غلظت هیدروکسیل در پلی پروپیلن گلیکول با طیف سنجی FTIR/ حامد صالحی، مظفر اسلامی و محمدنبی سریلوکی.....	۳۰۵

- اندازه‌گیری جیوه در سنگ معدن با روش بخار سرد و ساکن با دستگاه اسپکتروفلومتر جذب اتمی / اسعد اسعدی و ابوالفضل سمعی..... ۲۱۲
- اندازه‌گیری یون آمونیوم در سولفامیک اسید تجارتي و تعيين درجه خلوص آن/ محسن فرازمتد، عبدالامير تاجريان، شهرام ابوالحسن تاش و محمد نوایی..... ۲۲۲
- شناسایی اسیدهای نفتنيک موجود در نفت سفید پالايشگاه تهران/ علی افضلي، حبيب الله رضایی و محمدرضا طلايی..... ۲۳۲
- جداسازی و اندازه‌گیری ترکیبات گوگرددار در گاز طبعی/ مظفر اسلامی، جواد افشار و روشنگر بامداد..... ۲۴۵
- کاربرد آشکارساز حرارتی در تعيين مساحت سطح کاتاليسـت و مواد جامد/ جعفریکانه مهر و خیرالله جعفری جوزانی..... ۲۵۹
- تجزیه مستقیم ترکیبات جدانشدنی آلي فلوروفسفره با استفاده از تکنیک های (FT-NMR (¹⁹F-NMR, ¹³C-NMR / حمیدرضا سلیمانی و محسن بهاری یامچلو..... ۲۷۱
- تعیین جابه جایی های شیمیایی C¹³ در نرمال آلکان ها (C5-C15) با استفاده از طیف C¹³-NMR آنها و بررسی اثر حلال روی نرمال پنتان / رضا اکبری راد و محسن بهاری یامچلو..... ۲۸۵
- شناسایی پتروپورفیرین ها با دستگاه طیف سنج جرمی/ پرویز سلیمانی، محمدرضا طلايی و محبوبه سعیدی..... ۲۹۷
- استخراج و اندازه‌گیری فلوراید در اسید فسفریک تجارتي با الکترو د حساس به یون فلوراید/ ابوالفضل سمعی و شهرام ابوالحسن تاش..... ۴۰۷
- روش های کاربردی اندازه‌گیری گوگرد در محصولات نفتی/ احمد دریس..... ۴۱۵
- اندازه‌گیری کمی سرب در بنزین در مقابل بازتابش اشعه لامپ کرم توسط دستگاه اشعه ایکس فلوروسانس/ احمد دریس..... ۴۲۳
- جداسازی و شناسایی ترکیبات سولفور ه (تیوفن ها) در برش های نفتی توسط دستگاه GC/MS/DS/ پرویز سلیمانی، محمدرضا طلايی و مظفر اسلامی..... ۴۳۹
- آنالیز گونه های شیمیایی در سیستم حذف تک مرحله ای H₂O/H₂O₂/ حسین علی نظری و بیژن پوریمین..... ۴۵۱
- جداسازی و شناسایی الکیل نفتالین ها، فناترن و الکیل فناترن ها در شیل ذغالی شمشک و شیل نفتی کژدمی به وسیله کروماتوگرافی مایع، کروماتوگرافی گازی و طیف سنجی جرمی/ رضا اکبری راد و سیدوحید صمیمی..... ۴۶۵
- روش دستگاهی تعیین کربنات در سنگ های رسوبی/ سیدوحید صمیمی و رضا اکبری راد..... ۴۸۱
- اندازه‌گیری محصولات حاصل از اکسیداسیون کاتاليسـتی اتیلن با روش گاز کروماتوگرافی/ محمدجواد افشار و ابوالفضل همتیان..... ۴۹۱
- ارائه روشی برای اندازه‌گیری عناصر Mg ، P، Cl، Zn، S، Ca در مواد افزودنی روغن های روانساز با روش استاندارد داخلی و به وسیله طیف سنجی فلوروسانس پرتو ایکس / محمدعلی عطارنژاد، احمد دریس و احمد مزروعی..... ۵۰۳
- اندازه‌گیری غلظت دی بنزوتیوفن در نفت خام ایران با روش HPLC-GC / سیدحسین سیدکلل، سیدوحید صمیمی و محمدجواد افشار..... ۵۱۱
- تدوین روش سریع اندازه‌گیری پنتاسولفید فسفر در نمونه های تجارتي/ اسعد اسعدی، شهرام ابوالحسن تاش، ابوالفضل سمعی و کامران ترکستانی..... ۵۱۷

پیشگفتار ناشر

از زمان فوران اولین چاه نفت ایران و خاورمیانه در مسجد سلیمان و تولد صنعت نفت ایران صد سال می‌گذرد. از آن زمان که مردم تنها برای روشنایی از نفت خام استفاده می‌کردند تاکنون، که تقریباً در هر صنعتی ردپایی از نفت خام و فرآورده‌هایش دیده می‌شود، پژوهشگران مختلف در تمام زمینه‌ها و کاربردهای مربوط به نفت خام تحقیقات فراوانی انجام داده‌اند که پیشرفت‌های فناوری وسیعی را در زمینه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی در پی داشته‌اند. چگونگی ظهور و بروز فناوری و نحوه به‌کارگیری آن مقدار تولید این صنایع عظیم را در آینده تعیین خواهد کرد.

تحقیق و پژوهش، در صد سالگی صنعت نفت ایران، بسیار جوانتر از این صنعت است و ما هنوز در گام‌های اولیه فعالیت‌های علمی در این صنعت هستیم. واضح است که پژوهش در صنعت نفت با راندمانی متناسب با تجربه و قدمت تاریخی آن حرکت نکرده است و صد افسوس که مشکلات و ویژگی‌های آن به خوبی شناخته نشده‌اند. خصلت‌هایی همچون زمان‌بر بودن، هزینه‌بر بودن، ریسک‌پذیری، کیفیت نه چندان مطلوب، مشکلات عدم تأمین مالی به موقع و عدم وجود ضمانت‌های لازم از مولفه‌های ذاتی نهفته در پژوهش‌اند.

به رغم وجود این چالش‌های سنگین، تعامل مستقیم پژوهش و فناوری می‌تواند اقتدار و توسعه واقعی فناوری و مدیریت دانش را در صنعت نفت به همراه داشته باشد. به این خاطر مرکز نشر پژوهشگاه صنعت نفت، با بهره‌گیری از خرد جمعی نخبگان علمی و فنی کشور در بخش پژوهش و فناوری و نیز توسعه ارتباط با مراکز علمی، پژوهشی و صنعتی معتبر داخلی و خارجی و مشارکت با آنان برای توسعه رشته‌ها و علوم و فنون وابسته به صنعت نفت و در پی آن انجام پروژه‌ها و طرح‌های توسعه‌ای و انتشار کتب علمی - آموزشی و پژوهشی، می‌کوشد در به اشتراک گذاشتن دانش نقشی کوچک ایفا کند.

مجموعه مقالات پیش رو که با تلاش مشترک آقایان دکتر باقر مهاجرانی و دکتر سیدمحمد صفی گردآوری و تنظیم شده است یکی دیگر از انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت است که همزمان با پنجاه سالگی این سازمان منتشر می‌شود و امید است مورد استفاده پژوهشگران و دانشجویان محترم قرار گیرد.

مطالعه الکترودهای نازک فتالوسانین به روش کروئوکولومتری

ابراهیم بهلولی داریان

مرکز تحقیقات رنگ، پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

بررسی و مطالعه رفتار واکنشهای احیای الکترودهای نازک فتالوسانین به دلیل پایداری و قابلیت جذب نور مناسب، مورد توجه قرار گرفته است. فیلمهای نازک فتالوسانین روی آهن و منیزیم با ضخامت حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ آنگستروم به روش نشست در خلاء تهیه شد و انتقال بار الکترونی با روشهای سیکلیک ولتامتری و کروئوکولومتری بررسی گردید. نتایج نشان داد که عملکرد فیلمهای مزبور همانند الکترودهای نیمه هادی است و عمل انتقال بار الکترونی بر سطح الکترودهای فتالوسانین صورت می گیرد. آزمایشهای الکتروشیمیایی مؤید عبور برخی از یونهای الکترولیت (NaCl , KCl , LiClO_4 , KNO_3) در ضخامت های کمتر از ۱۰۰ آنگستروم از منافذ فیلم باشد. طیف اسپکتروسکوپی رامان نیز نشان می دهد که عمل انتقال بار الکترونی بر فیلم های فتالوسانین بادو مکانیزم صورت گرفته است که در این مقاله مورد بحث قرار می گیرد.

Chronocoulometric Studies At Organic Thin Film Electrodes

E. Bohlooli

NIOC Research Institute of Petroleum Industry

P. O. Box: 18745-4163, Tehran, Iran

Email : Bohloolie@ripi.ir

ABSTRAK

Phthalocyanines thin film electrodes have been of particular interest in photoelectrochemical studies because they are stable, highly absorbing, and can be chemically modified to yield a wide range of redox potentials and colors. Thin film phthalocyanines (100 ~ 3000 Å), including zinc, iron and magnesium phthalocyanine, were prepared by vacuum deposition method. Chronocoulometry and cyclic voltammetry were used to study the charge transfer reaction mechanism of ionic species through the thin films. The results in both chronocoulometric and cyclic voltammetric studies showed that the thin film phthalocyanines behave as semiconductor electrodes and the charge transfer occurs at the surface of phthalocyanine electrode. However, the electrochemical experiments, when the thickness is under 100Å showed that some of the ionic species from supporting electrolytes (KNO_3 , LiClO_4 , KCl , NaClO_4) pass through the amorphous phthalocyanine film.

مقدمه

والکتروفورز رسوب داده شده اند. پودرها با کریستالهای فتالوسانین در ترکیب الکترودها فشرده می شوند. [۲] در اغلب کارها تشخیص اینکه فرایند فارادی بر سطح فتالوسانین و یا نزدیک سطح آن در محلول اتفاق می افتد مشکل می باشد. تحقیقات اخیر نشان می دهد که سطح فتالوسانین قابلیت اجرای

رفتار فتالوسانین ها با انتشار گزارشی از جاسینسکی در سال ۱۹۶۴ در مورد نقش کاتالیزوری آنها در احیای اکسیژن، مورد توجه و علاقه قرار گرفت و انواع گوناگونی از الکترودهای آن ساخته شده است [۱، ۲]. بدین صورت که کربن و یا فلز پودر شده با فتالوسانین توسط روشهای نشست بخار شیمیایی، تبخیر حلال

مطالعات حاکی است که بار الکتریکی الکترولیت به سهولت از ضخامت‌های کم (۱۰۰ و ۳۰۰ آنگستروم) عبور می‌کند ولی در ضخامت‌های بیشتر سرعت عبور کاهش می‌یابد به‌طوری که در ضخامت ۱۰۰۰ آنگستروم بسیار ناچیز می‌شود و به نظر می‌رسد در ضخامت ۳۰۰۰ آنگستروم با عدم عبور بار الکتریکی، واکنش بر سطح الکترود صورت گیرد. روش کروئوکولومتري برای تشخیص فرایند مزبور و مطالعه مکانیزم سرعت واکنش‌های عمل انتقال بار الکتریکی و همچنین فرایند جذب، اطلاعات مفیدی بدست می‌دهد.

روش کروئوکولومتري توسط آنسون در سال ۱۹۶۰ به‌کار گرفته شد [۱۰]. بعدها توسط دیگران از جمله فالترو ناجی کاوا به‌منظور مطالعه انتقال بار الکتریکی بر الکترود حاوی فیلم نازک اتمه بافت. در این تحقیق از الکترود نازک طلا و نقره تثبیت شده بر سطح شیشه به مساحت ۰/۲ سانتی‌متر مربع استفاده شد و فتالوساین فلزی با ضخامت‌های ۱۰۰ تا ۳۰۰۰ آنگستروم به‌کار گرفته شد [۱۱]. به کمک طیف سنجی رامان نیز می‌توان حرکت ذرات یونها را به داخل فیلم جهت انتقال بار الکتریکی فیلم‌های نازک فتالوساین مطالعه نموده و اطلاعات مفیدی کسب نمود [۱۲].

روش کروئوکولومتري

این روش شامل اندازه گیری پتانسیل بار الکتریکی مابین الکترود و الکترولیت است وقتی که هیچگونه جریان وجود ندارد به زمانیکه جریان فاراده وجود داشته باشد. جهت ثبت اعمال الکترودشیمی از انتگرال جریان استفاده می‌شود. بنابراین بار الکتریکی تابع زمان $Q(t)$ بدست خواهد آمد.

روش کروئوکولومتري توسط آنسون و همکاران او در دهه ۱۹۶۰ متداول شد، و چون دارای نکات مثبت خوبی بود جایگزین کروئوآمپومتري گشت [۱۳].

این روش جهت مطالعه پروسه‌های سطح بسیار با اهمیت است. تاثیر مورد مصرف در ذرات الکتروداکتیو نزدیک سطح، توسط عکس $\frac{1}{2}$ تعیین می‌گردد. پارامترهایی مانند زمان، پتانسیل، غلظت، ضریب تغییر جرم و پارامترهای سینتیکی و غیره بدست خواهد آمد.

واکنش‌های فارادی را دارد زیرا با تحریک فوتون اکسیداسیون اگزالات بر فیلم فتالوساین مس (CuPC) با ضخامت ۱۰۰۰۰ آنگستروم که بر سطح فلز پلاتین ثبت شده مشاهده گردیده است. درحقیقت، نتایج نشانگر فعالیت فارادی بر سطح «CuPC» می‌باشد. [۴] این امکان نیز وجود دارد که همانند نیمه‌هادی‌های درونی نیز عمل می‌کند. واکنش‌های احیاء بر سطح فتالوساین‌های ثبت شده بر سطح آهن و روی نقش آن‌چنان جالبی ندارند. در حالی که فرایند احیاء بر سطح طلا در پتانسیل‌های منفی (کمتر از صفر ولت) نسبت به الکترود مرجع کالومل سریعتر صورت می‌گیرد.

نتایج عموماً نشان داده است که رفتار فتالوساین‌ها شبیه الکترودهای نیمه‌هادی از نوع «p» است که دارای باند مسطح تا پتانسیل نزدیک صفر ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل است. تحقیقات گسترده‌ای راجع به فتالوساین‌ها صورت گرفته است و تقریباً عملکرد احیای آنها در محلول شناخته شده است [۵]. فعالیت کاتالیستی الکترودهای فتالوساین و خواص نوری آنها طیف وسیعی را شامل می‌شود که با توجه به خصوصیات آنها برای مصرف در الکترودهای نیمه هادی پیشنهاد شده است [۶]. ویژگی آنها به شرح زیر می‌باشد:

- ۱- قدرت جذب آنها در ناحیه نور مرئی زیاد است.
 - ۲- این الکترودها بسیار پایدار و غیره قابل حل در آب بوده و آنها را می‌توان به سهولت تهیه نمود.
 - ۳- انواع گوناگون آنها دارای تراز انرژی مختلف است.
 - ۴- واکنش‌های احیای آنها قابل مطالعه و بررسی است.
 - ۵- همانند نیمه هادی‌ها عمل می‌کنند.
- اخیراً رفتار فتالوساین‌ها با توجه به نقش الکتروکاتالیستی آنها در احیای مولکول اکسیژن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۷]. شناخت مکانیزم کاتالیستی آنها مورد علاقه و نظر محققین می‌باشد و دلایل قوی وجود دارد که انتقال بار این مواد قابلیت رگست پذیری دارد [۸].

نمازه گیریهایی که توسط سیلیکلیک ولتامتری و کروئوکولومتري بر فیلم نازکی از فتالوساین منیزیم، روی و آهن صورت گرفته است. طیف وسیعی از عملکرد آنها را مشخص نموده و نشان می‌دهد که این الکترودها همانند نیمه هادی‌ها می‌باشند [۹].

منحنی های $Q(t < \tau)$ نسبت به $t^{1/2}$ ، $Q(t > \tau)$ نسبت به θ برای واکنشهایی که عمل جذب صورت می گیرد بسیار مفید هستند. اختلاف بین محل تلاقی آنها همان $nFA\tau_0$ خواهد بود. اگر در هر دو مورد اکسیداسیون واحیاء هیچگونه جذبی صورت نگیرد بنابراین مقادیر $Q(t)$ بصورت زیر خواهد بود.

$$Q(t > \tau) = \frac{2nFAC_0^* D_0^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

$$Q(t > \tau) = \frac{2nFAC_0^* D_0^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} [\tau^{\frac{1}{2}} - (t - \tau)^{\frac{1}{2}}] \quad (6)$$

رسم منحنی $Q(t < \tau)$ نسبت به $t^{1/2}$ و $Q(t > \tau)$ نسبت به مقادیر $nFA\tau_0 + Q_{dl}$ و Q_{dl} را به ترتیب می دهد.

در صورت فقدان ذرات جاذب در واکنش، محصول منحنی های Q نسبت به $t^{1/2}$ و Q نسبت به θ دارای عرض از مبدا، یکسان خواهند بود.

گروئوکولومتری بر روی فیلم نازک الکترودهای فتالوسانین

محلول الکترولیت پرکلرات لیتیم با غلظت 0.1 مول در آب دیونیزه تهیه شد، فیلم نازک از 70 آنگستروم کروم و 300 آنگستروم طلا توسط دستگاه خلاء (در فشار 10^{-6} تور) آماده شده بود. اکسیژن محلول الکترولیت توسط گاز نیتروژن خارج شد. سطح فیلم الکتروده در محلول 0.2 سانتی متر مربع الکتروده مرجع الکتروده کالومل اشباع و الکتروده کمکی سیم پلاتین بود.

آزمایش به روش پالس در مدت زمانهای $1/2$ ثانیه و 1 ثانیه انجام گرفت. پتانسیل اولیه 0.5 ولت و پتانسیل نهایی 0.35 ولت انتخاب شدند (پروژه غیر فارادیک). نتایج در جدول ۱ آمده است. آزمایش با محلول 0.1 مول نیترات پتاسیم بر روی الکتروده فتالوسانین با همان شرایط فوق انجام گرفت و نتایج در جدول ۲ آمده است.

ساده ترین فرم گروئوکولومتری، در فرمول کنترل مورد بحث قرار گرفته است:

$$Q = \frac{2nFAC_0^* D_0^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

فرمول Cottrell نشانگر پارامترهای مهمی است بطوری که شیب و عرض از مبدا نشان دهنده ضریب نفوذ الکترولیت (D_0) و ظرفیت لایه دوگانه الکترونیکی (Q_{dl}) بین الکتروده الکترولیت می باشد.

با جمع آوری ترکیبات نفوذپذیر نیاز به دوجزه دیگری خواهد بود. که برای اندازه گیری سطح مازاد τ_0 در مرحله دوم هیچگونه ترکیبی از بار الکترونیکی و ظرفیت نخواهد بود.

عوامل موثر دیگری چون ظرفیت لایه دوگانه الکترونیکی، احیاء مولکولهای اکسیدکننده ممکن است جهت جذب مقدار بار مصرف شده در پروسه سریع به کار رود.

$$Q = \frac{2nFAC_0^* D_0^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} + Q_{dl} + nFA\tau_0 \quad (2)$$

Q مقدار بار برحسب کولمب است که در مدت زمان t عبور می کند، C_0 غلظت، D_0 ضریب دیفیوژن واکنش A ، سطح الکتروده، n تعداد الکترونهای شرکت کننده در واکنش و F ثابت فاراده می باشد. Q_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکترونیکی تشکیل شده توسط الکتروده- الکترولیت است وقتی که پتانسیل از مقدار اولیه به مقدار پایانی تغییر می یابد. $nFA\tau_0$ مقادیر کمیت های فاراده می باشد. برای احیاء (mol/cm^2) τ_0 جهت اکسیداسیون یا دانستن مقادیر A ، C_0 شیب خط برای محاسبه D_0 ضروری است.

در شرایط $Q(t > \tau_0)$ مقدار پتانسیل صفر است. همچنین ظرفیت لایه دوگانه الکترونیکی که در مرحله صعودی اضافه شده بود در مرحله نزولی کاهش خواهد داشت:

$$Q(t > \tau) = \frac{2nFAC_0^* D_0^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} [\tau^{\frac{1}{2}} - (t - \tau)^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}] + Q_{dl} \quad (3)$$

مقادیر داخل اکولاد θ را فرض میکنیم بنابراین

$$Q(t > \tau) = \frac{2nFAC_0^* D_0^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \theta + Q_{dl} \quad (4)$$

کرومیکولومتری بر روی فیلم نازک الکتروکاتالیزور فئالوساین در مرحله پتانسیل اکسیداسیون با محلول ۱ مول پرکلرات سدیم در آب دیونیزه انجام گرفت.

فیلم نازک از ۷۰ آنگستروم کروم و ۲۰۰ آنگستروم طلا و ۱۵۰۰ آنگستروم فلوراید منیزیم (MgF_2) که بر روی آنها بترتیب «ZnPC» و یا «MgPC» اضافه شده است. هوای محلول توسط گاز نیتروژن خارج شده و در تمام مدت آزمایش در سل دیده می‌شود. پتانسیل الکتروکاتالیزور «MgPC» از مرحله صفر ولت به ۰/۶ ولت تغییر پیدا می‌کند و الکتروکاتالیزور «ZnPC» از صفر ولت به ۱ ولت تغییر پتانسیل داشته و مدت زمان پالس برابر ۱۰ ثانیه در نظر گرفته شد. منحنی بار الکتریکی نسبت به زمان برای ۱۰۰ و ۲۰۰ آنگستروم الکتروکاتالیزور «MgPC» در نمودارهای ۱ و ۲ نشان داده شده است. منحنی‌های مربوط به ۱۰۰ و ۲۰۰ آنگستروم الکتروکاتالیزور «ZnPC» در نمودارهای ۳ و ۴ رسم شده است.

نتایج و بحث

نتایج الکتروکاتالیزورهای فئالوساین در محلول الکتروکاتالیزورهای $LiClO_4$ و KNO_3 در جداول ۱ و ۲ درج شده است. ضریب زاویه و عرض از مبدا الکتروکاتالیزور ۲۰۰ آنگستروم از «ZnPC» کوچکتر از الکتروکاتالیزور طلا می‌باشد. مقدار Q_{dl} الکتروکاتالیزور «ZnPC» در الکتروکاتالیزورهای $LiClO_4$ با افزایش ضخامت فئالوساین کاهش می‌یابد. نتایج جدول نشانگر آن است که الکتروکاتالیزور «ZnPC» با ضخامت ۲۰۰ آنگستروم بار الکتریکی الکتروکاتالیزور در «ZnPC» همچون الکتروکاتالیزور طلا رفتار مشابه دارد. و به عبارت دیگر یونها از داخل سوراخهای ریز «ZnPC» عبور می‌کنند. اما در الکتروکاتالیزور ۱۰۰۰ آنگستروم «ZnPC» ضریب زاویه کوچک نشان‌دهنده آن است که فیلم فئالوساین آنیون‌ها را جذب کرده و واکنش غیر فارادی بین «ZnPC» و آنیون « ClO_4^- » انجام می‌گیرد. برای ضخامت الکتروکاتالیزور ۳۰۰۰ آنگستروم «ZnPC» مقادیر ضریب زاویه و عرض از مبدا بسیار کوچک می‌باشد. به‌هرحال این نشان می‌دهد که آنیون‌های الکتروکاتالیزور قادر به نفوذ به داخل فیلم می‌باشند و واکنش انتقال بار الکتریکی بر روی سطح فیلم انجام می‌گیرد (جدول ۱).

نتایج الکتروکاتالیزورهای KNO_3 و $LiClO_4$ با الکتروکاتالیزور «ZnPC» متفاوت می‌باشد. اختلاف در اندازه آنیون‌های NO_3^- بوده زیرا بسیار کوچکتر از آنیون‌های « ClO_4^- » است که می‌تواند سریعتر به داخل فیلم نفوذ کنند. برای الکتروکاتالیزور ۲۰۰ آنگستروم «ZnPC» فاکتورهای دیگر نیز مؤثر هستند. چون اندازه زمان پالس هر چه بزرگتر باشد دارای ضریب زاویه بزرگتری خواهد بود و یا جذب بر روی الکتروکاتالیزور افزایش خواهد داشت (جدول ۲).

نتایج درمورد الکتروکاتالیزورهای $FePC$ در الکتروکاتالیزورهای $LiClO_4$ و KNO_3 با الکتروکاتالیزور «ZnPC» کمی متفاوت است. آهن در مرکز مولکول فئالوساین دارای فرم پایدار دیگری بصورت Fe^{3+} می‌باشد. با افزایش پتانسیل، بار مثبت بر روی آهن افزایش یافته و ممکن است باعث تسریع آنیونها از الکتروکاتالیزور فئالوساین گردد خود که موجب افزایش جذب آنیونها بر روی الکتروکاتالیزور خواهد شد؛ با اضافه شدن جذب بار الکتریکی بر روی $FePC$ مقدار ضریب زاویه بزرگتر خواهد شد و همچنین هر چه زمان پالس بیشتر باشد مقدار جذب آنیون‌ها بر روی الکتروکاتالیزور $FePC$ بیشتر خواهد بود. آنیون‌های کوچکتر دارای سرعت نفوذ زیادی هستند. NO_3^- سریعتر از ClO_4^- می‌تواند از سوراخهای ریز الکتروکاتالیزور $FePC$ عبور کند و دارای ضریب زاویه بزرگتری خواهد بود. بنابراین امکان دارد که انتقال بار الکتریکی بر روی سطح الکتروکاتالیزور $FePC$ انجام می‌گیرد.

نتایج الکتروکاتالیزورهای ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ آنگستروم $MgPC$ و $ZnPC$ در محلول الکتروکاتالیزور یک مولار $NaClO_4$ در نمودارهای ۵ و ۶ رسم شده است. مقادیر بار الکتریکی برای الکتروکاتالیزورهای $MgPC$ و $ZnPC$ با افزایش ضخامت فیلم به‌صورت خطی افزایش می‌یابند. منحنی سیکلیک ولتامتری نشان می‌دهد که شدت جریان آندی با ضخامت فیلم $MgPC$ رابطه مستقیم وجود دارد. نتایج اسپکتروسکوپی رامان نشان می‌دهد که عمل اکسیداسیون ممکن است بر روی حلقه‌های پیرول و یا ایزوایندول و یا پیوند پیرول سیانید مولکول فئالوساین انجام می‌گیرند و نه بر روی فلزات در الکتروکاتالیزورهای $MgPC$ و $ZnPC$. به‌هر حال فلز روی دانسته الکترونی فئالوساین تاثیر دارد لذا اکسیداسیون برای الکتروکاتالیزورهای $MgPC$ (-۰/۶۷) و $ZnPC$ (-۰/۹۷) می‌باشد.

جدول ۱- شیب و عرض از مبدا الکترودهای طلا، ZnPC و FePC (۱۰۰-۳۰۰۰ A)

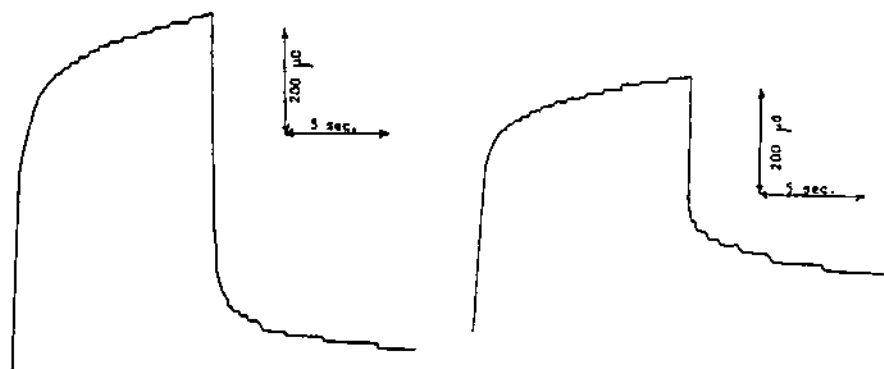
در محلول ۱ M LiClO_4 در مدت زمان ۱/۲ و ۱ ثانیه.

نوع الکترود	مدت زمان پالس ۱/۲ ثانیه		مدت زمان پالس ۱ ثانیه	
	شیب	عرض از مبدا	شیب	عرض از مبدا
Cr 70A°, Au 300A°	4.55	2.11	3.66	2.70
Cr/Au, ZnPC 100A°	0.54	0.43	0.75	0.48
Cr/Au, ZnPC 500A°	0.45	0.56	0.48	0.70
Cr/Au, ZnPC 1000A°	0.11	0.15	0.10	0.24
Cr/Au, ZnPC 3000A°	0.70	0.04	0.82	0.04
Cr/Au, FePC 100A°	0.19	0.22	0.26	0.29
Cr/Au, FePC 500A°	0.23	0.33	0.15	0.42
Cr/Au, FePC 1000A°	0.29	0.30	0.33	0.38
Cr/Au, FePC 3000A°	0.74	0.92	0.60	1.03

جدول ۲- شیب و عرض از مبدا الکترودهای طلا، ZnPC و FePC (۱۰۰-۳۰۰۰ A)

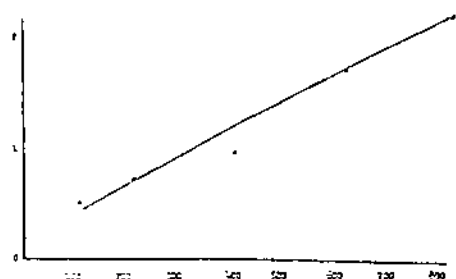
در محلول ۱ M KNO_3 در مدت زمان ۱/۲ و ۱ ثانیه.

نوع الکترود	مدت زمان پالس ۱/۲ ثانیه		مدت زمان پالس ۱ ثانیه	
	شیب	عرض از مبدا	شیب	عرض از مبدا
Cr 70A°, Au 300A°	2.9	2.87	1.65	2.16
Cr/Au, ZnPC 100A°	2.28	0.13	1.13	0.12
Cr/Au, ZnPC 500A°	0.95	0.58	1.0	0.60
Cr/Au, ZnPC 1000A°	0.07	0.13	0.12	0.16
Cr/Au, ZnPC 3000A°	0.17	0.42	0.27	0.47
Cr/Au, FePC 100A°	0.35	0.55	0.27	0.39
Cr/Au, FePC 500A°	0.20	0.49	0.13	0.30
Cr/Au, FePC 1000A°	0.70	0.01	0.95	0.07

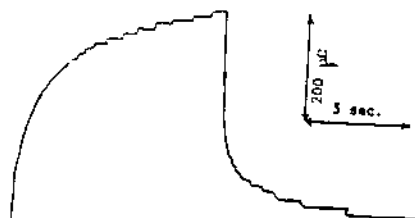


نمودار ۲

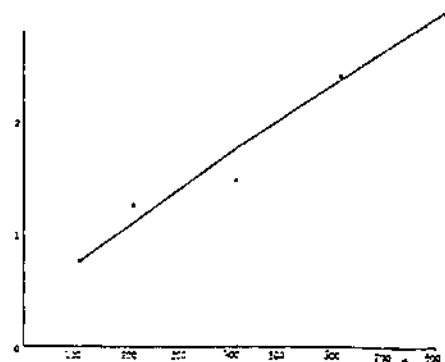
نمودار ۱



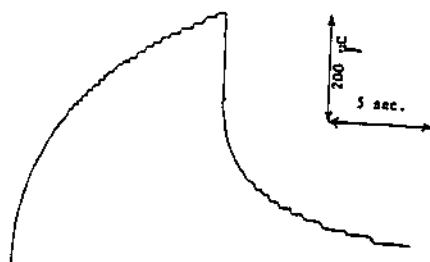
نمودار ۵



نمودار ۳



نمودار ۶



نمودار ۴

آمده است [۱۲، ۱۴]. این نتایج نیز دقیقاً حرکت ذرات یونها را به داخل فیلم‌های نازک فتالوسانین جهت انتقال بار الکتریکی را توجیه می‌کند.

اینون‌ها برای متعادل نمودن بار الکتریکی بر روی تمام سطح الکترود ClO_4^- و NO_3^- از سوراخهای فیلم الکترود MgPC عبور می‌کنند و همین نتایج از مطالعه اسپکتروسکوپی رامان نیز بدست

- [1]. R. Jasinski, Nature (London), 201, 1212 (1964).
- [2]. R. Jasinski, J. Electrochem. Soc, 112, 526 (1965).
- [3]. H.Tachikawa and L.R. Faulkner, Am. Chem. Soc. 100, 4379 (1978).
- [4]. S. Meshitsuka and K.Tamaru, J.Chem. Soc., Faraday Trans, 73, 236 (1977).
- [5]. C. D. Jacger, F. R. F. Fan and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 102, 2595-2598 (1980).
- [6]. Z. D. Papovic and J. H. Sharp, J. Chem. Phys, 66, 5076 (1977).
- [7]. G. A. Alferov and V. I. Sevast'yanov, Elektrokimiya, 11, 827 (1975).
- [8]. M. Savy, C. Bernard, and G. Magner, Electrochem. Acta, 20, 383 (1975).
- [9]. F.R.F.Fan and L.R. Faulkner, J.Am. Chem. Soc., 101, 4779-4781(1979).
- [10]. F.C. Anson, Anal. Chem., 36, 932 (1964).
- [11]. W.R. Heineman and P.T. Kissinger, Am. Laboratory, 29, (1982).
- [12]. J.L. kahl, L. R. Faulkner and H.Tachikawa, J.Am. Chem. Soc., 108, 5434(1986).
- [13]. J.H. Christie, R.A. Osteryoung and F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., 13, 236 (1967).
- [14]. J.M. Green and L. R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc, 105, 2950 (1983).