



دانشگاه تهران
پردیس علوم
دانشکده شیمی

اندازه گیری همزمان داروهای ناپروکسن و پاراستامول و تعیین مقدار داروی
دیفن هیدرامین با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانو سیم
دیسپروسیوم با استفاده از روش ولتامتری موج مربعی نرمال و تبدیل فوریه سریع

نگارش:

فائزه دوستی

اساتید راهنما:

دکتر پرویز نوروزی، دکتر محمدرضا گنجعلی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در

رشته شیمی تجزیه - الکتروشیمی

شهریور ۱۳۸۸

چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی ناپروکسن و پاراستامول با استفاده از الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با نانوسیم دیسپروسیم، با روش ولتامتری موج مربعی به عنوان یک روش سریع، راحت و حساس بررسی شد. هم چنین، روش تشخیص جدیدی، به نام ولتامتری موج مربعی تبدیل فوریه سریع (FFT SWV) - بر اساس اندازه گیری گذرای الکتروود، به عنوان تابعی از پتانسیل - برای اندازه گیری دیفن هیدرامین با استفاده از همان الکتروود اصلاح شده، اما به صورت میکروالکتروود، به کار گرفته شد.

نتایج نشان می دهد که الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با Dy-NW برای ناپروکسن، پاراستامول و دیفن هیدرامین، فعالیت الکتروکاتالیزوری موثری را با حساسیت بالا، پایداری و طول عمر مناسب نشان می دهد.

در مورد دو داروی پاراستامول و ناپروکسن، بر اساس خصوصیت جذب سطحی داروها روی سطح Dy-NWCPE، روش ولتامتری عاری سازی جذب سطحی ارزان، حساس و ساده برای آنالیز داروها بهینه شد. شرایط کاری بهینه روش پیشنهادی به صورت زیر می باشد: پتانسیل تجمع $E_{acc} = 0.3 \text{ V}$ ، زمان تجمع $t_{acc} = 20 \text{ s}$ ، پله پتانسیل 3 mV ، دامنه پالس 40 mV و فرکانس 50 Hz ، با استفاده از بافر فسفات ($\text{pH} = 7.0$) به عنوان الکتروولیت پشتیبان. این الکتروود اصلاح شده رفتار خوبی را از نظر کاتالیز کردن انتقال الکترون نشان داد، بطوریکه پیک های اکسایش ناپروکسن و پاراستامول در سرعت روبش 100 mVs^{-1} با اختلاف پتانسیل حدود 300 mV از هم جدا می شدند که به حد کافی برای اندازه گیری ناپروکسن و پاراستامول به طور همزمان و به صورت جداگانه بزرگ است. منحنی های کالیبراسیون خطی به ترتیب برای پاراستامول و ناپروکسن در دامنه $5.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-9}$ با حدود تشخیص 0.05 nM و 0.3 nM بدست آمدند. هم چنین آنالیز در نمونه های قرص داروها و نمونه ادرار، نتایج بازیابی قابل قبولی را نشان داد.

در مورد دیفن هیدرامین نیز، پاسخ دتکتور (میکرو الکتروود) سریع است، که این روش را برای کاربردهای دارای الکتروولیت های در جریان مناسب می سازد. الکتروود خمیر کربنی برای بهبود حساسیت با نانو ساختار اصلاح شد. خصوصیت ردوکس دیفن هیدرامین برای اندازه گیری آن در قرص هایش استفاده شد. نانوسیم های دیسپروسیم سنتز شده، مانند نانو لوله ها سطح موثرتری را ایجاد می کنند. بنابراین نانوسیم ها، کاندیداهای خوبی به عنوان اصلاح گر ها برای واکنش های الکتروشیمیایی می باشند. دارو یک پیک اکسایش برگشت ناپذیر در پتانسل 1080 میلی ولت، نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و با استفاده از الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با نانو سیم را نشان داد که جریان بالاتر و پتانسیل

اکسایش کمتری در حدود 300mV را نسبت به الکتروود اصلاح نشده نشان می دهد. به علاوه نسبت سیگنال به نویز به طور قابل توجهی با کاربرد روش تبدیل فوریه سریع (FFT) ، کسر زمینه و انتگرال گیری دو بعدی پاسخ الکتروود در دامنه پتانسیل و بازه زمانی منتخب نشان داد. برای بدست آمدن حساسیت بیشتر، پارامترهای موثر هم چون فرکانس و pH بهینه شدند. در نتیجه، برای اندازه گیری دیفن هیدرامین مقادیر LOD ، $4.0 \times 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$ و مقدار LOQ ، $8.0 \times 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$ بدست آمدند. هم چنین در فرمولاسیون تجاری دیفن هیدرامین نتایج کمی قابل قبولی بدست آمد.

واژه های کلیدی :

نانوسیم دیسپروسیم ، الکتروود اصلاح شده، پاراستامول، ناپروکسن، دیفن هیدرامین، ولتامتری موج مربعی، تبدیل فوریه سریع.

فهرست مطالب

چکیده فارسی

چکیده انگلیسی

صفحه

عنوان

فصل اول

مقدمه

۱	۱-۱ پیل الکتروشیمیایی
۲	۱-۱-۱ پیل های الکتروشیمیایی و مقاومت آنها
۴	۲-۱ فرایندهای فاراده ای و غیر فاراده ای
۴	۱-۲-۱ لایه دوگانه الکتریکی، ظرفیت و بار الکترو
۱۱	۲-۲-۱ جریان خازنی در اندازه گیری های الکتروشیمیایی
۱۲	(الف) جریان خازنی در آزمایش پله پتانسیل
۱۳	(ب) جریان خازنی در آزمایش پله جریان
۱۳	(ج) جریان خازنی در آزمایش روبش پتانسیل
۱۵	۳-۱ فرایندهای فاراده ای
۱۶	۱-۳-۱ واکنش های تحت کنترل انتقال جرم
۱۶	۱-۳-۱-۱ اشکال انتقال جرم
۱۸	۱-۳-۲ واکنش های کنترل شده با سرعت انتقال الکترون

فصل دوم

۲۰	روش های کنترل پتانسیل
۲۰	۱-۲ تکنیک های کنترل پتانسیل
۲۲	۱-۱-۲ پله پتانسیل و روبش پتانسیل
۲۴	۲-۲ ولتامتری چرخه ای و تکنیکهای روبش پتانسیل
۲۶	۱-۲-۲ سیستم های نرنستی (برگشت پذیر)
۳۰	۳-۲ تجزیه با ولتامتری برهنه سازی
۳۱	۱-۳-۲ ولتامتری با برهنه سازی آندی
۳۳	۲-۳-۲ ولتامتری با برهنه سازی کاتدی

۳۳	۳-۳-۲ ولتامتری با برهنه سازی پتانسیو متری
۳۴	۴-۳-۲ برهنه سازی جذب سطحی
۳۵	۵-۳-۲ مکانیسم فرایندها و ایزوترم های جذب سطحی
۳۷	۴-۲ تجزیه با ولتامتری موج مربعی
۳۷	۱-۴-۲ مفاهیم آزمایشی و عملی
۳۹	۲-۴-۲ کاربردها

فصل سوم

۴۱	۳- نانوذرات
۴۱	۱-۳ نانوسیمها
۴۲	۱-۱-۳ سنتز نانوسیمها
۴۳	۲-۱-۳ فیزیک نانو سیمها
۴۳	۱-۲-۱-۳ قابلیت هدایت نانوسیمها
۴۴	۲-۲-۱-۳ خصوصیات نانوسیمها
۴۵	۳-۱-۳ کاربردهای نانوسیمها
۴۵	۴-۱-۳ نانوسیمهای سنتز شده از هیدروکسیدها و فلئوئوریدهای عناصر خاکهای نادر
۴۷	۱-۴-۱-۳ روش سنتزی گرمایی - رسوب سازی به کار رفته برای تهیه نانوسیمهای فلئوئوریدها و هیدروکسیدهای خاکهای نادر شش گوشه‌ای

فصل چهارم

۴۸	۱-۴ داروی ناپروکسن
۴۸	۱-۱-۴ ویژگی‌های داروی ناپروکسن
۵۰	۲-۴ داروی پاراستامول
۵۰	۲-۴ - ۱ ویژگی‌های داروی پاراستامول
۵۲	۳-۴ اهمیت اندازه گیری دو داروی ناپروکسن و استامینوفن در فرمولاسیون‌های دارویی و مایعات بیولوژیکی
۵۵	۴-۴ چرا اندازه گیری هم زمان دو داروی ناپروکسن و پاراستامول
۵۷	۵-۴ نانوذرات
۵۷	۱-۵-۴ سنتز نانوسیم هیدروکسیدی عنصر دیسپروزیوم
۵۹	۴-۶ بخش تجربی
۵۹	۱-۶-۴ تجهیزات
۶۰	۲-۶-۴ مواد
۶۱	۳-۶-۴ تهیه الکتروود

۶۲	۷-۴ نتایج و بحث
۶۲	۱-۷-۴ رفتار الکتروشیمیایی ناپروکسن و پاراستامول روی الکتروکد خمیر کربنی Dy-NW
۶۷	۲-۷-۴ ترکیب الکترولیت پشتیبان
۶۹	۳-۷-۴ اثر pH
۷۰	۴-۷-۴ اثر پتانسیل انباشت و زمان انباشت
۷۵	۵-۷-۴ بهینه سازی پارامترهای موج مربعی
۸۲	۶-۷-۴ منحنی‌های کالیبراسیون
۸۶	۷-۷-۴ اندازه‌گیری ناپروکسن و پاراستامول در نمونه دارویی
۸۹	۸-۷-۴ آنالیز نمونه واقعی
۹۰	۹-۴ نتیجه گیری

فصل پنجم

۹۱	۱-۵ داروی دیفن‌هیدرامین
۹۱	۱-۱-۵ ویژگی‌های داروی دیفن‌هیدرامین
۹۳	۲-۵ معرفی بخش‌های مختلف سیستم اندازه‌گیری
۹۴	۳-۵ دستگاهوری در سیستم FIA
۹۵	۴-۵ تکنیک FFT-SWV
۹۶	۱-۴-۵ پمپ
۹۷	۲-۴-۵ تزریق نمونه در سیستم‌های جریان‌ی
۱۰۰	۳-۴-۵ سل الکتروشیمیایی
۱۰۲	۴-۴-۵ سیستم جمع‌آوری و پردازش داده‌ها
۱۰۲	۵-۴-۵ پتانسیواستات
۱۰۳	۵-۵ برنامه پتانسیل در SWV
۱۰۵	۶-۵ برنامه کامپیوتری
۱۰۶	۷-۵ نرم افزار مورد استفاده و معرفی پارامترهای آن
۱۱۰	۱-۷-۵ فرکانس و دامنه موج مربعی
۱۱۰	۱-۷-۵ پنجره زمانی
۱۱۱	۲-۷-۵ پتانسیل‌های اولیه و نهایی
۱۱۲	۵-۷-۵ پارامترهای DC range و gain
۱۱۲	۶-۷-۵ محدوده انتگرال گیری
۱۱۲	۸-۵ داده پردازش
۱۱۳	۱-۸-۵ سیگنال و نویز
۱۱۳	۱-۱-۸-۵ نسبت سیگنال به نویز

۱۱۴	۲-۱-۸-۵ منابع نويز
۱۱۴	۳-۱-۸-۵ انواع نويز در اندازه گيري هاي تجزيه اي دستگاهي
۱۱۶	۲-۸-۵- تکنیکهای افزایش نسبت سیگنال به نويز
۱۱۷	۱-۲-۸-۵ روش های نرم افزاری برای افزایش نسبت سیگنال به نويز
۱۱۷	۱-۱-۲-۸-۵ معدل گيري تجمعی
۱۱۷	۲-۱-۲-۸-۵ هموار کردن سیگنال
۱۱۹	۳-۱-۲-۸-۵ میانگین گيري بوكس کار
۱۲۱	۴-۱-۲-۸-۵ هموار کردن منحنی
۱۲۱	۵-۱-۲-۸-۵ تبدیل فوریه
۱۲۴	۲-۲-۸-۵ روش های سخت افزاری کاهش نويز
۱۲۴	۱-۲-۲-۸-۵ پوشش دهی و اتصال به زمین
۱۲۴	۲-۲-۲-۸-۵ فیلتر کردن آنالوگ
۱۳۱	۹-۵ آماده سازی نمونه
۱۳۱	۱۰-۵ رفتار الکتروشیمیایی دیفن هیدرامین با استفاده از الکتروود اصلاح شده با DyNWCPE
۱۳۳	۱۱-۵ اثر pH
۱۳۷	۱۲-۵ اثر پتانسیل تجمع
۱۳۸	۱۳-۵ اثر زمان تجمع
۱۳۸	۱۴-۵ بهینه سازی دامنه و فرکانس FFT-SW
۱۴۰	۱۵-۵ منحنی های کالیبراسیون
۱۴۳	۱۶-۵ آزمایش قرص ها
۱۴۴	۱۷-۵ نتیجه گيري

فهرست شکل ها :

	شکل (۱-۱): الفافت پتانسیل بین الکتروود کار و کمکی در محلول و مقدار اندازه گیری شده در الکتروود مرجع
۳	ب نمایشی از یک پیل به صورت پتانسیومتر iR_u
۶	شکل (۲-۱): مدل پیشنهادی ناحیه لایه دوگانه در حالتی که آنیونها جذب ویژه شده اند.
۷	شکل (۳-۱): پروفایل پتانسیل در ناحیه لایه دوگانه بدون جذب ویژه یونها (متغیر Φ , پتانسیل الکتروستاتیک)
۸	شکل (۴-۱): نمایش محلول نزدیک سطح الکتروود به صورت لایه های موازی در مدل گوی - چاپمن
۹	شکل (۵-۱): پروفایل های پتانسیل در لایه نفوذ طبق مدل گوی - چاپمن
۱۲	شکل (۶-۱): نمایش پیل به صورت عناصر مدار خطی
۱۴	شکل (۸-۱): نمودار پتانسیل اعمال شده به الکتروود در روش ولتامتری
۱۵	شکل (۸-۱): نمودارهای جریان - زمان و جریان - پتانسیل از یک روبش پتانسیل خطی چرخه ای

- شکل (۱-۲): (الف) پله پتانسیل، گونه O در E_1 غیر فعال و در E_2 در محدوده نفوذ احیا می‌شود،
 ۲۳ (ب) پروفایل غلظت در سطح الکتروود در زمان‌های مختلف، (ج) شار جریان بر حسب زمان.
- شکل (۲-۲): (الف) روبش خطی پتانسیل، (ب) منحنی $i-E$ مربوط به آن، (ج) پروفایل‌های غلظت در پتانسیل‌های
 ۲۴ دورتر از پتانسیل پیک.
- شکل (۳-۲): تغییرات پتانسیل اعمالی با زمان در ولتامتری چرخه‌ای
 ۲۵
- شکل (۴-۲): ولتاموگرام روبش خطی برای کاهش گونه‌ی الکترو فعال در سطح الکتروود
 ۲۷
- شکل (۵-۲): ولتاموگرام چرخه‌ای یک واکنش اکسایش - کاهش
 ۲۹
- شکل (۷-۲): برهنه‌سازی آندی Cu^{+2} از چپ به راست به ترتیب الف - مرحله پیش تغلیظ در E_d در محلولی که هم زده
 ۳۲ می‌شود، ب - مرحله استراحت بدون هم زدن و ج - روبش آندی.
- شکل ۷-۲: شکل موج و شمای سنجش برای ولتامتری موج مربعی. خطوط برجسته، برنامه پتانسیل واقعی به کار برده شده
 برای الکتروود کار است. با در نظر گرفتن تعداد چرخه‌های بسیار، شکل موج یک موج مربعی دوقطبی است که بر روی
 پتانسیل پلکانی زمینه سوار شده است.
 ۳۸
- شکل ۵-۳: تصویر SEM از نانوسیم‌های اکسید روی
 ۴۳
- شکل ۱-۴: ساختار داروی ناپروکسن
 ۴۹
- شکل ۲-۴: ساختار داروی پاراستامول
 ۵۱
- شکل ۳-۴: ساختمان‌های شیمیایی AMN و MEN
 ۵۲
- شکل ۴-۴: مسیر متابولیکی CPT-11 و متابولیت‌های اصلی آن
 ۵۴
- شکل ۵-۴: عنصر دیسپرسیوم
 ۵۸
- شکل ۶-۴: Autolab potentiostat PGSTST 30
 ۵۹
- شکل ۷-۴: الکتروود کار خمیر کربنی (راست) و الکتروود شمارگر سیم پلاتینی (چپ)
 ۶۰
- شکل ۸-۴: یک سیستم سه الکتروودی
 ۶۰
- شکل ۹-۴: تصویر TEM نانوسیم‌های دیسپرسیوم
 ۶۱
- شکل ۱۰-۴ الف: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مشاهده شده برای محلول $1.0 \times 10^{-4} M$ ناپروکسن در a، الکتروود خمیر
 کربنی اصلاح شده با DyNW، b، در سطح الکتروود خمیر کربنی اصلاح نشده و c، بافر فسفات در $pH = 7$.
 ۶۳
- شکل ۱۰-۴ ب: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مشاهده شده برای محلول $1.0 \times 10^{-4} M$ پاراستامول در a، الکتروود خمیر
 کربنی اصلاح شده با DyNW و b، الکتروود خمیر کربنی اصلاح نشده و c، بافر فسفات در $pH = 7$.
 ۶۴
- شکل ۱۱-۴ الف: ولتاموگرام‌های موج مربعی مشاهده شده برای محلول $1.0 \times 10^{-4} M$ ناپروکسن در a، الکتروود خمیر
 کربنی اصلاح شده با DyNW و b، الکتروود خمیر کربنی اصلاح نشده و c، بافر فسفات در $pH = 7$.
 ۶۵
- شکل ۱۱-۴ ب: ولتاموگرام‌های موج مربعی مشاهده شده برای محلول $1.0 \times 10^{-4} M$ پاراستامول در a، الکتروود خمیر
 کربنی اصلاح شده با DyNW و b، الکتروود خمیر کربنی اصلاح نشده و c، بافر فسفات در $pH = 7$.
 ۶۶
- شکل ۱۲-۴ الف: ولتاموگرام‌های موج مربعی مشاهده شده برای محلول $1.0 \times 10^{-3} M$ پاراستامول ($pH = 7.0$) با
 الکتروود اصلاح شده با DyNW در a، محلول بافر فسفات و b، محلول بافر استات و c، محلول بافر تریس.
 ۶۷
- شکل ۱۲-۴ ب: ولتاموگرام‌های موج مربعی مشاهده شده برای محلول $1.0 \times 10^{-3} M$ ناپروکسن ($pH = 7.0$) با
 الکتروود اصلاح شده با DyNW در a، محلول بافر فسفات و b، محلول بافر تریس و c، محلول بافر استات.
 ۶۸

شکل ۴-۱۳: اثر pH روی جریان پیک ولتاموگرام‌های پاراستامول و ناپروکسن در الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با Dy-NW. بافر فسفات 0.05M در pH های مختلف دارای 0.1M ناپروکسن (a) و 0.1M پاراستامول (b) است. فرکانس 50Hz و دامنه 40mV و ارتفاع پله 3mV است. شکل ۶۹

۴-۱۴: اثر پتانسیل انباشت روی ارتفاع پیک برای بافر فسفات 0.05M (pH = 7) دارای 0.1mM ناپروکسن و 0.1mM پاراستامول. دامنه پالس: 40mV و فرکانس 50Hz شکل ۷۱

شکل ۴-۱۵: اثر پتانسیل انباشت روی ارتفاع پیک برای بافر فسفات 0.05M (pH = 7) دارای 0.1mM ناپروکسن و 0.1mM پاراستامول. دامنه پالس: 40mV و فرکانس 50Hz. شکل ۷۲

شکل ۴-۱۶: اثر پتانسیل انباشت روی ارتفاع پیک برای بافر فسفات 0.05M (pH = 7) دارای 0.1mM ناپروکسن (a) و 0.1mM پاراستامول (b). دامنه پالس: 40mV و فرکانس 50Hz شکل ۷۳

شکل ۴-۱۷: اثر زمان انباشت روی ارتفاع پیک برای بافر فسفات 0.05M (pH = 7) دارای 0.1mM ناپروکسن (a) و 0.1mM پاراستامول (b). دامنه پالس: 40mV و فرکانس 50Hz. شکل ۷۴

شکل ۴-۱۸: بهینه سازی پارامترهای SWV برای ناپروکسن 0.1mM در بافر فسفات 0.05M pH=7.0. (a) دامنه SW بین 10-50 mV تغییر می کند در حالیکه Δs ، 10 mV و فرکانس مقدار 100 Hz ثابت نگه داشته می شوند. ملاحظه می شود که مقدار بهینه برای دامنه موج SW، 40 mV بدست می آید. شکل ۷۶

شکل ۴-۱۹: بهینه سازی پارامترهای SWV برای ناپروکسن 0.1mM در بافر فسفات 0.05M pH=7.0. (a) دامنه SW بین 10-50 mV تغییر می کند در حالیکه Δs ، 10 mV و فرکانس مقدار 100 Hz ثابت نگه داشته می شوند. ملاحظه می شود که مقدار بهینه برای دامنه موج SW، 40 mV بدست می آید. شکل ۷۷

شکل ۴-۲۰: بهینه سازی پارامترهای SWV برای ناپروکسن 0.1mM در بافر فسفات 0.05M pH=7.0. (b) اندازه پله SW بین 1-15 mV تغییر می کند، در حالیکه E_{sw} ، 40 mV، در مقدار بهینه بدست آمده در قبل و فرکانس مقدار 100 Hz ثابت نگه داشته می شوند. شکل ۷۸

شکل ۴-۲۱: بهینه سازی پارامترهای SWV برای ناپروکسن 0.1mM در بافر فسفات 0.05M pH=7.0. (b) اندازه پله SW بین 1-15 mV تغییر می کند، در حالیکه E_{sw} ، 40 mV، در مقدار بهینه بدست آمده در قبل و فرکانس مقدار 100 Hz ثابت نگه داشته می شوند. شکل ۷۹

شکل ۴-۲۲: بهینه سازی پارامترهای SWV برای ناپروکسن 0.1mM در بافر فسفات 0.05M pH=7.0. (b) فرکانس موج SW بین 10-400 Hz تغییر می کند، در حالیکه E_{sw} ، 40 mV، در مقدار بهینه بدست آمده در قبل و پله پتانسیل هم در مقدار بهینه اش یعنی 3 mV ثابت نگه داشته می شوند. شکل ۸۰

شکل ۴-۲۳: بهینه سازی پارامترهای SWV برای ناپروکسن 0.1mM در بافر فسفات 0.05M pH=7.0. (b) فرکانس موج SW بین 10-400 Hz تغییر می کند، در حالیکه E_{sw} ، 40 mV، در مقدار بهینه بدست آمده در قبل و پله پتانسیل هم در مقدار بهینه اش یعنی 3 mV ثابت نگه داشته می شوند. شکل ۸۱

شکل ۴-۲۴: ولتاموگرام‌های موج مربعی: A غلظت‌های مختلف از ناپروکسن در یک غلظت ثابت از پاراستامول ($[Pracetamol] = 1.0 \times 10^{-7} M$) و $[Naproxen] =$ (a) 0.6 , (b) 0.8 , (c) 1.0 , (d) 1.2 , (e) 1.4 , (f) 1.6 μM شکل ۸۳

شکل ۲۴-۴: B ولتاموگرامهای موج مربعی: غلظت‌های متعدد از پاراستامول در یک غلظت ثابت از ناپروکسن $[Paracetamol] = (a) 0.06$, (b) 0.08 , (c) 0.1 , (d) 0.12 , (e) 0.14 و $[Naproxen] = 1.0 \times 10^{-6} M$, (f) 0.16 μM ۸۴

شکل ۲۵-۴: نمودار کالیبراسیون بدست آمده برای (a) ناپروکسن و (b) پاراستامول در الکتروود اصلاح شده DyNW-CPE در بافر فسفات pH=7 با استفاده از تکنیک SWV که در شکل ۲۴-۴ ارائه شده است. ۸۵

شکل ۱-۵: ساختار داروی دیفن‌هیدرامین ۹۲

شکل ۲-۵: شمای ساده‌ای از سیستم FIA ۹۴

شکل ۳-۵: سیستم تزریق در جریان مورد استفاده در این تحقیق ۹۴

شکل ۴-۵: نمایی کلی از اجزای سیستم FFT-CCV مورد استفاده در این تحقیق ۹۶

شکل ۵-۵: پمپ دوده‌ای مورد استفاده، نمایش غلتک‌ها و حرکت سیال در اثر حرکت آنها در سیستم FIA ۹۷

شکل ۶-۵: نمایی از ناحیه‌ای که تزریق در آن انجام شده است و اثراتی که به طور همزمان در شکل‌گیری پیک نقش دارند. ۹۷

شکل ۷-۵: شمایی از نفوذ طولی (a) و عرضی (b) نمونه در جریان حامل

شکل ۸-۵: نمایی از یک شیر تزریق بکار رفته در این سیستم (الف) و شمایی از یک شیر تزریق شش راهه نوعی برای تزریق نمونه در FIA در حالت شیر بسته (ب) و باز (ج) ۱۰۰

شکل ۹-۵: تصویر TEM نانو سیم دیسپروسیوم ۱۰۱

شکل ۱۰-۵: شمایی از سل بکار گرفته شده در این تحقیق ۱۰۲

شکل ۱۱-۵: پتانسیواستات کنترل کننده پتانسیل الکتروود کار ۱۰۳

شکل ۱۲-۵: موج پتانسیل اعمال شده در طی هر اندازه‌گیری ولتامتری موج مربعی ۱۰۴

شکل ۱۳-۵: نرم افزار Ultra Voltammetry ۱۰۷

شکل ۱۴-۵: شمای کلی پنل برنامه FFT 3D Continuous SW measurement ۱۰۸

شکل ۱۵-۵: نمای پنجره Exe Set up ۱۰۹

شکل ۱۶-۵: نمایش بازه زمانی قابل کنترل توسط اپراتور ۱۱۱

شکل ۱۷-۵: میانگین‌گیری بوکس کار ۱۲۰

شکل ۱۸-۵: نمایش یک موج مربعی بصورت مجموعه‌ای از موج‌های سینوسی ۱۲۱

شکل ۱۹-۵: نمایش حذف نویز از داده‌های مربوط به یک سیگنال ۱۲۵

شکل ۲۰-۵: نمای پنجره Smoothing ۱۲۶

شکل ۲۱-۵: الف) نمایش سیگنال‌ها قبل از عملیات حذف نویز ۱۲۷

شکل ۲۱-۵: ب) نمایش سیگنال در حین عملیات حذف نویز با استفاده از نرم افزار FFT ۱۲۷

شکل ۲۱-۵: ج) نمایش سیگنال پس از عملیات حذف نویز با استفاده از نرم افزار FFT ۱۲۸

شکل ۲۲-۵: نمایش مرحله یانتقال داده‌ها از نرم افزار به محیط Excel ۱۳۰

شکل ۲۳-۵: انتقال داده‌های سه پیک و نویز همراه آنها به محیط ۱۳۱

شکل ۲۴-۵: ولتاموگرام‌های محلول $1.0 \times 10^{-4} M$ دیفن‌هیدرامین روی (a) الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با DyNW،

(b) الکتروود خمیر کربنی اصلاح نشده و (c) بافر استات با استفاده از الکتروود اصلاح شده DyNWCPE ۱۳۲ شکل ۲۵-۵

: ولتاموگرام‌های محلول $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ، $\text{pH}=7.0$ دیفن‌هیدرامین در (a) بافر استات 0.05 M ، (b) بافر بریتون-رابینسون 0.05 M و (c) بافر فسفات 0.05 M

۱۳۴

شکل ۵-۲۶: ولتاموگرام‌های محلول $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ دیفن‌هیدرامین در بافر استات 0.05 M در pHهای مختلف. اعداد نشان داده شده در روی نمودارها نمایش دهنده مقدار pH برای آن نمودار است.

۱۳۵

شکل ۵-۲۷: اثر pH روی (a) پتانسیل پیک و (b) جریان پیک برای محلول $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ دیفن‌هیدرامین در بافر استات 0.05 M .

۱۳۶

شکل ۵-۲۸: اثر زمان و پتانسیل تجمع بر روی جریان پیک در حضور محلول دیفن‌هیدرامین $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ در بافر استات 0.05 M ، $\text{pH}=7.0$ ، فرکانس 1000 Hz و دامنه 20 mV .

۱۳۷

شکل ۵-۲۹: اثر فرکانس و دامنه روی پاسخ DyNW-CPE برای محلول $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ دیفن‌هیدرامین در بافر استات 0.05 M در $E_{\text{acc}} = -800 \text{ mV}$ و $t_{\text{acc}} = 15 \text{ s}$.

۱۳۹

شکل ۵-۳۰: ولتاموگرام‌های موج مربعی جذبی بدست آمده برای غلظت‌های رو به افزایش دیفن‌هیدرامین در (a) بافر استات محلول بافر استات 0.05 M و فرکانس 1000 Hz است.

۱۴۰

شکل ۵-۳۱: ولتاموگرام‌های موج مربعی جذبی بدست آمده برای غلظت‌های رو به افزایش دیفن‌هیدرامین در (a) بافر استات 0.05 M ، $\text{pH}=7.0$ و غلظت دیفن‌هیدرامین 0 M ، (b-i) بافر استات 0.05 M ، $\text{pH}=7.0$ و در غلظت‌های به ترتیب از i تا b ، 0.1 ، 0.05 ، 0.01 ، 0.008 ، 0.005 ، 0.001 و $0.001 \mu\text{M}$ از دیفن‌هیدرامین. نقشه فرعی: وابستگی جریان پیک به غلظت دیفن‌هیدرامین در شرایط بهینه که قبلاً ذکر شد.

۱۴۲

فهرست جداول

جدول ۴-۱: نتایج بازیابی بدست آمده برای ناپروکسن در قرص‌های ناپروکسن

۸۷

جدول ۴-۲: نتایج بازیابی بدست آمده برای پاراستامول در قرص‌های پاراستامول

۸۸

جدول ۴-۳: نتایج بازیابی بدست آمده برای ناپروکسن و پاراستامول در نمونه‌های ادرار در الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با Dy-NW.

۸۹

جدول ۵-۱: مقایسه حد تشخیص روش پیشنهادی با حدود تشخیص سایر روش‌های گزارش شده.

۱۴۴

فصل اول

مقدمه

الکتروشیمی شاخه‌ای از علم شیمی است که در آن به برهمکنش بین اثرات الکتریکی و شیمیایی پرداخته می‌شود. بخش عمده‌ای از این علم به مطالعه تغییرات شیمیایی ناشی از عبور یک جریان الکتریکی و اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی نظیر شدت جریان، پتانسیل و مقدار بار جابجا شده و در نهایت مرتبط ساختن این کمیت‌ها با پارامترهای شیمیایی، استوار شده است. در واقع، علم الکتروشیمی گستره وسیعی از فرایندهای مختلف (نظیر الکتروفورز یا خوردگی)، ابزارهای متنوع (نظیر صفحات نمایش رنگی، حسگرهای الکتروشیمیایی، پیل‌ها و سلول‌های سوختی) و فناوری‌ها (نظیر آبکاری فلزات و یا تولید انبوه فلز آلومینیوم و گاز کلر) را در بر می‌گیرد.

دانشمندان به دلایل مختلفی سیستم‌ها را از نظر الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار می‌دهند. این مطالعات می‌تواند بدست آوردن اطلاعات ترمودینامیکی در مورد یک واکنش، بررسی سرعت از بین رفتن و یا خواص طیف‌سنجی یک حد واسط ناپایدار ایجاد شده در طی واکنش، نظیر یک یون رادیکال و یا با هدف آنالیز محلول برای تعیین غلظت‌های جزئی یک گونه انجام شوند. البته ممکن است مطالعاتی نیز انجام گیرد که در آنها خواص الکتریکی خود سیستم نیز مورد نظر باشد: نظیر مطالعات انجام شده در الکتروفورز یک ترکیب و یا مطالعاتی که در طراحی یک منبع نیروی جدید انجام می‌گیرند [۱].

۱-۱ پیل الکتروشیمیایی

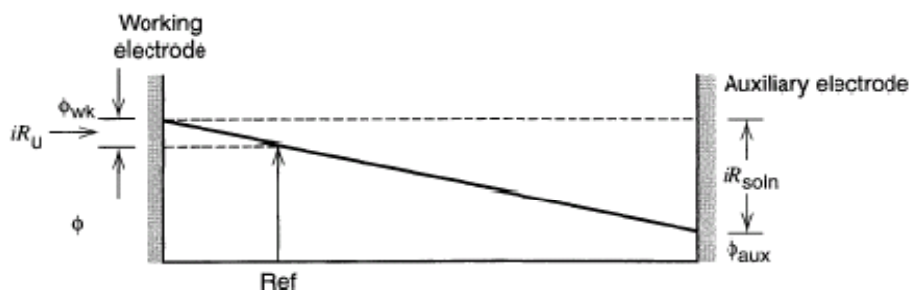
در سیستم‌های الکتروشیمی، فرایند انتقال بار و فاکتورهای موثر بر آن، در سطح مشترک، مثلاً بین الکتروود و الکتروولیت، مطرح می‌باشند. یک پیل الکتروشیمیایی متشکل از چندین سطح مشترک می‌باشد و حداقل دو الکتروود و یک الکتروولیت خواهد داشت. پتانسیل الکتروشیمیایی بین دو الکتروود اندازه‌گیری می‌شود.

واکنش شیمیایی درون پیل از جمع دو نیم واکنش بدست می‌آید که در اغلب موارد یکی از این نیم واکنش‌ها بررسی می‌شود. الکتروودی که این واکنش در آن انجام می‌شود را الکتروود کار می‌نامند. معمولاً برای تمرکز بر روی واکنش الکتروود کار، الکتروود دیگر را مرجع انتخاب می‌کنند. پتانسیل الکتروود مرجع ثابت است. اولین الکتروود مرجع جهانی الکتروود استاندارد هیدروژن است. بنابراین پتانسیل اندازه‌گیری شده مستقیماً به الکتروود کار نسبت داده می‌شود. اگر پتانسیل الکتروود به اندازه‌ای منفی باشد که الکترون به سمت گونه‌های مورد نظر در الکتروولیت جریان یابد، جریان کاهش را خواهیم داشت و برعکس در صورتی که پتانسیل الکتروود به قدری مثبت باشد که بتواند از گونه‌های موجود در الکتروود الکترون دریافت کند جریان اکسایش جاری می‌شود که به پتانسیل شروع این فرایندها مربوط می‌شود. بدین ترتیب با

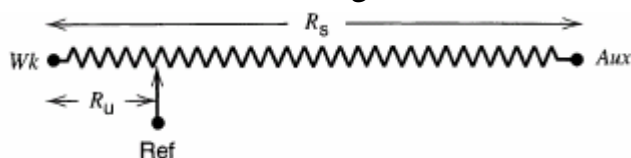
تغییر پتانسیل و ثبت جریان، منحنی جریان بر حسب پتانسیل را می‌توان بدست آورد. این منحنی اطلاعات بسیار زیادی در مورد محلول و الکترودها و واکنش انجام شده در سطح مشترک آنها دربر دارد. پیل‌های الکتروشیمیایی به دو دسته گالوانیک و الکترولیتیک تقسیم می‌شوند. یک پیل گالوانیک پیلی است که واکنش‌های الکترودی در آن وقتی به یک رسانای خارجی وصل می‌شوند به صورت خودبخود اتفاق می‌افتند. انواع پیل‌های گالوانیک که اهمیت تجاری دارند پیل‌های اولیه (غیر قابل شارژ)، ثانویه (قابل شارژ) و پیل‌های سوختی هستند. پیل‌های الکترولیتیکی پیل‌هایی هستند که واکنش‌های درون آن با اعمال یک ولتاژ خارجی بزرگتر از پتانسیل برگشت پذیر پیل انجام می‌شوند. فرایندهای تجاری که از پیل‌های الکترولیتیکی بهره می‌برند شامل سنتز الکترولیتیکی و آبکاری الکتریکی هستند. در پیل‌های الکتروشیمیایی الکترودی که در آن احیا صورت می‌گیرد کاتد و الکترودی که در آن اکسایش صورت می‌گیرد، آند نام دارد [۱].

۱-۱-۱ پیل‌های الکتروشیمیایی و مقاومت آنها

وقتی پتانسیل یک الکتروود نسبت به یک الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌شود در طی عبور جریان یک افت پتانسیل به مقدار iR_s خواهیم داشت که R_s مربوط به مقاومت محلول بین دو الکتروود است. iR_s از ویژگی‌های توده محلول است و نباید به عنوان پتانسیل اضافه در نظر گرفته شود. وسیله‌ای که برای اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین الکتروود کار و مرجع بکار می‌رود، آمپدانس (مقاومت) داخلی بالایی دارد. بنابراین جریان ناچیزی از الکتروود مرجع عبور می‌کند و بنابراین پتانسیل آن ثابت و همان پتانسیل مدار باقی می‌ماند. بنابراین دخالت iR_s در اندازه‌گیری پتانسیل خیلی کم است. در سیستم سه الکتروودی iR_s به طور کامل حذف نمی‌شود. پروفایل پتانسیل در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. محلول بین الکترودها نقش یک پتانسیومتر را دارد. البته تغییرات پتانسیل درون محلول به صورت خطی نمی‌تواند باشد.



شکل (۱-۱) الف



شکل (۱-۱) ب

شکل (۱-۱): الف افت پتانسیل بین الکتروود کار و کمکی در محلول و مقدار اندازه گیری شده در الکتروود مرجع. ب نمایشی از یک پیل به صورت پتانسیومتر iR_u

در شکل (۱-۱) دیده می شود که مقاومت R_s خود از دو بخش تشکیل شده است. قسمت اول آن مربوط به توده‌ی محلول می باشد و بخش دیگر مربوط به مقاومت جبران نشده R_u که توسط الکتروود شاهد ایجاد می شود. iR_u پتانسیل مقاومت جبران نشده، به هیچ شکل ممکن قابل حذف نیست و همیشه در پتانسیل اندازه گیری وارد می شود. حتی وقتی نوک الکتروود مرجع طوری طراحی شده باشد تا با استفاده از نوک یک کاپیلاری نازک و ریز که کاپیلاری لیگین - هابر^۲ نامیده می شود، بسیار نزدیک به الکتروود کار قرار داده شود، مقداری مقاومت جبران نشده باقی می ماند. این افت پتانسیل جبران نشده گاهی اوقات در اندازه گیری های حالت پایا به حساب آورده استفاده می شود.

۱-۲ فرایندهای فارادهای و غیر فارادهای

در الکتروودها دو نوع فرایند اتفاق می افتد. فرایند فارادهای که در طی آن در سطح مشترک فلز- محلول بار (یعنی الکترون) انتقال می یابد. این انتقال الکترون باعث انجام واکنش های اکسایش یا کاهش می گردد. فرایندهای غیر فارادهای که در فصل مشترک فلز - محلول داده شده، هیچگونه واکنش انتقال

¹ Uncompensated Resistance

² Liggin-Haber

بارصورت نمی‌گیرد و جریانی حاصل از باردار شدن لایه دوگانه، که شرح آن خواهد آمد، بوجود می‌آید که شبیه باردار شدن یک خازن است که به جریان خازنی معروف می‌باشد. وقتی واکنش‌های الکترودی انجام می‌شوند هر دو فرایندهای فاراده‌ای و غیرفاراده‌ای اتفاق می‌افتند، بنابراین در بررسی یک واکنش الکترودی که اغلب فرایندهای فاراده‌ای مورد توجه است، تاثیرات فرایندهای غیرفاراده‌ای در داده‌های الکتروشیمیایی نیز باید به شمار آید.

۱-۲-۱ لایه دوگانه الکتریکی، ظرفیت و بار الکترو

لایه دوگانه از دو بخش الکترو و محلول تشکیل شده است. تصور می‌شود بخش محلول آن از چندین لایه تشکیل شده باشد. در مدل هلمهولتز^۳ دو لایه برای این بخش فرض شده است (شکل ۱-۲ الف). نزدیک‌ترین لایه به سطح الکترو، لایه داخلی^۴، شامل مولکول‌های حلال و گاهی گونه‌های دیگر (یون‌ها و مولکول‌ها) است که گفته می‌شود جذب ویژه^۵ شده اند. این لایه داخلی، لایه فشرده، لایه هلمهولتز یا لایه استرن نیز نامیده می‌شود. مکان هندسی مراکز الکتریکی یون‌های جذب شده به صورت ویژه صفحه هلمهولتز داخلی نامیده می‌شود که در فاصله X_1 از سطح الکترو قرار دارد. همانطور که در شکل دیده می‌شود دانسیته بار کل ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) در این لایه داخلی که از گونه‌های جذب ویژه شده ایجاد می‌شود، σ^i نامیده می‌شود. یون‌های حلال پوش شده فقط تا فاصله X_2 می‌توانند به سطح الکترو نزدیک شوند. مکان هندسی مراکز نزدیک‌ترین یون‌های حلال پوشی شده به سطح الکترو، صفحه هلمهولتز بیرونی^۶، OHP، نامیده می‌شود. [۱] هر دو لایه هلمهولتز را مجموعاً لایه متراکم می‌نامند. این لایه متراکم شدیداً توسط الکترو حفظ می‌شود و حتی پس از خارج کردن الکترو از محلول نیز باقی می‌ماند [۲].

همانطور که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است، در یک پتانسیل خاص بار موجود بر سطح الکترو فلزی، q^M و بار محلول q^S می‌باشد و همواره داریم $q^M = -q^S$. معمولاً بار سطح الکترو و بار محلول بر مساحت الکترو تقسیم می‌شوند و به صورت دانسیته‌ی بار بیان می‌شوند، $\sigma^M = q^M/A$. همه‌ی گونه‌های باردار و دوقطبی‌های جهت یافته موجود در سطح مشترک فلز - محلول لایه دوگانه الکتریکی نامیده می‌شود. سطح مشترک فلز- محلول بوسیله ظرفیت لایه دوگانه، C_d^V مشخص

³ Helmholtz

⁴ Inner Helmholtz plane (IHP)

⁵ Specifically adsorbed

⁶ Outer Helmholtz plane (OHP)

⁷ Double layer Capacity

می‌شود که عموماً در محدوده $10-40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ می‌باشد. در مدل هلمهولتز فرض بر این است که ظرفیت لایه خازنی ثابت است، در صورتی که C_d تابعی از پتانسیل و غلظت است. همچنین ثابت دی الکتریک و فاصله بین دو سطح خازن وابسته به متغیرهای پتانسیل و غلظت است. برهمکنش یون‌های حلال پوشی شده با فلز باردار فقط شامل نیروهای الکترواستاتیک برد طولانی^۸ است، بنابراین برهمکنش آنها ضرورتاً مستقل از خواص شیمیایی یون است. گفته می‌شود این یون‌ها به صورت غیر ویژه^۹ جذب شده اند. به دلیل آشفتگی دمایی در محلول، یون‌های جذب شده به صورت غیر ویژه در لایه‌ی نفوذ^{۱۰} توزیع می‌شوند که از OHP به سمت توده محلول ادامه می‌یابد. دانسیته بار اضافی در لایه نفوذ^d σ^d است، بنابراین دانسیته بار اضافی کل در بخش محلول از لایه دو گانه^S σ با رابطه‌ی زیر بدست می‌آید.

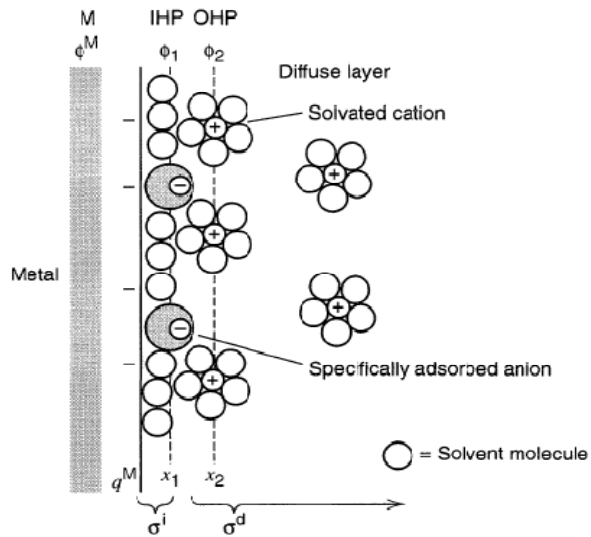
$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad (1-1)$$

ضخامت لایه نفوذ به غلظت یونی کل در محلول وابسته است. پروفایل پتانسیل در ناحیه لایه نفوذ در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.

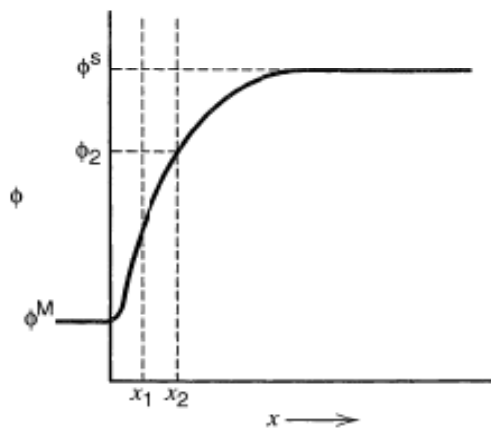
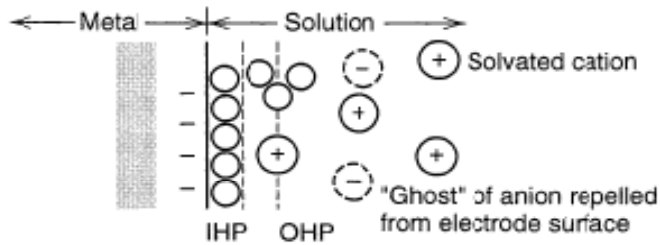
⁸ Long-range electrostatic forces

⁹ Nonspecifically adsorbed

¹⁰ Diffuse layer

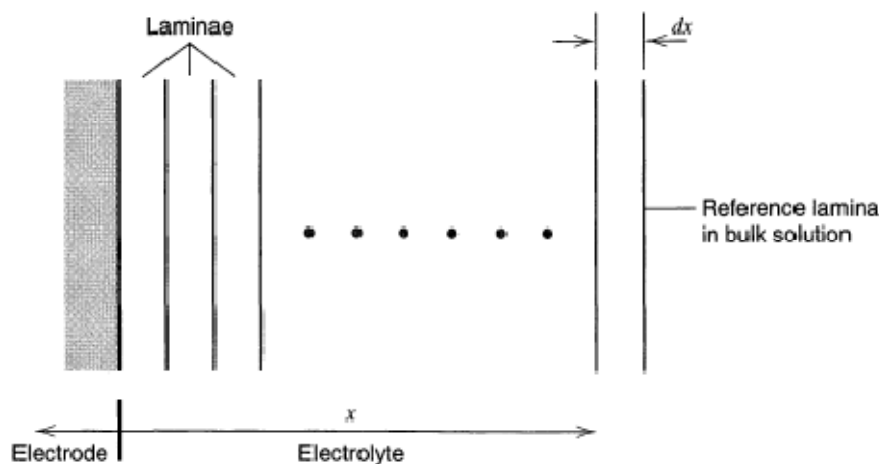


شکل (۲-۱): مدل پیشنهادی ناحیه لایه دوگانه در حالتی که آنیونها جذب ویژه شده اند.



شکل (۳-۱): پروفایل پتانسیل در ناحیه لایه دوگانه بدون جذب ویژه یونها (متغیر Φ , پتانسیل الکتروستاتیک)

به دلیل نقص‌هایی که در مورد تئوری هلمهولتز ذکر شد، تئوری گوی - چاپمن^{۱۱} تئوری خود را بر اساس بارهای نقطه‌ای ارایه دادند. در این تئوری بیشترین تمرکز بار اضافی در نزدیکی الکتروود است، جائیکه نیروهای الکتروستاتیکی بیشترین توان را برای غلبه بر فرایندهای گرمایی دارند. در صورتی که در فواصل دورتر از سطح الکتروود تمرکز بار اضافی به دلیل نیروهای ضعیف تر الکتروستاتیکی کمتر است. فاصله میانگین برای لایه‌ی نفوذ d می‌باشد. فاصله‌ی میانگین، d ، بستگی به پتانسیل و غلظت الکتروولیت دارد. با افزایش بار بر روی الکتروود، لایه‌ی نفوذ فشرده تر و C_d افزایش می‌یابد. در واقع فاصله از سطح الکتروود تا توده محلول (توده محلول به عنوان مرجع پتانسیل) دارای پروفایل پتانسیل است که این پتانسیل‌ها با فاصله از سطح الکتروود تغییر می‌کنند. یعنی به صورت دیفرانسیلی سطوح انرژی تغییر می‌کنند. سطوح انرژی به صورت لایه‌های موازی با سطح الکتروود در نظر گرفته می‌شوند. بنابراین غلظت‌های گونه‌ها در لایه‌های موازی (پروفایل پتانسیل) با استفاده رابطه‌ی بولتزمن^{۱۲} محاسبه می‌شود. پروفایل‌های پتانسیل در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.

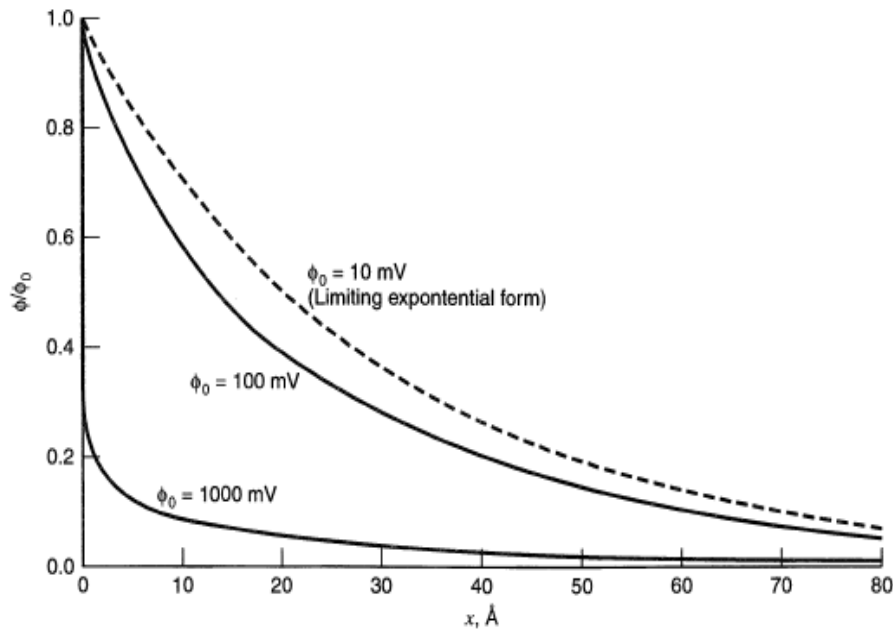


شکل (۴-۱): نمایش محلول نزدیک سطح الکتروود به صورت لایه‌های موازی در مدل گوی - چاپمن

¹¹ Gouy-Chapman

¹² Gouy-Chapman

پتانسیل الکتروستاتیک در سطح الکتروود، Φ_0 ، هر چه بیشتر باشد، یعنی اینکه الکتروود بیشتر باردار می‌شود. با افزایش فاصله از سطح الکتروود افت پتانسیل نسبت به حالتی که پتانسیل الکتروستاتیک کمتر است، بیشتر است و این به دلیل فشردگی بیشتر لایه نفوذ در پتانسیل‌های الکتروستاتیک بیشتر است. در شکل (۵-۱) تغییرات پتانسیل الکتروستاتیکی در لایه‌های مختلف نسبت به سطح الکتروود در پتانسیل‌های الکتروستاتیک در سطح الکتروود متفاوت نشان داده شده است.



شکل (۵-۱): پروفایل‌های پتانسیل در لایه نفوذ طبق مدل گوی - چاپمن

بر این مدل هم به دلیل فرض نقطه‌ای بودن بارها و دیگر اینکه بارها تا حد صفر می‌توانند نزدیک شوند ایراد وارد است. چون گونه‌ها از نظر اندازه محدود می‌باشند و دیگر اینکه اثر حلالپوشی در نظر گرفته نمی‌شود [۱].