دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه دکتری در شیمی تجزیه

عنوان:

ساخت الکترودهای اصلاح شده بر پایه نانوتیوب کربنی و کاربرد آنها در اندازه گیریهای تجزیه ای

استاد راهنما:

پروفسور میثم نوروزی فر

استاد مشاور:

پروفسور مژگان خراسانی مطلق

تحقیق و نگارش:

رضا اکبری

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

تیر ۱۳۹۰

تقدیم به

پدر و مادر

زیباترین و پرمعناترین واژه های هستی

ایجانب مراتب تشکر و سپاس ویژه را به پاس زحمات خالصانه و بی دریغ از استاد راهنمای عزیزم جناب پروفسور میثم نوروزی فرکه علاوه بر راهنمایی علمی این پروژه، در شرایط سخت و مشکلات، همچون برادری دلسوز و مهربان، سنگ صبورم بوده اند، ابراز می دارم.

از استاد مشاور ارجمندم سرکار خانم پروفسور مژگان خراسانی مطلق که در طول دوران تحصیل ایجانب در این دانشگاه همیشه مشوق و راهنمایم بوده اند، صمیمانه سپاسگزارم.

از اساتید گرامی آقایان دکتر مسعود کیخوایی، پروفسور علیرضا رضوانی، دکتر سید جمید احدی و دکتر علیرضا مدرسی عالم که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند، کمال امتنان را دارم.

از جناب دکتر محمد انصاری فرد نماینده تحصیلات تکمیلی سپاسگزارم.

از خواهران و برادر عزیزم که همیشه پشتیبان روزهای سختیم بودند سپاسگزارم

آشنایی با برادر عزیزم جناب دکتر ابوذر طاهری بهترین خاطره ام در زاهدان بوده و از این بابت به خود می بالم.

از دوست و برادر بسیار عزیزم جناب حاج نوروز اکاتی و همچنین جناب حاج عزیزالله برقندان به پاس زحمات خالصانه شان صمیمانه قدردانم.

دکتر هاشم شهروس وند عزیز. به دوستی با شما افتخار میکنم.

از جناب آقای مجتبی بمانادی و سرکار خانم زهرا مطوعی که در جمع بندی مطالب و تهیه اسلایدهای دفاعیه یاریم نمودند، قدردانی می نمایم.

از همه دوستان و همکاران عزیزم آقایان و خانمهایی که ذکر نامهایشان در این صفحه کوچک نمیگنجد کمال سپاس را داشته و امیدوارم بتوانم گوشه ای از زحماتشان را جبران کنم.

چکیده

این کار تحقیقاتی شامل سه بخش می باشد:

در بخش اول، رفتار الکتروشیمیایی آسکوربیک اسید (AA) و اوریک اسید (UA) در سطح الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوتیوبهای کربنی چند دیواره و کلرومرکوری فروسن (CMF) به عنوان حد واسط انتقال الکترون مورد بررسی قرار گرفت. خصوصیات و رفتار الکتروشیمیایی این الکترود توسط تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مطالعات ولتامتری این الکترود، دو پیک آندی مشخص با اختلاف پتانسیل پیک ۴۳۰ میلی ولت برای AA و UA مشاهده شد که نشان دهنده امکان اندازه گیری همزمان این دو ترکیب بوده است. پارامترهای تجزیه ای نظیر اثر pH، سرعت روبش و درصد CMF در ترکیب الکترود به منظور بدست آوردن مقدار بهینه مورد بررسی قرار گرفت. این روش دارای گستره خطی و حد تشخیص $۱۰^{-۴}$ ×۶/۹-$۱۰^{-۶}$ ×۸ مول بر لیتر و $۱۰^{-۶}$ ×۲/۶ مول بر لیتر برای AA و $۱۰^{-۴}$ ×۶/۹-$۱۰^{-۶}$ ×۲/۴ مول بر لیتر و $۱۰^{-۷}$ ×۷/۹ مول بر لیتر برای UA بوده است. این الکترود در شرایط بهینه برای اندازه گیری AA و UA در نمونه های بیولوژیکی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است.

در بخش دوم، استفاده از یک الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوتیوبهای کربنی چند دیواره و ناترولیت (نوعی از زئولیت طبیعی) آهن دار شده و چیتوسان (نوعی پلیمر طبیعی) برای اندازه گیری همزمان چهار گونه AA، UA، دوپامین (DA) و تریپتوفان (Trp) توصیف شده است. از تکنیک TEM برای تشخیص و بررسی ویژگیهای این سوسپانسیون اصلاحگر استفاده شده است. اندازی گیریها با استفاده از تکنیکهای ولتامتری چرخه ای و ولتامتری پیمایش خطی به انجام رسیده است. با استفاده از مطالعات ولتامتری، این الکترود چهار پیک مجزا و مشخص آندی برای AA، DA، UA و Trp به همراه افزایش شدت جریانهای پیکهای آندی مشاهده شده است. پارامترهای تجزیه ای نظیر اثر pH و درصد زئولیت آهن دار شده در ترکیب الکترود مورد بررسی قرار گرفته است. این روش دارای گستره خطی و حد تشخیص ۸۳۳-۷/۷۷ و ۱/۱۱ میکرو مول بر لیتر برای AA، ۸۳۳- ۷/۳۵ و ۱ /۰۵ میکرو مول بر لیتر برای DA، ۸۳/۳- ۰/۲۳ و ۰/۰۳۳ میکرو مول بر لیتر برای UA و ۳۴/۵- ۰/۰۷۴ و ۰/۰۱۱ میکرو مول بر لیتر برای Trp بوده است. این الکترود جهت اندازه گیری همزمان AA، DA، UA و Trp در نمونه های ادرار و سرم انسانی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است.

در بخش پایانی، از توانایی یونهای مس برای تشکیل کمپلکس با DNA، قابلیت DNA برای پخش و همچنین حلقه زدن به دور نانوتیوبهای کربنی و چیتوسان به عنوان یک پلیمر طبیعی برای نشاندن سوسپانسیون حاصل در سطح الکترود کربن شیشه ای برای اصلاح سطح الکترود و ساخت یک سنسور جدید برای اندازه گیری یونهای سیانید استفاده شده است. از تکنیک TEM برای تشخیص و بررسی ویژگیهای این سوسپانسیون اصلاحگر استفاده شده است. بررسی رفتار الکتروشیمیایی با استفاده از ولتامتری چرخه ای نشاندهنده سه پیک مجزای آندی و دو پیک مجزای کاتدی در محدوده پتانسیل ۱/۲- تا ۰/۵ ولت بوده است. با تلفیق خصوصیات نانوتیوبهای کربنی و DNA، این الکترود رفتار

<antabstract>مناسبی برای اندازه گیری سیانید نشان داده است. غلظت سیانید با استفاده از این الکترود به واسطه برهمکنش با یونهای مس در سطح الکترود و به تبع آن کاهش شدت پیکهای کاتدی الکترود اندازه گیری شده است. ایـن روش دارای گـستره خطی و حد تشخیص $۱۰^{-۴} \times ۲/۳۳$-$۱۰^{-۶} \times ۲/۵$ مول بر لیتر و $۱۰^{-۷} \times ۱/۹$ مول بر لیتر برای یونهای سیانید بوده است. این الکترود در شرایط بهینه با موفقیت برای اندازه گیری سیانید در فاضلابهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است.</antabstract>

**کلمات کلیدی:** نانوتیوبهای کربنی، ولتامتری، الکترود، خمیر کربن، کربن شیشه ای، کلرو مرکوری فروسن، زئولیت، ناترولیت، DNA، چیتوسان، اندازه گیری همزمان، آسکوربیک اسید ، دوپامین، اوریک اسید، تریپتوفان، سیانید.

ز

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول:ترکیبات بیولوژیکی: خواص و اهمیت اندازه گیری ۱

۱-۱- آسکوربیک اسید (AA) ۲

۱-۲- اوریک اسید (UA) ۴

۱-۳- تریپتوفان (TRP) ۶

۱-۴- انتقال دهنده‌های عصبی یا انتقال دهنده های عصبی ۹

۱-۴-۱- دوپامین (DA) ۱۰

۱-۵- اندازه گیری همزمان بیومولکولها ۱۱

فصل دوم اصلاحگرها ۱۳

فصل دوم: بخش اول :الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (CMEs) ۱۴

۲-۱-۱- مقدمه ای در مورد الکترودهای اصلاح شده شیمیایی ۱۵

۲-۱-۲- انواع روشهای پیش تیمار (فعال سازی فیزیکی) سطح الکترود ۱۷

۲-۱-۳- انواع الکترودهای اصلاح شده شیمیایی ۱۷

۲-۱-۳-۱- روش اصلاح لانگمویر- بلاجت ۱۸

۲-۱-۳-۲-الکترودهای اصلاح شده بصورت تک لایه های خود انباشته (SAMs) ۱۸

۲-۱-۳-۳-الکترودهای اصلاح‌شده توسط فیلمهای معدنی (نظیر سیلیکاتها، خاکهای رس و زئولیتها) و همچنین ترکیبات بیولوژیکی ۱۸

۲-۱-۳-۴-الکترودهای اصلاح شده به روش سل- ژل ۱۹

۲-۱-۳-۵-الکترودهای خمیر کربن ۲۰

۲-۱-۳-۶-الکترودهای اصلاح شده پلیمری ۲۲

فصل دوم:بخش دوم:نانوتیوبهای کربن: ساختار، خواص و کاربردها ۲۴

۲-۲-۱- مقدمه ای در مورد نانوتیوبهای کربن ۲۵

۲-۲-۲ روشهای سنتز نانوتیوبهای کربن ۲۸

۲-۲-۲-۱- تخلیه الکتریکی جرقه ۲۸

۲-۲-۲-۲- سایش لیزری (بخارسازی لیزری) ۲۸

۲-۲-۲-۳- ترسیب بخار شیمیایی ۲۹

۲-۲-۳- خلاصه ای از خصوصیات و کاربردهای نانوتیوب های کربن ۳۰

۲-۲-۴- خصوصیات و کاربردهای الکتروشیمیایی نانوتیوبهای کربن : ۳۳

فصل دوم:بخش سوم:زئولیتها: خواص فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای آنها ۴۰

۲-۳- ۱ – تاریخچه، شیمی و کاربردهای زئولیتها ۴۱

۲-۳-۲- کاربردهای زئولیت در شیمی تجزیه (الکتروشیمی): ۴۴

۲-۳-۳- الکترودهای اصلاح شده با زئولیت ها ۴۵

۲-۳-۳-۱- دلایل استفاده از الکترودهای اصلاحشده با زئولیت ها ۴۵

فصل دوم:بخش چهارم:چیتوسان: ساختار، خواص و کاربردها ۴۹

۲-۴-۱-چیتوسان: ساختار، خواص و کاربردها ۵۰

فصل سوم:بخش تجربی ۵۲

فصل سوم:بخش اول:اندازه گیری همزمان AA و UA با استفاده از یک الکترود خمیر نانوتیوب کربن اصلاح شده با کلرومرکوری فروسن ۵۳

۳-۱-۱- مقدمه ۵۴

۳-۱-۲- مواد و محلولها ۵۴

۳-۱-۳- دستگاهها ۵۵

۳-۱-۴- ساخت الکترود اصلاح شده MWCNTPE/CMF ۵۵

۳-۱-۵- بررسی ویژگی های الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده MWCNTPE/CMF ۵۶

۳-۱-۶- اندازه گیری الکتروکاتالیزوری AA در حضور UA ۶۰

۳-۱-۷- اثر pH بر روی اندازه گیری همزمان AA و UA ۶۳

۳-۱-۸- اثر سرعت روبش بر روی اندازه گیری همزمان AA و UA ۶۳

۳-۱-۹- اثر درصد CMF بر روش شدت جریان پیکهای آندی AA و UA ۶۵

۳-۱-۱۰- پایداری سیگنال الکترود اصلاح شده ۶۵

۳-۱-۱۱- بررسی افزایش همزمان غلظت AA و UA با استفاده از MWCNTPE/CMF در اندازه گیری همزمان AA و UA و رسم منحنی کالیبراسیون ۶۶

۳-۱-۱۲- مطالعه اثر عوامل مزاحم ۷۱

۳-۱-۱۳- کاربرد این الکترود در نمونه‌های حقیقی ۷۱

۳-۱-۱۴- نتیجه گیری ۷۲

فصل سوم:بخش دوم:اندازه گیری همزمان و حساس مخلوط چهارتایی AA، DA، UA و Trp با استفاده از الکترود GC اصلاح شده با زئولیت ناترولیت دوپه شده با یون آهن و نانوتیوب کربن چند دیواره ۷۳

۳-۲-۱- مقدمه ۷۴

۳-۲-۲- مواد و محلول های مورد استفاده در این کار تحقیقاتی ۷۵

۳-۲-۳- دستگاهوری ۷۶

۳-۲-۴- ساخت الکترود اصلاح شده ۷۶

۳-۲-۵- تصاویر SEM و TEM ۷۷

۳-۲-۶- بررسی ویژگی های الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده ۷۹

۳-۲-۷- اکسایش کاتالیزوری AA، DA، UA و Trp در سطح الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH ۸۲

۳-۲-۸- اثر PH بر روی اکسایش AA، DA، UA و Trp ۸۵
۳-۲-۹- ترکیب در حد بهینه برای الکترود اصلاح شده ۸۶
۳-۲-۱۰- آنالیز آنالیتها بصورت تک در سطح الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH ۸۷
۳-۲-۱۱- اثر سرعت روبش ۸۸
۳-۲-۱۲- بررسی اثرات مزاحمت ۹۰
۳-۲-۱۳- بررسی افزایش همزمان غلظت AA، DA، UA و TRP و رسم منحنی کالیبراسیون ۹۲
۳-۲-۱۴- کاربرد الکترود اصلاح شده GC/MWCNT-FeNAZ-CH در تجزیه نمونه‌های حقیقی ۹۵
۳-۲-۱۵- نتیجه گیری ۹۶
فصل سوم:بخش سوم:اندازه گیری سیانید آزاد با استفاده از الکترود GC اصلاح شده با کمپلکس مس و DNA متصل به نانوتیوب کربن چند دیواره ۹۷
۳-۳-۱- مقدمه ای در مورد سیانید ۹۸
۳-۳-۲- خصوصیات فیزیکوشیمیایی سیانید ۹۸
۳-۳-۳- سیانید در صنعت ۹۹
۳-۳-۴- رهاسازی سیانید در محیط: خطرات و مکانیسم‌های بیولوژیکی سمیت ۹۹
۳-۳-۵- روش‌های اندازه گیری غلظت سیانید ۱۰۱
۳-۳-۵-۱- روش‌های کلاسیک ۱۰۱
۳-۳-۵-۲- روش های دستگاهی ۱۰۱
۳-۳-۶- DNA: بیومولکولی برای پخش و پیچیدن به دور MWCNTs ۱۰۲
۳-۳-۷- روش پیشنهادی ۱۰۶
۳-۳-۸- مواد و معرف ها ۱۰۷
۳-۳-۹- دستگاهها ۱۰۷

۳-۳-۱۰- روش ساخت الکترود GC/MWCNT-DNACu-CH ۱۰۷
۳-۳-۱۱- تصاویر TEM ۱۰۸
۳-۳-۱۱- بررسی ویژگی های الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده ۱۰۸
۳-۳-۱۲- رفتار الکتروشیمیایی یونهای سیانید در سطح الکترود ۱۰۹
۳-۳-۱۳- تأثیر pH محلول بافر در اندازه گیری سیانید ۱۱۲
۳-۳-۱۴- منحنی کالیبراسیون، محدوده خطی و حد تشخیص روش ۱۱۹
۳-۳-۱۵- مطالعه اثر مزاحمت ها ۱۲۲
۳-۳-۱۶- بررسی تکرار پذیری و پایداری الکترود اصلاح شده ۱۲۲
۳-۳-۱۷- بررسی میزان کارایی روش پیشنهادی در اندازه گیری سیانید در نمونه‌های حقیقی و اندازه گیری درصد بازیابی ۱۲۳
۳-۳-۱۸- نتیجه گیری ۱۲۴
مراجع ۱۲۶

فهرست شکلها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱. آسکوربیک اسید و اکسایش الکتروشیمیایی آن ۲

شکل ۱-۲. تشکیل اوریک اسید از نوکلئوزیدهای پورین از طریق بازهای پورینی نظیر زانتین، هیپوزانتین و گوانین ۵

شکل۱-۳. اکسیداسیون اوریک اسید و تبدیل آن به اسیداوریک ۴و۵- دی ال ۶

شکل۱-۴. متابولیسم تریپتوفان به سروتونین و ملاتونین و نیاسین ۸

شکل۱-۵. تریپتوفان و اکسایش الکتروشیمیایی آن ۸

شکل۱-۶. رهاسازی نروترانسمیترها در شکاف سیناپسی ۹

شکل ۱-۷. مسیر سنتز دوپامین ۱۰

شکل۱-۸. اکسیداسیون الکتروشیمیایی دوپامین ۱۲

شکل ۲-۱. شمای ساده ای از الکترود اصلاح شده. فیلم (یا adlayer) جهت افزایش عملکرد و یا اعمال عملکرد خاص به سطح الکترودهای مرسوم متصل می شود ۱۶

شکل ۲-۲. ساختار شبیه باکی بال فولرن ۲۵

شکل ۲-۳. نانوتیوبهای کربن تک دیواره و چند دیواره ۲۶

شکل ۲-۴. نانوتیوبهای کربن به شکلهای صندلی، زیگزاگ و کایرال ۲۷

شکل ۲-۵. شمای ساده ای از فرایند رسوب بخار شیمیایی در سنتز نانوتیوبهای کربن ۲۹

شکل ۲-۶. انعطاف پذیری نانوتیوبهای کربن ۳۱

شکل۲-۷. ساختار چیتوسان ۵۰

شکل ۳-۱. ولتاموگرامهای چرخه ای MCNTPE/CMF در PBS ۰/۱ مولار (pH=۴/۰) در سرعتهای روبش مختلف ۵۷

شکل ۳-۲. نمودار شدت جریانهای پیکهای آندی و کاتدی حاصل از MCNTPE/CMF نسبت به سرعت روبش ۵۸

شکل ۳-۳. ولتاموگرامهای چرخه ای محلول ۰/۰۰۱ مولار CMF در حلال DMF در سطح الکترود GC در سرعتهای روبش مختلف ۵۹

شکل ۳-۴. ولتاموگرامهای چرخه ای در سطح MCNTPE در (a) غیاب، (b) حضور و در سطح MCNTPE/CMF در (c) غیاب، (d) حضور ۵-۱۰×۴/۰ مولار AA در PBS ۰/۱ مولار (pH=۴/۰) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۱

شکل ۳-۵. ولتاموگرامهای چرخه ای ۵-۱۰×۴/۰ مولار UA در سطح MCNTPE (a) و (b) MCNTPE/CMF در PBS ۰/۱ مولار (pH=۴/۰) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۱

شکل ۳-۶. ولتاموگرامهای چرخه ای ۵-۱۰×۴/۰ مولار AA و UA در سطح MCNTPE (a) و (b) MCNTPE/CMF در PBS ۰/۱ مولار (pH=۴/۰) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۶۲

شکل ۳-۷. ولتاموگرامهای چرخه ای ۵-۱۰×۴/۰ مولار AA و UA در سطح MCNTPE (a) و (b) MCNTPE/CMF در PBS ۰/۱ مولار با مقادیر pH مختلف در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۴

شکل ۳-۸. ولتاموگرامهای چرخه ای MCNTPE/CMF (a) بدون AA و UA در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه و همچنین ولتاموگرامهای چرخه ای ۵-۱۰×۴/۰ مولار AA و UA در PBS ۰/۱ مولار (pH=۴/۰) و سرعتهای روبش مختلف ۶۵

شکل ۳-۹. ولتاموگرامهای چرخه ای MCNTPE/CMF در ۱۰ چرخه متوالی پتانسیل در PBS ۰/۱ مولار (pH=۴/۰) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۶

شکل ۳-۱۰. ولتاموگرامهای چرخه ای AA و UA در غلظتهای مختلف در شرایط بهینه در سطح MCNTPE/CMF..... ۶۸

شکل ۳-۱۱. نمودار شدت جریانهای پیکهای آندی ولتاموگرامهای چرخه ای موجود در شکل ۳-۱۰ بر حسب غلظتهای AA و UA..... ۶۹

شکل ۳-۱۲. (A) تصویر SEM زئولیت ناترولیت (B) تصویر TEM مربوط به MWCNT-FeNAZ و (C) تصویر TEM مربوط به MWCNT-FeNAZ-CH ۷۸

شکل ۳-۱۳. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در محلول DCAAB (pH=۱/۰) در سرعتهای روبش مختلف..... ۸۱

شکل ۳-۱۴. نمودار شدت جریانهای پیکهای آندی و کاتدی حاصل از GC/MWCNT-FeNAZ-CH نسبت به سرعت روبش (داده ها از ولتاموگرامهای چرخه ای شکل ۳-۱۳ بدست آمده اند) ۸۲

شکل ۳-۱۵. ولتاموگرامهای پیمایش خطی حاصل از الکترودهای BGC، GC/MWCNT-CH، GC/MWCNT-NAZ-CH و GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حضور ۲۶۵ میکرومولار AA، ۶۵۰ میکرومولار DA، ۵۳ میکرومولار UA و ۳۴ میکرومولار Trp در محلولهای DCAAB (pH=۱/۰) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۸۴

شکل ۳-۱۶. نمودار مقایسه ای اثر کاتالیزوری الکترودهای GC/MWCNT-CH، GC/MWCNT-NAZ-CH و GC/MWCNT-FeNAZ-CH در آشکارسازی AA، DA، UA و Trp..... ۸۵

شکل ۳-۱۷. (A) ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حضور AA، DA، UA و Trp در الکترولیتهای با مقادیر مختلف PH، (B) نمودار شدت جریانهای پیکهای آندی هر آنالیت نسبت به pH و (C) نمودار پتانسیلهای پیکهای آندی هر آنالیت نسبت به PH..... ۸۶

شکل ۳-۱۸. ولتاموگرامهای پیمایش خطی ۸۳ میکرومولار AA، ۱۸۰ میکرومولار DA، ۲۵ میکرومولار UA و ۱۲ میکرومولار Trp به تنهایی و همچنین مخلوطی از چهار آنالیت با استفاده از الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در محلولهای DCAAB (PH=۱/۰) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۸۷

شکل ۳-۱۹. (A) ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حضور ۱۷۰ میکرومولار AA، ۱۸۰ میکرومولار DA، ۱۸ میکرومولار UA و ۱۱ میکرومولار Trp در سرعتهای روبش مختلف و (B) نمودار های IP برای هر آنالیت بر حسب Y۱/۲..... ۸۹

شکل ۳-۲۰. ولتاموگرامهای پیمایش خطی حاصل از الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حضور ۱۸۲/۳ میکرومولار DA، ۱۱/۶ میکرومولار UA و ۴/۸ میکرومولار Trp و غلظتهای متفاوتی از AA. ۹۰

شکل ۳-۲۱. ولتاموگرامهای پیمایش خطی حاصل از الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حـضور ۸۵/۸ میکرومولار AA، ۸/۵ میکرومولار UA و ۸/۵ میکرومولار Trp و غلظتهای متفاوتی از DA..... ۹۱

شکل ۳-۲۲. ولتاموگرامهای پیمایش خطی حاصل از الکترود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حضور۱۰۵/۴ میکرومولار AA، ۸۲/۷ میکرومولار DA و ۳/۷ میکرومولار Trp و غلظتهای متفاوتی از UA..... ۹۱

شکل ۳-۲۳. ولتاموگرامهای پیمایش خطی حاصل از الکتـرود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حـضور ۱۶/۰ میکرومولار AA، ۳۸/۷ میکرومولار DA و ۴/۰ میکرومولار UA و غلظتهای متفاوتی از Trp..... ۹۲

شـکل ۳-۲۴. ولتاموگرامهـای پیمـایش خطـی حاصـل از الکتـرود GC/MWCNT-FeNAZ-CH در حـضور مخلوطی از AA، DA، UA و TRP در محلول DCAAB (pH=۱/۰) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۹۳

شکل ۳-۲۵. نمودار شدت جریانهای پیکهای آندی AA، DA، UA و TRP نسبت به غلظت چهار آنالیت.... ۹۴

شکل ۳-۲۶. (A) ساختار مارپیچ دوتایی DNA؛ (B) و (C) پیوندهای هیدروژنی میان جفت بازها در سـاختار DNA..... ۱۰۴

شکل ۳-۲۷. توصیف شماتیک مولکولهای DNA پیچیده شده به دور نانوتیوبها..... ۱۰۵

شـــکل ۳-۲۸. تـــصاویر TEM مربـــوط بـــه اصـــلاحگر هـــای(A) MWCNT-CH؛ (B) و (C) MWCNT-DNACu-CH..... ۱۰۸

شـکل ۳-۲۹. (A) ولتاموگرامهـای چرخـه ای حاصـل از الکتـرود GC/MWCNT-DNACu-CH در BBS (pH=۱۲/۰) در سرعتهای روبش مختلف؛ (B) و (C) نمودارهای شدت جریانهای پیک بر حسب سـرعت هـای روبش ۱۰۹

شکل ۳-۳۰. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-DNACu-CH در غیاب (آبی تیـره) و حضور (آبی روشن) ۲۶/۲ میکرومولار سیانید ۱۱۰

شکل ۳-۳۱. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-DNACu-CH در حضور غلظتهـای مختلـــف از ســـیانید در BBS (A) (pH=۶/۰)؛ BBS (B) (pH=۸/۰)؛ BBS (C) (pH=۱۰/۰) و CBS (D) (pH=۶/۰). منحنی های کالیبراسیون مربوط به هر ولتاموگرام در شکلها نشان داده شده اند..... ۱۱۳

شکل ۳-۳۲. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-DNACU-CH در حضور غلظتهای مختلف از سیانید در CBS (A) (pH=۸/۰)؛ CBS (B) (pH=۱۰/۰) و CBS (C) (pH=۱۲/۰). ۱۱۴

شکل ۳-۳۳. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-DNACU-CH در BBS با مقادیر مختلف pH در قبل (رنگ آبی تیره) و بعد (رنگ آلویی) از افزودن محلول ۵-۱۰×۵/۰۰ مولار سیانید ۱۱۶

شکل ۳-۳۴. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-DNACu-CH در CBS با مقادیر مختلف pH در قبل (رنگ آبی تیره) و بعد (رنگ آلویی) از افزودن محلول ۵-۱۰×۵/۰۰ مولار سیانید ۱۱۷

شکل ۳-۳۵. اثر PH در اندازه گیری سیانید. (▲) BBS و (♦) CBS. غلظت سیانید ۵-۱۰×۵/۰۰ مولار بوده و داده ها از شکلهای ۳-۳۳ و ۳-۳۴ گرفته شده اند..... ۱۱۹

شکل ۳-۳۶. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-DNACu-CH در BBS (pH=۱۲/۰) و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و در حضور غلظتهای مختلف از سیانید ۱۲۰

شکل ۳-۳۷. منحنی های کالیبراسیون حاصل از کاهش ارتفاع اولین (▲) و دومین (■) پیک کاتدی بر حسب غلظت سیانید..... ۱۲۱

شکل ۳-۳۸. ولتاموگرامهای چرخه ای حاصل از الکترود GC/MWCNT-DNACu-CH در BBS (pH=۱۲/۰) و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و ۸ چرخه روبش پتانسیل در حضور سیانید..... ۱۲۳

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱. سنسورهای بر پایه نانوتیوبهای کربن جهت آشکارسازی و اندازه گیری نروترانسمیترها..... ۳۹

جدول ۲. طبقه بندی زئولیتهای طبیعی..... ۴۴

جدول ۳. کاربردهای الکتروتجزیه ای الکترودهای اصلاح شده با زئولیتها..... ۴۷

جدول ۴. اطلاعات الکتروشیمیایی MCNTPE/CMF..... ۵۹

جدول ۵. مقایسه بعضی از نتایج حاصل از این کار تحقیقاتی حاضر با کارهای چاپ شده دیگر در این زمینه.. ۷۰

جدول ۶. بررسی مزاحمت تعدادی از ترکیبات برای غلظت $۳/۶\times۱۰^{-۵}$ مولار AA و $۴/۰\times۱۰^{-۵}$ مولار UA..... ۷۱

جدول ۷. اندازه گیری AA و UA در نمونه های سرم خون و ادرار انسانی..... ۷۲

جدول ۸. مقایسه مقادیر I_{pa} در سطح الکترودهای مختلف در محلولهای DCAAB (pH=۱/۰) حاوی ۲۶۵ میکرومولار AA، ۶۵۰ میکرومولار DA، ۶۳ میکرومولار UA و ۳۴ میکرومولار Trp..... ۸۲

جدول ۹. اثر ترکیب درصد اصلاحگر در اندازه گیری همزمان AA، DA، UA و Trp..... ۸۷

جدول ۱۰. اندازه گیری همزمان AA، DA، UA و Trp در نمونه های سرم و ادرار انسانی با استفاده از الکترود اصلاح شده GC/MWCNT-FeNAZ-CH..... ۹۵

جدول ۱۱. استفاده از ترکیبات سیانید در صنایع..... ۱۰۰

جدول ۱۲. داده های آماری بدست آمده در اندازه گیری سیانید در محلولهای بافر با مقادیر pH مختلف..... ۱۱۸

جدول ۱۳. بررسی میزان مزاحمت تعدادی از یونها در آنالیز غلظت $۲/۵\times۱۰^{-۵}$ مولار سیانید..... ۱۲۲

جدول ۱۴. داده های بدست آمده از تکرارپذیری پاسخهای الکترود..... ۱۲۳

جدول ۱۵. نتایج حاصل از تست بازیابی با استفاده از الکترود اصلاح شده GC/MWCNT-DNACu-CH ۱۲۴

فهرست علائم

علامت اختصاری	واژه
ΔEp	اختلاف پیک پتانسیل
ΔIp	اختلاف پیک جریان
A	مساحت سطح الکترود
AA	آسکوربیک اسید
UA	اوریک اسید
DA	دوپامین
Trp	تریپتوفان
CNT	نانوتیوب کربن
CV	ولتامتری چرخه‌ای
DL	حد تشخیص
F	ثابت فاراده
HPLC	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا
Ipa	جریان پیک آندی
Ipc	جریان پیک کاتدی
RSD	انحراف معیار نسبی
SCE	الکترود اشباع شده کالومل
SR	سرعت روبش
SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی
SWCNT	نانوتیوب کربن تک دیواره
MWCNT	نانوتیوب کربن چند دیواره
TEM	میکروسکوپ الکترونی عبوری

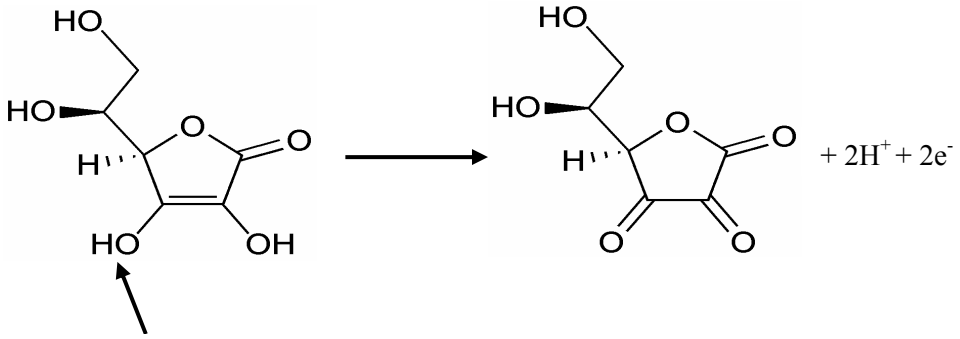
فصل اول

ترکیبات بیولوژیکی: خواص و اهمیت

اندازه گیری

۱-۱- آسکوربیک اسید (AA)[1]

آسکوربیک اسید (AA) یا ویتامین C یک ترکیب آلی طبیعی با خصوصیات آنتی اکسیدانی است. AA نمکی سفید است که نمونه‌های ناخالص آن به زردی می گراید. این ترکیب بخوبی در آب حل می‌شود و تشکیل محیط اسیدی ملایم می دهد. AA یک شکل یا ویتامر[2] ویتامین C است. نام AA برگرفته از *a* (بمعنی نه) و *scorbutus* بمعنی اسکوروی[3] است؛ بیماری که در اثر کمبود ویتامین C به وجود می‌آید. AA یک احیا کننده ملایم است. از این رو، قرار گرفتن در معرض اکسیژن به ویژه در حضور یونهای فلزی و همچنین تابش، باعث تخریب آن می شود. نقش متابولیکی AA با اکسایش دو الکترونی آن به حالتی پایدار تحت عنوان دهیدروآسکوربیک اسید در حالت تعادل با همی استال هیدراته شده در ارتباط است [۱]. این سیستم توانایی انتقال الکترون و هیدروژن را در فرایندهای برگشت پذیر داشته و نقش مهمی در تنفس بافت و بسیاری از فرایندهای متابولیکی دیگر ایفا می کند [۲].



شکل ۱-۱. آسکوربیک اسید و اکسایش الکتروشیمیایی آن

آسکوربات به عنوان آنیون حاصل از AA معمولاً نقش آنتی اکسیدانی دارد. به عنوان نمونه این ترکیب با آنتی اکسیدانهای حاوی گونه‌های دارای اکسیژن واکنش پذیر مانند رادیکالهای هیدروکسیل تشکیل شده از هیدروژن پروکسید واکنش می دهدو این رادیکالها تخریب کننده در سطح مولکولی بافتهای جانوری و گیاهی به واسطه برهمکنش آنها با نوکلئیک اسیدها، پروتئینها و لیپیدها (پروکسیداسیون) است که منجر به افزایش نفوذپذیری غشاء و تجزیه سلول می‌گردد. این رادیکالها در بعضی مواقع آغازگر واکنش‌های زنجیری هستند

[1] Ascorbic acid
[2] Vitamer
[3] Scurvy