



کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش تجزیه)

**عنوان:**

ساخت و مطالعات الکتروشیمیایی حسگرهای بر پایه الکتروودهای کربن شیشه ای اصلاح

شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و یا کامپوزیت نانولوله کربنی چند دیواره-

چیتوسان و کاربرد آن ها در اندازه گیری مجزا و همزمان مقادیر کم استامینوفن و

مفینامیک اسید در نمونه های دارویی و بیولوژیکی

**استاد راهنما:**

دکتر علی بابائی

**استاد مشاور:**

دکتر فرزاد بامداد

**پژوهشگر:**

محمد افراسیابی

آبان ماه ۱۳۸۸

## فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

### فصل اول : مقدمه

- ۱-۱ الکتروشیمی.....۱
- ۲-۱ تکنیک های با پتانسیل کنترل شده.....۱
- ۱-۲-۱ ولتامتری.....۱
- ۱-۲-۱-۱ دیفرانسیل پالس ولتامتری.....۲
- ۲-۱-۲-۱ ولتامتری چرخه ای.....۴
- ۱-۲-۱-۲-۱ سیستم های برگشت پذیر.....۶
- ۲-۲-۱-۲-۱ سیستم های برگشت نا پذیر و شبه برگشت پذیر.....۷
- ۳-۲-۱-۲-۱ کاربرد های کمی.....۸
- ۲-۲-۱ کرونوآمپرومتری.....۸
- ۳-۱ دستگاه های مورد استفاده در اندازه گیری های ولتامتری.....۱۰
- ۱-۳-۱ الکتروشیمی مرجع.....۱۱
- ۱-۳-۱-۱ الکتروشیمی استاندارد (SHE) یا الکتروشیمی هیدروژن نرمال (NHE).....۱۱
- ۲-۳-۱ الکتروشیمی کالومل.....۱۱
- ۳-۱-۳-۱ الکتروشیمی نقره - کلورید نقره.....۱۱
- ۴-۱-۳-۱ الکتروشیمی جیوه - سولفات جیوه (I).....۱۱
- ۵-۱-۳-۱ الکتروشیمی نقره - یون نقره.....۱۱
- ۶-۱-۳-۱ الکتروشیمی مرجع در حلال های آلی.....۱۱
- ۲-۳-۱ الکتروشیمی های کمکی یا مقابل.....۱۱
- ۳-۳-۱ الکتروشیمی کار.....۱۱

- ۱۲-۳-۳-۱ الکتروود های جیوه ای.....
- ۱۲-۳-۳-۱ الکتروود قطره چکان جیوه (DME).....
- ۱۳-۳-۳-۱ الکتروود قطره جیوه آویزان (HMDE).....
- ۱۳-۳-۳-۱ الکتروود قطره جیوه ساکن (SMDE).....
- ۱۳-۳-۳-۱ الکتروود فیلم جیوه ای (MFE).....
- ۱۳-۳-۳-۱ الکتروود های جامد.....
- ۱۴-۳-۳-۱ الکتروود های فلزی.....
- ۱۴-۳-۳-۱ الکتروود های کربنی.....
- ۱۵-۳-۳-۱ الکتروود های خمیر کربن.....
- ۱۵-۳-۳-۱ الکتروود های الیاف کربنی.....
- ۱۵-۳-۳-۱ الکتروود های کربن شیشه ای.....
- ۱۶-۳-۳-۱ الکتروود های اصلاح شده شیمیایی.....
- ۱۶-۳-۳-۱ لزوم اصلاح الکتروود ها.....
- ۱۶-۴-۱ انواع روش های اصلاح شیمیایی سطوح الکتروود ها.....
- ۱۶-۴-۱ جذب.....
- ۱۷-۴-۱ اتصال کووالانسی.....
- ۱۸-۴-۱ پوشش فیلم پلیمری.....
- ۱۸-۴-۱ نانو کامپوزیت ها.....
- ۱۹-۴-۱ سل-ژل.....
- ۱۹-۵-۱ نانو لوله های کربنی.....
- ۲۰-۵-۱ کاربرد نانو لوله های کربنی در الکترو شیمی.....
- ۲۰-۵-۱ ساختار نانو لوله های کربنی.....
- ۲۰-۵-۱ نانو لوله های کربنی تک دیواره.....
- ۲۲-۵-۱ نانو لوله های کربنی چند دیواره.....
- ۲۲-۵-۱ ویژگی های نانو لوله های کربنی.....

- ۲۲.....۱-۳-۵-۱ استحکام کششی.....
- ۲۳.....۱-۳-۵-۲ هدایت الکتریکی.....
- ۲۳.....۱-۳-۵-۳ خواص نوری نانو لوله های کربنی.....
- ۲۳.....۱-۳-۵-۴ خواص شیمیایی نانو لوله های کربنی.....
- ۲۴.....۱-۵-۴ روش های سنتز و خالص سازی نانو لوله های کربنی.....
- ۲۵.....۱-۴-۵-۱ تخلیه قوس الکتریکی.....
- ۲۶.....۱-۴-۵-۲ سایش لیزری.....
- ۲۶.....۱-۴-۵-۳ رسوب گذاری بخار شیمیایی.....
- ۲۷.....۱-۴-۵-۴ الکترولیز.....
- ۲۸.....۱-۴-۵-۵ استفاده از انرژی خورشیدی.....
- ۳۰.....۱-۵-۵-۵ بررسی بیوشیمیایی و الکتروشیمیایی استامینوفن و مگنمیک اسید.....
- ۳۰.....۱-۵-۵-۱ استامینوفن و ویژگی های آن.....
- ۳۱.....۱-۵-۵-۲ مگنمیک اسید و ویژگی های آن.....

#### فصل دوم : تاریخچه

- ۳۲.....۱-۲ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه گیری استامینوفن.....
- ۳۶.....۲-۲ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه گیری مگنمیک اسید.....
- ۳۷.....۳-۲ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه گیری همزمان استامینوفن ومگنمیک اسید.....

#### فصل سوم : بخش تجربی

- ۳-۱-۱ اندازه گیری استامینوفن و مگنمیک اسید بر سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله های کربنی  
چند دیواره.....
- ۳۸.....۳-۱-۱-۱ واکنشگرها.....
- ۳۹.....۳-۱-۲ دستگاه ها.....
- ۴۰.....۳-۱-۳ الکتروود کربن شیشه ای (GC).....

- ۴-۱-۳ تهیه سوسپانسیون نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۴۰
- ۴-۱-۳ تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۴۰
- ۴-۱-۳ روش عمومی اندازه گیری استامینوفن..... ۴۱
- ۴-۱-۳ روش عمومی اندازه گیری مفنمیک اسید..... ۴۱

۲-۳ اندازه گیری همزمان استامینوفن و مفنمیک اسید بر سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با

- کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و چیتوسان..... ۴۲
- ۱-۲-۳ واکنشگرها..... ۴۲
- ۲-۲-۳ دستگاه ها..... ۴۲
- ۳-۲-۳ الکتروود کربن شیشه ای (GC)..... ۴۲
- ۴-۲-۳ تهیه سوسپانسیون کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و چیتوسان..... ۴۲
- ۵-۲-۳ تهیه الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و چیتوسان..... ۴۳
- ۶-۲-۳ روش عمومی اندازه گیری همزمان استامینوفن و مفنمیک اسید..... ۴۳

#### فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۴ کاربرد حسگر های الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در اندازه گیری استامینوفن..... ۴۴
- ۱-۱-۴ بررسی رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن بر الکتروود های کربن شیشه ای و کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۴۴
- ۲-۱-۴ بررسی اثر اصلاح الکتروود با نانو لوله های کربنی چند دیواره بر سطح فعال الکتروود ها..... ۴۵
- ۱-۲-۱-۴ سطح فعال الکتروود کربن شیشه ای اصلاح نشده..... ۴۵
- ۲-۲-۱-۴ سطح فعال الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۴۷
- ۳-۱-۴ بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر روی جریان پیک های اکسایشی و کاهش استامینوفن..... ۴۸
- ۱-۳-۱-۴ محاسبه ضریب انتقال بار برای استامینوفن در روی سطح الکتروود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۵۱

- ۲-۳-۱-۴ محاسبه ثابت سرعت انتقال الکترون برای استامینوفن در روی سطح الکتروود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۵۲
- ۴-۱-۴ بهینه سازی عوامل مؤثر بر حساسیت روش اندازه گیری استامینوفن..... ۵۳
- ۱-۴-۱-۴ بررسی اثر بافر های مختلف..... ۵۳
- ۲-۴-۱-۴ تأثیر pH محلول بر روی جریان پیک اکسایشی استامینوفن..... ۵۴
- ۳-۴-۱-۴ تأثیر زمان پیش تغلیظ..... ۵۶
- ۵-۱-۴ بررسی پایداری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در محلول و خارج از محلول..... ۵۷
- ۶-۱-۴ بررسی میزان تکرار پذیری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۵۸
- ۷-۱-۴ مشخصات تجزیه ای سیستم پیشنهادی برای اندازه گیری استامینوفن..... ۵۹
- ۱-۷-۱-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی (LDR) و حد تشخیص (LOD)..... ۵۹
- ۱-۱-۷-۱-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص استامینوفن با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی..... ۵۹
- ۲-۱-۷-۱-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص استامینوفن با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای..... ۶۲
- ۳-۱-۷-۱-۴ مطالعه گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص استامینوفن با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی..... ۶۳
- ۲-۷-۱-۴ بررسی مزاحمت ها..... ۶۵
- ۸-۱-۴ کاربرد تجزیه ای الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در اندازه گیری استامینوفن در نمونه های حقیقی..... ۶۶
- ۱-۸-۱-۴ نمونه سرم انسانی..... ۶۶
- ۲-۸-۱-۴ نمونه ادرار انسانی..... ۶۷
- ۳-۸-۱-۴ نمونه قرص دارویی..... ۶۷
- ۹-۱-۴ نتیجه گیری..... ۶۸

- ۲-۴ کاربرد حسگر های الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در اندازه گیری مفنمیک اسید.....۶۹
- ۱-۲-۴ بررسی رفتار الکتروشیمیایی مفنمیک اسید بر الکتروود های کربن شیشه ای و کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره.....۶۹
- ۲-۲-۴ بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر روی جریان پیک های اکسایشی و کاهش مفنمیک اسید.....۷۰
- ۳-۲-۴ بهینه سازی عوامل مؤثر بر حساسیت روش اندازه گیری مفنمیک اسید.....۷۲
- ۱-۳-۲-۴ تأثیر pH محلول بر روی جریان پیک اکسایشی.....۷۲
- ۲-۳-۲-۴ تأثیر زمان پیش تغلیظ.....۷۴
- ۴-۲-۴ بررسی پایداری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در محلول و خارج از محلول.....۷۵
- ۵-۲-۴ بررسی میزان تکرار پذیری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره.....۷۶
- ۶-۲-۴ مشخصات تجزیه ای سیستم پیشنهادی برای اندازه گیری مفنمیک اسید.....۷۷
- ۱-۶-۲-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی (LDR) و حد تشخیص (LOD).....۷۷
- ۱-۱-۶-۱-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص مفنمیک اسید با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی.....۷۷
- ۲-۱-۶-۱-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص مفنمیک اسید با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای.....۸۰
- ۳-۱-۶-۱-۴ مطالعه گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص مفنمیک اسید با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی.....۸۲
- ۲-۶-۲-۴ بررسی مزاحمت ها.....۸۴
- ۷-۲-۴ کاربرد تجزیه ای الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره در اندازه گیری مفنمیک اسید در نمونه های حقیقی.....۸۵
- ۱-۷-۲-۴ نمونه سرم انسانی.....۸۵
- ۲-۷-۲-۴ نمونه ادرار انسانی.....۸۵
- ۳-۷-۲-۴ نمونه قرص دارویی.....۸۶

- ۸۶.....۸-۲-۴ نتیجه گیری.....
- ۳-۴ کاربرد حسگر های الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی  
چند دیواره و چیتوسان، در اندازه گیری همزمان استامینوفن و مفنمیک اسید.....۸۷.....
- ۱-۳-۴ بررسی رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن و مفنمیک اسید بر الکتروود های کربن شیشه ای و کربن  
شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و چیتوسان.....۸۷.....
- ۲-۳-۴ بررسی اثر اصلاح الکتروود با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و چیتوسان، بر سطح فعال  
الکتروود ها.....۸۸.....
- ۱-۲-۳-۴ سطح فعال الکتروود کربن شیشه ای اصلاح نشده.....۸۸.....
- ۲-۲-۳-۴ سطح فعال الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و  
چیتوسان.....۹۰.....
- ۳-۳-۴ بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر روی جریان های پیک های اکسایشی و کاهش استامینوفن و  
مفنمیک اسید.....۹۱.....
- ۴-۳-۴ بررسی پایداری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و  
چیتوسان در محلول و خارج از محلول.....۹۳.....
- ۵-۳-۴ بررسی میزان تکرار پذیری الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند  
دیواره و چیتوسان.....۹۴.....
- ۶-۳-۴ مشخصات تجزیه ای سیستم پیشنهادی برای اندازه گیری همزمان استامینوفن و مفنمیک اسید.....۹۵.....
- ۱-۶-۳-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی (LDR) و حد تشخیص (LOD).....۹۵.....
- ۱-۱-۶-۳-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص استامینوفن و مفنمیک اسید با استفاده از  
تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی.....۹۵.....
- ۲-۱-۶-۳-۴ مطالعه گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص استامینوفن و مفنمیک اسید با استفاده از تکنیک  
ولتامتری چرخه ای.....۹۷.....
- ۳-۱-۶-۳-۴ مطالعات گستره دینامیکی خطی و حد تشخیص استامینوفن و مفنمیک اسید با استفاده از  
تکنیک کروئوآمپرومتری.....۹۹.....



- ۱۰۳.....مزامت ها.....۲-۶-۳-۴ بررسی مزامت ها.....
- ۷-۳-۴ کاربرد تجزیه ای الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و  
چیتوسان در اندازه گیری همزمان استامینوفن و مفنمیک اسید در نمونه های حقیقی.....۱۰۴.....
- ۱-۷-۳-۴ نمونه سرم انسانی.....۱۰۴.....
- ۲-۷-۳-۴ نمونه ادرار انسانی.....۱۰۴.....
- ۳-۷-۳-۴ نمونه قرص دارویی.....۱۰۵.....
- ۸-۳-۴ نتیجه گیری.....۱۰۶.....
- منابع .....۱۰۷.....

## چکیده

استامینوفن یا پاراستامول از پر مصرف ترین داروهای جهان است. این دارو یک مسکن غیر مخدر است که در درمان دردهای خفیف تا متوسط مانند سردرد، دندان درد، درد خفیف استئوآرتريت (آرتروز)، درد مفاصل، کاهش تب مورد استفاده قرار می گیرد. مفنمیک اسید از دسته شیمیایی آنترانیلیک اسید می باشد و در گروه دارویی ضد التهاب غیر استروئیدی قرار گرفته است. بنابراین مطالعه بر روی رفتار الکتروشیمیایی این دارو ها از اهمیت ویژه ای برخوردار است و اندازه گیری همزمان این دو دارو برای تحقیقات داروشناختی و علوم زیستی با اهمیت می باشد.

در این مطالعه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره برای اندازه گیری استامینوفن و مفنمیک اسید و نیز الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و چیتوسان، برای اندازه گیری همزمان مقادیر کم استامینوفن و مفنمیک اسید به وسیله روش های ولتامتری چرخه ای، دیفرانسیل پالس ولتامتری و کروماتوآمپرومتری استفاده شده است. عملکرد تجزیه ای روش از جنبه های مختلف شامل درصد اجزاء تشکیل دهنده کامپوزیت، سرعت روبش پتانسیل، pH محلول، نوع بافر، سطح فعال الکتروود ها و زمان تغلیظ مورد بررسی قرار گرفته است.

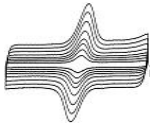
با استفاده از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره گستره خطی استامینوفن،  $0.1-22 \mu\text{M}$  و  $26-340 \mu\text{M}$  و نیز حد تشخیص  $27/8$  نانو مولار بدست آمد.

با استفاده از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره گستره خطی مفنمیک اسید،  $2-40 \mu\text{M}$  و  $50-360 \mu\text{M}$  و نیز حد تشخیص  $214$  نانو مولار بدست آمد.

با استفاده از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کامپوزیت نانو لوله های کربنی چند دیواره و چیتوسان در اندازه گیری همزمان استامینوفن و مفنمیک اسید، گستره خطی استامینوفن،  $1-145 \mu\text{M}$  و حد تشخیص  $169$  نانو مولار و برای مفنمیک اسید گستره خطی،  $4-200 \mu\text{M}$  و حد تشخیص  $663$  نانو مولار بدست آمده است.

در بررسی اثر مزاحمت مولکول های مزاحم نتیجه گیری شد که در این اندازه گیری های مجزا و یا همزمان، استامینوفن و مفنمیک اسید روش های ارائه شده عاری از مزاحمت اکثر گونه های مزاحم نظیر آسکوربیک اسید، اوریک اسید، دوپامین، L-آلانین، L-دوپا، L-گلوتامیک اسید و غیره می باشد. الکتروود های تهیه شده دارای مزایای نظیر تکرار پذیری، سادگی در تهیه الکتروود و تجدید سطح الکتروود با شستشوی سطح، پایداری

الکتروود در محلول و در خارج از محلول می باشد. روش های پیشنهاد شده برای اندازه گیری استامینوفن و مفنمیک اسید در نمونه های حقیقی شامل سرم خون و ادرار انسان و نمونه های دارویی با موفقیت به کار گرفته شد.



## ۱-۱ الکتروشیمی

روش های الکتروشیمی تجزیه ای، تاثیر متقابل شیمی و الکتریسیته را بررسی می کنند. این روش ها اندازه گیری کمیت های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل، 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 می باشد. 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 بوده اند [۱].

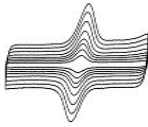
### ۲-۱ تکنیک های با پتانسیل کنترل شده

اساس تمام تکنیک های با پتانسیل کنترل شده، اندازه گیری جریان حاصل از اعمال یک پتانسیل است. تحریکات پتانسیلی بسیاری که شامل پتانسیل شیب دار، پله پتانسیل ها، پالس های متوالی، موج سینوسی و ترکیبات گوناگونی از این ها وجود دارند.

### ۱-۲-۱ ولتامتری

ولتامتری شامل گروهی از روش های الکترو تجزیه ای است که در آن ها اطلاعات در مورد آنالیت از اندازه گیری جریان به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده به دست می آید و منحنی جریان بر حسب پتانسیل را ولتاموگرام می نامند. از نظر تاریخی، رشته ولتامتری از پلاروگرافی به وجود آمد که توسط شیمیدان چک اسلواکی به نام هیروفسکی<sup>۱</sup>، در اوایل سال های ۱۹۲۰ کشف شد [۲،۳]. این روش به طور گسترده ای توسط شیمیدان های معدنی، شیمی فیزیک و زیست شیمی برای مطالعات بنیادی فرآیند های اکسایش و کاهش در محیط های مختلف، فرآیند های جذب سطحی روی سطوح و مکانیسم های انتقال الکترون در سطح الکتروود ها به کار می رود. زمانی ولتامتری (به ویژه پلاروگرافی) ابزار مهمی بود که توسط شیمیدان ها برای تعیین یون

<sup>۱</sup> Heyrovski



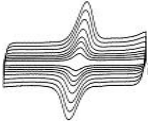
های معدنی و برخی از گونه های آلی در محلول های آبی به کار گرفته می شد. در اواخر سال های ۱۹۵۰ تا اوایل سال های ۱۹۶۰ کاربرد های تجزیه ای آن تا حد زیادی با روش های طیف بینی محدود گردید و ولتامتری اهمیت خود را برای تجزیه، به جز در بعضی موارد خواص مانند تعیین اکسیژن مولکولی در محلول ها از دست داد. در اواخر سال های ۱۹۶۰، چند تعدیل عمده در روش های ولتامتری کلاسیک به عمل آمد که حساسیت و گزینش پذیری عمل را تا حد زیادی افزایش داد. نتیجه این شد که علاقه مندی جدیدی در کاربرد روش های ولتامتری در تعیین گونه های زیادی به ویژه مواد دارویی مورد نظر به وجود آمد [۴]. علاوه بر این ولتامتری جفت شده با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا به ابزار توانمندی برای تجزیه ی مخلوط های پیچیده تبدیل شده است. مزایای فنون با پتانسیل کنترل شده شامل حساسیت بالا، گزینش پذیری برای گونه های الکترو فعال، محدوده ی خطی وسیع، دستگاه های قابل حمل و ارزان، توانایی شناخت گونه ها و گستره وسیعی از الکتروود ها می باشند. این فنون امکان انجام آزمایش در محیط های غیر معمول را ممکن می سازند و نیز حد تشخیص های بسیار پایین (نانو مولار) می تواند با حجم های خیلی کوچک (۵ تا ۲۰ میکرو لیتر) از نمونه به دست آید.

### ۱-۲-۱-۱ دیفرانسیل پالس ولتامتری

هدف روش های پالس ولتامتری، مطرح شده توسط باکر و جنکین<sup>۱</sup> [۵]، کاهش حدود تشخیص اندازه گیری ولتامتری است. با افزایش اصولی نسبت موجود بین جریان های فارادی و غیر فارادی، چنین روش هایی اندازه گیری های مناسبی را تا مرز غلظت پایین  $10^{-8}$  مولار را ممکن می سازند. به دلیل کارایی بهبود یافته این روش ها، روش های نوین پالس به طور گسترده، جای روش های پلاروگرافی کلاسیک را در آزمایشگاه تجزیه ای گرفته اند.

اختلاف بین روش های پالس ولتامتری گوناگون، در شکل موج تحریکی و نحوه ی نمونه برداری از جریان است. در میان این روش ها، پالس ولتامتری تفاضلی یک روش بسیار مفید برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم گونه های آلی و معدنی است. در این روش، پالس ها با اندازه ثابت، سوار شده به یک پتانسیل خطی شیب دار در لحظه ی درست قبل از پایان عمر قطره به الکتروود اعمال می شود (شکل ۱-۱). از جریان دو بار، درست پیش از اعمال پالس (در مرحله ۱) و بار دیگر در آخرین لحظات عمر پالس (مثلا پس از حدود ۴۰ هزارم ثانیه،

<sup>1</sup> Barker and Jenkin



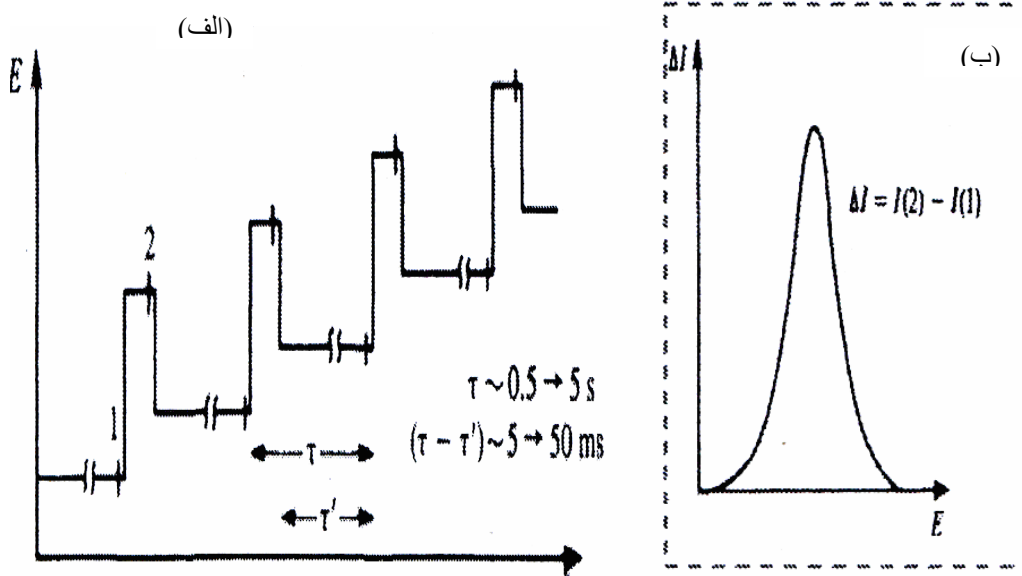
در مرحله ۲، هنگامی که جریان بارداری کاهش یافته است) نمونه برداری می شود. اولین جریان از طریق دستگاه از جریان دوم کم می شود و این تفاضل جریان  $[\Delta i = i(t_2) - i(t_1)]$  بر حسب پتانسیل اعمال شده رسم می شود. پالس ولتاموگرام تفاضلی حاصل، شامل جریان پیک است که ارتفاع آن ها مستقیماً با غلظت ترکیب

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi(\tau - \tau')}} \left( \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right) \quad \text{آزمایشی ذیربط متناسب است.}$$

که در آن،  $n$  تعداد الکترون ها،  $F$  ثابت فارادی،  $A$  مساحت الکتروود،  $C$  غلظت،  $D$  ضریب انتشار،  $\tau$  فاصله زمانی بین دو پالس و  $\tau - \tau'$  مدت زمان هر پالس است. که در این معادله،  $\sigma = \exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)\left(\frac{\Delta E}{2}\right)\right]$  می

باشد. ( $\Delta E$  دامنه پالس است). بیشترین مقدار نسبت  $\left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma}\right)$ ، که برای دامنه های بزرگ پالس بدست می

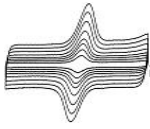
آید، برابر با یک است [۶].



شکل (۱-۱) ولتامتری پالس تفاضلی (الف) شکل موج تغییرات پتانسیل- زمان: پالس ها بر روی یک پلکان یا شیب اعمال می شوند و جریان در زمان های ۱ و ۲ اندازه گیری می شود،  $\tau$  فاصله زمانی بین دو پالس و  $\tau - \tau'$  مدت زمان هر پالس است. (ب) ولتاموگرام حاصل که به صورت پیک است.

پتانسیل پیک، ( $E_p$ )، می تواند برای شناسایی گونه ها به کار رود. زیرا این پتانسیل به پتانسیل نیم موج

$$E_p = E_{1/2} \pm \Delta E / 2 \quad \text{پلاروگرافی نزدیک است.}$$



عبارت  $\left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\right)$  نشان دهنده ی اثر ارتفاع پالس  $\Delta E$  بر روی شدت جریان می باشد، با افزایش  $\Delta E$  عبارت فوق نیز افزایش می یابد، تا جایی که در شدت های بزرگ پالس مقدار آن برابر واحد می شود. پاسخ پیک گونه اندازه گیری های تفاضلی منجر به تمایز دو گونه با پتانسیل های اکسایش - کاهش نزدیک به هم می گردد. واضح است که هر چه پهنای پیک های مجاور کمتر باشد این تمایز هم بهتر انجام می شود. عرض پیک ها در

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF}$$

نیمه ارتفاع به استوکیومتری واکنش انتقال الکترون بستگی دارد:

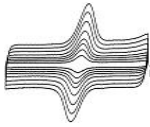
بنابراین روش ولتامتری پالس تفاضلی برای آنالیز مخلوط عناصر مناسب به نظر می رسد. معمولاً در بیشتر اندازه گیری ها ارتفاع پالس بین ۵۰-۲۵ mV و سرعت روبش در حدود  $20-5 \text{ mVs}^{-1}$  مورد استفاده قرار می گیرد. سیستم های برگشت ناپذیر در مقایسه با سیستم های برگشت پذیر پیک های کوتاه تر و پهن تری را تولید می کنند که منجر به حساسیت و تفکیک کمتری می شود. نتیجه اجرای روش پالس تفاضلی، اصلاح بسیار مؤثر جریان خازنی زمینه است.

### ۱-۲-۱-۲ ولتامتری چرخه ای<sup>۱</sup>

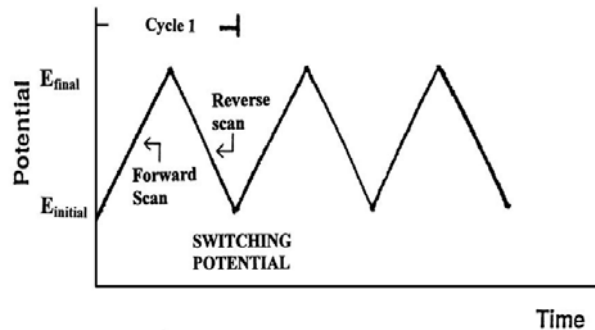
ولتامتری چرخه ای، روشی است که دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی درباره ی واکنش های الکتروشیمیایی می باشد. قدرت ولتامتری چرخه ای از توانایی آن در تأمین سریع اطلاعات چشم گیر درباره ی ترمودینامیک فرآیند های کاهش و سینتیک واکنش های انتقال الکترون ناهمگن و نیز در مورد واکنش های شیمیایی و فرآیند های جذب سطحی همراه حاصل می شود. ولتامتری چرخه ای غالباً اولین آزمایش انجام یافته در یک بررسی الکتروشیمی تجزیه ای است. به ویژه، این روش تعیین محل سریع پتانسیل های کاهش گونه های الکترو فعال و ارزیابی مناسب تأثیر محیط بر فرآیند کاهش را ارائه می نماید.

ولتامتری چرخه ای شامل روبش خطی پتانسیل یک الکتروود کار ساکن (در یک محلول بی حرکت)، با استفاده از یک برنامه ی پتانسیل مثلثی شکل (۱-۲) است. بسته به اطلاعات مورد نیاز، یک یا چندین چرخه می تواند به کار گرفته شود. در طول روبش پتانسیل، پتانسیوستا جریان حاصل از پتانسیل اعمال شده را اندازه می گیرد. نمودار شدت جریان بر حسب پتانسیل به دست آمده، یک ولتاموگرام چرخه ای نامیده می شود. ولتاموگرام چرخه ای با چندین پارامتر مهم مشخص می شود. چهار پارامتر قابل رؤیت، دو جریان پیک و دو پتانسیل پیک

<sup>1</sup> Cyclic Voltammetry

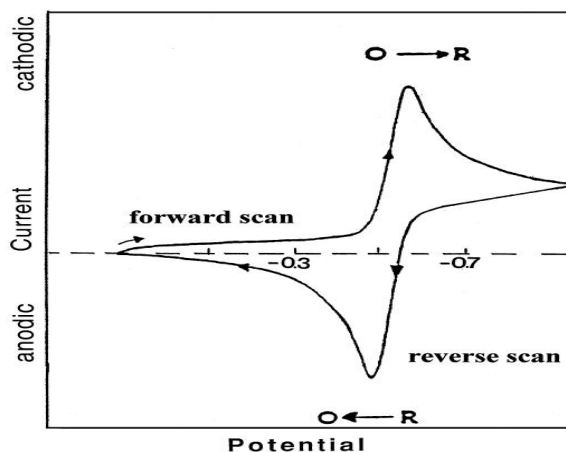


می باشد که مبنایی را برای تشخیص های مطرح شده توسط نیکولسن و شاین<sup>1</sup> [Y] برای تحلیل پاسخ های ولتامتری چرخه ای به وجود می آورند.



شکل (۲-۱) شکل موج پتانسیل- زمان در آزمایش ولتامتری چرخه ای

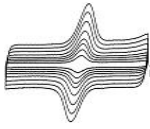
شکل (۳-۱) پاسخ مورد انتظار از یک زوج اکسا-کاهشی برگشت پذیر را در طول یک چرخه پتانسیل تنها نشان می دهد. فرض می شود که تنها شکل اکسیدی، O، در اصل وجود دارد. بنابراین، روبش پتانسیلی در جهت منفی، برای اولین نیم چرخه انتخاب می شود. این پتانسیل از چنان مقداری شروع می شود که برای آن واکنش احیایی وجود ندارد. با نزدیک شدن پتانسیل اعمال شده به پتانسیل  $E^{\circ}$  مختص فرآیند کاهش، جریان کاتدی شروع به افزایش می کند تا پیکی بوجود می آید. پس از گذشتن از ناحیه ی پتانسیلی که در آن فرآیند احیا قرار می گیرد (حداقل  $90/n$  میلی ولت پس از پیک)، جهت روبش پتانسیل عوض می شود. در طول روبش وارون، مولکول های R (تولید شده در نیم چرخه ی رفت و تجمع یافته در نزدیکی سطح الکتروود) دوباره به O اکسید می شود و پیک آندی به وجود می آید.



شکل (۳-۱) نمونه ای از ولتاموگرام چرخه ای برای یک فرآیند کاهش برگشت پذیر  $O + ne \leftrightarrow R$

<sup>1</sup> Nicholson and Shain





## ۱-۲-۱-۲-۱ سیستم های برگشت پذیر

جریان پیک برای یک زوج برگشت پذیر (در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)، با معادله ی راندلس - سویک<sup>۱</sup> بیان

می شود:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}}$$

که در آن،  $n$  تعداد الکترون ها،  $A$  مساحت الکتروود (بر حسب  $\text{cm}^2$ )،  $C$  غلظت (بر حسب  $\text{mol cm}^{-3}$ )،  $D$  ضریب انتشار (بر حسب  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )،  $\nu$  سرعت روبش پتانسیل (بر حسب  $\text{Vs}^{-1}$ ) می باشد. روی این اصل، شدت جریان مستقیماً با غلظت متناسب است و متناسب با جذر سرعت روبش افزایش می یابد. نسبت جریان های پیک برگشت به رفت،  $I_{p,r}/I_{p,f}$ ، برای یک زوج برگشت پذیر ساده برابر با یک است. این نسبت پیک می تواند به شدت از واکنش های شیمیایی همراه با فرآیند کاهش متأثر شود. جریان های پیک معمولاً با امتداد جریان زمینه ی مقدم بر پیک، اندازه گیری می شوند. موقعیت پیک ها روی محور پتانسیل،  $(E_p)$ ، به پتانسیل فرمال فرآیند کاهش ( $E^{o'}$ ) مربوط می شود. پتانسیل فرمال برای یک فرآیند برگشت پذیر، تقریباً برابر میانگین

$$E^{o'} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad \text{پتانسیل های پیک آندی (Epa) و کاتدی (Epc) می باشد.}$$

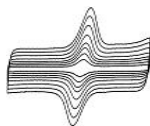
جدایی بین پتانسیل های پیک (برای یک زوج برگشت پذیر) با معادله زیر بیان می شود.

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} V$$

بنابراین، جدایی پیک می تواند برای تعیین تعداد الکترون های انتقال یافته و به عنوان معیاری برای رفتار نرنستی به کار رود. بر این اساس، یک فرآیند تک الکترونی سریع،  $\Delta E_p$  حدود ۵۹ میلی ولت ظاهر می سازد. پتانسیل های هر دو پیک های کاتدی و آندی مستقل از سرعت روبش می باشند. ممکن است پتانسیل نیمه پیک ( $E_{p/2}$ )، که برای آن، جریان نصف پیک است) را به پتانسیل نیم موج پلاروگرافی،  $E_{1/2}$ ، ارتباط داد:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} V \quad \text{(علامت برای فرآیند کاهش الکتروشیمیایی مثبت است).}$$

<sup>1</sup> Randles Sevcik equation



### ۲-۲-۱-۲-۱ سیستم های برگشت نا پذیر و شبه برگشت پذیر

برای فرآیند های برگشت نا پذیر (واکنش های با سرعت مبادله ی الکترون کند)، اندازه ی پیک های انفرادی کاهش یافته، به مقدار زیاد از هم جدا می شوند شکل (۴-۱ الف). سیستم های کاملاً برگشت نا پذیر، با جابجایی پتانسیل پیک متناسب با سرعت روبش مشخص می شوند:

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

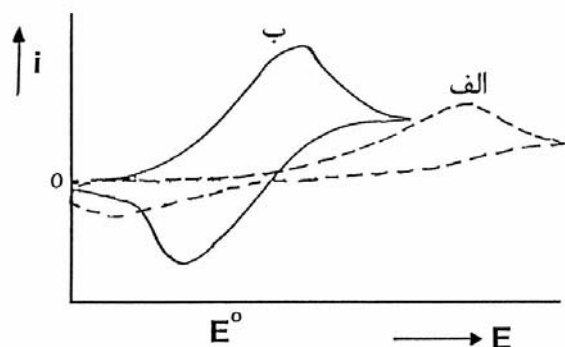
که در آن  $\alpha$  ضریب انتقال و  $n_a$  تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله ی تعیین کننده سرعت انتقال بار است. بنابراین،  $E_p$  در پتانسیل های بزرگ تر از  $E^\circ$ ، با پتانسیل اضافی وابسته به  $K^\circ$  و  $\alpha$  ظاهر می شود. مستقل از مقدار  $K^\circ$ ، اینچنین جابجایی پیک می تواند با تعویض 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:

$$i_p = (2.99 \times 10^{-5}) n (\alpha n_a)^{1/2} ACD \frac{1}{2} v^{1/2}$$

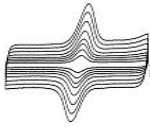
باز هم با غلظت توده ی محلول متناسب است، ولی از نظر ارتفاع کوتاه خواهد بود. با قبول مقداری برابر با  $0.5/\alpha$  برای  $\alpha$ ، نسبت جریان پیک های برگشت پذیر به برگشت نا پذیر برابر با  $1/27$  است (یعنی، جریان پیک برای فرآیند برگشت نا پذیر در حدود ۸۰ درصد جریان پیک برگشت پذیر است).

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 (۴-۱ ب) نشان می دهند.



شکل (۴-۱) ولتاموگرام های چرخه ای برای فرآیند های اکسا-کاهش (الف) برگشت نا پذیر (ب) شبه برگشت

پذیر



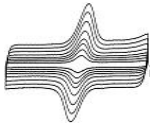
### ۱-۲-۱-۳ کاربرد های کمی

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 زمینه می تواند برای اندازه گیری غلظت های کمتر به کار رود [۸]. ولتامتری چرخه ای با روبش سریع (۱۰۰۰ ولت بر ثانیه) و با کسر زمینه، کاربرد فزآینده 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 و 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 [۹].

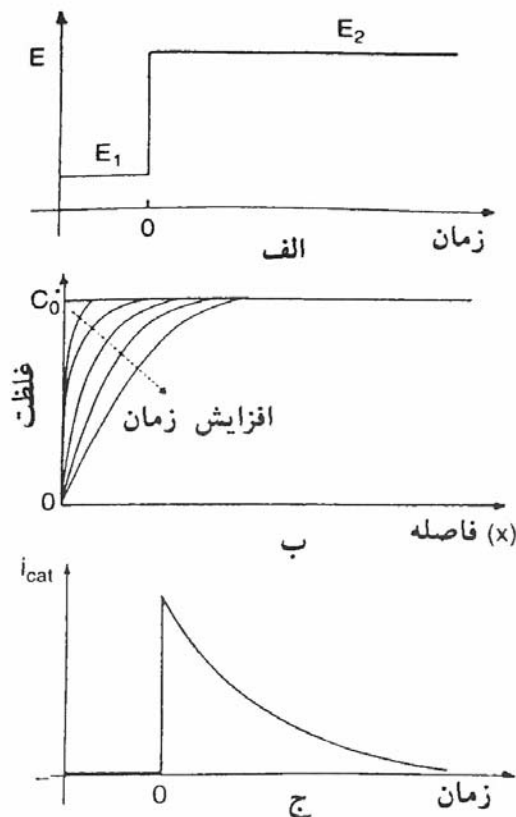
### ۱-۲-۲ کرونوآمپرومتری

کرونوآمپرومتری 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 شکل (۱-۵ 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 (۱-۵ ب). بنابراین، شدت جریان (در یک الکتروود مسطح) به صورتی که با معادله کاترل داده می شود، شکل (۱-۵ ج)، متناسب با زمان کاهش می یابد:

$$i_{(t)} = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$



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 الکترودهایی 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  $0.1$  ثانیه، به دلیل مشارکت انتشار شعاعی بزرگ بدست می آید. ملاحظات مشابهی در مورد الکترودهای 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. باز هم متذکر می شویم که برای مقادیر کوتاه  $t$  ( $t < 50 \text{ ms}$ )، جریان بارداری زمینه نیز دخالت می کند. مشاهده جریان های زمینه گذرای اضافی (همراه با واکنش های ردوکس سطحی) برای آزمایش های کرونوآمپرومتری با الکترودهای جامد متداول می باشند. کرونوآمپرومتری اغلب برای اندازه گیری ضریب انتشار گونه های الکترو فعال یا مساحت سطح الکترودهای کار بکار می رود. کاربرد تجزیه ای کرونوآمپرومتری (مانند تجزیه مواد زیستی در محیط زنده) به اعمال پتانسیل به صورت پالس های مکرر به الکترودهای کار در فواصل زمانی ثابت مربوط می شود.



شکل (۵-۱) آزمایش کرونوآمپرومتری: (الف) نمودار تغییر پتانسیل - زمان، (ب) تغییرات برش های غلظتی با زمان، (ج) پاسخ شدت جریان - زمان به وجود آمده.