



١٤٣١ هـ - ٢٠١٠ م



دانشکده شیمی
گروه شیمی تجزیه

بایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان:

تهیه الکتروود مغز مداد اصلاح شده با فیلم بیسموت و کاربرد آن در در
الکتروکاتالیز و اندازه گیری برخی ترکیبات آلی

Preparation of modified pencil-lead electrode with bismuth film and it's
application in the electrocatalysis and determination of some organic compounds

استاد راهنما:

آقای دکتر کریم اسدپورزینالی

دوره اولیایان رشته شیمی تجزیه
تیم بهار ۱۳۸۹

استاد مشاور:

آقای دکتر حسین داستانگو

۱۳۸۹ / ۵ / ۳

پژوهشگر:

پروانه نجفی مرندی

تیر ۱۳۸۹

۱۴۵۸۳۴

نیایش

الهی ، توانگران را به دیدن خانه خوانده ای ، و درویشان را به دیدار خداوند خانه،
آنان سنگ و گل دارند و اینان جان و دل، آنان سرگرم در صورتند و اینان محو در معنا،
خوشا آن توانگری که درویش است.

پروردگارا چون تو حاضری چه جویم و چون تو ناظری چه گویم!

الهی به حق خودت حضورم ده و از جمال آفتاب آفرینت نورم!

بار الهی وای بر من اگر دانشم رهنم شود و کتابم حجاب!

الهی حق محمد و آل محمد بر ما عظیم است، «اللَّهُمَّ صَلِّ عَلَى مُحَمَّدٍ وَآلِ مُحَمَّدٍ».

تقدیم به بزرگترین تلاشگر نستوهم

پدر

تقدیم به فرشته مهر و اسوه صبر و فداکاری

مادر

که زندگیم برایشان همه رنج است و وجودشان برایم همه مهر،

تقدیم به همراه و مشوقم

پریای عزیزم

که حضورش همواره شادی بخش لحظات زندگیم بوده است.

امیدوارم که مقبول پیشگاهتان باشد.

با تقدیر و تشکر از :

استاد راهنمای ارجمندم،

جناب آقای دکتر کریم اسدیپور زینالی

که در طول مدت تحصیل از محضرشان علم و ادب آموختم.

از خداوند منان برایشان طول عمر با عزت توأم با سلامتی

مسئلت دارم.

با سپاس و تشکر از:

استاد بزرگوار جناب آقای دکتر حسین داستانگو که افتخار بهره مندی از مشاوره ایشان را داشته ام.

استاد بزرگوار جناب آقای دکتر اسماعیل علیپور که زحمت داوری پایان نامه را عهده دار بوده اند.

اساتید فرهیخته و محترم گروه شیمی تجزیه جناب آقایان: دکتر پورنقی آذر، دکتر منظوری، دکتر سرورالدین، دکتر مجیدی، دکتر فرج زاده، دکتر امجدی و دکتر ناصری و سایر اساتید محترم دانشکده شیمی که همواره خوشه چین خرمن علم و اخلاقشان بوده ام.

دوستان هم آزمایشگاهی و دانشکده خانمها قلی زاده، هریسی، جعفری، مطهری نژاد، اسفندیاری، جابری و کریمی و آقایان حافظی، ولی پور، سهیلی آزاد، حسن نژاد و محبوبی که همراهی و همکاری همیشگی ایشان دلگرمی من در پیمودن این راه بوده است.

تمام دوستان و همراهانی که در این مدت لطف شان شامل حال بنده بوده و خواسته یا ناخواسته خاطر ایشان را آزرده ام.

نام خانوادگی: نجفی مرندی	نام: پروانه
عنوان پایان نامه: تهیه الکتروود مغز مداد اصلاح شده با فیلم بیسموت و کاربرد آن در الکتروکاتالیز و اندازه گیری برخی ترکیبات آلی	
استاد راهنما: آقای دکتر کریم اسدپورزینالی استاد مشاور: آقای دکتر حسین داستانگو	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: تجزیه	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۹/۰۴/۲۶	تعداد صفحه: ۱۳۰
کلید واژه: الکتروودهای اصلاح شده، بیسموت، کمومتریکس، افزایش استاندارد بر مبنای سیگنال خالص آنالیت، طراحی ترکیب مرکزی، مترونیدازول، ۲-نیتروفنول، ۴-نیتروفنول	
چکیده:	
<p>الکتروودهای اصلاح شده با بیسموت (BFE) جایگزین مناسبی برای الکتروودهای جیوه می باشند که با وجود داشتن مزایای الکتروودهای جیوه، برخلاف آن ها بیسموت جزء مواد دوست دار طبیعت محسوب می شود بنابراین در کار پژوهشی حاضر از روش <i>ex-situ</i> برای اصلاح سطح الکتروود مغز مداد استفاده شده است، مغز مداد به دلیل در دسترس بودن و هزینه پایین به عنوان بستر استفاده شده است.</p> <p>به منظور بهینه سازی پارامترهای موثر در تهیه الکتروود و اندازه گیری آنالیت از یک روش چند متغیره با عنوان طراحی ترکیب مرکزی (CCD) استفاده شده است، این روش معایب روش یکی در یک زمان را مرتفع می سازد، بدین مفهوم که این روش امکان بررسی پارامترها به طور همزمان و برهم کنش آن ها بر روی یکدیگر را در تعیین شرایط بهینه وارد نموده و با کاهش تعداد آزمایش ها در زمان و مواد صرفه جویی می شود.</p> <p>از این الکتروود به منظور اندازه گیری داروی مترونیدازول در نمونه حقیقی و بیولوژیکی بهره گرفته شده است. بدین منظور از روش های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه ای، ولتامتری پالس تفاضلی و آمپرومتری هیدرودینامیک استفاده شده است. همچنین به دلیل اهمیت حضور ترکیبات نیتروفنولی به طور همزمان به عنوان یک آلاینده زیست محیطی بویژه در آب های سطحی از این الکتروود برای اندازه گیری همزمان ۲-نیتروفنول و ۴-نیتروفنول به کمک یک روش کمومتریکس با عنوان افزایش استاندارد بر اساس مفهوم سیگنال خالص آنالیت استفاده شده است. این روش به منظور اندازه گیری همزمان ترکیبات و رفع مزاحمت ها ارائه شده است.</p>	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : بررسی منابع
۱-مقدمه	۱-مقدمه
۱-۱-الکترودها و اصلاح آنها	۱-۱-الکترودها و اصلاح آنها
۱-۱-۱-دلایل اصلاح الکترودها	۱-۱-۱-دلایل اصلاح الکترودها
۲-۱-۱-روش های اصلاح الکترودها	۲-۱-۱-روش های اصلاح الکترودها
۲-۱-معرفهای اصلاح کننده	۲-۱-معرفهای اصلاح کننده
۱-۲-۱-الکترودهای اصلاح شده با فیلم بیسموت	۱-۲-۱-الکترودهای اصلاح شده با فیلم بیسموت
۲-۲-۱-مزایای الکترودهای فیلم بیسموت	۲-۲-۱-مزایای الکترودهای فیلم بیسموت
۳-۲-۱-بسترهای مورد استفاده در الکترودهای اصلاح شده با بیسموت	۳-۲-۱-بسترهای مورد استفاده در الکترودهای اصلاح شده با بیسموت
۳-۱-روش های پوشش دهی	۳-۱-روش های پوشش دهی
۴-۱-روش های پوشش دهی بسترهای BFE	۴-۱-روش های پوشش دهی بسترهای BFE
۱-۴-۱-روش ex-situ plating	۱-۴-۱-روش ex-situ plating
۲-۴-۱-روش in-situ plating	۲-۴-۱-روش in-situ plating
۳-۴-۱-روش اصلاح توده الکترودها	۳-۴-۱-روش اصلاح توده الکترودها
۵-۱-تمیز سازی الکترودها	۵-۱-تمیز سازی الکترودها
۶-۱-استفاده از الکترودهای اصلاح شده با بیسموت در اندازه گیری های الکتروآنالیتیکی	۶-۱-استفاده از الکترودهای اصلاح شده با بیسموت در اندازه گیری های الکتروآنالیتیکی
۷-۱-کمومتریکس	۷-۱-کمومتریکس
۸-۱-بهینه سازی	۸-۱-بهینه سازی
۱-۸-۱-بهینه سازی و اهداف آن	۱-۸-۱-بهینه سازی و اهداف آن
۲-۸-۱-انواع روش های بهینه سازی	۲-۸-۱-انواع روش های بهینه سازی
۹-۱-روش های کالیبراسیون	۹-۱-روش های کالیبراسیون
۱-۹-۱-کالیبراسیون کلاسیک (تک متغیره)	۱-۹-۱-کالیبراسیون کلاسیک (تک متغیره)
۲-۹-۱-کالیبراسیون چند متغیره	۲-۹-۱-کالیبراسیون چند متغیره

۲۱ ۱-۲-۹-۱- سیگنال خالص آنالیت
۲۲ ۲-۲-۹-۱- روش های مبتنی بر سیگنال خالص آنالیت
۲۴ ۱۰-۱- مترونیدازول
۲۴ ۱-۱۰-۱- مترونیدازول و خواص آن
۲۵ ۲-۱۰-۱- روش های اندازه گیری مترونیدازول
۳۱ ۱۱-۱- ترکیبات نیتروفنولی
۳۱ ۱-۱۱-۱- ترکیبات نیتروفنولی و خواص آنها
۳۳ ۲-۱۱-۱- روش های اندازه گیری ترکیبات نیتروآروماتیک
۳۶ ۱۲-۱- اهداف کار پژوهشی حاضر

فصل دوم : بخش تجربی

۳۹ ۱-۲- معرفیها و مواد شیمیایی
۴۰ ۲-۲- تهیه محلول ها
۴۰ ۱-۲-۲- محلول مادر نیتروفنول
۴۰ ۲-۲-۲- محلول مادر مترونیدازول
۴۰ ۳-۲-۲- محلول بافر بریتون- رایبسون
۴۱ ۴-۲-۲- محلول بافر استات
۴۱ ۵-۲-۲- محلول نمک بیسموت نترات
۴۱ ۶-۲-۲- تهیه محلول مادر دارویی قرص مترونیدازول
۴۱ ۷-۲-۲- تهیه محلول حقیقی مترونیدازول از سرم خون انسانی
۴۲ ۱-۷-۲-۲- پروتئین زدایی از نمونه
۴۲ ۳-۲- تجهیزات و دستگاه ها
۴۳ ۴-۲- نرم افزارهای مورد استفاده
۴۳ ۵-۲- روش کلی اجرای آزمایش ها
۴۳ ۱-۵-۲- اصلاح الکتروود
۴۴ ۲-۵-۲- بررسی های ولتامتری چرخه ای

۳-۵-۲- ولتامتری پالس تفاضلی ۴۴

فصل سوم : نتایج و بحث

- ۳-۱- مطالعه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی مترونیدازول بر روی الکتروود مغز مداد اصلاح شده با بیسموت ۴۵
- ۳-۲- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی الکتروود مغز مداد اصلاح شده با بیسموت و الکتروود کربن شیشه‌ای ۴۶
- ۳-۳- بهینه سازی پارامترها ۴۷
- ۳-۳-۱- بهینه سازی چند متغیری پارامترهای مؤثر در تهیه الکتروود ۴۷
- ۳-۳-۲- بهینه سازی با طراحی ترکیب مرکزی ۴۸
- ۳-۳-۳- ارزیابی مدل برای بهینه سازی ۵۱
- ۳-۳-۴- تهیه الکتروود به روش ترسیب با روش پتانسیوستاتی ۵۲
- ۳-۳-۵- تهیه الکتروود به روش ترسیب فیلم Bi فلزی به شیوه ولتامتری چرخه ای ۶۴
- ۳-۳-۶- مقایسه نتایج حاصل از تهیه الکتروود به دو روش ولتامتری چرخه ای و کروئوآمپری ۶۶
- ۳-۴-۴- بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر رفتار الکتروشیمیایی مترونیدازول ۶۹
- ۳-۵-۵- بررسی های مبتنی بر ولتامتری چرخه ای ۷۲
- ۳-۵-۱- تاثیر سرعت روبش پتانسیل ۷۲
- ۳-۵-۲- بررسی پایداری سطح الکتروود مغز مداد اصلاح شده با بیسموت ۷۴
- ۳-۵-۳- بررسی تکرار پذیری پاسخ الکتروود اصلاح شده با بیسموت در قبال احیای مترونیدازول ۷۵
- ۳-۵-۴- رفتار ولتامتری چرخه ای الکتروود مغز مداد اصلاح شده با بیسموت ۷۶
- ۳-۶- بررسی های مبتنی بر دیفرانسیل پالس ولتامتری ۷۸
- ۳-۷- بررسی های مبتنی بر آمپرومتری هیدرودینامیک ۷۹
- ۳-۸- تعیین حد تشخیص (LOD) ۸۲
- ۳-۸-۱- تعیین حد تشخیص روش ولتامتری چرخه ای ۸۳
- ۳-۸-۲- تعیین حد تشخیص روش ولتامتری پالس تفاضلی ۸۵
- ۳-۸-۳- تعیین حد تشخیص روش آمپرومتری ۸۶
- ۳-۹- اندازه گیری مترونیدازول در نمونه حقیقی ۸۷

۸۷	۳-۹-۱- اندازه گیری مترونیدازول در فرآورده دارویی (قرص) به روش دیفرانسیل پالس ولتامتری
۸۹	۳-۱۰-۱- بررسی صحت روش
۹۰	۳-۱۰-۱- اندازه گیری مترونیدازول در قرص اسپایک شده
۹۰	۳-۱۰-۲- بررسی صحت روش سرم اسپایک شده
۹۱	۳-۱۱- مطالعه رفتار الکتروشیمیایی نیتروفنولها بر روی الکتروود مغز مداد اصلاح شده با بیسموت ...
۹۴	۳-۱۲- بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر رفتار الکتروشیمیایی ۲- نیتروفنول و ۴- نیتروفنول
	۳-۱۳- بررسی رفتار ۲-نیتروفنول و ۴-نیتروفنول بر روی الکتروود مغز مداد اصلاح شده به روش ولتامتری پالس تفاضلی
۹۹	
۹۹	۳-۱۴- بررسی جمع پذیری پلاروگرام های ۲-نیتروفنول و ۴-نیتروفنول
۱۰۰	۳-۱۵- محدوده خطی غلظتی ۲- نیتروفنول و ۴- نیتروفنول
۱۰۳	۳-۱۶- روش NAS-SAM
۱۰۳	۳-۱۶-۱- ارائه روش NAS-SAM برای اندازه گیری همزمان و کاربرد آن بر روی داده ها
۱۱۳	۳-۱۶-۲- حد تشخیص
۱۱۶	۳-۱۷- اندازه گیری نمونه حقیقی
۱۱۸	نتیجه گیری
۱۲۰	پیشنهاداتی جهت ادامه این کار پژوهشی
۱۲۱	منابع

فهرست شکلها

عنوان شکلها	صفحه
شکل (۱-۱) تصویر AFM از سطح BDD (a) سطح قبل از ته نشینی (b) بعد از ته نشینی.....	۹
شکل (۲-۱) ولتاموگرام چرخه ای ۴- نیتروفنول (a) بستر GCE (b) بستر اصلاح شده با Bi.....	۱۰
شکل (۳-۱) شکل فتولیتوگرافی تشکیل سنسور Bi کاتدپرانی شده.....	۱۲
شکل (۴-۱) طراحی ترکیب مرکزی برای بهینه سازی (a) دو فاکتوره و (b) سه فاکتوره.....	۱۸
شکل (a-۵-۱) طراحی ترکیب مرکزی.....	۱۸
شکل (b-۵-۱) طراحی ترکیب مرکزی.....	۱۹
شکل (۶-۱) سیگنال خالص آنالیت بعنوان بخشی از طیف آنالیت بدون دخالت دیگر گونه ها.....	۲۲
شکل (۷-۱) ساختار مولکولی مترونیدازول.....	۲۴
شکل (۸-۱) طرح احیای الکتروشیمیایی مترونیدازول در سطح الکتروود اصلاح شده با DNA.....	۲۶
شکل (۹-۱) ولتاموگرام پالس تفاضلی مترونیدازول (A MFE B DNA-GCE) با دو دقیقه پیش تغلیظ DNA-GCE (B' بدون پیش تغلیظ C) GCE.....	۲۶
شکل (۱۰-۱) LSV مترونیدازول (a) GCE فعال شده (b) GCE فعال نشده.....	۲۷
شکل (۱۱-۱) ولتاموگرام چرخه ای مترونیدازول بر روی HMDE در (A pH=8.9) (B) بافر سیترات / (pH=7.4).....	۲۸
شکل (۱۲-۱) ولتاموگرام چرخه ای مترونیدازول در بافر سیترات بر روی GCE.....	۲۹
شکل (۱۳-۱) ولتاموگرام چرخه ای مترونیدازول بر روی الکتروود (A DNA/GCE) (B) GCE.....	۳۰
شکل (۱۴-۱) (a) پارانیتروفنول، (b) اورتونیتروفنول.....	۳۲
شکل (۱۵-۱) واکنش الکتروشیمیایی نیتروفنول ها.....	۳۳
شکل (۱۶-۱) ولتاموگرام چرخه ای (a) نیترو بنزن، (b) ۴-نیتروفنول بر روی میکروالکتروود طلا.....	۳۴
شکل (۱۷-۱) مکانیسم الکتروشیمیایی و ولتاموگرام چرخه ای نیتروفنول.....	۳۵
شکل (۱۸-۱) ولتاموگرام چرخه ای پارانیتروفنول (pH=8) بر روی HAP-CPE.....	۳۶

- شکل (۱-۳) ولتامتری چرخه ای بر روی الکترودهای (a) مغز مداد اصلاح نشده (b) مغز مداد اصلاح نشده در حضور مترونیدازول (c) مغز مداد اصلاح شده با بیسموت در حضور مترونیدازول ۴۶
- شکل (۲-۳) ولتاموگرام های چرخه ای مترونیدازول در بافر بریتون راینسون (a) الکترودهای مغز مداد اصلاح شده (b) الکترودهای کربن شیشه ای ۴۷
- شکل (۳-۳) تغییرات پاسخ نسبت به pH و زمان ترسیب (t) ۵۲
- شکل (۴-۳) تغییرات پاسخ نسبت به pH و غلظت Bi^{3+} (C) ۵۳
- شکل (۵-۳) تغییرات پاسخ نسبت به pH و پتانسیل ترسیب (V) ۵۴
- شکل (۶-۳) تغییرات پاسخ نسبت به V و t ۵۵
- شکل (۷-۳) تغییرات پاسخ نسبت به غلظت (C) و زمان (t) ۵۶
- شکل (۸-۳) تغییرات پاسخ نسبت به غلظت (C) و پتانسیل ترسیب (V) ۵۷
- شکل (۹-۳) تأثیر دو پارامتر pH و V بر I ۵۹
- شکل (۱۰-۳) تأثیر دو پارامتر pH و C بر I ۵۹
- شکل (۱۱-۳) تأثیر دو پارامتر pH و t بر I ۵۹
- شکل (۱۲-۳) تأثیر دو پارامتر t و V بر I ۵۹
- شکل (۱۳-۳) تأثیر دو پارامتر t و C بر I ۶۰
- شکل (۱۴-۳) تأثیر دو پارامتر V و C بر I ۶۰
- شکل (۱۵-۳) کروئوآمپروگرام بیسموت در بافر بریتون-راینسون و غلظت $0.01 mM$ ۶۱
- شکل (۱۶-۳) کروئوآمپروگرام ترسیب بیسموت بر روی الکترودهای مغز مداد از محلول شامل (a) 0.01 تا (g) ۲۰
- میلی مولار از Bi^{3+} ۶۲
- شکل (۱۷-۳) ولتاموگرام الکترودهای مغز مداد در محلول حاوی بیسموت در بافر بریتون-راینسون ۶۴
- شکل (۱۸-۳) ولتاموگرام الکترودهای مغز مداد بیسموت در محلول حاوی بافر بریتون-راینسون ۶۴
- شکل (۱۹-۳) ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای مغز مداد در محلول Bi^{3+} در غلظتهای (a) 5.0 ، (b) 3.0 ، (c) 1.0 ، (d) 1.0 ، (e) 0.5 ، (f) 0.1 و (g) 0.01 میلی مولار ۶۵
- شکل (۲۰-۳) ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای مغز مداد اصلاح شده با بیسموت فلزی به روش (a) پتانسیوستاتیک، (b) ولتامتری چرخه ای ۶۷

- شکل (۲۱-۳) شرایط ۴ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۷
- شکل (۲۲-۳) شرایط ۶ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۷
- شکل (۲۳-۳) شرایط ۸ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۸
- شکل (۲۴-۳) شرایط ۱۰ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۸
- شکل (۲۵-۳) شرایط ۱۲ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۸
- شکل (۲۶-۳) شرایط ۱۴ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۸
- شکل (۲۷-۳) شرایط ۱۵ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۸
- شکل (۲۸-۳) شرایط ۱۶ از جدول طراحی ترکیب مرکزی ۶۸
- شکل (۲۹-۳) تغییرات پاسخ نسبت به pH و سرعت روبش ۷۲
- شکل (۳۰-۳) ولتاموگرام های چرخه ای مترونیدازول $10^5 M$ در سرعت های روبش a تا j ۷۳
- شکل (۳۱-۳) نمودار تغییرات جریان دماغه بر حسب سرعت روبش پتانسیل برای ولتاموگرام های ثبت شده (شکل ۳۰-۳) ۷۴
- شکل (۳۲-۳) نمودار تغییرات جریان دماغه بر حسب مجذور سرعت روبش پتانسیل برای ولتاموگرام های ثبت شده (شکل ۳۰-۳) ۷۴
- شکل (۳۳-۳) نمودار تغییرات جریانهای دماغه حاصل از احیا مترونیدازول $5 \times 10^5 M$ بر روی الکتروود مغز مداد اصلاح شده با Bi در فواصل زمانی مختلف در بافر بریتون- رابینسون pH=۴ ۷۵
- شکل (۳۴-۳) ولتاموگرام چرخه ای پس از هشت مرتبه هم زدن در حضور مترونیدازول $5 \times 10^5 M$ ۷۶
- شکل (۳۵-۳) ولتاموگرامهای چرخه ای الکتروود مغز مداد اصلاح شده در حضور غلظتهای مختلف از مترونیدازول به ترتیب (a-j) ۷۷
- شکل (۳۶-۳) نمودار تغییرات جریان دماغه کاتدی بر حسب غلظتهای مترونیدازول برای ولتاموگرامهای شکل (۳۵-۳) ۷۷
- شکل (۳۷-۳) ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود مغز مداد اصلاح شده با Bi در حضور غلظتهای مختلف از مترونیدازول ۷۸
- شکل (۳۸-۳) نمودار تغییرات جریان دماغه کاتدی بر حسب غلظت مترونیدازول برای پالس ولتاموگرامهای ثبت شده در ۷۹

- شکل (۳-۳۹) آمپروگرام هیدرودینامیک به دست آمده برای احیا الکتروکاتالیتیکی مترونیدازول..... ۸۰
- شکل (۳-۴۰) آمپروگرام هیدرودینامیک به دست آمده برای مترونیدازول در سطح الکترواد اصلاح شده در محدوده غلظتی بعدی..... ۸۱
- شکل (۳-۴۱) نمودار معیارگیری آمپروگرام شکل های (۳-۳۹) و (۳-۴۰)..... ۸۱
- شکل (۳-۴۲) ولتاموگرام های پالس تفاضلی اندازه گیری قرص مترونیدازول به روش افزایش استاندارد حاصل از سه بار افزایش..... ۸۷
- شکل (۳-۴۳) نمودار معیارگیری مربوط به افزایش استاندارد حاصل از سه مرحله افزایش محلول استاندارد مترونیدازول بر روی محلول فرآورده دارویی با غلظت مجهول..... ۸۸
- شکل (۳-۴۴) ولتاموگرام چرخه ای الکترواد مغز مداد درون الکترولیت حاوی شامل بافر بریتون- رابینسون $\text{pH}=5$ و سرعت روبش 100 mVs^{-1} (a) در غیاب (b) در حضور ۲- نیتروفنول..... ۹۱
- شکل (۳-۴۵) ولتاموگرام چرخه ای الکترواد مغز مداد درون الکترولیت حاوی شامل بافر بریتون- رابینسون $\text{pH}=5$ و سرعت روبش 100 mVs^{-1} (a) در غیاب، (b) در حضور ۴- نیتروفنول..... ۹۲
- شکل (۳-۴۶) ولتاموگرام چرخه ای بر روی الکترودهای (a) مغز مداد اصلاح شده در بافر (b) مغز مداد اصلاح نشده در حضور ۲- نیتروفنول، (c) مغز مداد اصلاح شده در حضور ۲- نیتروفنول..... ۹۳
- شکل (۳-۴۷) ولتاموگرام چرخه ای محلول الکترولیت حامل شامل بافر بریتون- رابینسون با $\text{pH}=5$ و سرعت روبش 100 mVs^{-1} بر روی الکترودهای (a) مغز مداد اصلاح شده، (b) مغز مداد اصلاح نشده در حضور ۴- نیتروفنول، (c) مغز مداد اصلاح نشده در حضور ۴- نیتروفنول..... ۹۳
- شکل (۳-۴۸) تغییرات پاسخ (E) نسبت به pH و سرعت روبش..... ۹۷
- شکل (۳-۴۹) تغییرات پاسخ (I) نسبت به pH و سرعت روبش..... ۹۷
- شکل (۳-۵۰) تغییرات پاسخ (I) نسبت به pH و سرعت روبش..... ۹۸
- شکل (۳-۵۱) تغییرات پاسخ (E) نسبت به pH و سرعت روبش..... ۹۸
- شکل (۳-۵۲) ولتاموگرام پالس تفاضلی (a) ۲- نیتروفنول و (b) ۴- نیتروفنول (c) مخلوط این دو..... ۹۹
- شکل (۳-۵۳) ولتاموگرام پالس تفاضلی حاصل از ۲- نیتروفنول و ۴- نیتروفنول، مخلوط این دو ایزومر و مجموع ریاضی آنها..... ۱۰۰
- شکل (۳-۵۴) DPV حاصل از افزایش غلظت ۲- نیتروفنول..... ۱۰۱

- شکل (۳-۵۵) نمودار جریان دماغه بر حسب غلظت برای ولتاموگرام های شکل (۳-۵۴)..... ۱۰۱
- شکل (۳-۵۶) DPV حاصل از افزایش غلظت ۴-نیتروفنول..... ۱۰۲
- شکل (۳-۵۷) نمودار جریان دماغه بر حسب غلظت برای ولتاموگرام های شکل (۳-۵۶)..... ۱۰۲
- شکل (۳-۵۸) بردار NAS مزاحم (گونه B)..... ۱۰۳
- شکل (۳-۵۹) بردار NAS آنالیت (گونه A)..... ۱۰۴
- شکل (۳-۶۰) تغییرات زاویه بین تک تک بردارها و مجموع آنها پس از افزایش استاندارد (°) زاویه مربوط به آنالیت، (■) گونه مزاحم..... ۱۰۴
- شکل (۳-۶۱) نمودار مربوط به طول بردار NAS بعد از افزایش استاندارد..... ۱۰۵
- شکل (۳-۶۲) افزایش جریان با افزایش غلظت ۴-نیتروفنول (آنالیت) و تغییرات NAS برای گونه آنالیت و مزاحم (۲-نیتروفنول)..... ۱۰۶
- شکل (۳-۶۳) افزایش جریان با افزایش غلظت آنالیت و تغییرات NAS برای گونه آنالیت و مزاحم..... ۱۰۷
- شکل (۳-۶۴) افزایش جریان با افزایش غلظت آنالیت (۲-نیتروفنول) و تغییرات NAS برای گونه آنالیت و مزاحم (۴-نیتروفنول)..... ۱۰۹
- شکل (۳-۶۵) افزایش جریان با افزایش غلظت آنالیت و تغییرات NAS برای گونه آنالیت و مزاحم..... ۱۱۰
- شکل (۳-۶۶) نمودار برای اندازه گیری ۴-نیتروفنول در حضور ۲-نیتروفنول..... ۱۱۱
- شکل (۳-۶۷) نمودار برای اندازه گیری ۲-نیتروفنول در حضور ۴-نیتروفنول..... ۱۱۲
- شکل (۳-۶۸) اسپایک جهت اندازه گیری غلظت ۲-نیتروفنول..... ۱۱۷

فهرست جداول

عنوان جدولها	صفحه
جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی ۲-نیترو و ۴-نیتروفنول.....	۳۳
جدول (۱-۲) معرف ها و مواد شیمیایی.....	۳۹
جدول (۱-۳) عوامل مورد بهینه سازی توسط نرم افزار MINITAB.....	۴۹
جدول (۲-۳) سطوح مورد بررسی برای عوامل مؤثر روی سیستم.....	۵۰
جدول (۳-۳) جدول طراحی ترکیب مرکزی.....	۵۰
(جدول ۳-۴) جریان پتانسیل دماغه برای آزمایش های بهینه سازی.....	۵۱

جدول (۵-۳) جدول طراحی ترکیب مرکزی	۶۳
جدول (۶-۳) سطوح مورد بررسی برای عوامل مؤثر روی سیستم اندازه گیری متروئیدازول به روش ولتامتری	
چرخه ای	۷۰
جدول (۷-۳) جدول طراحی ترکیب مرکزی	۷۱
جدول (۸-۳) داده های حاصل از نمودار معیارگیری ولتامتری چرخه ای و پردازش آماری آنها	۸۴
جدول (۹-۳) داده های حاصل از نمودار معیارگیری ولتامتری پالس تفاضلی و پردازش آماری آنها	۸۵
جدول (۱۰-۳) داده های حاصل از نمودار معیارگیری آمپرومتری و پردازش آماری آنها	۸۶
جدول (۱۱-۳) نتایج حاصل از سه بار آزمایش اندازه گیری ولتامتری پالس تفاضلی قرص متروئیدازول به روش	
افزایش استاندارد	۸۸
جدول (۱۲-۳) نتایج اندازه گیری نمونه حقیقی	۹۱
جدول (۱۳-۳) سطوح مورد بررسی برای عوامل مؤثر روی سیستم	۹۴
جدول (۱۴-۳) جدول طراحی ترکیب مرکزی برای ۲- نیتروفنول	۹۵
جدول (۱۵-۳) جدول طراحی ترکیب مرکزی برای ۴- نیتروفنول	۹۶
جدول (۱۶-۳) جدول مربوط به خطای به دست آمده برای اندازه گیری ۴- نیتروفنول در حضور	
۲- نیتروفنول	۱۱۲
جدول (۱۷-۳) : جدول مربوط به خطای به دست آمده برای اندازه گیری ۲- نیتروفنول در حضور	
۴- نیتروفنول	۱۱۳
جدول (۱۸-۳) داده های حاصل از نمودار معیارگیری ولتامتری پالس تفاضلی برای ۲- نیتروفنول	۱۱۴
جدول (۱۹-۳) داده های حاصل از نمودار معیارگیری ولتامتری پالس تفاضلی برای ۴- نیتروفنول	۱۱۵



بررسی منابع

۱- مقدمه

۱-۱- الکترودها و اصلاح آنها

در واکنش های الکتروشیمیایی الکتروود در نقش واسطه ای برای انتقال الکترونها عمل می کند یک الکتروود ایده آل بایستی دارای شرایطی از قبیل پایداری مکانیکی، غیرفعال بودن شیمیایی، محدوده وسیع پتانسیلی و سطح تکرارپذیری بالا باشد.

از جمله زمینه های مطرح در الکتروشیمی، الکترودهای اصلاح شده شیمیایی^۱ می باشند که از دهه ۱۹۷۰ در علم الکتروشیمی مطرح شده و تاکنون دستخوش تغییرات فراوانی شده اند.

اصلاح الکتروود به معنای پوشاندن سطح الکتروود با لایه ای از یک ترکیب شیمیایی به منظور تغییر رفتار الکتروشیمیایی الکتروود است که در صورت انتخاب اصلاحگر^۲ مناسب، کارایی الکتروود بهبود می یابد [۱].

۱-۱-۱- دلایل اصلاح الکترودها

اصلاح سطح الکتروود سبب افزایش سرعت فرآیندهای الکتروشیمیایی شده و در حالت کلی باعث الکتروکاتالیز واکنش های الکتروشیمیایی می گردد [۲]. خاصیت الکتروکاتالیتیکی این دسته الکترودها موجب می شود تا بسیاری از گونه ها در نزدیکی پتانسیل های ترمودینامیکی خود اکسید یا احیا شوند. بسیاری از معضلات نظیر رفتارهای برگشت ناپذیر و یا شبه برگشت پذیر و انتقالات کند الکترونی و یا نیاز به ولتاژ اضافی از طریق استفاده از الکتروود با سطح اصلاح شده حل می گردد، در نتیجه افزایش سرعت فرایند انتقال بار (الکتروکاتالیز) فراهم می گردد.

¹- Chemically modified electrodes (CMEs)

²- Modifier

۲-۱-۱- روش های اصلاح الکترودها

سه روش عمده برای اصلاح الکترودها مطرح است. اولین مورد روش برون محل^۱ می باشد. در این روش الکتروود قبل از آنکه وارد محلول نمونه گردد، سطح آن اصلاح می شود [۱] یعنی بعد از قرار دادن الکتروود اولیه به مدت زمان مشخص داخل محلول اصلاحگر و انجام فرآیندهای لازم از این محلول خارج گردیده و اصلاحگر به طریقه جذب شیمیایی و یا تشکیل پیوندهای کووالانسی و یا الکتروته نشینی روی سطح الکتروود اتصال می یابد [۵-۲].

دومین روش برای اصلاح الکترودها روش درجا^۲ می باشد. در این روش اصلاحگرهای مختلفی با محدوده غلظتی مشخص به طور مستقیم بر روی محلول نمونه واقع در سل الکتروشیمیایی افزوده می شوند و اصلاحگر در حین آنالیز روی سطح الکتروود نشانده می شود. برای مثال در تکنیک عاری سازی آندی ترسیب همزمان یون بیسموت به عنوان اصلاحگر روی سطح الکتروود برای شناسایی ایندیم، سرب و کادمیم مورد استفاده قرار گرفته است [۵].

روش سوم روش اصلاح ساختار توده ای الکتروود است. در این مورد اصلاحگر با پودر گرافیت آغشته و ترکیب می شود و اصلاحگر به درون بافت الکتروود وارد می گردد به این ترتیب سطح الکتروود را می توان با هر بار پولیش دادن تجدید نمود [۱].

۲-۱-۲- معرفهای اصلاح کننده

از مواد مختلفی نظیر اکسیدهای فلزی [۵-۸]، ذرات فلزی واسطه [۹-۱۱]، زئولیتها [۹-۱۵]،

ترکیبات آلی متنوع [۱۲] و پلیمرهای ردوکس و پلیمرهای هادی [۱۶-۱۷] و یا روش های ترکیبی آنها و سایر مواد به منظور اصلاح سطح الکتروود استفاده شده اند.

^۱ - Ex-situ

^۲ - In-situ