

## بررسی الکتروشیمیائی و تعیین مقادیر ناچیز زیر کونیوم و هافنیم به روش پلاروگرافی تپی تفاضلی (DPP)

محمد بنی‌نجاریان\* ، محسن روان بد ، شهلا صابری

مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته‌ای اصفهان، سازمان انرژی اتمی ، صندوق پستی: اصفهان ۱۵۸۹-۸۱۴۶۵ ، اصفهان- ایران

### چکیده:

با توجه به اینکه اندازه گیری مستقیم زیرکونیوم و هافنیم بر روی سطح الکتروود قطره ای جیوه در محیط آبی توسط روش پلاروگرافی با مشکلات زیادی همراه است ، لذا در این کار تحقیقاتی با استفاده از روشی غیر مستقیم ، راهکاری جدید ارائه گردیده است. با این روش غیرمستقیم برخلاف انتظار، افزایش ارتفاع پلاروگرام زیرکونیوم و هافنیم منبای تجزیه کمی نبوده بلکه کاهش ارتفاع پلاروگرام ترکیبی مشخص و یا افزایش ارتفاع پلاروگرام گونه ای دیگر منبای تعیین مقدار این دو عنصر بوده است. با بررسی رفتارهای الکتروشیمیائی عناصر زیرکونیوم و هافنیم در مقابل EDTA-Bi به نتایج رضایتبخشی برای تجزیه کمی عناصر زیرکونیوم و هافنیم در نمونه های  $ZrCl_4$  ،  $HfOCl_2$  ،  $HfCl_4$  ،  $ZrOCl_2$  و نمونه های آب شهر حاوی زیرکونیوم و هافنیم (که به صورت دستی به آن افزوده شده) به روش پلاروگرافی تپی تفاضلی (DPP) با صحتی قابل قبول دستیابی حاصل گردید. با توجه به موارد بررسی شده در این روش غیر مستقیم برای اندازه گیری  $Zr$  و  $Hf$  ، ترکیب EDTA-Bi عاملی مناسب و تکرار پذیر در اندازه گیری کمی عناصر مورد بررسی تشخیص داده شد. با بکار گیری ترکیب EDTA-Bi محدودیتهای خاص وجود نداشته و با استفاده از کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi و یا افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت براحتی می توان یک کار کمی برای اندازه گیری  $Zr$  و  $Hf$  را اجرا نمود. البته بدلیل حساسیت بیشتر ، استفاده از افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت در تجزیه نمونه ها ترجیح داده شده است.

واژه های کلیدی: زیرکونیوم ، هافنیم ، پلاروگرافی تپی تفاضلی ، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید

### ۱- مقدمه

یکی از روشهای طیف سنجی نوری جهت آنالیز همزمان عناصر زیرکونیوم و هافنیم با استفاده از کمپلکسهای زایلنول اورانژ آنها بوده است [1]. تعداد کمی از روشهای تجزیه شیمیائی ، دارای حساسیت مورد نیاز برای تعیین مقدار زیرکونیوم و هافنیم در حد ناچیز و فوق العاده ناچیز هستند. از آنجائیکه این عناصر تشکیل ترکیبات دیرگداز را می دهند و تبخیر و تفکیک و در نتیجه تشکیل اتمهای آزاد آنها (حتی در

\* مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته‌ای اصفهان، ۱۵ کیلومتری جنوب شرقی اصفهان، صندوق پستی ۸۱۴۶۵/۱۵۸۹.

شعله نیتروس اکسید - استیلن) را دچار اشکال می کند، بنابراین اندازه گیری آنها توسط روش جذب اتمی دارای محدودیت می باشد [2]. زیرکونیوم براحتی به روشهای متداول ولتامتری تعیین مقدار نمی گردد و این موضوع ناشی از اشکالات موجود در احیای زیرکونیوم بر روی سطح الکتروود قطره ای جیوه در محیط آبی است [3]. کمپلکسهای زیرکونیوم با لیگاندهای آلی شبیه پیریدیل آزو رزورسینول [4]، آلموند اسید [5]، اریو کروم بلک تی [6]، کوپفرون [8,7]، آلیزارین رد [10,9]، ۱، ۲، ۵، ۸ تتراهیدروکسی آنتراکینون [11]، آرسنازو III [12]، نیترو سولفو فنل [13]، سالیسیل فلورون [14]، کالکون کربوکسیلیک اسید [15]، ۱- فنیل ۳- متیل ۴- بنزویل پیرازولون ۵- (PMBP) [16]، کروم بلو بلو ک R [17] و نیترو سولفو فنل [18] در تعیین مقدار پلاروگرافی زیرکونیوم مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین اندازه گیری مقادیر ناچیز زیرکونیوم با ولتامتری در سطح الکتروود قطره ای جیوه معلق (HMDE) گزارش شده است [19,20]. در این روش EDTA میتواند بعنوان کمپلکس EDTA-Bi در سطح الکتروود قطره ای جیوه وبا استفاده از الکتروود Ag / AgCl و الکتروود پلاتین به ترتیب بعنوان الکترودهای مرجع و کمکی تعیین مقدار گردد [21]. این کار تحقیقاتی با این فرضیه شروع شد که با ثابت گرفتن غلظت کمپلکس EDTA-Bi در سل پلاروگرافی و افزایش تدریجی غلظت عنصر  $Zr^{4+}$  و یا  $Hf^{4+}$  و ارزیابی کاهش متناسب ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi (در صورت خطی بودن) وهمزمان، افزایش ارتفاع پلاروگرام مربوط به بیسموت می توان یک کار کمی را برنامه ریزی نمود.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱ مواد مصرف شده

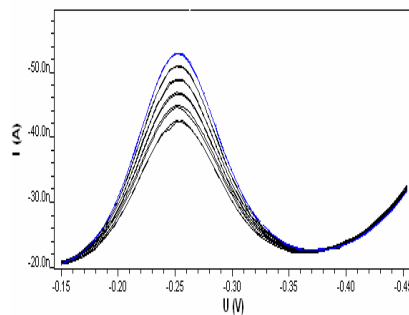
- آب دیونیزه شده با هدایت کمتر از ۲ میکرو زیمنس بر سانتی متر
- آسکوربیک اسید، تیترازول بیسموت ppm ۱۰۰۰، اتیلن دی آمین تتر استیک اسید Titriplex A، کلریدریک اسید ۳۲ درصد، زیرکونیوم کلرید ۹۹ درصد، هیدروژن پراکسید ۳۶/۵ - ۳۵ درصد و پتاسیم نیترات از شرکت مرک، تیترازول زیرکونیوم و هافنیم ppm ۱۰۰۰ از شرکت رومیل و هافنیم کلرید ۹۸ درصد از شرکت آلد ریچ

### ۲-۲ مشخصات دستگاههای بکار رفته

- دستگاه پلاروگراف مدل 797VA Computrace از شرکت Metrohm
- دستگاه pH متر مدل RE-357-Tx-EDT با الکتروود Jenway

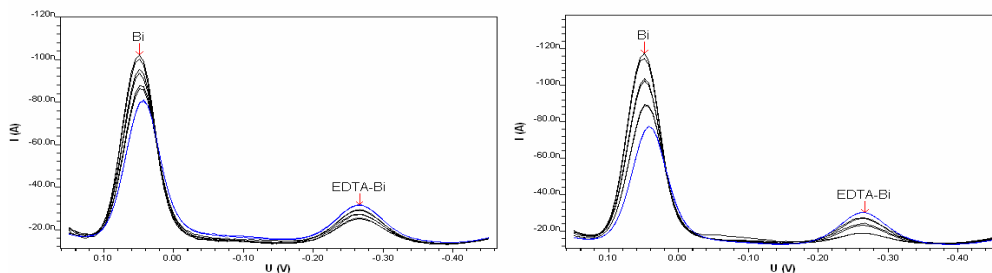
## ۲-۳ بررسی رفتارهای الکتروشیمیایی عناصر $Zr^{4+}$ و $Hf^{4+}$ در مقابل EDTA-Bi

به این منظور ابتدا ده میلی لیتر EDTA با غلظت  $2/4 \times 10^{-4}$  مولار، ۴ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ ۱۴/۴ مولار، ۱۰ گرم نیترات پتاسیم به یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری اضافه شده و سپس با افزایش ۰/۵ میلی لیتر محلول استاندارد بیسموت ۱۰۰۰ ppm، توسط آب دیونیزه به حجم رسانده می شود. با افزایش ده میلی لیتر از این محلول به سل پلاروگراف و افزایش ۰/۴ گرم آسکوربیک اسید اولین پلاروگرام گرفته می شود. سپس در طی ۵ مرحله، هر بار مقدار ۲۵ میکرولیتر زیرکونیوم ۱۰۰ ppm به سل پلاروگرافی اضافه شده و پلاروگرامهای بعدی (شکل ۱) به روش پلاروگرافی تپی تفاضلی با استفاده از الکتروود قطره ای جیوه اخذ شده است.



شکل ۱- پلاروگرام EDTA-Bi و نمایش کاهش ارتفاع آن با افزایش زیرکونیوم

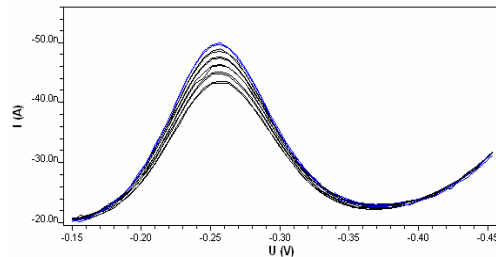
به منظور بررسی تاثیر همزمان افزایش زیرکونیوم و هافنیم بر پلاروگرامهای EDTA-Bi و Bi با همان شرایط فوق الذکر اقدام به افزایش سه مرحله ده میکرولیتری از تیترازول  $10^3$  ppm زیرکونیوم به سل پلاروگرافی شده است. همانطور که از پلاروگرام شکلهای (۲) و (۳) مشخص است، با افزایش مقدار  $Hf^{4+}$  و  $Zr^{4+}$  ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi کاهش متناسب و ارتفاع پلاروگرام مربوط به بیسموت افزایش متناسب دارد. لازم به توضیح است که موقعیت پلاروگرام EDTA-Bi و Bi با افزایش غلظت آنها و تعیین پتانسیل پیک پلاروگرام بارها مورد تایید قرار گرفته است.



شکل ۲- تاثیر افزایش زیرکونیوم بر پلاروگرام EDTA-Bi و Bi

کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi با افزایش هافنیم نیز با همان مشخصات مواد بکار گرفته شده در قسمت قبلی بررسی شده و تنها تفاوت آن استفاده از هافنیم ۱۰۰ ppm بجای زیرکونیوم با این غلظت بوده

است. اطلاعات بدست آمده از پلاروگرامهای اخذ شده حاکی از خطی بودن رابطه بین این دو پارامتر (کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi و مقدار افزایش هافنیم) می باشد. در شکل (۴) پلاروگرامهای مذکور نمایش داده شده است:



شکل ۴- پلاروگرام EDTA-Bi و نمایش کاهش ارتفاع آن با افزایش هافنیم

همچنین مشاهده گردید که با افزایش مقدار  $Hf^{4+}$  ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi کاهش متناسب (خطی) و ارتفاع پلاروگرام مربوط به بیسموت افزایش متناسب (خطی) داشته است. نکته ای که به وضوح از این موضوع و همچنین شکل (۲) و (۳) مشخص است، نشاندهنده بیشتر بودن میزان افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت در مقایسه با میزان کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi است. بنابراین استفاده از میزان افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت به دلیل برخوردار بودن از حساسیت بیشتر جهت تجزیه کمی عناصر زیرکونیوم و هافنیم ترجیح داده می شود.

### ۳- تجزیه نمونه های حاوی زیرکونیوم و هافنیم

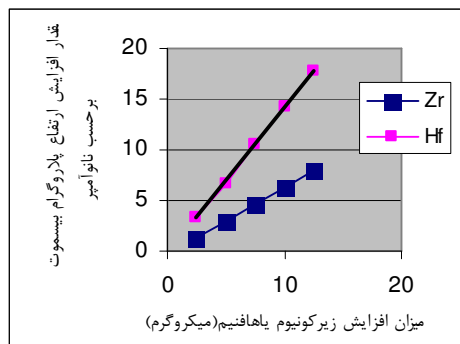
به منظور بررسی و انجام تجزیه نمونه های واقعی باتوجه به رابطه افزایش  $Zr^{4+}$  و  $Hf^{4+}$  از یکطرف و کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi از طرف دیگر، نمونه های متعدد زیرکونیوم تترا کلرید، زیرکونیوم اکسی کلرید، هافنیم کلرید، هافنیم اکسی کلرید و نمونه های مختلف حاوی مقداری مشخص از تیترازول زیرکونیوم و هافنیم در آب شهر مورد بررسی قرار گرفتند باتوجه به تاثیر محسوس غلظت یون کلرید در آنالیز نمونه ها، عملیات به صورتی انجام گرفت که غلظت یون کلرید در تمام نمونه ها مشابه تیترازول و برابر ۰/۵ مولار بوده است. با استفاده از افزایش ارتفاع متناسب پلاروگرام Bi و بکاربردن روش افزایش استاندارد یونهای  $Hf^{4+}$   $Zr^{4+}$  می توان تجزیه کمی نمونه ها را انجام داد. صحت نتایج بدست آمده برای یک مورد از نمونه های فوق الذکر در جدول (۱) درج گردیده است.

جدول شماره ۱- خطای نسبی نمونه های مورد آنالیز حاوی زیرکونیوم و هافنیم

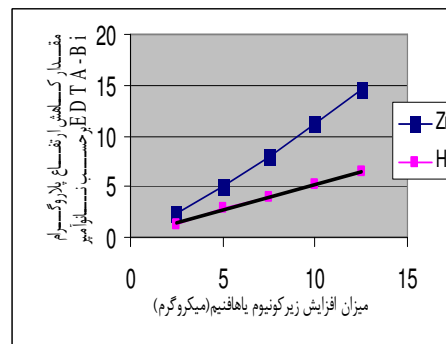
خطای نسبی	نتیجه آنالیز ( $\mu\text{g}$ ) و عنصر مورد آنالیز	نمونه مورد آنالیز
۰/۰۱۸	۹/۸۲ زیرکونیوم	زیرکونیوم تتراکلرید
۰/۰۱۴	۱۰/۱۴ زیرکونیوم	زیرکونیوم اکسی کلرید
۰/۰۲۴	۱۰/۲۴ هافنیم	هافنیم تتراکلرید
۰/۰۰۸	۹/۹۲ هافنیم	هافنیم اضافه شده به آب شهر
۰/۰۳۰	۱۰/۲۰ زیرکونیوم	زیرکونیوم اضافه شده به آب شهر
۰/۰۴۲	۹/۵۸ هافنیم	هافنیم اکسی کلرید

#### ۴- بحث و تفسیر نتایج

همانطور که از شکل‌های (۴-۱) مشخص است، رابطه خطی قابل قبول و بسیار خوبی با ضرایب همبستگی نزدیک به یک مابین مقدار کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi، مقدار افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت با مقدار افزایش زیرکونیوم و هافنیم برقرار است. این ارتباط خوب می‌تواند مبنای تجزیه کمی این دو عنصر به روش پلاروگرافی باشد. البته همانطور که قبلاً توضیح داده شد، به دلیل برخورداری از حساسیت بیشتر جهت تجزیه کمی عناصر زیرکونیوم و هافنیم استفاده از میزان افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت ترجیح داده می‌شود. شکل‌های (۵) و (۶) به ترتیب ارتباط بین کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi، افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت و افزایش مقدار زیرکونیوم و هافنیم را نشان می‌دهد.



شکل ۶- منحنی نشان‌دهنده ارتباط بین افزایش ارتفاع پلاروگرام Bi و افزایش زیرکونیوم و هافنیم



شکل ۵- منحنی نشان‌دهنده ارتباط بین کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi و افزایش زیرکونیوم و هافنیم

با تجزیه نمونه‌های مختلف زیرکونیوم تترا کلرید، زیرکونیوم اکسی کلرید، هافنیم کلرید، هافنیم اکسی کلرید و نمونه های حاوی مقداری مشخص از تیترازول زیرکونیوم و هافنیم در آب شهر و استفاده از روش افزایش استاندارد، آنالیز زیرکونیوم و هافنیم انجام گرفته و صحت نتایج با عنایت به غلظتهای در حد میکروگرم رضایتبخش است.

## ۵- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی یک روش غیر مستقیم جهت اندازه‌گیری زیرکونیوم و هافنیم به روش پلاروگرافی ارائه شده است. این روش غیرمستقیم به عنوان یک راهکار و روش جدید اندازه‌گیری دو عنصر یاد شده مطرح می‌گردد. نتایج بدست آمده از بررسیهای الکتروشیمیائی کمپلکسهای EDTA-Bi و تاثیر افزایش زیرکونیوم و هافنیم نشان داده است که میزان کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi و یا میزان افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت برحسب واحد شدت جریان در رابطه مستقیم با مقدار افزایش زیرکونیوم و یا هافنیم در سل پلاروگرافی است. البته بعلت دارابودن حساسیت بیشتر، استفاده از میزان افزایش ارتفاع پلاروگرام بیسموت در تجزیه کمی نمونه ها در مقایسه با میزان کاهش ارتفاع پلاروگرام EDTA-Bi ترجیح داده شده است.

## References:

- 1) Serbinovich, V. V.; Antonovich, V. P.; Pshetakoaskaya, N. A., Zh. Anal. Khim.; 1986, 41, No.7, 1157.
- 2) R. J. Seymour and C. B. Boss, Anal. Chem., 1982, 54, 1037.
- 3) I. M. Kolthoff and J. Lingane, Polarography, Interscience Publishers, New York, 1959.
- 4) G. K. Budnikov, V. N. Maistrenco and V. F. Toropova, Zavod. Lab., 1976, 42, 512.
- 5) A. Tserkovnitskaya and N. S. Bborovaya, Veestn. Lenigr. Univ., Fiz. Khim., 1979, 16, 144.
- 6) V. F. Dorofeeva, S. L. Rogatinskaya and A. P. Kreshkov, Zh. Anal. Khim., 1979, 34, 913.
- 7) X. R. Yao, J. X. Zhou and M. Yin, Fenxi Huaxue, 1981, 9, 22.
- 8) H. L. Ye and Y. He, Talanta, 1984, 31, 683.
- 9) J. N. Li and A. J. Lo, Xiangtan Daxue Ziran Kexue Xuebao, 1983, 5, 64.
- 10) J. N. Li and Y. F. Zhang and X. J. Zhao, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 1997, 18, 372.
- 11) L. Kang and Y. X. Zhang, Ye Jin Fenxi, 1986, 6, 1.
- 12) W. Deng, X. R. Yao and L. Z. Li, Fenxi Huaxue, 1986, 14, 192.
- 13) H. M. Li and X. Z. Lu, Yankuang Ceshi, 1987, 6, 54.
- 14) X. J. Wang, S. Y. Lu and K. Sui, Fenxi Huaxue, 1988, 16, 1037.
- 15) H. P. Huang, W. H. Shi and D. P. Xia, Yejin Fenxi, 1990, 10, 26.
- 16) S. Q. An and X. Z. Lu, Fenxi Huaxue, 1990, 18, 223.
- 17) Q. H. Zhou, M. Z. Fu and Y. X. Yin, Guangdong Gong Xueyuan Xuebao (Ziran Kexue Ban), 1993, 10, 59.
- 18) L. J. Zhang and X. Z. Lu, Yankuang Ceshi, 1988, 17, 185.
- 19) Y. L. Chen, L. Zhang and S. Y. Shong, Fenxi Shiyanshi, 1987, 6, 37.
- 20) J. Wang and T. Peng, Talanta, 1987, 34, 561.
- 21) Metrohm 797VA Computrace Application Note No. V-72.