





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی با استفاده از نانو لوله‌های کربنی و برخی از
نانوذرات اصلاح شده و استفاده از آنها در آنالیز ترکیبات بیولوژیکی و دارویی
به روش‌های ولتامتری

رساله دکتری شیمی تجزیه

حسن کریمی مله

استاد راهنما

پروفسور علی اصغر انصافی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه دکتری رشته شیمی تجزیه آقای حسن کریمی مله

تحت عنوان

تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی با استفاده از نانو لوله‌های کربنی و برخی از نانوذرات اصلاح شده و استفاده از آنها در آنالیز ترکیبات بیولوژیکی و دارویی به روش‌های ولتامتری

در تاریخ ۱۳۹۰/۴/۲۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| ۱-استاد راهنما پایان نامه | پروفسور علی اصغر انصافی |
| ۲-استاد مشاور | پروفسور بهزاد رضایی |
| ۳-استاد داور | پروفسور تقی خیامیان |
| ۴-استاد داور | پروفسور محمد کاظم امینی |
| ۵-استاد داور | پروفسور هوشنگ پرهام |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی | پروفسور بیژن نجفی |

قطره‌ای دانش که نخبیدی ز پیش متصل کردان به دریای خوش

الهی من در کلبه فقیرانه خود چیزی دارم که تو در عرش کبریایی خود نداری، من چون تویی دارم و تو چون خودی نداری.

الهی تاکنون به نادانی از تویی ترسیدم اینک به دانایی از خود می‌ترسم. الهی، برای پاس از تو چه باید کرد، خودت یاریم کن که من چه می‌اندیشم نمی‌دانم چگونه شکر کنم که اجازه دادی تا نام تو را بر زبان آورم. پاس از دشمنان را بر آنچه بسان و دیده بر ما از زانی داشت و سلام و درود نامتناهی خداوند بر خاتم پیامبران محمد (ص) و خاندان پاکش (علیهم السلام) و بر نور فروزان کلیه شهدا، انبیاء و اولیاء الهی باد.

الکون که در سایه خداوند منان توانستم مرحله دیگری از تحصیلاتم را با موفقیت به پایان برسانم به رسم ادب بر خود لازم می‌دانم که از تمام کسانی که در این راه مریادی نمودند قدر دانی نمایم: بر خود لازم می‌دانم که از تمام اساتید و معلمان که در دوره‌های مختلف تحصیلی از محضرشان استفاده نمودم کمال شکر را داشته باشم.

از استاد ابراهیمی بزرگوارم جناب آقای پروفور انصافی که در طول این مدت از محضرشان استفاده‌های فراوان برده‌ام و نه تنها از لحاظ علمی بلکه در سبای بزرگی از زندگی از ایشان آموختم کمال شکر و قدر دانی را داشته‌ام و امیدوارم همواره لیاقت شاکردنی ایشان را داشته باشم. همچنین از رابنمایان ارزنده و بهکارهای صیانه استاد مشاور این پروژه جناب آقای پروفور بنزاد رضایی بسیار تشکر.

از تمام اساتید گروه شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی اصفهان و اساتید اور محترم دفاعیه تری پروفور نیامیان، پروفور اینی، پروفور پرهام که زحمت مطالعه این رساله را کشیده و در اصلاح آن کمک‌های فراوان نموده‌اند سپاسگزار می‌کنم.

از خانواده عزیزم پدر، مادر، برادر، خواهر نام شهربانو و سکینا که در طول دوران خوب و بد زندگی همواره پشت و پناه من بودند کمال سپاسگزاری را دارم.

از خانواده همسر عزیزم، عموزن عمومی بزرگوارم و همچنین جواد و طاهره عزیز که همواره مشوق من در این دوران بودند کمال شکر و سپاسگزاری را دارم.

از همسر بزرگوارم که بزرگترین پشتوانه من در این دوران بوده و سختی‌های زندگی دانشجویی را برایشم هموار ساخت و همواره امیدبخش لحظات سخت زندگی‌ام بود کمال سپاسگزاری را دارم.

از کلیه دوستانم در دانشگاه صنعتی اصفهان آقایان علی اکبر حاج علی اکبری، مهدی حاتمی، فتحعلی غلامی، محمد ارشدی، ابراهیم صداقت، بهمن فرجند، سجاد مسیری، سجاد قره‌قانی، سعید

الماسی، حمید مصدقی، علی تختاری، احمد رحمانیان، مهد مرشدی، محمد دیناری، حامد بهرامی، امید رحمانیان، مهدی صحیحی و احمد امیری، حسین خسروپور، سیاوش جمشدی، خانم خدای و

همچنین دوست بزرگوارم آقای دکتر لادی میت الهی نهایت سپاسگزاری را دارم.

به صحرا سکرم صحرا توینم به دیاب سکرم دیات توینم

به حر جاب سکرم کوه و درود دشت نشان از قامت زیبا توینم

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج
مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای
ناشی از تحقیق موضوع این پایان
رساله متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است

بوسه بر دستهای پر محبت پدرم

قلب پر مهر مادرم

تقدیم به گرانباترین گوهر زندگی ام

همسر مهربانم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
شانزده	فهرست شکل ها
بیست و هشت	فهرست جدول ها
۱	چکیده
	فصل اول مقدمه و تئوری:
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- نانو تکنولوژی
۴	۱-۲-۱- نانولوله های کربنی
۵	۱-۲-۱- الف- ساختار نانولوله های کربنی
۶	۱-۲-۲- کاربرد نانولوله های کربنی در الکتروشیمی
۷	۱-۲-۳- آماده سازی نانولوله های کربنی جهت استفاده در حسگرها
۸	۳-۱- مایعات یونی
۸	۱-۳-۱- خواص مایعات یونی
۹	۱-۳-۲- کاربرد مایعات یونی
۹	۱-۳-۲-۱- کاربرد مایعات یونی در الکتروشیمی
۹	۴-۱- روش های بررسی سطح
۱۰	۵-۱- فرایندهای الکتروشیمیایی
۱۱	۱-۵-۱- اضافه ولتاژ و انواع آن
۱۱	۱-۵-۱- الف- اضافه ولتاژ انتقال جرم

- ۱-۵-۱-ب- اضافه ولتاژ واکنش ۱۲
- ۱-۵-۱-ج- اضافه ولتاژ فعالسازی ۱۲
- ۱-۵-۲- روش های ولتامتری ۱۲
- ۱-۵-۲-۱- ولتامتری چرخه ای ۱۳
- ۱-۶-۱-۶- نگرشی سینتیکی به سیستم های الکتروشیمیایی ۱۴
- ۱-۶-۱-۱- سیستم های برگشت پذیر ۱۴
- ۱-۶-۲- سیستم های برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر ۱۶
- ۱-۷- مطالعه مکانیسم واکنش های الکترودی ۱۷
- ۱-۸- الکترودهای کار ۱۸
- ۱-۸-۱- الکترودهای جیوه یا ملقمه ۱۹
- ۱-۸-۲- الکترودهای جامد ۱۹
- ۱-۸-۳- الکترودهای کربن ۲۰
- ۱-۸-۳-الف- الکترودهای کربن شیشه ای ۲۰
- ۱-۸-۳-ب- الکترودهای الیاف کربنی ۲۰
- ۱-۸-۳-ج- الکترودهای خمیر کربن ۲۱
- ۱-۸-۴- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی ۲۱
- ۱-۸-۵- واکنش های الکترو کاتالیز ۲۱
- ۱-۸-۶- طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی ۲۲
- ۱-۸-۶-۱- روش های ارائه امپدانس ۲۳
- ۱-۸-۶-الف- منحنی نایکوئیست ۲۳
- ۱-۸-۶-ب- منحنی بد ۲۳

۲۴۱-۸-۶-۲-امپدانس واربرگ و کنترل نفوذی
۲۴۱-۸-۶-۳-اندازه گیری ظرفیت خازن فصل مشترک
۲۵۱-۸-۶-۴-عنصر فاز ثابت یا CPE
۲۵۱-۱۰-۱-معرفی داروها و مواد مورد آنالیز
۲۵۱-۱۰-۱-سیستامین
۲۶۱-۱۰-۲-مرکاپتوپورین
۲۶۱-۱۰-۳-اوریک اسید
۲۷۱-۱۰-۴-تریپتوفان
۲۷۱-۱۰-۵-پنسیل آمین
۲۸۱-۱۰-۶-استیل سیستین
۲۹۱-۱۰-۷-استامینوفن
۲۹۱-۱۰-۸-کاپتوپریل
۳۰۱-۱۰-۹-اسکوربیک اسید
۳۰۱-۱۰-۱۰-تیوگوانین
۳۱۱-۱۰-۱۱-فولیک اسید
۳۱۱-۱۰-۱۲-هیدروکلروتیازید
۳۲۱-۱۰-۱۳-ایزوپروتونول
۳۳۱-۱۰-۱۴-مرفین

فصل دوم مروری بر کارهای انجام شده:

۳۴۲-۱-مقدمه
۳۴۲-۱-۱-سیستامین

۳۵ مرکاپتوپورین ۲-۱-۲
۳۶ اوریک اسید ۳-۱-۲
۳۶ تریپتوفان ۴-۱-۲
۳۷ پنسیل آمین ۵-۱-۲
۳۸ استیل سیستین ۶-۱-۲
۳۸ استامینوفن ۷-۱-۲
۳۹ کاپتوپریل ۸-۱-۲
۴۰ آسکوربیک اسید ۹-۱-۲
۴۲ تیوگوانین ۱۰-۱-۲
۴۲ فولیک اسید ۱۱-۱-۲
۴۳ هیدروکلروتیازید ۱۲-۱-۲
۴۴ ایزوپروترونول ۱۳-۲-۱
۴۵ مرفین ۱۴-۲-۱

فصل سوم بخش تجربی:

۴۷ مقدمه ۱-۳
۴۷ دستگاه‌های مورد استفاده ۲-۳
۴۸ محلول‌های مورد نیاز ۳-۳
۴۹ بررسی رفتار الکتروشیمیایی پاراآمینوفنل ۴-۳
۵۲ بررسی تغییرات مورفولوژی سطح الکتروود ۱-۴-۳
۵۳ بررسی تکرار پذیری ساخت الکتروود ۲-۴-۳

- ۳-۵- بررسی الکتروکاتالیز ترکیبات سیستمین و مرکاپتوپورین با استفاده از الکتروود اصلاح شده با پارآمینوفنل ۵۳
- ۳-۵-۱- بهینه سازی pH در الکتروکاتالیز سیستمین و مرکاپتوپورین ۵۳
- ۳-۵-۲- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری پارآمینوفنول در اندازه گیری سیستمین و مرکاپتوپورین ۵۵
- ۳-۵-۳- بررسی اثر سرعت روبش و تعیین پارامتر α ۵۷
- ۳-۵-۴- بررسی های کرونوآمپرومتری ۵۹
- ۳-۶- بررسی امکان آنالیز سیستمین در حضور تریپتوفان ۶۱
- ۳-۷- بررسی های امیدانس الکتروشیمیایی جهت آنالیز سیستمین در حضور تریپتوفان ۶۳
- ۳-۸- بررسی امکان آنالیز مرکاپتوپورین در حضور اوریک اسید ۶۴
- ۳-۹- بررسی های امیدانس الکتروشیمیایی جهت آنالیز مرکاپتوپورین در حضور اوریک اسید ۶۶
- ۳-۱۰- بررسی مزاحمت ها و آنالیز نمونه های حقیقی ۶۷
- ۳-۱۱- بحث و نتیجه گیری ۶۹
- ۳-۱۲- کاربرد $N(۳،۴-دی هیدروکسی فنتیل)-۳،۵-دی نیتروبنزآمید$ به عنوان حدواسط جدید در آنالیز داروها ۷۲
- ۳-۱۲-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $N(۳،۴-دی هیدروکسی فیل)-۳،۵-دی نیتروبنزآمید$ ۷۲
- ۳-۱۲-۲- بررسی مورفولوژی سطح ۷۴
- ۳-۱۲-۳- الکتروکاتالیز استیل سیستین، پنسیل آمین، کاپتوپریل و اسکوریک اسید ۷۵
- ۳-۱۲-۴- بهینه سازی pH در آنالیز استیل سیستین، پنسیل آمین، اسکوریک اسید و کاپتوپریل ۷۶
- ۳-۱۲-۵- بررسی اثر سرعت روبش در آنالیز استیل سیستین، پنسیل آمین، اسکوریک اسید و کاپتوپریل ۷۷
- ۳-۱۲-۶- مطالعات کرونوآمپرومتری ۷۸
- ۳-۱۳- بررسی امکان اندازه گیری استیل سیستین در حضور استامینوفن ۸۱
- ۳-۱۴- بررسی امکان اندازه گیری پنسیل آمین در حضور اوریک اسید و تریپتوفان ۸۲
- ۳-۱۵- بررسی امکان اندازه گیری اسکوریک اسید در حضور استامینوفن و تریپتوفان ۸۴

- ۳-۱۶- تعیین ناحیه خطی و حد تشخیص کاپتوپریل ۸۴
- ۳-۱۷- مطالعات امیدانس الکتروشیمیایی ۸۶
- ۳-۱۸- بررسی اثر مزاحمت ۸۷
- ۳-۱۹- آنالیز نمونه‌های حقیقی ۸۸
- ۳-۲۰- بحث و نتیجه‌گیری ۹۳
- ۳-۲۱- کاربرد مشتقات فروسن در اندازه‌گیری الکتروکاتالیزوری تیوگوانین، فولیک اسید، هیدروکلروتیازید، کاپتوپریل و ایزوپروتونول ۹۶
- ۳-۲۱-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی اصلاحگر ۹۶
- ۳-۲۱-۲- بررسی مورفولوژی سطح الکتروود ۹۹
- ۳-۲۱-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری فروسن دی‌کربوکسیلیک اسید در اندازه‌گیری ۶-تیوگوانین، هیدروکلروتیازید، کاپتوپریل و فروسن مونو کربوکسیلیک اسید در اندازه‌گیری ایزوپروتونول ۱۰۰
- ۳-۲۱-۴- بهینه‌سازی pH برای الکتروکاتالیز ۶-تیوگوانین، هیدروکلروتیازید، کاپتوپریل و ایزوپروتونول ۱۰۱
- ۳-۲۱-۵- بررسی اثر سرعت رویش ۱۰۲
- ۳-۲۱-۶- مطالعات کروآمپرومتری ۱۰۲
- ۳-۲۱-۷- مطالعات امیدانس الکتروشیمیایی ۱۰۵
- ۳-۲۲- بررسی امکان اندازه‌گیری ۶-تیوگوانین در حضور فولیک اسید ۱۰۷
- ۳-۲۳- تعیین گستره خطی و حد تشخیص هیدروکلروتیازید ۱۰۹
- ۳-۲۴- تعیین گستره خطی و حد تشخیص کاپتوپریل ۱۱۰
- ۳-۲۵- تعیین گستره خطی و حد تشخیص ایزوپروتونول ۱۱۰
- ۳-۲۶- بررسی اثر مزاحمت‌ها ۱۱۰
- ۳-۲۷- آنالیز نمونه‌های حقیقی ۱۱۱

- ۱۱۴ ۲۸-۳- بحث و نتیجه گیری
- ۱۱۷ ۲۹-۳- کاربرد مشتقات فروسن و منگنز تهیه شده بروی بستر سیلیکات، اکسید آلومینیم برای الکتروکاتالیز پنیسیل آمین و کاپتوپریل
- ۱۱۸ ۲۹-۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده با فروسن و منگنز در اندازه نانو
- ۱۱۹ ۲۹-۳-۲- بررسی TEM و SEM نانوذرات
- ۱۲۰ ۲۹-۳-۳- بررسی اثر الکتروکاتالیزوری مشتق فروسنی در اندازه-گیری پنیسیل آمین
- ۱۲۱ ۲۹-۳-۴- بررسی اثر الکتروکاتالیزوری مشتق منگنز در اندازه-گیری کاپتوپریل
- ۱۲۱ ۲۹-۳-۵- بهینه سازی pH
- ۱۲۲ ۲۹-۳-۶- بررسی اثر سرعت روبش
- ۱۲۴ ۲۹-۳-۷- مطالعات کرنوآمپرومتری
- ۱۲۶ ۲۹-۳-۸- مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی
- ۱۲۷ ۳۰-۳- تعیین محدوده خطی و حد تشخیص پنیسیل آمین
- ۱۲۷ ۳۱-۳- تعیین محدوده خطی و حد تشخیص کاپتوپریل
- ۱۲۷ ۳۲-۳- بررسی اثر مزاحمت ها
- ۱۲۸ ۳۳-۳- اندازه گیری نمونه های حقیقی
- ۱۲۹ ۳۴-۳- بحث و نتیجه گیری
- ۱۳۱ ۳۵-۳- کاربرد مایعات یونی در تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی در آنالیز مرفین و ایزوپروترونول
- ۱۳۱ ۳۵-۳-۱- بهینه سازی ساخت الکتروود
- ۱۳۱ ۳۵-۳-۲- بهینه سازی pH
- ۱۳۳ ۳۵-۳-۳- بررسی تاثیر نانولوله های کربنی و مایع یونی در اکسایش مرفین و ایزوپروترونول

- ۳-۳۵-۴- بررسی مورفولوژی سطح الکتروود..... ۱۳۴
- ۳-۳۵-۵- بررسی اثر سرعت رویش..... ۱۳۵
- ۳-۳۵-۶- مطالعه کرنوآپرومتری..... ۱۳۶
- ۳-۳۵-۷- مطالعه امپدانس الکتروشیمیایی..... ۱۳۷
- ۳-۳۶- تعیین محدوده خطی و حد تشخیص مرفین و ایزوپروتینول..... ۱۳۷
- ۳-۳۷- بررسی اثر مزاحمت ها..... ۱۳۹
- ۳-۳۸- اندازه گیری در نمونه های حقیقی..... ۱۳۹
- ۳-۳۹- بحث و نتیجه گیری..... ۱۴۱

فصل چهارم بحث و نتیجه گیری:

- ۴-۱- بحث و نتیجه گیری کلی..... ۱۴۲
- ۴-۲- پیشنهادات و رویکردهای آینده..... ۱۴۸

فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

- شکل (۱-۱): انواع نانولوله‌های کربنی: الف) تک دیواره، ب) چند دیواره ۵
- شکل (۲-۱): انواع ساختار نانولوله‌های کربنی براساس پیچیده شدن صفحات گرافن ۵
- شکل (۳-۱): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن در بافر تنها (۱)، و در حضور اکسیژن حل شده (۳)، ولتاموگرام‌های (۲) و (۴) مشابه (۱) و (۳) در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی ۶
- شکل (۴-۱): شمایی از صفحات الکتروود گرافیتی و نانولوله‌ها. ولتاموگرام‌های الحاق شده متعلق به هگزاسیانو فرات بروی الکتروودها می باشد ۷
- شکل (۵-۱): شمایی از کاتیون‌های معمول مورد استفاده در مایعات یونی ۸
- شکل (۶-۱): مدل مرز مشترک الکتروود-محلول ۱۰
- شکل (۷-۱): مسیر کلی یک واکنش الکتروودی ۱۱
- شکل (۹-۱): ولتاموگرام چرخه‌ای نمونه ای یک سیستم برگشت پذیر ۱۴
- شکل (۱۰-۱): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مشتق هیدروکینون در بافر فسفات (C)، و در حضور ۱ میلی مولار اپی نفرین (d)، ولتاموگرام‌های (a), (b), مشابه (c), (d) در سطح الکتروود ساده ۲۲
- شکل (۱۱-۱): منحنی نایکوئیست یک سیستم الکتروشیمی ساده با مدار RC موازی ۲۳
- شکل (۱۲-۱): مدار معادل سیستم ساده الکتروشیمیایی ۲۴
- شکل (۱۳-۱): شمای مولکول سیستمین ۲۵
- شکل (۱۴-۱): شمای مولکول مرکاپتوپورین ۲۶
- شکل (۱۵-۱): شمای مولکول اسید اوریک ۲۷
- شکل (۱۶-۱): شمای مولکول آمینو اسید تریپتوفان ۲۷
- شکل (۱۷-۱): شمای مولکول پنسیل آمین ۲۸
- شکل (۱۸-۱): شمای مولکول استیل سیستمین ۲۹

- شکل (۱-۱۹): شمای مولکول استامینوفن ۲۹
- شکل (۱-۲۰): شمای مولکول کاپتوپریل ۳۰
- شکل (۱-۲۱): شمای مولکول اسکوربیک اسید ۳۰
- شکل (۱-۲۲): شمای مولکول تیوگوانین ۳۱
- شکل (۱-۲۳): شمای مولکول فولیک اسید ۳۱
- شکل (۱-۲۴): شمای مولکول هیدروکلروتیازید ۳۲
- شکل (۱-۲۵): شمای مولکول ایزوپروترونول ۳۲
- شکل (۱-۲۶): شمای مولکول مرفین ۳۳
- شکل (۳-۱): شمای یک ظرف آزمایش (سل) برای اندازه گیری ولتاژ، WE=الکتروود کار، RE=الکتروود مرجع، CE=الکتروود کمکی ۴۸
- شکل (۳-۲): شمای کلی از واکنش مبادله الکترون برای ترکیب پارآمینوفنل ۵۰
- شکل (۳-۳): ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای الکتروود اصلاح شده با پارآمینوفنل در بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی پتاسیم کلرید در pH های مختلف: (a) تا (e) به ترتیب pH های ۶/۰، ۷/۰، ۸/۰، ۹/۰ و ۱۰/۰ در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه. ۵۱
- شکل (۳-۴): بررسی رفتار ولتاژمتری چرخه‌ای: (a) اصلاحگر پارآمینوفنل در سطح الکتروود خمیر نانولوله‌ی کربنی اصلاح شده با پارآمینوفنل، (b) الکتروود خمیر نانولوله‌ی کربنی ساده؛ در حضور بافر فسفات ۰/۱ مولار $pH = 7/0$ و پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار و سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۵۱
- شکل (۳-۵): نمودار تغییرات شدت جریان دماغه آندی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پارآمینوفنل و نانولوله‌های کربنی در سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل با استفاده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نموده شده در شکل داخلی. سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۱۰(۱)، ۲۰(۲)، ۳۰(۳)، ۴۰(۴)، ۵۰(۵)، ۱۰۰(۶)، ۱۵۰(۷) و ۲۰۰(۸) میلی ولت بر ثانیه در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار ($pH 7/0$) حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار ۵۲
- شکل (۳-۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی الکتروود خمیر کربن (A)، خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی (B) و خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند لایه و پارآمینوفنل (C) ۵۳

شکل (۷-۳): D-A، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شده برای چهار الکتروود مختلف تهیه شده با (۰/۱٪) پاراآمینوفنل موجود در پیکره خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7/0$ حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه. ۵۴

شکل (۸-۳): A و B منحنی تغییرات جریان خالص الکتروکاتالیزوری بر حسب تغییرات pH برای ۲۰۰ میکرومولار سیستمین (A) و ۱۰۰ میکرومولار مرکاپتوپورین. (B)، در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۵۵

شکل (۹-۳): A) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با پاراآمینوفنل و نانولوله‌های کربنی در محلول بافر فسفات $\text{pH}=5/0$ (a). b) ولتاموگرام الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پاراآمینوفنل در حضور ۳۰۰ میکرومولار سیستمین. ولتاموگرام (c) مشابه (a) در حضور ۳۰۰ میکرومولار سیستمین. d) و e) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و خمیر کربن ساده در محلول بافر ۰/۱ مولار فسفات $\text{pH}=5/0$ (B). ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پاراآمینوفنل، نانوذرات تیتانیوم اکساید و نانولوله‌های کربنی در محلول بافر ۰/۱ مولار فسفات $\text{pH}=9/0$. ولتاموگرام (c) مشابه (a) در حضور ۳۰۰ میکرومولار مرکاپتوپورین. ولتاموگرام (b) مشابه (c) در سطح الکتروود اصلاح شده با پاراآمینوفنل در غیاب نانومواد. ولتاموگرام‌های (d) و (e) برای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات تیتانیوم اکساید و نانولوله‌های کربنی و خمیر کربن ساده در حضور ۳۰۰ میکرومولار سیستمین. منحنی (f) برای هر دو شکل مربوط به الکتروود خمیر کربن ساده در محلول بافر ۰/۱ مولار فسفات می‌باشد. سرعت روبش برای تمام ولتاموگرام‌های ۲۰ میلی ولت بر ثانیه می‌باشد ۵۶

شکل (۱۰-۳): A) منحنی جریان بر حسب جذر سرعت روبش برای ۳۰۰ میکرومولار سیستمین بدست آمده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نموده شده در شکل داخلی برای سرعت‌های روبش (a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۴۰، (d) ۸۰ و (e) ۱۲۰ میلی لت بر ثانیه در $\text{pH}=5/0$. B) منحنی جریان بر حسب جذر سرعت اسکن برای ۳۰۰ میکرومولار مرکاپتوپورین بدست آمده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نموده شده در شکل داخلی برای سرعت‌های روبش (a) ۲، (b) ۵، (c) ۹ و (d) ۱۴ میلی لت بر ثانیه در $\text{pH}=9/0$ ۵۷

شکل (۱۱-۳): A) منحنی تافل برای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده در حضور ۳۰۰ میکرومولار سیستمین در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه در $\text{pH}=5/0$. B) منحنی تافل برای الکتروود اصلاح شده در حضور ۳۰۰ میکرومولار مرکاپتوپورین در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه در $\text{pH}=9/0$ ۵۸

شکل (۱۲-۳): منحنی نرمالیز بدست آمده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای سیستمین نموده شده در شکل (۱۰-۳) ۵۸

شکل (۱۳-۳): A) کرنوآمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده در بافر عمومی ۰/۰۴ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار در $\text{pH}=5/0$ در غیاب سیستمین (a) و در حضور مقادیر (b) ۳۰۰، (c) ۳۵۰، (d) ۴۰۰ و (e) ۵۰۰ میکرومولار سیستمین. (B) ۵۸

- کرنوآمپروگرام های الکتروود اصلاح شده در غیاب (a) و در حضور ۲۵۰، ۳۵۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میکرومولار مرکاپتوپورین به ترتیب از (b تا e) در $\text{pH}=9/0$ ۵۹
- شکل (۱۴-۳): (A و B) منحنی های کاترل بدست آمده از کرنوآمپروگرام های موجود در شکل های (۳-۱۳-A و B) ۶۰
- شکل (۱۵-۳): (A و B) منحنی های I_C/I_L بدست آمده از کرنوآمپروگرام های موجود در شکل های (۳-۱۳-A و B) ۶۱
- شکل (۱۶-۳): (A و B) به ترتیب منحنی های جریان خالص بر حسب غلظت برای سیستمین و ترییتوفان ۶۲
- شکل (۱۷-۳): (A) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پاراآمینوفنل با غلظت ۵۵ میکرومولار از سیستمین و غلظت های ۱۰، ۴۵، ۱۱۵، ۱۶۳ و ۲۴۰ میکرومولار از ترییتوفان در بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $\text{pH}=5/0$ (B) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانوذرات تیتانیوم اکساید، نانولوله های کربنی و پاراآمینوفنل با غلظت ۳۸۰ میکرومولار ترییتوفان و غلظت های ۰/۵، ۱۲/۵، ۷۴، ۱۹۳ و ۲۹۰ میکرومولار سیستمین در بافر عمومی ۰/۰۴ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $\text{pH}=9/0$ ۶۲
- شکل (۱۸-۳): ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پاراآمینوفنل با غلظت های ۲۵+۲۱/۵، ۱۲۷+۷۵، ۱۹۵/۵+۱۰۰، ۲۴۰+۱۳۵ و ۲۸۷+۲۹۵ میکرومولار سیستمین+ترییتوفان در بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $\text{pH}=5/0$. شکل های داخلی A و B به ترتیب منحنی جریان-غلظت حاصله برای سیستمین و ترییتوفان ۶۳
- شکل (۱۹-۳): منحنی نایکوئیست الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پاراآمینوفنل (a) در غیاب آنالیت و (b) در حضور ۱۰۰۰ میکرومولار ترییتوفان و (c) در حضور ۱۰۰۰ میکرومولار سیستمین در بافر عمومی با $\text{pH}=5/0$ ۶۴
- شکل (۲۰-۳): محدوده ناحیه خطی (A) الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی، نانوذرات تیتانیوم اکساید و پاراآمینوفنل (a) ۰/۰۹- تا ۴/۵ میکرومولار و (b) ۴/۵ تا ۳۵۰ میکرومولار سیستمین. (B) الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی، نانوذرات تیتانیوم اکساید و پاراآمینوفنل در محدوده غلظتی ۱۷ تا ۲۵۰ میکرومولار اوریک اسید در محلول بافر عمومی ۰/۰۴ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار در $\text{pH}=9/0$ ۶۵
- شکل (۲۱-۳): (A) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی، نانوذرات تیتانیوم اکساید و پاراآمینوفنل با غلظت ۳/۳ میکرومولار از مرکاپتوپورین و غلظت های ۱۸، ۱۲۰ و ۱۴۰ میکرومولار از ترییتوفان در بافر عمومی ۰/۰۴ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $\text{pH}=9/0$ (B) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانوذرات تیتانیوم اکساید، نانولوله های کربنی و پاراآمینوفنل با غلظت ۱۵۰ میکرومولار اوریک اسید و غلظت های ۱/۲، ۳/۱ و ۳/۶ میکرومولار مرکاپتوپورین در بافر عمومی ۰/۰۴ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $\text{pH}=9/0$ ۶۶

شکل (۳-۲۲): منحنی نایکوئیست الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی، نانوذرات تیتانیوم اکساید و پاراآمینوفنل در غیاب آنالیت (a) و در حضور ۱۰۰۰ میکرومولار اوریک اسید (b) و در حضور ۱۰۰۰ میکرومولار مرکاپتوپورین (c) در بافر عمومی با $pH=9/0$ ۶۶

شکل (۳-۲۳): شمای کلی مکانیزم الکتروکاتالیزوری پاراآمینوفنل در اندازه گیری سیستمین و مرکاپتوپورین ۷۰

شکل (۳-۲۴): شمای کلی از سنتز ترکیب $N-(4,3-دی هیدروکسی فنتیل)-5,3-دی نیتروبنزآمید$ ۷۲

شکل (۳-۲۵): منحنی تغییرات پتانسیل نیمه موج بر حسب تغییرات pH برای ولتاموگرام های بدست آمده در شکل داخلی .. ۷۳

شکل (۳-۲۶): منحنی تغییرات جریان بر حسب جذر سرعت روبش برای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و $N-(4,3-دی هیدروکسی فنتیل)-5,3-دی نیتروبنزآمید$ در $pH=8/0$ بدست آمده از ولتاموگرام های نموده شده در شکل داخلی به ترتیب مربوط به سرعت‌های روبش ۲، ۵، ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۷۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۷۳

شکل (۳-۲۷): SEM های بدست آمده از مراحل اصلاح سطوح الکتروود (A) خمیر کربن ساده. (B) خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و (C) خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و ترکیب حدواسط ۷۴

شکل (۳-۲۸): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و $N-(4,3-دی هیدروکسی فنتیل)-5,3-دی نیتروبنزآمید$ در محلول بافر (a)، در حضور داروها (c)، در حضور دارو در سطح الکتروود اصلاح شده در غیاب نانولوله‌های کربنی (b). (d و e) مشابه (c) و (b) به ترتیب در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و خمیر کربن ساده. ولتاموگرام (f) الکتروود خمیر کربن ساده در محیط بافر. ولتاموگرام های توضیح داده شده برای چهار شکل ارائه شده به ترتیب مربوط به (A) ۴۰۰ میکرومولار استیل سیستمین در $pH=7/0$ (B) ۴۰۰ میکرومولار پنسیل آمین در $pH=7/0$ (C) ۸۰۰ میکرومولار اسکوربیک اسید در $pH=7/0$ و (D) ۶۰۰ میکرومولار کاپتوپریل در $pH=8/0$. سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۷۵

شکل (۳-۲۹): منحنی تغییرات شدت جریان خالص آندی بر حسب تغییرات pH برای (A) ۲۰۰ میکرومولار استیل سیستمین، (B) ۴۰۰ میکرومولار پنسیل آمین (C) ۸۰۰ میکرومولار اسکوربیک اسید و (D) ۶۰۰ میکرومولار کاپتوپریل ۷۶

شکل (۳-۳۰): منحنی‌های تغییرات شدت جریان بر حسب جذر سرعت روبش برای (A) ۱۸۰ میکرومولار استیل سیستمین در سرعت های روبش ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی ولت بر ثانیه (B) ۴۰۰ میکرومولار پنسیل آمین در سرعت های روبش ۲، ۵، ۱۰، ۱۶ و ۲۰ میلی ولت بر ثانیه (C) ۶۰۰ میکرومولار اسکوربیک اسید در سرعت های روبش ۲، ۵، ۸، ۱۴، ۲۵ و ۳۰ میلی ولت بر ثانیه (D) ۲۰۰ میکرومولار کاپتوپریل در سرعت های روبش ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۵، ۱۸ و ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۷۷

شکل (۳-۳۱): منحنی تافل بدست آمده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بدست آمده در شکل های داخلی، (A) ۱۸۰ میکرومولار استیل سیستمین در سرعت روبش ۱۸ میلی ولت بر ثانیه، (B) ۴۰۰ میکرومولار پنسیل آمین در سرعت روبش ۲۰ میلی

ولت بر ثانیه، (C) ۶۰۰ میکرومولار اسکورییک اسید در سرعت روبش ۲ میلی ولت بر ثانیه و (D) ۲۰۰ میکرومولار کاپتوپریل در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۷۸

شکل (۳-۳۲): کرونوآمپروگرامهای بدست آمده از الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و $N-(۳،۴-۴،۳-دی هیدروکسی فیل)-۵،۳-دی نیتروبنزامید$ در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (a) و برای غلظت‌های مختلف ترکیبات دارویی: (A) استیل سیستین در غلظت‌های ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میکرومولار (به ترتیب b تا e)، (B) پنسیل آمین در غلظت‌های ۲۰۰ و ۳۰۰ میکرومولار (به ترتیب b و c)، (C) اسکورییک اسید در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میکرومولار (به ترتیب b و c) و (D) برای کاپتوپریل در غلظت‌های ۳۰۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ میکرومولار (به ترتیب b تا d) در شرایط بهینه ۷۹

شکل (۳-۳۳): منحنی‌های کاترل بدست آمده برای (A) استیل سیستین، (B) پنسیل آمین، (C) اسکورییک اسید، (D) کاپتوپریل بدست آمده از کرونوآمپروگرام‌های ارائه شده در شکل (۳-۳۲) ۸۰

شکل (۳-۳۴): منحنی‌های گالوس بدست آمده برای (A) استیل سیستین، (B) پنسیل آمین، (C) اسکورییک اسید، (D) کاپتوپریل بدست آمده از کرونوآمپروگرام‌های ارائه شده در شکل (۳-۳۱) ۸۰

شکل (۳-۳۵): منحنی تغییرات جریان خالص کاتالیزوری بر حسب غلظت استیل سیستین در محدوده غلظتی ۲۰۰-۰/۵ میکرومولار (A) و استامینوفن در محدوده غلظتی ۲۷۰-۱۵ میکرومولار (B) ۸۱

شکل (۳-۳۶): ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروکد اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار در حضور (A) ۳۵ میکرومولار استامینوفن و ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۶۰ و ۱۹۵ میکرومولار استیل سیستین (۵-۱). (B) ۱۵۰ میکرومولار استیل سیستین و ۲۰، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ میکرومولار استامینوفن $pH=۷/۰$ ۸۱

شکل (۳-۳۷): ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروکد اصلاح شده با غلظت‌های ۱۱+۶۵، ۸۵+۲۰، ۱۴۵+۳۰، ۱۷۰+۴۰ و ۱۹۵+۵۵ میکرومولار استیل سیستین+استامینوفن (۵-۱) در بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $pH=۷/۰$. شکل های داخلی A و B به ترتیب منحنی جریان-غلظت حاصله برای استیل سیستین و استامینوفن ۸۲

شکل (۳-۳۸): ولتاموگرام موج مربعی ۱/۲ میکرومولار پنسیل آمین، ۲۲۵ میکرومولار اوریک اسید و ۸۰ میکرومولار تریئوفان در سطح الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی در غیاب (شکل پایینی) و حضور حدواسط (بالایی) در بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $pH=۷/۰$ ۸۳

شکل (۳-۳۹): ولتاموگرام موج مربعی الکتروکد اصلاح شده با غلظت‌های ۰/۰۵+۱۴۰+۴۵، ۱/۲+۲۲۵+۸۰، ۳/۲+۲۵۰+۱۱۰، ۱۶+۴۱۵+۱۷۵ و ۹+۳۶۵+۱۴۰ میکرومولار از تریئوفان+اوریک اسید+ پنسیل آمین در بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار $pH=۷/۰$. شکل های A، B، C منحنی‌های بدست آمده از جریان کاتالیزوری بر حسب غلظت ترکیبات پنسیل آمین، اوریک اسید و تریئوفان ۸۳