

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
گرایش شیمی تجزیه

طراحی الکترودهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت TiO_2 / نانولوله‌های کربنی چند دیواره برای سنجش
الکتروشیمیایی ترکیبات بیولوژیکی

از
بهاره پالیزکار

استاد راهنما
دکتر مجید آرونند

استاد مشاور
دکتر محمد علی زنجانیچی

مهر ۱۳۹۲

تقدیم به

مهربان فرشتگانی که

سخطات ناب باور بودن، لذت غرور دانستن، جسارت خواستن،

عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم،

مدیون حضور آنهاست

پدر و مادر عزیزم

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که حتی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به بهشتی رحووان علم و دانش متقربان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.

سپاس فراوان از استاد فرهیخته ام جناب آقای دکتر مجید آرون که در علم و اخلاق بی نظیرند. آرامش و راهمینی های ارزنده و صبر و دانش بسیار ایشان در این مدت شایسته ستایش فراوان است.

از جناب آقای دکتر محمد علی زنجبلی به خاطر تمام بهکاری ها و راهمینی های ارزنده شان در طول این پروژه صمیمانه تشکر و قدردانی می کنم.

از راهمینی ها و بهکاری های داوران گرانمایه سرکار خانم دکتر شبنم سهراب نژاد و جناب آقای دکتر علی محمد خواه قدردانی می کنم.

از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر لادی فلاح معانی سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر روحی مدیر محترم گروه شیمی به خاطر تمام بهکاری ایشان سپاسگزارم.

از اساتید و کارشناسان گروه شیمی که از محضرشان در سهامی زیادی آموختم، قدردانی می کنم.

از سرکار خانم دکتر قلیزاده و جناب آقای قدسی دانشجوی دکتری آزمایشگاه تحقیقاتی دکتر آرون به پاس یاری بی دریغشان در انجام این پروژه سپاسگزارم.

از دوستان بزرگوارم خانمها قیدی، حسن نژاد، محمودی، فلاحی، اعتمادی، حسینی، عموزاده، رضایی، اورنگ پور و جناب آقای دهمسرای و همه کسانی که همیاری آنان نمودن این راه را بر من آسان نمود قدردانی می کنم.

در پایان از پدر و مادر عزیزم و دو برادر نازنینم به خاطر تمام محبت های ارزنده و بهکاری های بی دریغشان سپاسگزارم.

بهاره پالیزکار

مهر ۱۳۹۲

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

| | | |
|---|-----------------------|---|
| ش | چکیده‌ی فارسی | ۲ |
| ص | چکیده‌ی انگلیسی | ۲ |

فصل اول: مقدمه و تئوری

| | | |
|---|---|---|
| ۲ | ۱-۱- تجزیه‌ی الکتروشیمیایی | ۲ |
| ۲ | ۲-۱- روش‌های متداول در الکتروشیمی | ۲ |
| ۲ | ۱-۲-۱- روش پتانسیومتری | ۲ |
| ۲ | ۲-۲-۱- روش‌های گالوانواستاتیک | ۲ |
| ۲ | ۱-۲-۲-۱- کروئوپتانسیومتری | ۲ |
| ۲ | ۲-۲-۲-۱- کروئوکولومتری | ۲ |
| ۳ | ۳-۲-۱- روش‌های پتانسیواستاتیک | ۳ |
| ۳ | ۱-۳-۲-۱- روش کروئوآمپرومتری | ۳ |
| ۳ | ۲-۳-۲-۱- روش‌های ولتامتری | ۳ |
| ۴ | ۳-۱- الکتروود کار | ۴ |
| ۴ | ۱-۳-۱- الکتروود جیوه | ۴ |
| ۴ | ۲-۳-۱- الکتروودهای فلزی | ۴ |
| ۵ | ۳-۳-۱- الکتروودهای جامد | ۵ |
| ۵ | ۱-۳-۳-۱- الکتروودهای کربنی | ۵ |
| ۵ | ۱-۱-۳-۳-۱- الکتروود کربن شیشه‌ای | ۵ |
| ۵ | ۲-۱-۳-۳-۱- الکتروود خمیر کربن | ۵ |
| ۶ | ۴-۱- پیشینه نانو فناوری | ۶ |
| ۷ | ۵-۱- نانو چیست؟ | ۷ |
| ۸ | ۶-۱- خواص ویژه نانو مواد | ۸ |
| ۸ | ۷-۱- دسته بندی نانو مواد | ۸ |
| ۸ | ۱-۷-۱- نانو مواد صفر بعدی | ۸ |
| ۸ | ۲-۷-۱- نانو مواد یک بعدی | ۸ |
| ۹ | ۳-۷-۱- نانو مواد دو بعدی | ۹ |
| ۹ | ۴-۷-۱- نانو مواد سه بعدی | ۹ |

| | |
|----|---|
| ۹ | ۸-۱-نانو کامپوزیت..... |
| ۹ | ۹-۱-انواع نانو مواد..... |
| ۹ | ۱-۹-۱- فولرن ها..... |
| ۱۰ | ۲-۹-۱-درخت سان ها..... |
| ۱۰ | ۳-۹-۱-نانو سیم ها..... |
| ۱۱ | ۴-۹-۱-نانو الیاف..... |
| ۱۱ | ۵-۹-۱-نانوروکش..... |
| ۱۱ | ۶-۹-۱-نانوفیلم ها..... |
| ۱۲ | ۷-۹-۱-نانولوله های کربنی..... |
| ۱۲ | ۱-۷-۹-۱-خواص نانولوله های کربنی..... |
| ۱۲ | ۱-۱-۷-۹-۱-خواص مکانیکی نانولوله های کربنی..... |
| ۱۳ | ۲-۱-۷-۹-۱-خواص الکتریکی نانولوله های کربنی..... |
| ۱۴ | ۳-۱-۷-۹-۱-خواص حرارتی نانولوله های کربنی..... |
| ۱۴ | ۴-۱-۷-۹-۱-خواص شیمیایی نانولوله های کربنی..... |
| ۱۴ | ۲-۷-۹-۱-روش های ساخت نانولوله های کربنی..... |
| ۱۴ | ۱-۲-۷-۹-۱-روش تخلیه قوس الکتریکی..... |
| ۱۵ | ۲-۲-۷-۹-۱-روش نشست بخار شیمیایی..... |
| ۱۵ | ۳-۲-۷-۹-۱-روش ساخت با استفاده از شعله..... |
| ۱۵ | ۳-۷-۹-۱-کاربرد نانولوله های کربنی..... |
| ۱۵ | ۱-۳-۷-۹-۱-ذخیره انرژی..... |
| ۱۵ | ۲-۳-۷-۹-۱-ذخیره هیدروژن..... |
| ۱۶ | ۳-۳-۷-۹-۱-اضافه کردن لیتیم..... |
| ۱۶ | ۴-۳-۷-۹-۱-خازن های الکتروشیمیایی..... |
| ۱۶ | ۵-۳-۷-۹-۱-الکترونیک و ساخت میکروچیپ ها..... |
| ۱۷ | ۶-۳-۷-۹-۱-صنایع اتومبیل سازی و هواپیما..... |
| ۱۷ | ۱-۶-۳-۷-۹-۱-خواص الاستیکی نانولوله ها..... |
| ۱۷ | ۷-۳-۷-۹-۱-کاربرد در نانو تکنولوژی..... |
| ۱۷ | ۸-۹-۱-نانوذرات..... |
| ۱۸ | ۱-۸-۹-۱-خواص نانوذرات..... |
| ۱۸ | ۱-۱-۸-۹-۱-اندازه و شکل..... |

| | |
|----|---|
| ۱۸ | ۱-۸-۹-۲- سطح ویژه نانوذرات |
| ۱۸ | ۱-۸-۹-۳- خواص شیمیایی و شبکه بلوری |
| ۱۹ | ۱-۸-۹-۴- خواص مغناطیسی نانوذرات |
| ۱۹ | ۱-۸-۹-۵- خواص نوری |
| ۱۹ | ۱-۸-۹-۲- کاربرد نانوذرات |
| ۲۰ | ۱-۸-۹-۳- خطرات نانوذرات |
| ۲۰ | ۱-۱۰-۱-۱- نانوذرات تیتانیم دی اکسید (TiO_2) |
| ۲۱ | ۱-۱۰-۱- ساختار بلوری |
| ۲۱ | ۱-۱۰-۲- تبدیل فازی آاناتاز به روتیل |
| ۲۲ | ۱-۱۰-۳- روش های سنتز نانوذرات TiO_2 |
| ۲۲ | ۱-۱۰-۳-۱- روش سل-ژل |
| ۲۲ | ۱-۱۰-۳-۲- روش هیدروترمال |
| ۲۳ | ۱-۱۰-۳-۳- روش مکانوشیمیایی |
| ۲۳ | ۱-۱۰-۳-۴- روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی |
| ۲۴ | ۱-۱۰-۳-۵- روش چگالش بخار شیمیایی (CVC) |
| ۲۵ | ۱-۱۰-۳-۶- روش میکرواختلاط |
| ۲۵ | ۱-۱۰-۴- اصلاح نانوذرات TiO_2 |
| ۲۵ | ۱-۱۰-۴-۱- اصلاح TiO_2 با فلزات |
| ۲۶ | ۱-۱۰-۴-۲- اصلاح TiO_2 با نافلزات |
| ۲۶ | ۱-۱۰-۴-۳- اصلاح TiO_2 با اکسید فلزات |
| ۲۶ | ۱-۱۰-۴-۴- اصلاح TiO_2 با گروه آمین |
| ۲۶ | ۱-۱۰-۴-۴-۱- آمین ها |
| ۲۷ | ۱-۱۰-۴-۴-۲- نقش آمین ها به عنوان اصلاح کننده |
| ۲۷ | ۱-۱۱- سورفکتانت |
| ۳۰ | ۱-۱۲- بیماری روان پریشی |
| ۳۰ | ۱-۱۳- داروی الانزاپین (OLZ) |
| ۳۱ | ۱-۱۴- اهداف پایان نامه |

فصل دوم: بخش تجربی

| | |
|----|------------------------------------|
| ۳۳ | ۱-۲- دستگاه های مورد استفاده |
|----|------------------------------------|

| | |
|----|---|
| ۳۳ | ۲-۲- مواد شیمیایی و تهیه محلول‌های مورد نیاز |
| ۳۵ | ۲-۳- پیش آماده‌سازی و خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی چنددیواره |
| ۳۵ | ۲-۴- سنتز نانو کامپوزیت TiO_2 عامل دار شده با گروه آمین / نانولوله های کربنی چند دیواره |
| ۳۶ | ۲-۵- آماده سازی الکتروود اصلاح شده کربن شیشه‌ای |
| ۳۶ | ۲-۵-۱- الکتروود اصلاح‌شده در بخش اول تحقیق |
| ۳۷ | ۲-۵-۲- الکتروود اصلاح‌شده در بخش دوم تحقیق |
| ۳۷ | ۲-۶- آماده‌سازی محلول OLZ |
| ۳۸ | ۲-۷- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر رفتار الکتروشیمیایی OLZ در سطح الکتروود اصلاح شده |
| ۳۸ | ۲-۷-۱- بررسی اثر مقدار $NH_2-TiO_2-MWCNTs$ |
| ۳۸ | ۲-۷-۲- بررسی اثر pH |
| ۳۹ | ۲-۷-۳- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل |
| ۳۹ | ۲-۷-۴- بررسی اثر زمان و پتانسیل تجمع بر رفتار الکتروشیمیایی OLZ |
| ۳۹ | ۲-۷-۵- بررسی نوع سورفکتانت |
| ۳۹ | ۲-۷-۶- بررسی غلظت سورفکتانت |
| ۴۰ | ۲-۷-۷- بهینه کردن زمان اصلاح در محل الکتروود |
| ۴۰ | ۲-۸- بررسی اثر مزاحمت‌ها |
| ۴۰ | ۲-۹- آماده‌سازی نمونه حقیقی |
| ۴۰ | ۲-۹-۱- آماده‌سازی نمونه‌ی قرص |
| ۴۰ | ۲-۹-۲- آماده‌سازی نمونه سرم خون انسانی |

فصل سوم: نتایج و بحث

| | |
|----|---|
| ۴۴ | ۳-۱- بررسی ساختار نانو کامپوزیت سنتز شده |
| ۴۴ | ۳-۱-۱- بررسی طیف‌های FT-IR |
| ۴۵ | ۳-۱-۲- اثر نانو کامپوزیت $NH_2-TiO_2-MWCNTs$ بر الکتروود کربن شیشه‌ای |
| ۴۵ | ۳-۱-۳- تخمین اندازه نانوذرات NH_2-TiO_2 |
| ۴۶ | ۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی اصلاح‌کننده‌های مختلف بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای |
| ۴۷ | ۳-۳- اثر نانو کامپوزیت $NH_2-TiO_2-MWCNTs$ بر مساحت سطح الکتروود |
| ۴۸ | ۳-۴- مطالعات ولتامتری |
| ۴۸ | ۳-۴-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الازاپین |
| ۴۹ | ۳-۴-۲- تعیین مقدار بهینه نانو کامپوزیت $NH_2-TiO_2-MWCNTs$ |
| ۴۹ | ۳-۴-۳- بررسی اثر pH |

| | |
|----|---|
| ۵۱ |pH بهینه. ۱-۳-۴-۳ |
| ۵۱ | پیش بینی مکانیسم واکنش اکسایش الازاپین ۲-۳-۴-۳ |
| ۵۴ | بررسی اثر سرعت پیمایش پتانسیل ۴-۴-۳ |
| ۵۵ | تعیین زمان تجمع (t_{acc}) و پتانسیل تجمع (E_{acc}) الازاپین ۱-۴-۴-۳ |
| ۵۷ | محاسبه ضریب انتقال الکترون (α) و ثابت سرعت استاندارد ناهمگن (k_s) الازاپین ۲-۴-۴-۳ |
| ۵۹ | مطالعات کروموفرومتری و اندازه گیری ضریب نفوذ الازاپین ۵-۴-۳ |
| ۶۱ | گستره خطی و حد تشخیص OLZ ۶-۴-۳ |
| ۶۴ | تکرارپذیری الکتروود ۷-۴-۳ |
| ۶۴ | بررسی اثر مزاحمت‌ها در اندازه گیری OLZ ۸-۴-۳ |
| ۶۵ | اندازه گیری OLZ در نمونه‌های حقیقی ۹-۴-۳ |
| ۶۵ | اندازه گیری در قرص الازاپین ۵ میلی گرمی ۱-۹-۴-۳ |
| ۶۵ | اندازه گیری الازاپین در سرم خون انسانی ۲-۹-۴-۳ |
| ۶۸ | بررسی رفتار الکتروشیمیایی الازاپین ۵-۳ |
| ۷۰ | اثر سورفکتانت ۱-۵-۳ |
| ۷۲ | اثر مقدار اصلاح گر ۶-۳ |
| ۷۲ | بهینه کردن غلظت سورفکتانت ۱-۶-۳ |
| ۷۳ | بهینه کردن زمان اصلاح در محل الکتروود ۲-۶-۳ |
| ۷۵ | اثر سورفکتانت بر مساحت سطح الکتروود $NH_2-TiO_2-MWCNTs/GCE$ ۷-۳ |
| ۷۵ | بهینه سازی پارامترهای موثر بر رفتار الکتروشیمیایی الازاپین در سطح الکتروود اصلاح شده ۸-۳ |
| ۷۵ | بررسی اثر pH ۱-۸-۳ |
| ۷۷ | pH بهینه ۱-۱-۸-۳ |
| ۷۷ | پیش بینی مکانیسم واکنش اکسایش الازاپین ۲-۱-۸-۳ |
| ۷۹ | بررسی اثر سرعت پیمایش پتانسیل ۲-۸-۳ |
| ۸۱ | تعیین زمان تجمع و پتانسیل تجمع ۱-۲-۸-۳ |
| ۸۲ | محاسبه ضریب انتقال الکترون و ثابت سرعت استاندارد ناهمگن الازاپین ۲-۲-۸-۳ |
| ۸۴ | گستره خطی و حد تشخیص OLZ ۳-۸-۳ |
| ۸۷ | بررسی اثر مزاحمت‌ها در اندازه گیری OLZ ۴-۸-۳ |
| ۸۸ | اندازه گیری الازاپین در نمونه‌های حقیقی ۵-۸-۳ |
| ۸۸ | اندازه گیری در قرص‌های ۲/۵، ۵ و ۱۰ mg ۱-۵-۸-۳ |
| ۸۸ | اندازه گیری الازاپین در سرم خون انسانی ۲-۵-۸-۳ |

| | | |
|----|---------------------------------|------|
| ۸۹ | نتیجه‌گیری | ۳-۹ |
| ۹۱ | پیشنهاد برای کارهای آینده | ۳-۱۰ |
| ۹۲ | مراجع | |

فهرست جدول‌ها

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۱۳ | جدول ۱-۱ مقایسه چگالی و خواص مکانیکی نانولوله‌های کربنی با برخی مواد متداول |
| ۳۴ | جدول ۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق |
| ۴۹ | جدول ۱-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $100 \mu\text{M}$ OLZ و در بافر فسفات (pH= ۵) با سطح الکترودهای مختلف |
| ۵۱ | جدول ۲-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول OLZ در pHهای مختلف |
| ۵۵ | جدول ۳-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در گستره‌ی سرعت پیمایش $0.1-0.2 \text{ V s}^{-1}$ |
| ۵۶ | جدول ۴-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های محلول $30 \mu\text{M}$ OLZ در گستره‌ی زمان‌های ۳۰-۳۰۰ s |
| ۵۷ | جدول ۵-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های محلول $30 \mu\text{M}$ OLZ در گستره پتانسیل‌های تجمع $0.1-0.9 \text{ V}$ |
| ۵۸ | جدول ۶-۳ داده‌های مربوط به v (V s^{-1})، $\log v$ و E_p (V) جهت رسم منحنی $E_p-\log v$ |
| ۶۲ | جدول ۷-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های موج مربعی OLZ در گستره غلظتی $124-0.12 \mu\text{M}$ |
| ۶۴ | جدول ۸-۳ میزان مزاحمت گونه‌های انتخابی آلی و معدنی در اندازه‌گیری محلول $30 \mu\text{M}$ ال‌ان‌زاین در بافر فسفات (pH= ۵) |
| ۶۵ | جدول ۹-۳ کاربرد الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs}$ در آنالیز دارو |
| ۶۶ | جدول ۱۰-۳ کاربرد الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs}$ در آنالیز سرم خون انسان |
| ۷۰ | جدول ۱۱-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $100 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات (pH= ۵) در سطح الکترودهای مختلف |
| ۷۱ | جدول ۱۲-۳ نام، نوع، ساختار و جرم مولکولی سورفکتانت‌های بکار گرفته شده در این پژوهش |
| ۷۳ | جدول ۱۳-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $70 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات (pH= ۵) |
| ۷۵ | جدول ۱۴-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای حاصل از تأثیر زمان اصلاح در محل الکتروود اصلاح شده بر پاسخ الکتروشیمیایی OLZ در بافر فسفات (pH= ۵) |
| ۷۶ | جدول ۱۵-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول‌های OLZ در pHهای مختلف |
| ۸۰ | جدول ۱۶-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $40 \mu\text{M}$ OLZ در گستره‌ی سرعت پیمایش $0.1-0.2 \text{ V s}^{-1}$ |
| ۸۱ | جدول ۱۷-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $50 \mu\text{M}$ OLZ در گستره‌ی زمان‌های ۱۸۰-۰ s |
| ۸۲ | جدول ۱۸-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $50 \mu\text{M}$ OLZ در گستره پتانسیل تجمع $0.5-0.1 \text{ V}$ |
| ۸۳ | جدول ۱۹-۳ داده‌های مربوط به v (V s^{-1})، $\log v$ و E_{pa} (V) جهت رسم منحنی $E_{pa}-\log v$ |
| ۸۵ | جدول ۲۰-۳ داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های موج مربعی OLZ در گستره‌ی غلظتی $10-0.05 \mu\text{M}$ |
| ۸۶ | جدول ۲۱-۳ مقایسه پارامترهای تجزیه‌ای در سنجش الکتروشیمیایی OLZ توسط الکترودهای مختلف |

-
-
- جدول ۳-۲۲ میزان مزاحمت گونه‌های انتخابی آلی و معدنی در اندازه‌گیری محلول $6 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات (pH=۷) ۸۷
- جدول ۳-۲۳ کاربرد الکتروود SDS-in-situ modified $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs/GCE}$ در آنالیز دارو ۸۸
- جدول ۳-۲۴ کاربرد الکتروود SDS-in-situ modified $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs/GCE}$ در آنالیز سرم خون انسان ۸۹

فهرست شکل‌ها

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۳ | شکل ۱-۱ علامت تحریک پتانسیل-زمان در آزمایش ولتامتری چرخه‌ای |
| ۵ | شکل ۲-۱ الکتروود کربن شیشه‌ای در اندازه‌های مختلف |
| ۶ | شکل ۳-۱ جام مشهور لیکرگوس |
| ۷ | شکل ۴-۱ نقش IBM روی صفحه نیکلی |
| ۷ | شکل ۵-۱ یک تار موی انسان |
| ۸ | شکل ۶-۱ مولکول DNA (شکل سمت راست) و پروتئین (شکل سمت چپ) |
| ۱۰ | شکل ۷-۱ یک مولکول C ₆₀ (شکل سمت راست) و یک مولکول فولرن چندلایه (شکل سمت چپ) |
| ۱۰ | شکل ۸-۱ ساختار یک درخت سان |
| ۱۱ | شکل ۹-۱ ساختار نانوسیم‌ها |
| ۱۲ | شکل ۱۰-۱ تصویر نانولوله کربنی تک‌دیواره (شکل سمت راست) و چنددیواره (شکل سمت چپ) |
| ۱۸ | شکل ۱۱-۱ نمونه‌ای از نانوذرات |
| ۲۱ | شکل ۱۲-۱ نحوه‌ی آرایش هشت وجهی‌های TiO ₆ در سه فاز آناتاز، روتیل و بروکیت |
| ۲۳ | شکل ۱۳-۱ تصاویر TEM پودرهای TiO ₂ تهیه شده به روش هیدروترمال الف) به کمک امواج فراصوتی و ب) معمولی |
| ۲۴ | شکل ۱۴-۱ شماتیکی از محل‌های جمع‌آوری ذرات داخل راکتور CVC |
| ۲۸ | شکل ۱۵-۱ ساختار شیمیایی سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات |
| ۳۱ | شکل ۱۶-۱ ساختار شیمیایی الازاپین |
| ۳۵ | شکل ۱-۲ تصویر TEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره قبل (چپ) و بعد (راست) از آماده‌سازی |
| ۳۶ | شکل ۲-۲ شمای کلی سنتر نانو کامپوزیت |
| ۳۷ | شکل ۳-۲ نحوه‌ی آماده‌سازی و ساختار الکتروود کربن شیشه‌ای |
| ۴۴ | شکل ۱-۳ طیف FT-IR مربوط به الف- MWCNTs، ب- TiO ₂ -MWCNTs و ج- NH ₂ -TiO ₂ -MWCNTs |
| ۴۵ | شکل ۲-۳ الف- تصویر SEM گرافیت و ب- نانو کامپوزیت NH ₂ -TiO ₂ -MWCNTs در گرافیت |
| ۴۵ | شکل ۳-۳ الف- تصویر TEM الف- MWCNTs و ب- NH ₂ -TiO ₂ -MWCNTs |
| ۴۶ | شکل ۴-۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای روی سطح GCE (...), TiO ₂ -MWCNTs/GCE (---) و NH ₂ -TiO ₂ -MWCNTs/GCE (-) در محلول ۵ mM Fe[(CN) ₆] ^{3-/4-} |
| ۴۷ | شکل ۵-۳ اثر سرعت پیمایش پتانسیل بر پاسخ ولتامتری چرخه‌ای محلول ۵ mM Fe[(CN) ₆] ^{3-/4-} |
| ۴۸ | شکل ۶-۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱۰۰ μM OLZ در بافر فسفات (pH= ۵) با استفاده از الف- GCE، ب- TiO ₂ -MWCNT و ج- NH ₂ -TiO ₂ -MWCNT در سرعت روبش ۰/۱ V s ⁻¹ |

- شکل ۳-۷ جریان پیک آندی بر حسب مقدار نانو کامپوزیت $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs}$ روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای ۵۰
- شکل ۳-۸ اثر pH بر ولتاموگرام چرخه‌ای محلول $30 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات با pH: ۴، ۴/۵، ۵، ۵/۵، ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵ و ۸ در سرعت روبش 0.1 V s^{-1} ۵۰
- شکل ۳-۹ الف منحنی $I_{\text{pa}}\text{-pH}$ و ب- $E_{\text{p}}\text{-pH}$ ۵۲
- شکل ۳-۱۰ شمای واکنش اکسایش الکتروشیمیایی OLZ ۵۳
- شکل ۳-۱۱ اثر سرعت پیمایش پتانسیل بر پاسخ ولتامتری چرخه‌ای محلول $30 \mu\text{M}$ الازاپین در بافر فسفات (pH=۵) ۵۴
- شکل ۳-۱۲ رابطه‌ی خطی بین جریان پیک‌های آندی و کاتدی و سرعت پیمایش پتانسیل ۵۵
- شکل ۳-۱۳ منحنی تغییرات جریان پیک آندی بر حسب زمان تجمع در گستره ۰-۳۰۰ s ۵۶
- شکل ۳-۱۴ منحنی تغییرات جریان پیک آندی بر حسب پتانسیل تجمع در گستره $0.1\text{-}0.9 \text{ V}$ ۵۷
- شکل ۳-۱۵ منحنی تغییرات پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی بر حسب لگاریتم سرعت پیمایش پتانسیل ۵۸
- شکل ۳-۱۶ کروئوآمپروگرام‌های حاصل از محلول‌های حاوی غلظت‌های الف-۰/۹۱، ب-۲/۳ و ج- $30 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات (pH=۵) ۶۰
- شکل ۳-۱۷ منحنی جریان بر حسب معکوس جذر زمان (منحنی کاترل) ۶۰
- شکل ۳-۱۸ منحنی شیب کاترل بر حسب غلظت آنالیت ۶۱
- شکل ۳-۱۹ ولتاموگرام‌های موج مربعی OLZ در گستره‌ی غلظتی $124\text{-}0.12 \mu\text{M}$ در بافر فسفات 0.1 M با pH برابر ۵ ۶۲
- شکل ۳-۲۰ نمودار جریان پیک آندی بر حسب غلظت OLZ در گستره غلظتی $33\text{-}0.12 \mu\text{M}$ و $33\text{-}124 \mu\text{M}$ ۶۳
- شکل ۳-۲۱ ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل از محلول $100 \mu\text{M}$ OLZ در سطح الکتروود الف-GCE، ب- $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs/GCE}$ ج- $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs/GCE}$ CTAB-in-situ modified، د- TX-100-in-situ modified و ه- $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs/GCE}$ SDS-in-situ modified در بافر فسفات (pH=۵) ۶۹
- شکل ۳-۲۲ اثر غلظت محلول SDS بر ولتاموگرام چرخه‌ای محلول $70 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات (pH=۵)، الف- 10^{-5} و ب- 10^{-4} و ج- 10^{-3} مولار ۷۳
- شکل ۳-۲۳ تأثیر زمان اصلاح در محل الکتروود $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCNTs/GCE}$ بر پاسخ الکتروشیمیایی OLZ در گستره زمانی ۲۱۰-۳۰ s در بافر فسفات (pH=۵) ۷۴
- شکل ۳-۲۴ اثر pH بر ولتاموگرام چرخه‌ای محلول $40 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات با pH: ۴، ۴/۵، ۵، ۵/۵، ۶، ۶/۵ و ۷ در سرعت روبش 0.1 V s^{-1} ۷۶
- شکل ۳-۲۵ الف منحنی $I_{\text{pa}}\text{-pH}$ و ب- $E_{\text{pa}}\text{-pH}$ ۷۸
- شکل ۳-۲۶ اثر سرعت پیمایش پتانسیل بر پاسخ الکتروشیمیایی محلول $40 \mu\text{M}$ OLZ در بافر فسفات با pH برابر ۷ ۷۹
- شکل ۳-۲۷ رابطه‌ی خطی بین جریان پیک آندی و سرعت پیمایش پتانسیل ۸۰
- شکل ۳-۲۸ منحنی تغییرات جریان پیک آندی بر حسب زمان تجمع در گستره ۰-۱۸۰ s ۸۱

- شکل ۳-۲۹ منحنی تغییرات جریان پیک آندی بر حسب پتانسیل تجمع در گستره $V -0.5-0.0$ ۸۲
- شکل ۳-۳۰ منحنی تغییرات پتانسیل پیک آندی بر حسب لگاریتم سرعت پیمایش پتانسیل ۸۳
- شکل ۳-۳۱ ولتاموگرام های موج مربعی OLZ در گستره ی غلظتی $0.05-10 \mu M$ در بافر فسفات $0.1 M$ ($pH=7$) ۸۵
- شکل ۳-۳۲ نمودار جریان پیک آندی بر حسب غلظت OLZ در گستره غلظتی $0.05-0.1 \mu M$ و $0.1-10 \mu M$ ۸۶

طراحی الکترودهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت TiO_2 /نانولوله‌های کربنی چند دیواره برای سنجش الکتروشیمیایی ترکیبات بیولوژیکی
بهاره پالیز کار

الکترودهای کربن شیشه‌ای به علت ویژگی‌هایی چون، گستره‌ی آندی وسیع، جریان زمینه کم و هزینه پایین یکی از پرکاربردترین الکترودهای کار به شمار می‌آیند. تیتانیم دی اکسید (TiO_2) با توجه به زیست سازگاری خوب، رسانایی بالا و هزینه پایین، ساخت کاندیدای مناسبی برای ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی شده است. از طرف دیگر، نانولوله‌های کربنی چند دیواره بدلیل مساحت سطح بالا، هدایت الکتریکی، استحکام مکانیکی قابل توجه و توانایی فوق‌العاده به واسطه انتقال الکترون سریع، برای طیف گسترده‌ای از گونه‌های الکتروفعال، بعنوان اصلاح گر سطح الکتروود مورد توجه قرار گرفته است. سورفکتانت‌ها نیز با موفقیت در اصلاح سطح الکتروودها و برای سنجش الکتروشیمیایی داروها و ترکیبات زیستی بکار گرفته شده‌اند. الانزایم‌ها از داروهای موثر در درمان بیماری شیزوفرنی می‌باشد. پژوهشگران با استفاده از تکنیک‌های مختلف تجزیه‌ای چون اسپکتروسکوپی و کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا به بررسی و سنجش کمی این دارو پرداخته‌اند. به علت الکترواکتیو بودن الانزایم از علم الکتروشیمی نیز برای بررسی رفتار این دارو استفاده شده است.

در بخش اول این تحقیق، از یک الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت TiO_2 عامل دار شده با گروه آمین/نانولوله‌های کربنی چند دیواره برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی الانزایم در محیط اسیدی (pH= 5) به کمک تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری موج مربعی و کروماتوگرافی استفاده شد و نتایج حاصل، با الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده مقایسه گردید. این مقایسه بر سهولت و افزایش سرعت اکسایش الکتروشیمیایی الانزایم در سطح الکتروود اصلاح شده دلالت داشت. بعد از بهینه کردن شرایط آزمایش، جریان پیک آندی در دو گستره با غلظت الانزایم رابطه‌ی خطی نشان داد ($0.12-3.3 \mu\text{M}$ و $0.23-1.24 \mu\text{M}$). حد تشخیص برای روش پیشنهادی در شرایط بهینه $0.09 \mu\text{M}$ به دست آمد. از این الکتروود با موفقیت در سنجش کمی الانزایم در نمونه‌های حقیقی شامل قرص و سرم خون استفاده شد.

در بخش دوم این تحقیق، از یک الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت TiO_2 عامل دار شده با گروه آمین/نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده در محل با سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی و سنجش کمی الانزایم در محیط بیولوژیکی (pH= 7) استفاده شد. نتایج حاصل با الکتروود ساخته شده در بخش اول تحقیق و نیز الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده مقایسه شد که بر سهولت واکنش الکتروودی بر سطح الکتروود نو ظهور دلالت داشت. بعد از بهینه کردن شرایط آزمایش، جریان پیک آندی در دو گستره با غلظت الانزایم رابطه‌ی خطی نشان داد ($0.05-0.1 \mu\text{M}$ و $0.1-1.0 \mu\text{M}$) و حد تشخیص $0.08 \mu\text{M}$ به دست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت برای سنجش کمی الانزایم در نمونه‌های قرص و سرم خون بکار گرفته شد.

کلید واژه: الانزایم، الکتروود اصلاح شده، نانولوله‌های کربنی چند دیواره، تیتانیم دی اکسید عامل دار شده با گروه آمین، نانوکامپوزیت، سورفکتانت

Abstract**Design of modified electrodes with TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical sensing of biological compounds****Bahareh Palizkar**

Glassy carbon electrodes (GCE) are very popular due to their wide anodic potential range, low residual current and low cost. Due to its good biocompatibility, high conductivity and low cost, has become an attractive electrode material for electrochemical sensors. On the other hand, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) have been widely used as electrode material due to their high surface, high electrical conductivity, remarkable mechanical strength and outstanding ability to mediate fast electron transfer kinetics for a wide range of electroactive species. In addition, surfactants at trace levels have also been employed successfully as modifiers and have proved to be effective in the electroanalysis of biological compounds and drugs. Olanzapine (OLZ) is an effective antipsychotic drug treating schizophrenia. Owing to its importance, researchers used many analytical methods to study it, including high-performance liquid chromatography and spectrophotometry. There were some reports about electrochemical study of OLZ due to its electroactivity.

In first section of this study, amine functionalized TiO₂/multi-walled carbon nanotubes (NH₂-TiO₂-MWCNTs) nanocomposite for modification of GCE was used for investigation of the electrochemical behavior of OLZ in acidic media (pH= 5) using cyclic voltammetry, square wave voltammetry and chronoamperometry techniques. Comparative experiments were carried out using GCE. These studies revealed that the oxidation of OLZ is facilitated at NH₂-TiO₂-MWCNTs/GCE. After optimization of analytical conditions, the anodic peak current was linear to OLZ concentration in two ranges (0.12-33 μ M and 33-124 μ M). The detection limit was 0.09 μ M. This method was successfully applied to detection of OLZ in drug tablets and human blood serum.

In second section of this study, the NH₂-TiO₂-MWCNTs/GCE modified in situ with sodium dodecylsulfate was developed for the determination of OLZ in biological media (pH= 7). These studies revealed that the oxidation of OLZ is facilitated at an in situ surfactant modified NH₂-TiO₂-MWCNTs/GCE. After optimization of analytical conditions, the anodic peak current was linear to OLZ concentration in two ranges (0.05-0.1 μ M and 0.1-10 μ M) with detection limit of 0.008 μ M. The proposed method was employed for the determination of OLZ in pharmaceutical formulations and human blood serum.

Keywords: Olanzapine; Modified electrode; Multi-walled carbon nanotubes; Amine functionalized TiO₂; Nanocomposite; Surfactant

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- تجزیه‌ی الکتروشیمیایی

فنون الکتروشیمیایی تجزیه، تأثیر متقابل شیمی و الکتریسته، یعنی اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آن‌ها با پارامترهای شیمیایی را شامل می‌شوند. چنین استفاده‌ای از اندازه‌گیری‌های الکتریکی برای اهداف تجزیه‌ای، گستره‌ی وسیعی از کاربردها را فراهم نموده که بررسی‌های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی، یا تجزیه‌های زیست پزشکی نمونه‌هایی از آنهاست. پیشرفت‌ها از اواسط ۱۹۸۰ شامل توسعه الکترودهای بسیار ریز، طراحی سطوح تماس مناسب و تک لایه‌های مولکولی، تلفیق اجزاء زیستی با انتقال‌دهنده‌های الکتروشیمیایی، ستر یونفورها و تهیه‌ی ابزارهای مولکولی و آشکارگرهای جریانی کار آمد، به فراگیر شدن روش‌های الکتروشیمیایی تجزیه و گسترش آن در قلمروهای جدید منتهی شده است. در حقیقت، کاوشگرهای الکتروشیمیایی نقش قابل توجهی در توسعه‌ی حسگرهای شیمیایی دارند [۱].

۲-۲- روش‌های متداول در الکتروشیمی [۲،۱]

۱-۲-۱- روش پتانسیومتری^۱

اطلاعات درباره‌ی ترکیب یک نمونه از طریق پتانسیلی که بین دو الکتروود ظاهر می‌شود، به دست می‌آید. در این روش هیچ گونه جریانی از مدار عبور نخواهد کرد. پتانسیومتری یک روش تجزیه‌ای کلاسیک است که ریشه در زمان‌های پیش از قرن حاضر دارد. با این حال، گسترش سریع الکترودهای انتخابی جدید و اجزاء الکترونیکی بسیار حساس و پایدار از سال ۱۹۷۰، گستره‌ی کاربردهای تجزیه‌ای اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری را به طور قابل توجه‌ای توسعه بخشیده است.

۱-۲-۲- روش‌های گالوانواستاتیک^۲

۱-۲-۲-۱ کروئوپتانسیومتری^۳: در این روش با اعمال جریان ثابتی به سیستم، اختلاف پتانسیل را اندازه‌گیری می‌کنند.

۱-۲-۲-۲ کروئوکولومتری^۴: در این روش با اعمال شدت جریان ثابت، میزان بار مصرفی اندازه‌گیری خواهد شد.

¹ Potentiometric method

² Galvanostatic methods

³ Chronopotentiometry

⁴ Chronocoulometry

۱-۲-۳ روش‌های پتانسیواستاتیک^۱

۱-۳-۲-۱ روش کروآمپرومتری^۲: در این روش با اعمال پتانسیل ثابت به سیستم، جریان اندازه‌گیری می‌شود.

۱-۲-۳-۲ روش‌های ولتامتری^۳: این روش‌ها از پلاروگرافی که در دهه‌ی ۱۹۲۰ توسط دانشمندی از کشور چک به نام

یوروسلاو هیرووسکی^۴، ابداع شد، سرچشمه گرفته است. در تاریخ ۲۶ اکتبر ۱۹۵۹ هیرووسکی جایزه نوبل شیمی را بخاطر ابداع و

بسط روش‌های پلاروگرافی در آنالیز تجزیه‌ای دریافت کرد. در هشت دهه‌ی گذشته، روش‌های ولتامتری به ابزاری محبوب و

قدرتمند برای مطالعه‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی، رادیکال‌های آزاد تولید شده بصورت الکتروشیمیایی، واکنش‌های آنزیمی،

پژوهش‌های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و نیز اندازه‌گیری غلظت‌های بسیار کم ترکیبات مهم زیستی و کلینیکی تبدیل

شده است [۳].

الف) ولتامتری چرخه‌ای^۵ (CV): روشی است که دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی درباره‌ی واکنش‌های

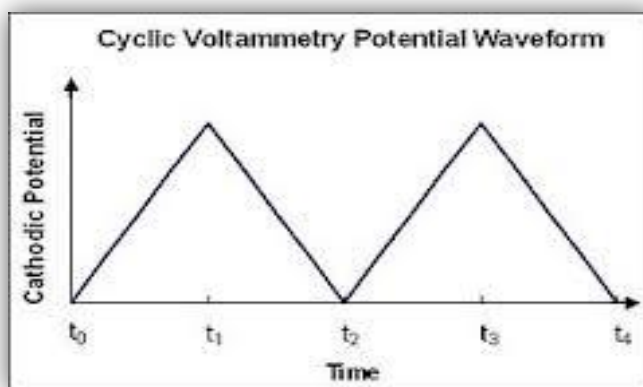
الکتروشیمیایی می‌باشد. قدرت ولتامتری چرخه‌ای از توانایی آن در تأمین سریع اطلاعات چشمگیر درباره‌ی ترمودینامیک

فرآیندهای ردوکس و سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن و نیز در مورد واکنش‌های شیمیایی و فرآیندهای جذب سطحی

همراه حاصل می‌شود. ولتامتری چرخه‌ای غالباً اولین آزمایش انجام یافته در یک بررسی الکتروشیمی تجزیه‌ای است. به ویژه، این

روش تعیین محل سریع پتانسیل‌های ردوکس گونه‌های الکترو فعال و ارزیابی مناسب تأثیر محیط بر فرآیند ردوکس را ارائه

می‌نماید (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ علامت تحریک پتانسیل-زمان در آزمایش ولتامتری چرخه‌ای [۱]

¹ Potentiostatic methods

² Chronoamperometry method

³ Voltammetry methods

⁴ Jaroslav Heyrovsky

⁵ Cyclic Voltammetry (CV)