



دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان:

بررسی اکسایش الکتروکاتالیزی و اندازه گیری ولتامتری D – پنی سیلامین توسط
فروسیانید در سطح الکتروود خمیر کربن و توسط یدیدپتاسیم در سطح الکتروود
کربن شیشه ای در محلولهای آبی

استاد راهنما:

دکتر جهانبخش رئوف

استاد مشاور:

دکتر رضا اوجانی

دانشجو:

مهسا مجیدیان

چکیده:

در این کار تحقیقاتی تعیین D-پنی سیلامین توسط اکسایش الکتروکاتالیزی در سطح الکتروود خمیرکربن در حضور واسطه گر ردوکس فروسیانید و در سطح الکتروود کربن شیشه ای در حضور واسطه گر یدید پتاسیم مورد بررسی قرار گرفته است.

رفتار الکتروشیمیایی واسطه گرهای ذکر شده در محیط های آبی با روش های ولتامتری چرخه ای و کرونوآمپرومتری بررسی شد. اکسایش الکتروشیمیایی D-پنی سیلامین در حضور این واسطه گرها در سطح الکتروود خمیرکربن و کربن شیشه ای و اثر عوامل مختلف نظیر pH محیط، سرعت روبش پتانسیل و غیره روی اکسایش الکتروکاتالیزی آن نیز مطالعه شد. نتایج نشان دادند که بهترین pH محیط برای اکسایش الکتروکاتالیزی D-پنی سیلامین در حضور فروسیانید و یدیدپتاسیم به ترتیب $pH = 7/00$ و $pH = 5/00$ می باشد و تحت این شرایط، پتانسیل اضافی به ترتیب 380 mV و 220 mV کاهش می یابد. جریان دماغه های اکسایش الکتروکاتالیزی D-پنی سیلامین به غلظت آن به طور خطی وابسته می باشد که نمودار های معیارگیری در محدوده های $2/0 \times 10^{-3} \text{ M} - 4/0 \times 10^{-5} \text{ M}$ و $1/8 \times 10^{-4} \text{ M} - 8/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ از غلظت D-پنی سیلامین در حضور فروسیانید و در محدوده های $1/5 \times 10^{-3} \text{ M} - 3/0 \times 10^{-5} \text{ M}$ و $1/2 \times 10^{-4} \text{ M} - 9/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ از غلظت D-پنی سیلامین در حضور یدید پتاسیم با روش های ولتامتری چرخه ای (CV) و ولتامتری با پالس تفاضلی (DPV) به دست آمدند. حدود تشخیص (بر مبنای 3σ) با استفاده از روش های CV و DPV به ترتیب در حضور فروسیانید معادل $1/8 \times 10^{-5} \text{ M}$ و $3/2 \times 10^{-6} \text{ M}$ و در حضور یدید پتاسیم برابر با $3/00 \times 10^{-5} \text{ M}$ و $3/48 \times 10^{-6} \text{ M}$ به ترتیب بدست آمدند.

همچنین، بعضی پارامترهای سینتیکی مانند ثابت سرعت واکنش کاتالیزی (k) و ضریب انتشار (D) این ترکیبات در محیط های آبی با استفاده از روش الکتروشیمیایی مختلف تعیین شدند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	فصل دوم: مبانی نظری
۵	۱-۲- فرآیندهای الکتروشیمیایی
۷	۱-۱-۲- واکنش الکتروشیمیایی ساده
۸	۲-۱-۲- الکتروکاتالیز ناهمگن
۱۰	۳-۱-۲- الکتروکاتالیز ردوکس ناهمگن
۱۰	۴-۱-۲- الکتروکاتالیز ردوکس همگن
۱۱	۲-۲- ولتاژ اضافی و انواع آن
۱۳	۳-۲- ویژگیهای مهم الکتروکاتالیست های واسطه ای
۱۳	۴-۲- واکنش های الکتروکاتالیز واسطه ای
۱۵	۵-۲- ارزیابی سینتیک واکنش های جفت شده کاتالیزی
۲۲	۶-۲- آزمون های تشخیصی برای واکنشهای الکتروکاتالیزی
۲۳	۷-۲- اهداف مطالعات الکتروشیمیایی و روشهای آن
۲۴	۸-۲- ولتامتری چرخه ای
۲۷	۹-۲- نگرش سینتیکی به سیستمهای الکتروشیمیایی
۲۸	۱-۹-۲- سیستم های برگشت پذیر
۲۹	۲-۹-۲- سیستم های برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر
۳۲	۱۰-۲- مطالعه مکانیسم واکنش ها
۳۵	۱۱-۲- الکترودهای کربن
۳۶	۱-۱۱-۲- الکترودهای کربن شیشه ای
۳۷	۲-۱۱-۲- الکترودهای خمیر کربن
۳۹	۱-۲-۱۱-۲- الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده شیمیایی
۴۱	فصل سوم: بخش تجربی
۴۲	۱-۳- مواد شیمیایی
۴۲	۲-۳- بافرهای مورد استفاده برای مطالعه تأثیر pH
۴۳	۳-۳- وسایل و تجهیزات
۴۴	۴-۳- الکترودها
۴۴	۱-۴-۳- تهیه الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده
۴۴	۲-۴-۳- آماده سازی الکترودهای کربن شیشه ای (GC)
۴۵	۱-۲-۴-۳- اندازه گیری مساحت سطح الکترودهای کربن شیشه ای

۴۷	فصل چهارم: بررسی رفتار الکتروشیمیایی فروسیانید در سطح الکتروود خمیر کربن
۴۸	۴-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی فروسیانید به روش ولتامتری چرخه ای
۴۹	۴-۱-۱- اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی فرو سیانید
۴۹	۴-۲-۲- اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی فروسیانید
۵۱	۴-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی فروسیانید به روش کروئوآمپرومتری
	فصل پنجم: بررسی اثر الکتروکاتالیزی فروسیانید بر اکسایش D- پنی سیلامین در سطح الکتروود خمیر کربن
۵۳	
۵۴	۵-۱- اکسایش الکتروکاتالیزی D- پنی سیلامین توسط واسطه گر فروسیانید
۵۵	۵-۲- تعیین pH بهینه برای الکتروکاتالیز
۵۷	۵-۳- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر اکسایش الکتروکاتالیزی D- پنی سیلامین
۵۸	۵-۴- بررسی اکسایش الکتروکاتالیزی D- پنی سیلامین به وسیله روش کروئوآمپری با پله پتانسیل دوگانه
۵۹	۵-۵- محاسبه ضریب انتقال الکترون اکسایش الکترو کاتالیزی D- پنی سیلامین به کمک نمودار تافل
۶۱	۵-۶- ارزیابی سینتیک واکنش جفت شده کاتالیزی
۶۲	۵-۷- تعیین حد تشخیص روش
۶۵	۵-۸- اندازه گیری D- پنی سیلامین در نمونه حقیقی به کمک روش پیشنهادی
۶۸	فصل ششم: بررسی رفتار الکتروشیمیایی یدید پتاسیم در محیط آبی
۶۹	۶-۱- بررسی اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی یدید پتاسیم
۷۰	۶-۲- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی یدید پتاسیم
۷۱	۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی یدید پتاسیم به وسیله روش کروئوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه
۷۳	فصل هفتم: بررسی اکسایش الکتروکاتالیزی D- پنی سیلامین توسط یدید پتاسیم در محیط آبی
۷۴	۷-۱- تعیین pH بهینه برای الکتروکاتالیز D- پنی سیلامین توسط یدید پتاسیم
۷۷	۷-۲- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر اکسایش الکتروکاتالیزی D- پنی سیلامین
۷۸	۷-۳- مطالعه فرآیند الکتروکاتالیز اکسایش D- پنی سیلامین توسط واسطه گر یدید پتاسیم به روش کروئوآمپرومتری
۸۰	۷-۴- ارزیابی واکنش جفت شده کاتالیزی
۸۷	۷-۵- تعیین حد تشخیص روش تعیین حد تشخیص روش جهت اندازه گیری D- پنی سیلامین
۹۱	۷-۶- اندازه گیری D- پنی سیلامین در نمونه حقیقی به کمک روش پیشنهادی
۹۳	فصل هشتم: نتیجه گیری کلی
۹۴	۸-۱- نتیجه گیری کلی
۹۵	۸-۲- پیشنهادات
۹۶	منابع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۶	شکل ۱-۲- مدل مرز مشترک الکتروود - محلول
۸	شکل ۲-۲- انواع فرایندهای الکتروشیمیایی: (a) واکنش الکتروشیمیایی ساده، (b) الکتروکاتالیز ناهمگن و (c) الکتروکاتالیز ردوکس ناهمگن
۱۱	شکل ۳-۲- مسیر کلی یک واکنش الکتروودی
۱۴	شکل ۴-۲- ولتا موگرام های چرخه ای محلول $16 \mu M$ سیتوکروم C_3 در بافر سیترات $50 mM$ با $pH = 6.3$ و در سرعت روبش $100 mV.s^{-1}$ در سطح الکترودهای (a) در غیاب آهن (III) آمونیوم سیترات، (b) بعد از افزودن $6 \times 10^{-4} M$ آهن (III) آمونیوم سیترات
۱۷	شکل ۵-۲- A- ولتاموگرام های صفحه چرخان $[Ru(vbpy)_3]^{2+}$ ($0.62 mM$) که بصورت واسطه ای توسط لایه پلیمری پلی $[Ru(vbpy)_3]^{2+}$ با $\Gamma = 3.5 \times 10^{-9} mol cm^{-2}$
۲۱	شکل ۶-۲- اثر پارامتر سینتیکی k_f/a روی شکل ولتاموگرام چرخه ای
۲۵	شکل ۷-۲- نمودار تغییرات پتانسیل نسبت به زمان در روش ولتامتری چرخه ای
۲۷	شکل ۸-۲- نحوه انجام ولتامتری چرخه ای با استفاده از یک سیستم سه الکتروودی
۳۰	شکل ۹-۲- ولتامتری چرخه ای C_{60} و C_{70} در محلولی از استونیتریل - تولوئن
۳۱	شکل ۱۰-۲- ولتاموگرام های چرخه ای برای فرآیندهای ردوکس (A) برگشت ناپذیر و (B) شبه برگشت پذیر
۳۷	شکل ۱۱-۲- ساختمان منفذ باز کربن شیشه ای مشبک
۴۶	شکل ۱-۳- A- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول پتاسیم فروسیانید $5 mM$ در پتاسیم کلراید $1 M$ در سرعتهای روبش پتانسیل (a) 30 ، (b) 50 ، (c) 80 ، (d) 100 و (e) $200 mVs^{-1}$ در سطح الکتروود (B.GC) نمودار تغییرات جریان دماغه آندی برحسب جذر سرعت روبش
۴۸	شکل ۱-۴- ولتاگرام چرخه ای محلول فروسیانید $0.5 mM$ در بافر فسفات $0.1 M$ واجد پتاسیم کلراید $0.1 M$ ($pH = 7.0$) در سطح الکتروود خمیرکربن و در سرعت روبش $10 mV.s^{-1}$
۴۹	شکل ۲-۴- A- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول فروسیانید $0.5 mM$ در بافر فسفات $0.1 M$ ($pH = 7.0$) واجد پتاسیم کلراید $0.1 M$ در سطح الکتروود خمیرکربن در سرعتهای روبش (a) 5 ، (b) 10 ، (c) 20 ، (d) 50 ، (e) 100 ، (f) 250 ، (g) 500 ، (h) 800 و (i) 1000 میلی ولت برثانیه.
۵۰	B- نمودار تغییرات (a) شدت جریان آندی و (b) کاتدی فروسیانید نسبت به جذر سرعت روبش پتانسیل برای ولتاموگرامهای چرخه ای ارائه شده در قسمت A
۵۰	شکل ۳-۴- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول فروسیانید $0.5 mM$ در سطح الکتروود خمیرکربن با سرعت روبش $10 mV.s^{-1}$ در pH های مختلف (a) 4 ، (b) 5 ، (c) 7 و (d) 10
	شکل ۴-۴- A- کرونوآمپروگرام با پله پتانسیل دوگانه مربوطه به محلول فروسیانید $0.5 mM$ در بافر فسفات $0.1 M$ ($pH = 7.0$) واجد پتاسیم کلراید $0.1 M$ و در سطح الکتروود خمیرکربن 400 و دوم 40 میلی ولت نسبت

به الکترواد شاهد بمدت ۱۰s. B - نمودار کوترل برای اکسایش فروسیانید بر مبنای کرونوآمپروگرام ارائه شده در

قسمت A ۵۲

شکل ۵-۱- ولتاموگرامهای چرخه ای (a) محلول بافر فسفات ۰/۱ M واجد پتاسیم کلراید ۰/۱ M در سطح الکترواد خمیر کربن (b) مانند a در حضور ۰/۵ mM D-پنی سیلامین با سرعت روبش 10 mVs^{-1} (c) مانند (a)، (d) مانند (b) در حضور ۰/۲ mM فرو سیانید

شکل ۵-۲- A- ولتاموگرامهای چرخه ای فروسیانید ۰/۵ mM در سطح الکترواد خمیر کربن با سرعت روبش 10 mVs^{-1} (a) در غیاب و (b) در حضور ۰/۵ mM D-پنی سیلامین در محلولهای بافری واحد پتاسیم کلراید M ۱/۰ در pH های مختلف: A (۲/۰۰ B)، ۴/۰۰ C، ۷/۰۰ D و ۸/۰۰ B - نمودار تغییرات جریان الکتروکاتالیزی D-پنی سیلامین توسط فرو سیانید در سطح الکترواد خمیر کربن بر حسب تغییرات pH

شکل ۵-۳- A - ولتاموگرامهای چرخه ای محلول فروسیانید ۰/۲ mM در حضور D-پنی سیلامین ۰/۶ mM در بافر فسفات ۰/۱ M با $\text{pH}=5.0$ دارای ۰/۱ M KCl در سرعتهای روبش پتانسیل (a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۴۰، (d) ۵۰، (e) ۱۰۰، (f) ۵۰۰ و 1000 mV.s^{-1} در سطح الکترواد GC. B - نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل.

شکل ۵-۴- A- کرونوآمپروگرام با پله پتانسیل دو گانه برای فروسیانید ۰/۵ mM در بافر فسفات ۰/۱ M واجد پتاسیم کلراید ۰/۱ mM ($\text{pH}=7.0$) و در سطح الکترواد خمیر کربن در حضور غلظتهای (a) ۰/۰۰، (b) ۰/۳، (c) ۱/۰، (d) ۱/۲ و (e) ۱/۶ میلی مولار D-پنی سیلامین، پله اول و دوم پتانسیل به ترتیب ۴۰۰ و ۴۰ میلی ولت نسبت به الکترواد شاهد بمدت ۱۰s. B - e', a' به ترتیب منحنی های تغییرات بار محاسبه شده از سطح زیر منحنی کرونو آمپروگرامهای a و e از قسمت A بر حسب زمانهای مختلف اعمال پله آندی و کاتدی

شکل ۵-۵ - نمودار تغییرات $\log I$ بر حسب η_t برای محلول ۰/۵ mM فروسیانید در حضور ۰/۲ mM D-پنی سیلامین در بافر فسفات ۰/۱ M ($\text{pH}=7.0$) واجد پتاسیم کلراید ۰/۱ M

در سطح الکترواد خمیر کربن، بر اساس داده های ناحیه صعودی منحنی شدت جریان - پتانسیل مربوطه در سرعت روبش 10 mV.s^{-1}

شکل ۵-۶ - نمودار تغییرات نسبت جریان کاتالیزی به جریان حد بر حسب جذر زمان، بر اساس داده های استخراج شده از کرونو آمپروگرامهای a و e شکل ۵-۴- A

شکل ۵-۷- A- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول فروسیانید ۰/۵ mM در بافر فسفات ۰/۱ M دارای ۰/۱ M KC1 ($\text{pH}=7.0$) و در سطح الکترواد خمیر کربن، در حضور غلظتهای مختلف D-پنی سیلامین (a) ۰/۰۰، (b) ۰/۰۴، (c) ۰/۱۰، (d) ۰/۳۰، (e) ۰/۵۰، (f) ۰/۷۰، (g) ۰/۹۰ و (h) ۱/۱۸ میلی مولار در سرعت روبش 10 mV.s^{-1} - B. نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت D-پنی سیلامین

شکل ۵-۸- A - ولتاموگرامهای پالس تفاضلی محلول فروسیانید ۰/۵ mM در بافر فسفات ۰/۱ M با ۷/۰۰ pH دارای ۰/۱ M KCl در سطح الکترواد خمیر کربن در حضور غلظتهای متفاوت (a) ۰/۰، (b) ۰/۰۰۸، (c) ۰/۰۲، (d) ۰/۰۴، (e) ۰/۰۸، (f) ۰/۱۱، (g) ۰/۱۶ و (h) ۱/۱۸ میلی مولار D-پنی سیلامین با سرعت روبش 10 mV.s^{-1} - B. نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت D-پنی سیلامین

شکل ۵-۹- A- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول فروسیانید ۰/۵ mM در بافر فسفات ۰/۱ M دارای ۰/۱ M KC1 ($\text{pH}=7.0$) و در سطح الکترواد خمیر کربن، در حضور غلظتهای مختلف D-پنی سیلامین (a) ۰/۰۰،

- جریان دماغه آندی برحسب غلظت D- پنی سیلامین
 شکل ۶-۱- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول یدید پتاسیم ۰/۲mM در سطح GC با سرعت روبش $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
 در pH های ۶-۲
- شکل ۶-۲- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول یدیدپتاسیم ۰/۲mM در بافر فسفات ۰/۱M با pH=۵ دارای
 دارای ۰/۱M KCl در سرعت های روبش (a) ۵، (b) ۱۰، (c) ۲۰، (d) ۴۰، (e) ۸۰، (f) ۱۶۰، (g) ۳۰۰، (h) ۵۰۰ و
 (i) $1000\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ در سطح الکتروود GC. B- نمودارهای تغییرات جریان دماغه آندی برحسب جذر سرعت
 روبش پتانسیل
- شکل ۶-۳- کروئوآمپروگرام با پله پتانسیل دوگانه محلول یدیدپتاسیم ۰/۲mM در بافر فسفات ۰/۱M با
 $\text{pH} = 5/00$ دارای ۰/۱M KCl در سطح الکتروود GC. پله های پتانسیل اول و دوم به ترتیب ۶۰۰ و ۰ mV
 نسبت به الکتروود مرجع $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ به مدت ۱۰s به الکتروود GC اعمال شدند. B- نمودار کنترل
 رسم شده با استفاده از داده های مربوط به کروئوآمپروگرام A.
- شکل ۷-۱- ولتاموگرام های چرخه ای یدید پتاسیم ۰/۲mM در سطح الکتروود GC با سرعت روبش
 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) در غیاب و (b) در حضور پنی سیلامین ۰/۶ mM و بافر فسفات ۰/۱ M در pH های مختلف (A)
 (B) ۴، (C) ۵، (D) ۷، B' - نمودار تغییرات جریان الکتروکاتالیزی D- پنی سیلامین توسط یدیدپتاسیم در سطح
 GC برحسب تغییرات pH
- شکل ۷-۲- ولتاموگرامهای چرخه ای (a) محلول با فر فسفات ۰/۱M با pH= ۵/۰۰ دارای ۰/۱M KCl در غیاب
 D- پنی سیلامین، (b) مانند (a) در حضور D- پنی سیلامین ۰/۶ mM (c) مانند (a) در حضور یدیدپتاسیم
 ۰/۲ mM و (d) مانند (a) در حضور یدیدپتاسیم ۰/۲ mM و D- پنی سیلامین ۰/۶ mM در سرعت روبش پتانسیل
 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ در سطح الکتروود GC
- شکل ۷-۳- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول یدید پتاسیم ۰/۲mM در حضور D- پنی سیلامین ۰/۶mM در
 بافر فسفات ۰/۱M با pH=۵/۰۰ دارای ۰/۱M KCl در سرعت های روبش پتانسیل (a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۴۰، (d) ۵۰،
 (e) ۱۰۰، (f) $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ در سطح الکتروود GC. B- نمودار تغییرات جریان دماغه آندی برحسب جذر سرعت
 روبش پتانسیل
- شکل ۷-۴- کروئوآمپروگرام های با پله دوگانه محلول یدید پتاسیم ۰/۵mM در بافر فسفات ۰/۱ M و ۰/۱M
 KCl در (a) pH= ۵/۰۰ در غیاب D- پنی سیلامین و در حضور آن با غلظت (b) ۰/۲۵، (c) ۰/۵۵، (d) ۰/۹۵، (e)
 ۱/۲۵، (f) ۲/۷۵ و (g) ۳/۲۵ میلی مولار. B) نمودار شدت جریان الکتروولیز نسبت به $t^{-1/2}$ (نمودار کنترل) (a)
 برای منحنی (a) و (b) برای منحنی (b) از کروئوآمپروگرامهای A. C) نمودار تغییرات بار-زمان (a) برای
 کروئوآمپروگرام های (a) و (b) برای کروئوآمپروگرامهای (b) نمود شده در حالت A.
- شکل ۷-۵- ولتاموگرام های چرخه ای محلول یدید پتاسیم ۰/۲mM در بافر فسفات ۰/۱M واجد ۰/۱M KCl در
 pH=۵/۰۰ در حضور D- پنی سیلامین با غلظتهای مختلف (A) ۰/۰۰ و (B) ۱/۰۰ میلی مولار در سرعت های
 روبش پتانسیل متفاوت: (a) ۵، (b) ۱۰، (c) ۲۰، (d) ۳۰، (e) ۵۰، (f) ۱۰۰ و (g) ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح
 الکتروود GC

شکل ۶-۷- نحوه تغییرات پارامتر سینتیکی بدون بعد (ψ) نسبت به $1/\nu$ در غلظت‌های مختلف D- پنی سیلامین به کمک ولتاموگرام‌های مربوطه

۸۳

شکل ۷-۷- نمودار تغییرات مقادیر k_f بر حسب غلظت D- پنی سیلامین

۸۶

(با استفاده از داده‌های جدول (۱-۷))

شکل ۷-۸- A- ولتاموگرام چرخه ای محلول واجد پتاسیم 0.2 mM و 0.1 mM KCl و بافر فسفات 0.1 mM در $\text{pH}=5.0$ در غلظت‌های متفاوت از دی پنی سیلامین (a) 0.3 ، (b) 0.1 ، (c) 0.4 ، (d) 0.5 ، (e) 0.7 ، (f) 0.9 ، (g) 1.3 و (h) میلی مولار در سطح الکتروود GC با سرعت روبش پتانسیل 10 mV.s^{-1} -B- نمودار تغییرات

۸۹

جریان دماغه آندی بر حسب غلظت D- پنی سیلامین

شکل ۷-۹- A- ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی محلول 0.2 mM یدید پتاسیم در بافر فسفات 0.1 mM با $\text{pH}=5.0$ دارای 0.1 M KCl در سطح الکتروود GC در حضور غلظت‌های متفاوت (a) 0.0 ، (b) 0.09 ، (c) 0.07 ، (d) 0.09 ،

(e) 0.11 و (f) 0.12 میلی مولاردی پنی سیلامین با سرعت روبش 10 mV.s^{-1} -B- نمودار تغییرات جریان دماغه

۹۰

آندی بر حسب غلظت D- پنی سیلامین

شکل ۷-۱۰- A- ولتاموگرام‌های چرخه ای محلول یدید پتاسیم 0.2 mM در بافر فسفات 0.1 M دارای KCl 0.1 M ($\text{pH}=5.0$) و در سطح الکتروود خمیرکربن، در حضور غلظت‌های مختلف D- پنی سیلامین (a) 0.0 ،

(b) 0.1 ، (c) 0.2 ، (d) 0.3 ، (e) 0.4 ، (f) 0.5 ، (g) 0.54 ، (h) 0.60 و (i) 0.73 میلی مولار در سرعت روبش 10 mV.s^{-1} -B-

۹۲

نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت D- پنی سیلامین

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۲	جدول ۱-۳- مشخصات مواد شیمیایی استفاده در این کار تحقیقاتی
۷۵	جدول ۱-۷- پارامترهای سینتیکی بدن بعد برای واکنش بین یدید پتاسیم و D- پنی سیلامین در سرعت‌های روبش پتانسیلی متفاوت، برای غلظت‌های متفاوت D- پنی سیلامین

فصل اول

مقدمه

مقدمه

پنی سیلامین (۲- آمینو ۳- مرکاپتو -۳- متیل بوتانوئیک اسید) یک آمینو اسید گوگرددار غیر فیزیولوژیکی است که به خانواده آمینو تیولها تعلق دارد. این ترکیب مشتقی از تخریب هیدرولیتیکی پنی سیلامین است که فعالیت انتی بیوتیکی ندارد و به دو فرم انانتیومری L و D وجود دارد که خواص سم شناسی و بیولوژیکی متفاوتی نشان می دهند. همچنین D- پنی سیلامین (S-ایزومر) از متابولیت های پنی سیلین بوده که به عنوان دارو برای درمان بیماریهای مختلف نظیر روماتیسم، بیماریهای کبد، پوستی، مسمومیت در اثر فلزات سنگین [۱] و بیماری ویلسون [۲] بکار رفته است، آمینو اسید D- پنی سیلامین بعنوان یک ماده کلیدی در توضیح ساختاری و سنتز کلی پنی سیلینهاست که در درمان دراز مدت روماتیسم بکار می رود. D- پنی سیلامین می تواند توسط فرایندهایی با ایزوبوتیرالدهید، سولفور، آمونیاو سیانید هیدروژن ترکیب شود و رفتار زیست- شیمیایی D- پنی سیلامین از تشکیل شلات با یونهای فلزی سنگین، گسستگی پلهای دی سولفید و تراکم با گروههای آلدیدی موجب شده اطلاعاتی مرتبط با خواص درمانیش تهیه شود. استفاده از پنی سیلامین می تواند نیاز به ویتامین B₆ (پیریدوکسین) را افزایش دهد، پروتئین (کلاژن) تشکیل دهنده بافتهای بدن را تقلیل دهد و سبب بازداری مغز استخوان سازی و بیماری کلیوی شود، همچنین سبب ایجاد جوش در طول دوره درمان می شود که معمولاً پس از قطع دارو از بین می رود. اندازه گیری پنی سیلامینها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. برای اندازه گیری این ترکیبات از روشهای مختلفی نظیر کروماتوگرافی [۳]، کمی لومینسانس [۴]، فلوریمتری [۵،۶]، الکتروفورز [۷،۸] و اسپکترومتری NMR [۹] استفاده شده است. علاوه بر روشهای ذکر شده، میتوان به روشهای الکتروشیمیایی اشاره کرد که برای اندازه گیری پنی سیلامینها مناسب می باشند، زیرا ارزان، ساده، سریع و حساس اند. همچنین جیوه و ملغمه جیوه [۱۰،۱۱] برای تعیین ترکیبات تیولی بکار می روند، انواع مختلفی از الکترودهای

کربنی مانند کربن شیشه ای [۱۴-۱۲]، ترکیبات کربنی [۱۵،۱۶] و خمیرهای کربن [۱۷-۱۹] بعنوان الکترودهای اصلاح شده مورد استفاده قرار می گیرند. اخیراً نانوذرات کربن با حساسیت بالا و همچنین زیست حسگرهای الکتروشیمیایی برای تعیین آنالیت‌های مختلف، بکار می روند [۲۰]. کمپلکس‌های فلزی مانند فتالوسیانینها [۲۱] و هگزاسیانینها [۲۲] بعنوان اصلاحگرها در الکترواکسیداسیون تیولها استفاده می شوند. در این کار تحقیقاتی به دلیل اهمیت D-پنی سیلامین در نمونه های دارویی و بیولوژیکی، تعیین آن توسط دو نوع اکسایش الکتروکاتالیزی: الکتروکاتالیز همگن توسط فروسیانید در سطح الکتروود خمیر کربن و توسط یدید پتاسیم در سطح الکتروود کربن شیشه ای مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجایی که این سیستمها از رفتار الکتروشیمیایی نسبتاً تند برخوردار می باشند و واکنش شیمیایی جفت شده کاتالیزی بین آنها و پنی سیلامینها دارای سرعت خوبی است، لذا از اکسایش الکتروکاتالیزی D-پنی سیلامین توسط این سیستمها برای اندازه گیری ولتامتری این دارو استفاده گردیده است. تکنیکهای ولتامتری چرخه ای و کروئوآمپرومتری جهت بررسی مناسب بودن این واسطه گرها برای اکسایش الکتروکاتالیزی D - پنی سیلامین در محلولهای آبی با pH های مختلف استفاده شده اند.

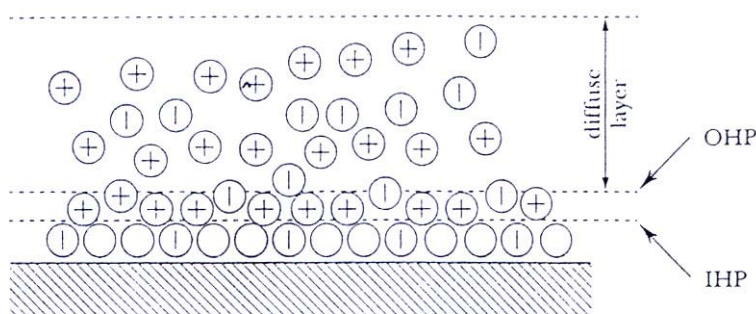
فصل دوم

مبانی نظری

۲-۱- فرآیندهای الکتروشیمیایی

واکنش های الکتروشیمیایی، فرایندهای سطحی هستند که در مرز مشترک^۱ جامد - مایع با انتقال بار انجام می شوند. وجه مشترک فلز - الکتروولیت دارای ساختار دو لایه الکتریکی است که لایه های هلموتس نامیده می شوند. لایه ای را که مربوط به استقرار مولکولهای حلال و یونهای سولواته نشده است لایه داخلی هلمولتس (IHP)^۲ و لایه ای را که در آن یونهای سولواته شده مخالف در اثر جاذبه الکتروستاتیک قرار دارند لایه خارجی هلموتس (OHP)^۳ می نامند (شکل ۱-۲)، در واقع لایه داخلی هلمولتس همانند لایه انتشار است که فرایند انتقال بار در آن اتفاق می افتد [۲۳]. اگرچه بحث شیمی فیزیکی این انتقال بار پیچیده می باشد، اما ارائه تصویری ساده برای نمایش مسیر کلی یک واکنش الکتروودی آسان است (شکل ۲-۲). فرایند الکتروشیمیایی با اعمال یک میدان پتانسیل انجام می شود که بزرگی آن معمولاً سرعت فرایند را تعیین می کند. بطور ایده آل بین جریان و پتانسیل اعمال شده یک رابطه خطی وجود می آید. تحت این شرایط گفته می شود که سلول الکتروشیمیایی موردنظر قطبیده شده است. پس یک سلول الکتروشیمیایی قطبیده احتیاج به اعمال پتانسیلی بزرگتر از پتانسیل نظری دارد تا بتواند شدت جریان معینی را تولید نماید. یعنی در اثر قطبش، اکسایش یا کاهش گونه ها در پتانسیلی به ترتیب مثبت تر یا منفی تر از پتانسیل ترمودینامیکی پذیرفته شده اتفاق می افتد. به اختلاف میان پتانسیل ترمودینامیکی و پتانسیلی که در آن اکسایش یا کاهش گونه انجام می شود، اضافه ولتاژ می گویند [۲۳]. وجود اضافه ولتاژ را می توان با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای به راحتی آشکار ساخت. بطوریکه هرگونه انحرافی از رفتار ایده آل $\Delta Ep = Epa - Epc = \frac{59}{n} mV$ گواهی بوجود اضافه ولتاژ خواهد بود.

-
- 1 . Interface
 - 2 . Inner Helmlotz Plane
 - 3 . Outer Helmlotz Plane



شکل ۱-۲- مدل مرز مشترک الکتروود - محلول

تعداد ایجاد شده در مرز مشترک الکتروود - محلول شبیه آنچه که در یک خازن مشاهده می گردد، از نوع الکترواستاتیک است. برهمکنش های الکتروستاتیکی باعث توزیع پتانسیل و ایجاد اختلاف پتانسیل می شوند که در هنگام عبور جریان از مواد به عنوان نیروی محرکه واکنش شیمیایی عمل می کنند. با افزایش مقدار پتانسیل اعمالی بین دو الکتروود، اختلاف پتانسیل در مرز مشترک افزایش می یابد. شرح ریاضی رابطه بین اختلاف پتانسیل محلول - الکتروود (که تحت عنوان پتانسیل الکتروود اندازه گیری می شود) و چگالی جریان، اساس سینتیک الکتروود است. انواع فرایندهای الکتروشیمیایی که در مرز مشترک الکتروود - محلول می توانند رخ دهند به چهار دسته عمده تقسیم می شوند [۲۴]:

۱- واکنش الکتروشیمیایی ساده

۲- الکتروکاتالیز ناهمگن^۱

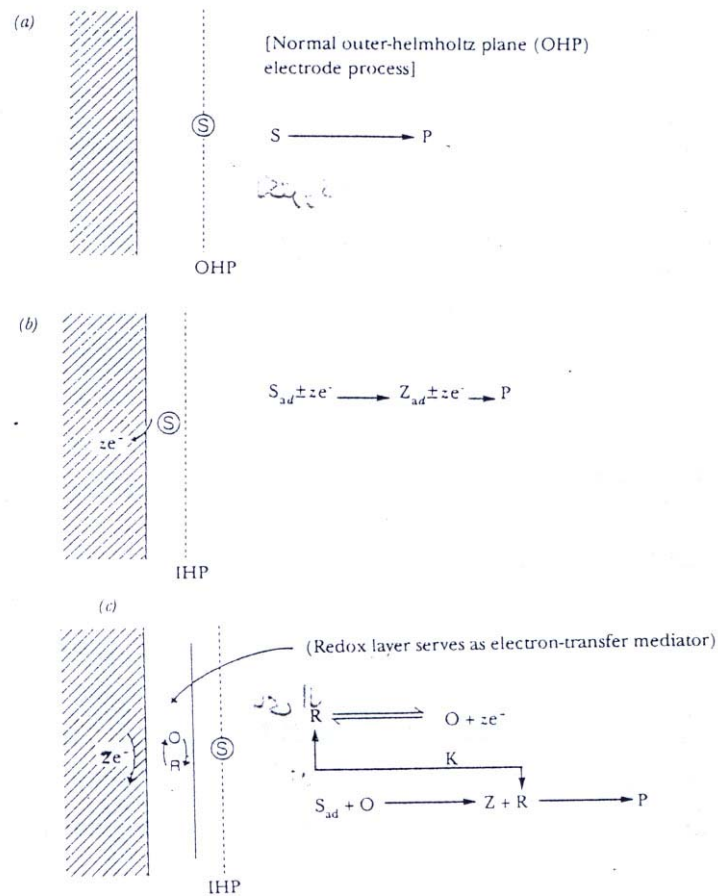
۳- الکتروکاتالیز ردوکس ناهمگن^۲

۴- الکتروکاتالیز ردوکس همگن^۳

-
- 1 . Heterogenous Electrocatalysis
 - 2 . Heterogenous Redox Electrocatalysis
 - 3 . Homogenous Redox Electrocatalysis

۲-۱-۱- واکنش الکتروشیمیایی ساده

همانطوریکه از شکل (۲-۲) مشخص است، یک واکنش الکتروشیمیایی ساده وقتی رخ می دهد که یک واکنشگر با گرفتن یک الکترون از الکتروود، بدون برقراری هرگونه تماس یا برهمکنش با سطح آن به محصول تبدیل شود. بنابراین، الگوی فرآیند، از نوع جهش الکترون از الکتروود به گونه های واکنشگر است که در ابعاد مولکولی سطح صورت می گیرد. الکتروود فقط بعنوان منبع الکترون عمل می کند و تأثیری بر نوع محصول ندارد. بنابراین طبیعت محصول به گونه های واکنشگر و محلول الکتروولیت بستگی دارد. عملاً نقش الکتروود در این الگو، تأثیر آن بر ساختمان لایه دو گانه است. این ساختمان به شیوه برهمکنش حلال و گونه های خنثی و یونی محلول با سطح الکتروود و در نتیجه به توزیع پتانسیل در لایه دوگانه بستگی دارد. بعلاوه گونه های واکنشگر باردار در لایه دوگانه غلظتی متفاوت از غلظت خود در توده محلول دارند که ناشی از میدان پتانسیل است. این پدیده به اثر لایه دوگانه معروف است. بطور کلی، این فاکتورها سبب تغییرات در ثابت سرعت واکنش های ساده در سطح مواد الکتروودی متفاوت خواهد شد. فاکتور دیگری که می تواند سرعت انتقال الکترون را افزایش یا کاهش دهد، تفاوت در رفتار جذب سطحی^۱ مولکولهای خنثی و گونه های یونی غیر واکنشگر در سطوح الکتروودهای مختلف است [۲۴].



شکل ۲-۲- انواع فرایندهای الکتروشیمیایی: (a) واکنش الکتروشیمیایی ساده، (b) الکتروکاتالیز ناهمگن و (c) الکتروکاتالیز ردوکس ناهمگن

۲-۱-۲- الکتروکاتالیز ناهمگن

در الکتروکاتالیز ناهمگن، واکنشگر (S) در سطح الکتروود به طور قوی جذب سطحی می شود که این امر انرژی فعالسازی را کاهش داده و سبب می گردد که واکنش از طریق گونه های حدواسط پیش رود.



ممکنست که بعنوان بخشی از فرایند، انتقال بار جزئی رخ دهد، اما هنگام تشکیل محصول R، آن کاملاً برگشت داده می شود. در این نوع از الکتروکاتالیز یک جریان خالص از بار الکترونی وجود

دارد. انتقال بار یک فرایند در لایه هلمولتز درونی بین گونه های جذب سطحی شده و سطح است (شکل ۲-۲-۲b).



از طریق برهمکنش با سطح الکتروود، مراحل شیمیایی بهتر از مراحل الکتروشیمیایی کاتالیز می شوند. با توجه به این مطلب می توان واکنشهای الکتروشیمیایی که بوسیله گونه های جذب سطحی شده تحت تأثیر واقع می شوند را از واکنشهای الکتروکاتالیزی که در آنها حد واسطه های الکتروفعال جذب سطحی شده، بطور مستقیم وجود دارند تشخیص داد. ثابت سرعت واکنشهای الکتروکاتالیزی، با نوع الکتروود (الکتروکاتالیست) مورد استفاده تغییرات وسیعی می یابد و ضرایب سینتیکی مربوطه ممکنست حتی با جنس الکتروود تغییر یابند که این امر نشانگر احتمال وجود یک مکانیسم دیگر برای واکنش می باشد. این پدیده برای واکنش آزاد سازی هیدروژن مشاهده شده است که از طریق تشکیل اتمهای هیدروژن جذب سطحی شده پیش می رود.



پس، تشکیل هیدروژن یا از طریق فرایند انتقال بار حدواسطه های جذب سطحی شده داری یونهای هیدروژن و یا از طریق یک واکنش دو مولکولی حدواسطه های جذب سطحی شده صورت می گیرد. همچنین تشکیل هیدروژن جذب سطحی شده، عامل احیای بسیاری از گونه های آلی است. این واکنش بین هیدروژن جذب سطحی شده و مولکول آلی (احتمالاً جذب سطحی شده) رخ می دهد و فقط روی الکترودهایی که پوشش چشمگیری از اتمهای هیدروژن دارند، ممکن است. فرایند شیمیایی به صورت تنگاتنگ با هیدروژناسیون کاتالیزی ارتباط دارد و مواد مورد استفاده اغلب مشابهند. که از جمله می توان Pt, Ni, Co, Fe را نام برد. فرایند تنها به الکترولیتهای آبی محدود نمی شود و می تواند در حلالها و الکترولیتهای دیگر نظیر متانول یا اسید استیک رخ دهد.