



دانشگاه اراک
دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش تجزیه)

عنوان:

ساخت و بررسی الکتروشیمیایی حسگرهای بر پایه ی الکتروود های کربنی اصلاح شده با کامپوزیت نانو ذرات و کاربرد آنها در اندازه گیری همزمان مقادیر کم اپی نفرین، استامینوفن، مگنمیک اسید و بعضی ترکیبات دیگر

پژوهشگر:

الهام رضایی

استاد راهنما:

دکتر علی بابایی

شهریور ۱۳۹۲

ساخت و بررسی الکتروشیمیایی حسگر های بر پایه ی الکتروود های کربنی
اصلاح شده با کامپوزیت نانو ذرات و کاربرد آنها در اندازه گیری همزمان
مقادیر کم اپی نفرین، استامینوفن، مفنامیک اسید و بعضی ترکیبات دیگر

توسط:

الهام رضایی

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های

تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش - تجزیه)

از

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه : عالی

دکتر علی بابایی (استاد راهنما و رئیس کمیته) دانشیار

دکتر جواد ذوالقرنین صوار زوالقرنی استاد

دکتر خلیل فقیهی دانشیار

شهریور ۱۳۹۲

در این مطالعه، برای اولین بار از الکتروود اصلاح شده مذکور جهت اندازه‌گیری هم‌زمان مقادیر کم اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید استفاده شده است.

بررسی‌های الکتروشیمیایی به وسیله روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی و کرونو آمپرومتری انجام شده است. در روش ولتامتری پالس تفاضلی، جریان پیک آندی اپی نفرین، یک رابطه‌ی خطی برای غلظت در گستره ۰/۵ تا ۱۸۰ میکرو مولار نشان داد. دامنه خطی برای استامینوفن، از غلظت ۰/۱ تا ۱۸۰ میکرو مولار و برای مفنمیک اسید از غلظت ۰/۱ تا ۸۵ میکرو مولار به دست آمد. حد تشخیص روش برابر ۰/۰۳ میکرو مولار برای اپی نفرین، ۰/۰۶ میکرو مولار برای استامینوفن و ۰/۰۴ برای مفنمیک اسید محاسبه گردیده است. روش کرونو آمپرومتری ارتباط خطی بین جریان اندازه‌گیری شده و غلظت اپی نفرین در گستره ۱-۶۰۰ میکرو مولار نشان داده شده است. هم‌چنین رابطه خطی بین جریان مربوط به استامینوفن و غلظت آن، در ناحیه ۱-۵۰۰ میکرو مولار و برای مفنمیک اسید دو ناحیه خطی یکی در گستره ۱-۵۰ میکرو مولار و دیگری در گستره ۶۰ تا ۶۰۰ میکرومولار مشاهده شد. حد تشخیص با استفاده از تکنیک کرونو آمپرومتری برای اپی نفرین $0.17 \mu\text{M}$ و برای استامینوفن و مفنمیک اسید به ترتیب $0.28 \mu\text{M}$ و $0.34 \mu\text{M}$ محاسبه گردیده است.

پارامترهای موثر بر اندازه‌گیری شامل سرعت روبش پتانسیل، pH محلول و زمان تغلیظ، بررسی و بهینه‌سازی شده‌اند. مشخصات تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح شده پیشنهادی تحت شرایط بهینه برای اندازه‌گیری گونه‌های مورد نظر، مورد ارزیابی قرار گرفته است. میزان مزاحمت احتمالی در اندازه‌گیری ترکیبات مورد مطالعه، در نتیجه حضور سایر گونه‌های موجود در نمونه‌های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که روش‌های ارائه شده عاری از مزاحمت اکثر گونه‌های مزاحم می‌باشند. در انتها الکتروود به خوبی برای اندازه‌گیری این مواد در نمونه‌های حقیقی سرم خون انسانی و ادرار انسانی به کار گرفته شد.

فصل اول : مقدمه

۱- مقدمه.....	۱
۱-۱ الکتروشیمی.....	۱
۲-۱ ولتامتری.....	۲
۳-۱ تکنیک های ولتامتری.....	۲
۱-۳-۱ ولتامتری چرخه ای.....	۲
۲-۳-۱ ولتامتری پالس تفاضلی.....	۵
۳-۳-۱ کرونوآمپرومتری.....	۶
۱-۴-۱ دستگاهوری.....	۸
۱-۱-۱ الکتروود مرجع.....	۸
۲-۴-۱ الکتروود مقابل.....	۹
۳-۴-۱ الکتروود کار.....	۹
۱-۳-۴-۱ الکتروود های جیوه ای.....	۱۰
۲-۳-۴-۱ الکتروود های جامد.....	۱۰
۱-۲-۳-۴-۱ الکتروود های فلزی.....	۱۱
۲-۲-۳-۴-۱ الکتروود های کربنی.....	۱۱
۳-۳-۴-۱ الکتروود های اصلاح شده شیمیایی.....	۱۳
۵-۱ نانو لوله های کربنی.....	۱۳
۱-۵-۱ ساختار و انواع نانو لوله های کربنی.....	۱۴
۱-۱-۵-۱ نانو لوله های کربنی تک دیواره.....	۱۴
۲-۱-۵-۱ نانو لوله های کربنی چند دیواره.....	۱۵
۲-۵-۱ کاربرد نانولوله های کربنی در الکتروشیمی.....	۱۵
۳-۵-۱ ویژگی نانو لوله های کربنی.....	۱۶
۱-۳-۵-۱ استحکام کششی.....	۱۶
۲-۳-۵-۱ هدایت الکتریکی.....	۱۷

۱۷-۳-۵-۳	خواص نوری نانو لوله های کربنی.....	۱۷
۱۷-۳-۵-۴	خواص شیمیایی نانو لوله های کربنی.....	۱۷
۱۸-۶-۱	نانو ذرات فلزی.....	۱۸
۱۸-۶-۱-۱	ویژگی نانو ذرات فلزی.....	۱۸
۱۸-۶-۱-۱	خواص شیمیایی نانوذرات فلزی.....	۱۸
۱۸-۶-۱-۲	خواص الکترونیکی نانوذرات فلزی.....	۱۸
۱۹-۶-۱-۳	خواص نوری نانوذرات فلزی.....	۱۹
۱۹-۶-۲	نانوذرات نیکل هیدروکساید.....	۱۹
۲۰-۷-۱	خصوصیات بیوشیمیایی و الکتروشیمیایی آنالیت‌های مورد مطالعه.....	۲۰
۲۰-۷-۱-۱	اپی نفرین.....	۲۰
۲۱-۷-۱-۲	استامینوفن.....	۲۱
۲۱-۷-۱-۳	مفنامیک اسید.....	۲۱
۲۳-۸-۱	تاریخچه.....	۲۳
۲۳-۸-۱-۱	مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری اپی نفرین.....	۲۳
۲۸-۸-۱-۲	مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری استامینوفن.....	۲۸
۳۱-۸-۱-۳	مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مفنامیک اسید.....	۳۱
فصل دوم: بخش تجربی		
۳۴-۱-۲	مواد و واکنشگرها.....	۳۴
۳۴-۱-۱-۱	محلول مادر اپی نفرین.....	۳۴
۳۴-۱-۲-۲	محلول مادر استامینوفن.....	۳۴
۳۴-۱-۲-۳	محلول مادر مفنامیک اسید.....	۳۴
۳۴-۱-۲-۴	محلول بافر فسفاتی.....	۳۴
۳۵-۲-۲	تهیه‌ی اصلاحگرها.....	۳۵
۳۵-۲-۲-۱	تهیه‌ی سوسپانسیون نانو لوله های کربنی چند دیواره.....	۳۵
۳۵-۲-۲-۲	تهیه‌ی نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۳۵

تهیه‌ی سوسپانسیون کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۳-۲-۲	۳۵
دستگاه‌ها.....	۳-۲	۳۷
الکترودها.....	۴-۲	۳۷
الکتروُد کربن شیشه (GC).....	۱-۴-۲	۳۷
الکتروُد کربن شیشه اصلاح شده.....	۲-۴-۲	۳۷
تهیه الکتروُد کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و نانوذرات هیدروکسید نیکل.....	۱-۲-۴-۲	۳۷
روش عمومی اندازه‌گیری با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی.....	۵-۲	۳۸
اندازه‌گیری همزمان اپی نفرین ، استامینوفن و مگنمیک اسید بر سطح الکتروُد کربن شیشه اصلاح شده.....	۱-۵-۲	۳۸
روش عمومی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....	۶-۲	۳۸
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری		
بررسی الکتروُد اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۱-۳	۴۱
۱-۱-۳ شناسایی نانو کامپوزیت توسط روش میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۴۱	۴۱
۲-۱-۳ بررسی و محاسبه سطح فعال الکتروُد کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل و الکتروُد کربن شیشه ای.....	۴۱	۴۱
۳-۱-۳ بررسی مقاومت سطح الکتروُد کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل و الکتروُد کربن شیشه ای اصلاح نشده.....	۴۶	۴۶
۲-۳ کاربرد حسگر الکتروشیمیایی الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل در اندازه گیری همزمان اپی نفرین، استامینوفن و مگنمیک اسید.....	۴۸	۴۸
۱-۲-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی همزمان اپی نفرین، استامینوفن و مگنمیک اسید در سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح نشده و اصلاح شده.....	۴۸	۴۸
۲-۲-۳ بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر جریان پیک‌های اپی نفرین، استامینوفن و مگنمیک اسید.....	۵۰	۵۰

۱-۲-۲-۳ محاسبه ضریب انتقال بار برای استامینوفن در سطح الکتروود اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله- های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۵۴
۲-۲-۲-۳ محاسبه ثابت سرعت انتقال الکترون برای استامینوفن در سطح الکتروود اصلاح شده	۵۵
۳-۲-۳ بهینه سازی عوامل مؤثر بر حساسیت روش اندازه گیری اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۵۶
۱-۳-۲-۳ بررسی اثر بافر های مختلف بر جریان پیک اکسایشی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۵۶
۲-۳-۲-۳ تأثیر pH محلول بر جریان پیک اکسایشی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۵۷
۳-۳-۲-۳ تاثیر زمان پیش تغلیظ بر جریان پیک اکسایشی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید	۶۰
۴-۲-۳ بررسی پایداری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانولوله های کربنی چند دیواره ونانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۶۱
۵-۲-۳ بررسی میزان تکرار پذیری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۶۲
۶-۲-۳ مشخصات تجزیه ای سیستم پیشنهادی برای اندازه گیری اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۶۳
۱-۶-۲-۳ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص.....	۶۳
۲-۶-۲-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی.....	۶۶
۷-۲-۳ بررسی اثر مزاحمت ها.....	۷۰
۸-۲-۳ کاربرد تجزیه ای الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۷۱
۱-۸-۲-۳ نمونه سرم خون انسانی.....	۷۱
۲-۸-۲-۳ نمونه ادرار انسانی.....	۷۲
۹-۲-۳ نتیجه گیری.....	۷۲
مراجع.....	۷۳

جدول (۱-۳) محاسبه ضریب انتقال بار ($\alpha a \cdot ac$) و ثابت سرعت انتقال بار (Ks) استامینوفن در سطح الکتروود اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....	۵۶
جدول (۲-۳) بررسی اثر پایداری الکتروود در داخل محلول بافر ۰/۱ مولار فسفاتنی در زمان‌های متفاوت.....	۶۱
جدول (۳-۳) بررسی اثر پایداری الکتروود در خارج از محلول در زمان‌های متفاوت.....	۶۲
جدول (۴-۳) جریان پیک آندی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید مربوط به ۸ بار اندازه‌گیری مکرر.....	۶۳
جدول (۵-۳) نتایج محدوده کالیبراسیون خطی با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی.....	۶۶
جدول (۶-۳) نتایج اندازه‌گیری‌های متعدد روی محلول شاهد جهت محاسبه حد تشخیص مربوط به اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی.....	۶۶
جدول (۷-۳) نتایج محدوده کالیبراسیون خطی با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری.....	۶۷
جدول (۸-۳) نتایج اندازه‌گیری‌های متعدد روی محلول شاهد جهت محاسبه حد تشخیص مربوط به اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری.....	۷۰
جدول (۹-۳) نتایج بررسی مزاحمت تعدادی از گونه‌های مختلف روی شدت جریان پیک اکسایشی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید در بافر ۰/۱ مولار فسفاتنی با pH=۷.....	۷۰
جدول (۱۰-۳) نتایج اندازه‌گیری و بازیابی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید در نمونه سرم خون انسانی.....	۷۱
جدول (۱۱-۳) نتایج اندازه‌گیری و بازیابی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید در نمونه ادرار انسانی.....	۷۱

- شکل (۱-۱) ولتاوگرامهای چرخه ای برای فرآیندهای اکسایش - کاهش..... ۳
- شکل (۲-۱) ولتامتری پالس تفاضلی..... ۶
- شکل (۳-۱) آزمایش کروئوآمپرومتری..... ۷
- شکل (۴-۱) نمودار طرح گونه یک پتانسیوستات سه الکترو..... ۸
- شکل (۵-۱) طرحی از الکتروود جامد..... ۱۱
- شکل (۶-۱) تشکیل نانو لوله کربن از صفحه گرافیتی..... ۱۳
- شکل (۷-۱) نانو لوله کربنی تک دیواره (سمت چپ) و نانو لوله کربنی چند دیواره (سمت راست)..... ۱۴
- شکل (۸-۱) انواع نانو لوله کربنی تک دیواره بر اساس پیچیده شدن صفحات گرافن..... ۱۵
- شکل (۹-۱) ساختار شیمیایی اپی نفرین..... ۲۰
- شکل (۱۰-۱) واکنش اکسایش الکتروشیمیایی اپی نفرین..... ۲۱
- شکل (۱۱-۱) ساختار شیمیایی استامینوفن..... ۲۱
- شکل (۱۲-۱) واکنش اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن..... ۲۱
- شکل (۱۳- ۱) ساختار شیمیایی مفنایک اسید..... ۲۳
- شکل (۱۴-۱) واکنش اکسایش الکتروشیمیایی مفنایک اسید..... ۲۳
- شکل (۱-۲) دستگ Palm sense..... ۳۶
- شکل (۲-۲) pH متر Metrhom 744..... ۳۶
- شکل (۳-۲) (الف) مخلوط سوسپانسیون نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل (ب) قرار دادن سوسپانسیون در سطح الکتروود کربن شیشه..... ۳۸
- شکل (۱-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانو کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل روی سطح الکتروود کربن شیشه ای..... ۴۱
- شکل (۲-۳) (الف) ولتاموگرامهای چرخه ای و (ب) نمودار تغییرات جریان های پیک اکسایشی مربوطه نسبت به جذر سرعت روبش بر روی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح نشده..... ۴۳
- شکل (۳-۳) (الف) ولتاموگرامهای چرخه ای و (ب) نمودار تغییرات جریان های پیک اکسایشی مربوطه نسبت به جذر سرعت روبش بر روی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۴۴

- شکل (۳-۴) (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و (ب) نمودار تغییرات جریان های پیک اکسایشی مربوطه نسبت به جذر سرعت روبش بر روی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانولوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....۴۵
- شکل (۳-۵) نمودار نایکویست محلول ۵ میلی مولار پتاسیم فرو / فریک سیانید و پتاسیم کلراید ۰/۱ مولار در بافر ۰/۱ مولار فسفاتی ($\text{pH} = 7$) مربوط به الکتروود کربن شیشه ای اصلاح نشده.....۴۷
- شکل (۳-۶) نمودار نایکویست محلول ۵ میلی مولار پتاسیم فرو / فریک سیانید و پتاسیم کلراید ۰/۱ مولار در بافر ۰/۱ مولار فسفاتی ($\text{pH} = 7$) مربوط به الکتروود کربن شیشه ای اصلاح با نانو کامپوزیت نانولوله های کربنی چند دیواره و نانو ذرات هیدروکسید نیکل.....۴۷
- شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۱۰۰ میکرو مولار اپی نفرین، ۵۰ میکرو مولار استامینوفن و ۵۰ میکرومولار مفنمیک اسید.....۴۹
- شکل (۳-۸) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی ۱۰۰ میکرو مولار اپی نفرین، ۵۰ میکرو مولار استامینوفن و ۵۰ میکرومولار مفنمیک اسید.....۵۰
- شکل (۳-۹) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در سرعت‌های روبش (از داخل به خارج) ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.....۵۱
- شکل (۳-۱۰) تغییرات شدت جریان پیک‌ها بر حسب سرعت روبش.....۵۲
- شکل (۳-۱۱) تغییرات شدت جریان پیک‌ها بر حسب جذر سرعت روبش.....۵۳
- شکل (۳-۱۲) تغییرات پتانسیل پیک‌های اکسایش و کاهش استامینوفن بر حسب لگاریتم سرعت روبش در بافر فسفاتی ۰/۱ مولار ($\text{pH}=7$).....۵۴
- شکل (۳-۱۳) ولتاموگرام های پالس تفاضلی مربوط به محلول ۵۰ میکرومولار اپی نفرین، ۲۰ میکرومولار استامینوفن و ۵۰ میکرومولار مفنمیک اسید با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه در بافر های ۰/۱ مولار و $\text{pH} = 7$ (الف) فسفات، (ب) بریتون-رابینسون، (ت) آمونیاک، (ث) استات.....۵۷
- شکل (۳-۱۴) منحنی جریان پیک اکسایشی ۱۰۰ میکرو مولار اپی نفرین، ۱۰۰ میکرو مولار استامینوفن و ۳۰ میکرو مولار مفنمیک اسید در بافر ۰/۱ مولار فسفاتی بر حسب تغییرات pH۵۸
- شکل (۳-۱۵) (الف) منحنی جریان پیک های اکسایشی اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید بر حسب تغییرات pH۵۹

شکل (۳-۱۵) منحنی پتانسیل پیک های اکسایش اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۵۹
شکل (۳-۱۶) اثر زمان تغلیظ بر جریان پیک اکسایشی مربوط به اپی نفرین، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۶۰
شکل (۳-۱۷) ولتاموگرام های پالس تفاضلی محدوده خطی اپی نفرین ، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۶۴
شکل (۳-۱۸) منحنی های کالیبراسیون ولتاموگرام های پالس تفاضلی (الف) استامینوفن (ب) اپی نفرین و (ج) مفنمیک اسید.....	۶۵
شکل (۳-۱۹) کرونو آمپروگرام های محدوده خطی اپی نفرین ، استامینوفن و مفنمیک اسید.....	۶۸
شکل (۳-۲۰) منحنی های کالیبراسیون کرونو آمپروگرام های (الف) استامینوفن (ب) اپی نفرین و (ج) مفنمیک اسید.....	۶۹

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

۱- مقدمه

۱-۱ الکتروشیمی

روش های الکتروشیمی تجزیه ای، تاثیر متقابل شیمی و الکتروسیسته را بررسی می کنند. این روش ها اندازه گیری کمیت های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل، میزان بار و ارتباط آن ها با پارامترهای شیمیایی را شامل می شوند. واکنش های الکتروشیمیایی به بخش عمده ای از فرآیند های مبادله الکترون گفته می شود که در سطح مشترک الکتروود و محلول انجام می گیرند. چنین استفاده ای از اندازه گیری های الکتریکی برای اهداف تجزیه ای، گستره وسیعی از کاربرد ها را به وجود می آورد، که بررسی های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه های زیست پزشکی را در بر می گیرد. از سوی دیگر روش های الکتروشیمی تجزیه ای ویژگی هایی نظیر دقت، حساسیت بالا، سهولت اجرا، انتخاب پذیری بالا، سرعت عمل و کم هزینه بودن را دارا هستند. روش های متنوع و کار آمد بسیاری در این زمینه توسط محققین ارائه و به کار گرفته شده است. در این میان، روش های ولتامتری از تواناترین روش های تجزیه ای در شاخه الکتروشیمی می باشند [۱].

۲-۱ ولتامتری

ولتامتری، یک تکنیک الکتروشیمیایی است که در آن، جریان یک الکتروود به عنوان تابعی از پتانسیل، یا ولتاژ به کار رفته بر روی الکتروود اندازه گیری می شود. در برخی روش های سیستماتیک، پتانسیل تغییر می کند و نمودار جریان - پتانسیل که ولتاموگرام نامیده شده رسم می شود. کاربرد متداول ولتامتری برای اهداف تجزیه ای می باشد. ولتامتری می تواند برای آنالیز هر گونه شیمیایی که الکترو فعال بوده، یعنی بتواند به شکل اکسید یا احیا در آید، به کار رود. پتانسیل الکتروود یک پارامتر کنترل شده است که موجب می شود گونه های شیمیایی، اکسید یا احیاء شوند. پتانسیل می تواند به عنوان یک فشار الکترونی که گونه ها را مجبور به گرفتن الکترون (کاهش) یا از دست دادن الکترون (اکسایش)، می کند در نظر گرفته شود. اگر پتانسیل الکتروود خیلی منفی شود، الکتروود به طور قوی احیا کننده می شود. برعکس، اگر پتانسیل خیلی مثبت باشد، الکتروود به طور قوی اکسید کننده خواهد

بود. بنابر این واکنش های اکسایش - کاهش^۱ بر روی الکتروود بوسیله تنظیم پتانسیل الکتروود، کنترل می شوند. هنگامی که اکسایش یا کاهش در سطح الکتروود اتفاق می افتد، جریان ایجاد می شود. این نوع جریان، جریان فارادی^۲ است که در ولتامتری، جریان فارادی متناسب با غلظت است. جریانی که موجب کاهش (جریان کاتدی) شده با علامت مثبت مشخص می شود و جریانی که موجب اکسایش (جریان آنودی) می گردد با علامت منفی در نظر گرفته می شود. ولتاموگرام یا پلاروگرام نتیجه انتقال الکترون بین سطح الکتروود و گونه ها موجود در محلول می باشد. برای کاربرد های تجزیه ای، نمودار جریان - پتانسیل باید منعکس کننده تغییرات رخ داده در غلظت گونه ها در محلول باشد. بنابراین قابلیت تجدید پذیری^۳ سطح الکتروود بیشترین اهمیت را در دقت و صحت اندازه گیری های تجزیه ای دارد. در این زمینه، الکتروود قطره جیوه آویزان بهتر از سایر الکتروود ها است. استفاده از تکنیک های ولتامتری، بر چندین پدیده الکترو شیمیایی استوار است و نقش مهمی در زمینه های مختلف فناوری دارد. این زمینه ها شامل تحقیق بر روی خوردگی مواد ضد آب (خوردگی یک توالی از واکنش های الکترو شیمیایی است)، تحقیق فرآیند های جدید الکتروودی برای صنایع شیمیایی (برای مثال میلیون ها تن آلومینیم، کلر، سود که بوسیله واکنش های الکترو شیمیایی تولید می شوند) و تولید نوع جدیدی از باتری هایی که می تواند به سرعت مقادیر زیادی از انرژی ذخیره کند، می باشد.

۳-۱ تکنیک های ولتامتری مورد استفاده [۲]

۱-۳-۱ ولتامتری چرخه ای^۴ [۳]

ولتامتری چرخه ای تکنیکی است که به مطالعه رفتار واکنش های اکسایش - کاهش اختصاص دارد. ولتامتری چرخه ای یک ولتامتری روبش خطی ویژه است که به شکل روبش مثلثی بر روی الکتروود کار انجام می گیرد. در این روش یک جفت اکسایش - کاهش در محلول در معرض اکسایش و بعد از آن کاهش (یا برعکس) قرار می گیرد. در یک سیستم برگشت پذیر، هر دو پیک آنودی یا کاتدی را نشان می دهد. در حالیکه سیستم برگشت ناپذیر فقط یکی از پیک ها را نشان می دهد. شکل (۱-۱)

۱-Redox

۲-Faradaic Current

۳-Reproducibility

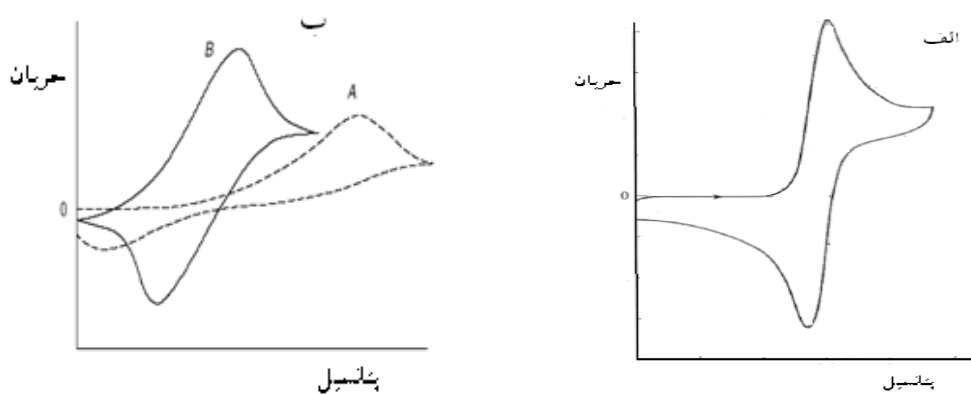
۴-Cyclic Voltammetry

ولتامتری چرخه ای را برای سیستم های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر را نشان می دهد. روابط زیر می تواند برای محاسبه پتانسیل استاندارد و تعداد الکترون های درگیر در فرایند به کار رود:

$$E^0 \cong E_{1/2} \cong \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

$$(E_{pa} - E_{pc}) = \frac{59/2}{n}$$

که در اینجا E_{pa} پتانسیل پیک آندی و E_{pc} پتانسیل پیک کاتدی می باشد. عموماً این تکنیک برای آنالیز کمی بکار نمی رود زیرا حساسیت کمی دارد.



شکل (۱-۱) ولتاوگرامهای چرخه ای برای فرآیندهای اکسایش - کاهش: (الف) برگشت پذیر

(ب) برگشت ناپذیر و (B) شبه برگشت پذیر

می توان برای تعیین ضریب نفوذ گونه ها، سرعت روبش پتانسیل را در یک سری از آزمایش ها تغییر داد. در این روش نمودار I_{pc} در برابر جذر سرعت روبش رسم می شود. در یک سیستم برگشت پذیر، ارتفاع پیک به طور خطی با جذر سرعت روبش تغییر می کند. شیب خط به دست آمده، بر طبق معادله راندلس - سوویک^۱ (معادله) با ضریب نفوذ متناسب می باشد.

$$I_p = 269 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_b$$

که در اینجا I_p ارتفاع پیک، n تعداد الکترون ها، A مساحت سطح الکتروود، D ضریب نفوذ، v سرعت روبش پتانسیل و C_b غلظت توده محلول می باشد.

برای فرآیند های برگشت ناپذیر (واکنش های با سرعت مبادله ی الکترون کند)، اندازه ی پیک های انفرادی کاهش یافته، به مقدار زیاد از هم جدا می شوند شکل (۱-۱ ب A). سیستم های کاملاً برگشت نا پذیر، با جابجایی پتانسیل پیک متناسب با سرعت روبش مشخص می شوند:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{K^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right) \right]^{1/2}$$

که در آن α ضریب انتقال و n_a تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله ی تعیین کننده سرعت انتقال بار است. بنابراین، E_p در پتانسیل های بزرگ تر از E° ، با پتانسیل اضافی وابسته به K° و α ظاهر می شود. مستقل از مقدار K° ، این چنین جابجایی پیک می تواند با تعویض مناسب سرعت روبش جبران شود. پتانسیل پیک و پتانسیل نیمه پیک (در دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد) به اندازه ی $48/\alpha n$ از هم متفاوت خواهند بود. جریان دماغه، ارائه شده با:

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

باز هم با غلظت توده ی محلول متناسب است، ولی از نظر ارتفاع کوتاه خواهد بود. با قبول مقدار $0/5$ برای α ، نسبت جریان پیک های برگشت پذیر به برگشت نا پذیر برابر با $1/27$ می شود (یعنی، جریان پیک برای فرآیند برگشت نا پذیر در حدود ۸۰ درصد جریان پیک برگشت پذیر است).

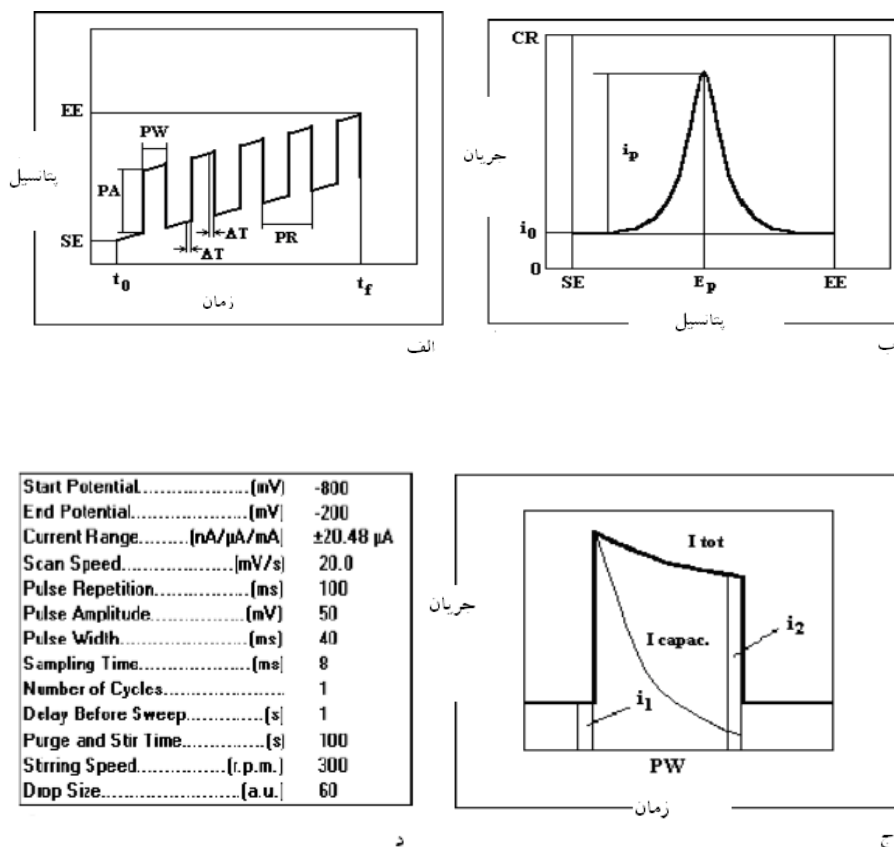
^۱-Randls Sercik Equation

برای سیستم های شبه برگشت پذیر ($10^{-5} > k^{\circ} > 10^{-1}$)، جریان با هر دو عامل انتقال بار و انتقال جرم کنترل می شود. در کل، ولتاموگرام های یک سیستم شبه برگشت پذیر، جدایی بیشتری را در پتانسیل های پیک در مقایسه با یک سیستم برگشت پذیر شکل (۱-۱ ب) نشان می دهند. ولتامتری چرخه ای می تواند برای مقاصد کمی نیز بر اساس اندازه گیری های جریان پیک، مفید واقع شود این گونه کاربرد های کمی، مستلزم تشکیل خط زمینه ی ویژه است. برای پیک های مجاور هم

در یک مخلوط)، خط زمینه برای پیک دوم از امتداد نزول جریان دماغه ی اول (بر اساس $t^{1/2}$) به دست می آید. واکنش های زمینه، عمدتاً آن هایی که به باردار شدن لایه ی دوگانه و فرآیند های کاهش سطحی مرتبط می شوند، حد تشخیص را در حوالی غلظت $M \times 10^{-5}$ محدود می سازند. ولتامتری چرخه ای با کسر جریان زمینه می تواند برای اندازه گیری غلظت های کمتر به کار رود [۴]. ولتامتری چرخه ای با روبش سریع (۱۰۰۰ ولت بر ثانیه) و با کسر زمینه، کاربرد فزاینده ای را برای بررسی انتقال دهنده های عصبی (نظیر دوپامین یا سروتونین) در محیط زنده در مغز نشان داده است. این گونه تلفیقی از کسر دیجیتالی زمینه و اندازه گیری های سریع ولتامتری، تفکیک زمانی کمتر از ثانیه را فراهم می نماید که برای تشخیص تغییرات غلظت فعال در حد میکرو مولار به وجود آمده در محیط برون سلولی مغز ضروری است. تفکیک خوب زمانی و شیمیایی این گونه آزمایش های ولتامتری چرخه ای در محیط زنده، اطلاعات پیشرفته تری را از شیمی مغز ارائه می نماید. این آزمایش های روبشی تکراری در محیط زنده، مقادیر زیادی از داده ها را به وجود می آورد که به خوبی به صورت تصاویر هم تراز رنگی سه بعدی (پتانسیل، جریان، زمان) نمایش داده می شوند [۵].

۲-۳-۱ ولتامتری پالس تفاضل [۶-۹]

اگر یک سری پالس های ثابت پتانسیل بر روبش خطی سوار شود، یک افزایش ثابت در سیگنال مشاهده می شود. به هر حال اگر اختلاف بین جریان درست قبل و در انتهای پالس اندازه گیری شود، یک تأثیر کم بوسیله جریان خازنی مشاهده می گردد. در این روش جریان تفاضلی یک ولتاموگرام با پیک تیز ایجاد می کند. این روش خیلی حساس است و گستره حد تشخیص آن $10 - 100 \mu\text{g/L}$ می باشد. شکل (۲-۱) ولتامتری پالس تفاضلی و پارامتر های مربوط به آن را نشان داده است.



شکل (۱-۲) ولتامتری پالس تفاضلی (الف) روبش آندی پتانسیل (ب) منحنی ولتاموگرام (ج) فرایند جریان در طی اعمال پالس (د) پارامترهای نوعی یک روبش آندی.

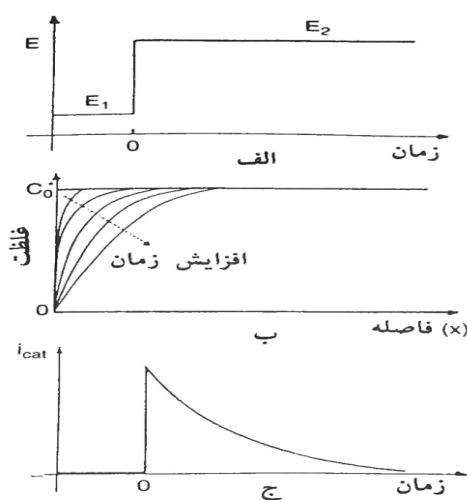
۳-۳-۱ کروئوآمپرومتری

کروئوآمپرومتری شامل تغییر لحظه ای پتانسیل الکتروود کار، از مقداری که در آن واکنش فارادی رخ نمی دهد، به پتانسیلی است که در آن غلظت سطحی گونه الکترو فعال به طور مؤثر برابر با صفر می گردد. در شکل (۱-۳ الف)، یک الکتروود کار ساکن و محلولی که به هم زده نمی شود، مورد استفاده قرار می گیرد. وابستگی جریان حاصل نسبت به عامل زمان پیگیری می شود. از آنجا که انتقال ماده در این شرایط کاملاً از طریق انتشار انجام می گیرد، منحنی جریان - زمان، تغییر گرادیان غلظت را در مجاورت سطح الکتروود منعکس می سازد. این امر متضمن بسط تدریجی لایه انتشار همراه با تهی شدن آن از واکنشگر و در نتیجه کاهش شیب برش غلظتی به موازات پیشرفت زمان است، شکل (۱-۳)

ب). بنابراین، شدت جریان (در یک الکتروود مسطح) به صورتی که با معادله کاترل داده می شود، شکل

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1-3) \text{ ج)، متناسب با زمان کاهش می یابد:}$$

این چنین پایداری $it^{1/2}$ را غالباً "رفتار کاترلی" می نامند. انحراف از این رفتار در زمان های طولانی (معمولاً بیش از ۱۰۰ ثانیه) به عنوان نتیجه ای از اثرات همرفت طبیعی ظاهر می شود و یا به هنگام بکارگیری الکتروود هایی کوچک با نسبت پیرامون بر مساحت بزرگ مشاهده می گردد. در حالت اخیر، جریانی مستقل از زمان (متناسب با غلظت) برای زمان های بالاتر از ۰/۱ ثانیه، به دلیل مشارکت انتشار شعاعی بزرگ بدست می آید. ملاحظات مشابهی در مورد الکتروود های کروی به کار می رود که برای آن ها پاسخ جریان به دنبال اعمال پله پتانسیل، دارای یک عبارت مستقل از زمان و یک عبارت وابسته به زمان می باشد. برای زمان های کوتاه ($t < 50 \text{ ms}$)، جریان بارداری زمینه نیز دخالت می کند. مشاهده جریان های زمینه گذرای اضافی (همراه با واکنش های ردوکس سطحی) برای آزمایش های کرونو آمپرومتری با الکتروود های جامد متداول شد. کرونوآمپرومتری اغلب برای اندازه گیری ضریب انتشار گونه های الکترو فعال یا مساحت سطح الکتروود کار بکار می رود. کاربرد تجزیه ای کرونوآمپرومتری (مانند تجزیه مواد زیستی در محیط زنده) به اعمال پتانسیل به صورت پالس های مکرر به الکتروود کار در فواصل زمانی ثابت مربوط می شود.



شکل (۳-۱) آزمایش کرونوآمپرومتری: (الف) نمودار تغییر پتانسیل - زمان، (ب) تغییرات برش های غلظتی با زمان، (ج)

پاسخ شدت جریان - زمان به وجود آمده.