

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان:

تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه Fe-Al و کاربرد آن در الکتروکاتالیز احیای برخی از ترکیبات دارویی

استاد راهنما

آقای دکتر کریم اسدپور زینالی

استاد مشاور

آقای دکتر میررضا مجیدی

پژوهشگر

یاسین شبان گلی

شهریور ۱۳۹۳

تقدیم به

پدر بزرگوار و مادر مهربانم و خواهرهای عزیزم

که در تمامی دوران تحصیلم با ایجاد محیطی گرم و صمیمی موجبات موفقیت مرا فراهم
آوردند و در همه مراحل مشوق من بودند و وجود عزیزشان مایه دلگرمی من بوده و هست.

تقدیر و تشکر

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

حال که به لطف و عنایت خداوند متعال پایان نامه به اتمام رسید جا دارد از کسانی که بزرگوارانه به بنده کمک کرده‌اند تشکر کنم.

از استاد با کمالات و شایسته جناب آقای دکتر اسدپور زینالی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر مجیدی که از نظرات ارزنده ایشان در مقام استاد مشاور بهره‌مند بودم، کمال تشکر را دارم.

از استاد گرامی جناب آقای علیپور که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از دیگر اساتید دانشکده شیمی به ویژه جناب آقای دکتر امجدی مدیر محترم گروه شیمی تجزیه که از محضر علمی ایشان استفاده نموده‌ام، بسیار سپاسگزارم.

از دوستان و همکاران ارجمندم در آزمایشگاه پژوهشی کمومتریکس آقایان ولی‌پور، عبدالهی و خانم‌ها طاهر زاده، عالشی، امینی و ملارسولی و از تمام دوستان عزیزی که به هر نحوی در طول این دوره مرا یاری نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم و موفقیت روزافزون یکایک آنها را در تمام مراحل زندگی آرزومندم.

نام خانوادگی دانشجو: شبان گلی		نام: یاسین	
عنوان پایان نامه: تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه Fe-Al و کاربرد آن در الکتروکاتالیز احیایی برخی از ترکیبات دارویی			
استاد راهنما: دکتر کریم اسدپور زینالی			
استاد مشاور: دکتر میر رضا مجیدی			
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی	گرایش: تجزیه	دانشگاه: تبریز
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۱۳۹۳	تعداد صفحه: ۸۹	
کلید واژه: هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی، الکتروود کربن شیشه‌ای، ایزونیازید			
چکیده:			
<p>در این کار پژوهشی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای آهن - آلومینیوم (Fe/Al-LDH) بوسیله روش جدید و ساده سنتز الکتروشیمیایی روی الکتروود کربن شیشه‌ای سنتز شد. رفتار الکتروشیمیایی Fe/Al-LDH ترسیب شده روی الکتروود کربن شیشه‌ای درون محلول ۰/۱ مولار سود مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، فیلم تهیه شده بوسیله پراش پرتو X (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف سنجی جذب اتمی (AAS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و واپاشی انرژی پرتو X (EDX).</p> <p>به دلیل اینکه ایزونیازید، پیرازینامید و ریفامپین از پرکاربردترین داروها برای مقابله با بیماری سل ریوی می‌باشد، اندازه-گیری و بررسی رفتار آن‌ها بسیار مهم می‌باشد.</p> <p>الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با Fe/Al-LDH به طور موفقیت آمیزی برای الکتروکاتالیز احیایی ایزونیازید استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی ایزونیازید در الکتروود اصلاح شده بوسیله روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی و آمپرومتری هیدرودینامیک مورد مطالعه قرار گرفت. افزایش جریان کاتدی و کاهش فوق پتانسیل احیای ایزونیازید در الکتروود اصلاح شده با Fe/Al-LDH مزیت اصلی الکتروود طراحی شده می‌باشد. حد تشخیص بدست آمده با روش ولتامتری پالس تفاضلی ۴ میکرو مولار می‌باشد. همچنین رفتار الکتروشیمیایی پیرازینامید و ریفامپین در الکتروود اصلاح شده مورد مطالعه قرار گرفت و هیچ پیکی مشاهده نشد. بنابراین این دو دارو در اندازه‌گیری ایزونیازید در الکتروود اصلاح شده هیچ مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند.</p> <p>الکتروود اصلاح شده به طور موفقیت آمیزی برای تشخیص و اندازه‌گیری ایزونیازید در نمونه دارویی با صحت بالایی استفاده شد. نمونه‌های مشابه بوسیله روش استاندارد پیشنهاد شده‌ی فارماکوپدیای ایالات متحده آمریکا (USP) مورد آنالیز قرار گرفت و نتایج نشان داد روش پیشنهاد شده دقت و صحت خوبی دارد. به طور کلی، روش پیشنهاد شده رفتار تجزیه‌ای بسیار خوبی از جمله ساده بودن، سیگنال جریانی بالا، هزینه پایین، حساسیت خوب و تشخیص سریع نشان داد.</p>			

فصل اول

- ۱-۱- مقدمه..... ۱
- ۲-۱- بستر الکترودی..... ۲
- ۱-۲-۱- الکترودهای کربن..... ۲
- ۳-۱- معرف‌های اصلاح‌کننده..... ۳
- ۱-۳-۱- الکترودهای اصلاح‌شده با فیلم‌های معدنی..... ۴
- ۲-۳-۱- الکترودهای اصلاح‌شده با ترکیبات آلی..... ۴
- ۳-۳-۱- الکترودهای اصلاح‌شده با مواد زیستی..... ۵
- ۴-۳-۱- الکترودهای اصلاح‌شده با نانو مواد..... ۵
- ۴-۱- ترکیبات لایه‌ای..... ۶
- ۱-۴-۱- هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای..... ۶
- ۲-۴-۱- ساختار LDH ها..... ۷
- ۳-۴-۱- خصوصیات هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای..... ۹
- ۴-۴-۱- روش‌های سنتز LDH ها..... ۱۰
- ۴-۴-۱-۱- روش هم رسوبی..... ۱۰
- ۴-۴-۱-۲- روش تبادل یونی..... ۱۱
- ۴-۴-۱-۳- روش اثر حافظه..... ۱۲
- ۴-۴-۱-۴- روش هیدرولیز اوره..... ۱۲
- ۴-۴-۱-۵- روش سل-ژل..... ۱۳
- ۴-۴-۱-۶- روش سنتز الکتروشیمیایی..... ۱۳
- ۵-۴-۱- کاربرد هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای..... ۱۵
- ۶-۴-۱- تکنیک‌های شناسایی LDH ها..... ۱۸
- ۵-۱- بیماری سل..... ۱۹

۱-۶- ایزونیازید.....	۲۰
۱-۶-۱- ویژگی‌های شیمیایی و دارویی ایزونیازید و میزان مصرف آن.....	۲۱
۱-۷- روش‌های اندازه‌گیری ایزونیازید.....	۲۲
۱-۷-۱- روش‌های مبتنی بر کروماتوگرافی.....	۲۲
۱-۷-۲- روش‌های مبتنی بر اسپکتروسکوپی.....	۲۴
۱-۷-۳- روش‌های مبتنی بر الکتروشیمی.....	۲۵
۱-۸- هدف از کار پژوهشی حاضر.....	۲۷
فصل دوم: مواد و روش‌ها.....	۲۸
۱-۲- معرف‌ها و مواد شیمیایی.....	۲۹
۲-۲- دستگاہوری.....	۳۰
۳-۲- مشخصات سیستم سه الکترودی به کار رفته.....	۳۱
۴-۲- تهیه الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با هیدروکسید دوگانه لایه‌ای آهن-آلومینیوم.....	۳۱
۵-۲- مطالعه رفتار و اندازه‌گیری ایزونیازید.....	۳۲
۲-۵-۱- ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی.....	۳۲
۲-۵-۲- آمپرومتری هیدرودینامیک.....	۳۳
۲-۵-۳- کروماتوآمپرومتری.....	۳۳
۲-۵-۴- اسپکتروفوتومتری فرابنفش (UV).....	۳۳
۲-۶- تهیه محلول‌ها.....	۳۴
۲-۶-۱- تهیه محلول استاندارد ایزونیازید.....	۳۴
۲-۶-۲- تهیه محلول نمونه حقیقی ایزونیازید.....	۳۴
۲-۶-۳- تهیه محلول بافر بریتون-رابینسون.....	۳۴

فصل سوم: نتایج و بحث.....	۳۶
۱-۳- سنتز الکتروشیمیایی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای آهن-آلومینیوم.....	۳۷
۲-۳- بررسی مشخصات هیدروکسید دوگانه لایه‌ای سنتز شده.....	۳۷
۱-۲-۳- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس.....	۳۷
۲-۲-۳- بررسی طیف FT-IR هیدروکسید دوگانه لایه‌ای Fe-Al.....	۴۰
۳-۲-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM.....	۴۱
۴-۲-۳- بررسی نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی.....	۴۴
۳-۳- شرایط اصلاح الکتروود.....	۴۴
۱-۳-۳- بررسی نسبت Fe/Al.....	۴۴
۲-۳-۳- بررسی پله پتانسیل اعمالی در روش کروئوآمپرومتری.....	۴۶
۳-۳-۳- بررسی زمان ترسیب الکتروشیمیایی اصلاحگر Fe/Al در سطح الکتروود.....	۴۷
۴-۳-۳- بررسی اثر روبش.....	۴۹
۵-۳-۳- تاثیر pH محلول در ولتامتری.....	۵۰
۶-۳-۳- بررسی پایداری الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده Fe-Al-LDH.....	۵۱
۴-۳- رفتار الکتروشیمیایی ایزونیازید بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با Fe/Al-LDH به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....	۵۳
۵-۳- بررسی پارامترهای بهینه برای اندازه‌گیری ایزونیازید.....	۵۴
۱-۵-۳- بررسی تاثیر pH محلول بر رفتار الکتروشیمیایی ایزونیازید.....	۵۵
۲-۵-۳- بررسی اثر نوع بافر.....	۵۷
۳-۵-۳- بررسی غلظت بافر.....	۵۶
۶-۳- اثر سرعت روبش پتانسیل بر دماغه احیای ایزونیازید.....	۵۷
۷-۳- مطالعه احیای الکتروکاتالیزی ایزونیازید به روش کروئوآمپرومتری.....	۶۲

۳-۸- بررسی اثر غلظت ایزونیازید بر جریان دماغه با بهره‌گیری از روش ولتامتری پالس تفاضلی و رسم منحنی کالیبراسیون.....	۶۵
۳-۹- مطالعه احیای الکتروکاتالیزی ایزونیازید به روش آمپرومتری هیدرودینامیک و رسم منحنی کالیبراسیون.....	۶۷
۳-۱۰- محاسبه حد تشخیص روش الکتروشیمیایی به کار رفته.....	۶۹
۳-۱۰-۱- محاسبه حد تشخیص به روش ولتامتری پالس تفاضلی.....	۷۰
۳-۱۰-۲- محاسبه‌ی حد تشخیص به روش آمپرومتری هیدرودینامیک.....	۷۱
۳-۱۱- بررسی صحت روش الکتروشیمیایی به کار رفته.....	۷۲
۳-۱۱-۱- معرفی روش استاندارد فارماکوپدیا (USP) برای اندازه‌گیری مقدار ایزونیازید در نمونه قرص دارویی...۷۳	۷۳
۳-۱۱-۲- اندازه‌گیری ایزونیازید در نمونه‌ی قرص دارویی.....	۷۴
نتیجه‌گیری.....	۷۷
پیشنهادات برای ادامه کار پژوهشی.....	۷۸
منابع.....	۷۹

- شکل ۱-۱-۱ (i) ساختار واحد بروسیت $Mg(OH)_2$ (ii) ساختار لایه‌ای بروسیت..... ۸
- شکل ۲-۱-۲- نمایش شماتیک ساختار LDH..... ۹
- شکل ۳-۱-۳- تصویر شماتیک واکنش تبادل یونی..... ۱۱
- شکل ۴-۱-۴- ساختار LDH جای گیری شده الف . LDH قبل از جایگیری ب . LDH بعد از جایگیری..... ۱۶
- شکل ۵-۱-۵- تصویر SEM هیدروکسید دوگانه لایه‌ای Mg/Al (هیدروتالاسیت)..... ۱۹
- شکل ۶-۱-۶- ساختار شیمیایی ایزونیازید..... ۲۰
- شکل ۷-۱-۷- روش‌های سنتز ایزونیازید در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی..... ۲۱
- شکل ۱-۳-۱- الگوی پراش اشعه X و نوع صفحات کریستالی LDHها..... ۳۹
- شکل ۲-۳-۲- الگوی مربوط به پراش اشعه ایکس Fe-AL-LDH..... ۳۹
- شکل ۳-۳-۳- طیف FT-IR هیدروکسید دوگانه لایه‌ای آهن-آلومینیوم..... ۴۱
- شکل ۴-۳-۴- تصویر SEM هیدروکسید دوگانه لایه‌ای Fe-Al سنتز شده به روش الکتروشیمیایی (a) 500 nm (b) 200 nm ۴۲
- شکل ۵-۳-۵- نمودار EDX مربوط به فراوانی عناصر Fe و Al..... ۴۳
- شکل ۶-۳-۶- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده Fe-Al-LDH/GC در محلول ۰/۱ مولار سود با نسبت‌های متفاوت Fe/Al (a) ۲/۱ و (b) ۳/۱ و (c) ۴/۱ و (d) ۵/۱..... ۴۵
- شکل ۷-۳-۷- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود Fe-Al-LDH/GC در پتانسیل‌های کاتدی مختلف ۰/۷- تا ۱/۲- ولت..... ۴۶
- شکل ۸-۳-۸- نمودار تغییرات شدت جریان بر حسب پتانسیل کاتدی اعمالی..... ۴۷
- شکل ۹-۳-۹- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در زمان‌های مختلف ترسیب الکتروشیمیایی ($d=90\text{ s}$, $e=120\text{ s}$)..... ۴۸
- شکل ۱۰-۳-۱۰- نمودار شدت جریان بر حسب زمان ترسیب..... ۴۸
- شکل ۱۱-۳-۱۱- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده توسط Fe-Al-LDH در محلول ۰/۱ مولار سرعت‌های روبش مختلف..... ۴۹
- شکل ۱۲-۳-۱۲- (a) شدت جریان کاتدی بر حسب سرعت روبش (b) شدت جریان کاتدی بر حسب مجذور سرعت روبش..... ۵۰
- شکل ۱۳-۳-۱۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده Fe-AL-LDH/GC در محلول با pHهای مختلف (a) $pH=13$ و (b) $pH=11$ و (c) $pH=9$ و (d) $pH=7$ و (c) $pH=5$ ۵۱
- شکل ۱۴-۳-۱۴- نمودار تغییرات شدت جریان بر حسب pH محلول..... ۵۱

شکل ۳-۱۵- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با گذشت $a=1$, $b=3$, $c=6$, $d=10$ و $d=14$ روز از زمان تهیه الکتروشیمیایی الکتروود..... ۵۲

شکل ۳-۱۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده در محلول بافر بریتون-رابینسون $0/1$ مولار ($pH=9$) در غیاب ایزونیازید (a)، در حضور 1 mM ایزونیازید (b)، الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با Fe-Al-LDH در غیاب ایزونیازید (c) و در حضور 1 mM مولار ایزونیازید (d)..... ۵۳

شکل ۳-۱۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به احیای 1 mM مولار ایزونیازید در داخل بافر بریتون-رابینسون $0/1$ مولار در pHهای: a) 6 , b) 7 , c) 8 , d) 9 , e) 10 , f) 11 , g) 12 و سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه..... ۵۵

شکل ۳-۱۸- نمودار تغییرات جریان دماغه کاتدی برای احیای ایزونیازید بر حسب pH محلول..... ۵۵

شکل ۳-۱۹- نمودار تغییرات پتانسیل دماغه کاتدی برای احیای ایزونیازید بر حسب pH..... ۵۶

شکل ۳-۲۰- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به احیای 1 mM ایزونیازید در داخل بافر (a) بریتون-رابینسون و (b) آمونیاکی و (c) بوراتی با $pH=9$ و غلظت‌های برابر $0/1$ مولار و سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه..... ۵۷

شکل ۳-۲۱- تغییرات پتانسیل و جریان دماغه ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در محلول 1 mM ایزونیازید، حاوی غلظت‌های مختلف بافر بریتون-رابینسون ($pH=9$) $0/1$, $0/0.5$, $0/1$, $0/2$ و $0/5$ مولار و سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه..... ۵۸

شکل ۳-۲۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در حضور 1 mM از ایزونیازید در سرعت روبش‌های 5 , 10 , 20 , 40 , 60 , 80 , 100 , 120 , 140 , 160 , 180 و 200 میلی ولت بر ثانیه..... ۵۹

شکل ۳-۲۳- نمودار تغییرات جریان دماغه کاتدی بر حسب سرعت روبش (A) و بر حسب جذر سرعت روبش (B) برای ولتاموگرام‌های ثبت شده در سرعت‌های اسکن متفاوت..... ۶۱

شکل ۳-۲۴- نمودار تافل مربوط به احیای ایزونیازید با غلظت 1 mM و سرعت روبش 10 میلی ولت بر ثانیه..... ۶۲

شکل ۳-۲۶- تغییرات پتانسیل دماغه‌ی کاتدی نسبت به لگاریتم سرعت روبش پتانسیل برای ایزونیازید..... ۶۳

شکل ۳-۲۷- کروئوآمپروگرام‌های الکتروود LDH/GC در محلول بافر بریتون-رابینسون ($pH=9$)، با اعمال پله پتانسیل 800 میلی ولت حاوی غلظت‌های مختلف از ایزونیازید. نمودارهای ۱ تا ۷ مربوط به کروئوآمپروگرام‌های ایزونیازید با غلظت: $0/199$, $0/29$, $0/59$, $0/145$, $0/192$, $0/283$ و $0/535$ میلی مولار است..... ۶۴

شکل ۳-۲۸- نمودار تغییرات عکس مجذور زمان نسبت به جریان برای ایزونیازید در محدوده‌ی غلظت $0/199$ تا $0/535$ میلی مولار در محیط بافر بریتون-رابینسون ($pH=9$)..... ۶۵

شکل ۳-۲۹- نمودار تغییرات شیب نمودارهای جریان بر حسب عکس مجذور زمان نسبت به تغییرات غلظت برای ایزونیازید در محدوده‌ی غلظت $0/199$ تا $0/535$ میلی مولار..... ۶۶

شکل ۳-۳۰- ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی بر روی Fe-Al-LDH/GC با افزایش غلظت ایزونیازید از A) $4/9\text{ }\mu\text{M}$ تا B) $0/145\text{ mM}$ و C) $0/238\text{ mM}$ تا $0/65\text{ mM}$ در بافر بریتون-رابینسون $0/1$ مولار ($pH=9$) با سرعت اسکن 50 mVs^{-1} ۶۷

شکل ۳-۳۱- تغییرات جریان دماغه بر حسب غلظت ایزونیازید..... ۶۷

- شکل ۳-۳۲- پاسخ آمپرومتری الکتروود اصلاح شده با اعمال پله پتانسیل در غلظت‌های $4/9 \mu\text{M}$ تا $0/16 \text{mM}$ از ایزونیازید در بافر بریتون-رابینسون $0/1$ مولار ($\text{pH}=9$)..... ۶۸
- شکل ۳-۳۳- منحنی کالیبراسیون به دست آمده براساس داده‌های آمپروگرام شکل (۳-۳۲)..... ۶۹
- طیف جذبی برای ایزونیازید براساس روش اندازه‌گیری استاندارد..... ۷۳
- شکل ۳-۳۵- نمودار کالیبراسیون حاصل از داده‌های اسپکتروسکوپی جذبی برای ایزونیازید..... ۷۴
- شکل ۳-۳۶- ولتاموگرام مربوط به اندازه‌گیری ایزونیازید در نمونه‌ی قرص دارویی..... ۷۵
- شکل ۳-۳۷- نمودار کالیبراسیون براساس داده‌های حاصل از ولتاموگرام شکل (۳-۳۶) برای ایزونیازید..... ۷۵

جدول ۱-۱- الکترودها و اصلاح گرهای اندازه گیری ایزونیازید.....	۲۶
جدول ۱-۲- معرفها و مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۲۹
جدول ۱-۳- نتایج حاصل از آنالیز EDX.....	۴۳
جدول ۲-۳- نسبت مولی تجربی و مقادیر عناصر فلزی مربوط به Fe-Al-LDH.....	۴۴
جدول ۳-۳- داده‌های آماری حاصل از روش DPV برای احیای ایزونیازید در LDH/GC.....	۷۰
جدول ۴-۳- داده‌های آماری حاصل از روش آمپرومتری هیدرودینامیک برای احیای ایزونیازید در LDH/GC.....	۷۱
جدول ۵-۳- داده‌های آماری مربوط به اندازه‌گیری ایزونیازید در نمونه‌ی قرص دارویی با استفاده از روش افزایش استاندارد و حسگر طراحی شده.....	۷۶

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

الکتروشیمی شاخه‌ای از شیمی تجزیه است که در آن فرآیندهای مختلفی که در سطح مشترک الکتروود و الکتروولیت انجام می‌پذیرد، مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. در الکتروشیمی تجزیه‌ای یکی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار در مسیر واکنش الکتروشیمیایی جنس الکتروود می‌باشد و ماهیت الکتروود نقش مهمی در انجام واکنش الکتروشیمیایی دارد. تا سال ۱۹۷۰ تنها الکتروودهای قابل دسترس برای شیمییدان‌ها محدود به الکتروودهای مانند کربن، طلا و نقره بود که این الکتروودها در ضمن کار با مشکلاتی مثل تشکیل رسوب و جذب سطحی مواد مختلف در سطح الکتروود و لزوم تمیز نمودن سطح الکتروود به منظور استفاده مجدد و بالا بودن پتانسیل اکسایش و کاهش بسیاری از ترکیبات در سطح این الکتروودها روبرو می‌شدند که وجود پتانسیل مازاد باعث کاهش حساسیت روش و رسوب و جذب مواد گوناگون در سطح این الکتروودها باعث عدم تکرارپذیری می‌شود. این مشکلات کاربرد الکتروودهای برهنه را با محدودیت روبرو کرده است. برای غلبه بر معایب الکتروودهای برهنه مبحث الکتروودهای اصلاح شده توسط لان^۱ و هاببر^۲ در الکتروشیمی تجزیه‌ای مطرح شد [۱]. تاکنون روش‌ها و مواد مختلفی برای این منظور پیشنهاد شده است. اساس همه این روش‌ها بر این اصل است که با توجه به قرار گرفتن یک معرف در سطح الکتروود رفتار الکتروشیمیایی آن به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. بنابراین این چنین تغییر هدفمند در سطوح الکتروودی می‌تواند بسیاری از مشکلاتی که در الکتروودهای برهنه بود را از بین برده و زمینه جدیدی برای کاربردهای تجزیه‌ای و حسگری را فراهم سازد [۲].

یکی دیگر از زمینه‌های موجود استفاده از الکتروشیمی برای ساخت و سنتز ترکیبات مختلف است که تحت عنوان الکترو سنتز شناخته می‌شود و در این پایان نامه به این دو مقوله پرداخته شده است.

الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی از دو جزء ۱-بستر الکتروود ۲-معرف اصلاح کننده تشکیل شده‌اند که در زیر به شرح هریک از آنها خواهیم پرداخت.

۱-۲- بستر الکتروودی

بستر الکتروود به سطح همواری اطلاق می‌شود که فرایندهای الکتروشیمیایی در سطح آن انجام می‌گیرد. موادی که به عنوان بستر الکتروود به کار می‌روند، باید پایداری، تکرارپذیری سطح، خواص مکانیکی، گستره‌ی پتانسیلی و هدایت الکتریکی قابل قبولی داشته باشند. برخی از بسترهای معمول مورد استفاده فلزاتی همچون طلا [۳]، پلاتین [۴] و یا نافلزاتی مانند کربن می‌باشند. در ادامه به الکترودهای کربنی که به عنوان بستر در تهیه بسیاری از الکترودهای اصلاح شده به کار می‌روند، می‌پردازیم.

۱-۲-۱- الکترودهای کربن

کربن یکی از فراوانترین عناصر موجود در طبیعت است. این عنصر توانایی تشکیل ترکیبات زنجیری و حلقوی را داراست. مهمترین فرم‌های طبیعی کربن، گرافیت و الماس می‌باشند. البته انواع مصنوعی و سنتزی کربن در دسترس‌اند که امروز کاربردهای وسیعی را در زمینه‌های مختلف پیدا نموده‌اند. امروزه الکترودهای بر پایه کربن به دلیل خصوصیات مطلوبشان همچون محدوده پتانسیل وسیع، جریان زمینه ای کمتر، ارزان قیمت بودن و بی اثری شیمیایی به طور گسترده در الکتروشیمی تجزیه مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از معایب این الکترودها سرعت پایین انتقال الکترون می‌باشد

به طوری که سرعت انتقال الکترون در سطوح کربنی اغلب از سرعت های مشاهده شده در الکتروود-های فلزی کمتر است، برای حل این مشکل سطح الکتروود را با ماده مناسب اصلاح می‌گردد.

از انواع الکتروودهای کربنی می‌توان به الکتروودهای کربن شیشه‌ای [۵]، خمیر کربن [۶]، کربن سرامیک [۷]، گرافیت [۸] و الیاف کربن [۹] اشاره کرد. در این میان الکتروود کربن شیشه‌ای به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی خوب، گستره پتانسیل وسیع، بی اثری شیمیایی و کارایی نسبتاً تکرار پذیر مورد توجه است. این کربن به طور عمده از شکست گرمایی ترکیبات فرمالدهید، رزین‌های فنل، رزین‌های سلولزی و یا پلی فوریل الکل در غیاب هوا و با کنترل دما بدست می‌آید. این ترکیب ساختار گرافیتی و ظاهری براق و شیشه مانند دارد. کربن شیشه‌ای از کریستال‌هایی به عرض ۵ نانومتر تشکیل شده است، که این کریستال تا دمای 2700°C نیز به گرافیت تبدیل نمی‌شوند. از خصوصیات آن دانسته‌ی پایین، نفوذپذیری کم و استحکام زیاد آن است. نفوذ مایعات و گازها در آن خیلی کم است. با این حال، پیش تیمار سطحی را معمولاً برای به وجود آوردن الکتروودهای کربن شیشه‌ای فعال و تکرارپذیر و افزایش کارایی تجزیه‌ای آن‌ها به کار می‌برند. این چنین پیش تیمار، معمولاً از طریق صیقل دادن تا حد رسیدن به ظاهر آینه‌ای با استفاده از ذرات آلومینای ریز انجام می‌شود. سپس الکتروود باید قبل از استفاده با آب بدون یون شسته شده و خشک شود [۱۰].

۱-۳- معرفی‌های اصلاح کننده

در اصلاح سطوح الکتروودها از ترکیبات مختلف شیمیایی آلی و معدنی می‌توان استفاده نمود. این ترکیبات شامل تک لایه‌های خود انباشته (SAM)^۱، فیلم‌های معدنی، فیلم‌های پلیمری، ترکیبات

چند سازه‌ای^۱ و ساختارهای چند لایه، مواد زیستی و ... می‌باشند که به طور مختصر به شرح آن‌ها می‌پردازیم.

۱-۳-۱- الکترودهای اصلاح شده با فیلم‌های معدنی

انواع مختلف فیلم‌های معدنی از جمله اکسید فلزی [۱۱-۱۳]، ذرات فلزات واسطه [۱۴، ۱۵]، خاک‌های رس و زئولیت‌ها [۱۶، ۱۷] و هیدروتالاسیت‌های سنتزی [۱۸] برای اصلاح سطح الکترودها به کار رفته‌اند. چنین فیلم‌هایی به دلیل ایجاد ساختارهای با اندازه حفرات منحصر به فرد، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، قیمت ارزان و در دسترس بودن بسیار مورد توجه‌اند. فیلم اکسیدهای فلزی با آندیزه کردن الکترودهای فلزی انجام می‌گیرد. برای مثال از غوطه‌ور کردن یک آند آلومینیومی در محلول اسید فسفریک، Al_2O_3 تشکیل می‌شود. فیلم‌های اکسیدی فلزی مانند Ti, Ta, W نیز به روش مشابه قابل تهیه است. فیلم چنین فلزاتی به دلیل قابلیت‌های الکتروکاتالیتیکی‌شان دارای اهمیت‌اند. در این میان هیدروتالاسیت‌ها به دلیل ظرفیت بالای مبادله یون‌های بین لایه‌ای، کاربردهای زیادی در اصلاح الکترودها پیدا کرده‌اند.

۱-۳-۲- الکترودهای اصلاح شده با ترکیبات آلی

معرف‌های اصلاح کننده آلی به طور عمده به دو بخش تقسیم بندی می‌شوند؛ یا به صورت یک تک لایه از ترکیبات شیمیایی می‌باشند یا به صورت چندین لایه از مواد پلیمری می‌باشند [۱۹-۲۱]. اغلب پلیمرها، از طریق جذب سطحی و انحلال پلیمر در محلول الکترولیت، برای پلیمرهایی که از قبل تهیه شدند و یا از طریق پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، بر سطح الکترودها نشانده می‌شود. تهیه پلیمرها به طریق الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل مناسب و اکسایش و یا کاهش مونومر همراه است که باعث

ایجاد کاتیون-رادیکال و یا آنیون-رادیکال شده که پیوستن آن‌ها به یکدیگر دی کاتیون و یا دی آنیون را به دنبال داشته و در نهایت منجر به تشکیل پلیمر می‌گردد.

۱-۳-۳- الکترودهای اصلاح شده با مواد زیستی

مواد زیستی نیز می‌توانند برای اصلاح سطوح الکترودها به کار روند. این الکترودها عمدتاً به نام زیست حسگرهای الکتروشیمیایی معرفی می‌گردند. ماده زیستی به کار رفته در تهیه‌ی زیست حسگرهای الکتروشیمیایی باید بتواند به طور اختصاصی با یک گونه خاص وارد واکنش شده و گونه‌ی جدید قابل شناسایی ایجاد نماید. از این مواد زیستی می‌توان به آنزیم‌ها، نوکلئیک اسیدها، گیرنده‌ها و پادتن‌ها اشاره کرد [۲۲-۲۴].

۱-۳-۴- الکترودهای اصلاح شده با نانو مواد

نانو مواد به علت خواص ممتاز الکتریکی، حرارتی، نوری و کاتالیتیکی مورد توجه بسیار قرار گرفتند. نانو ذرات فلزی یا نیمه هادی بعنوان عناصر حسگر می‌توانند بر سطح الکتروود کار با بهره‌گیری از تکنیک‌های متنوعی مانند جذب فیزیکی، پیوند کووالانسی، ترسیب الکتروشیمیایی و الکتروپلیمریزاسیون تثبیت شوند. خواص الکتروکاتالیتیکی نانو ذرات فلزی فوق پتانسیل لازم برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی را کاهش می‌دهد و سیستم برگشت ناپذیر در سطح الکترودهای تشکیل یافته از حالت توده مواد را به سیستم‌های شبه برگشت پذیر نزدیک می‌کند و یا پاسخ‌های الکتروشیمیایی را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. نانو ذرات طلا و نانو لوله‌های کربنی از پرکاربردترین نانو مواد برای اصلاح الکترودهای مختلف به شمار می‌آیند [۲۵-۲۷].

۱-۴- ترکیبات لایه ای

ترکیبات لایه ای، ترکیباتی کریستالی هستند که از واحدهای دوبعدی تشکیل شده و لایه‌ها با نیروی ضعیفی روی همدیگر انباشته شده‌اند. اخیراً ترکیبات لایه ای یا دوبعدی به دلیل دارا بودن امکان تغییر فضای بین لایه‌ها، جذب گونه‌های شیمیایی باردار الکتریکی و همچنین پتانسیل بالا در کاربردهای صنعتی توجه جوامع علمی را به خود جلب کرده است.

ترکیبات لایه‌ای براساس بار الکتریکی لایه‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱- لایه‌های باردار منفی: مانند کالکوژنید^۱های فلزات واسطه و برخی مواد خاک رس که توانایی مبادله کاتیون را دارند.

۲- لایه‌های باردار مثبت: مانند هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای که امکان تعویض آنیون در آنها وجود دارد.

۳- لایه‌های خنثی: مانند گرافیت و هیدروکسیدهای لایه‌ای

از میان سه دسته فوق هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد و کاربردهای متنوع مورد توجه هستند [۲۸].

۱-۴-۱- هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای

عبارت هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs)^۲ برای هیدروکسیدهای لایه‌ای طبیعی یا سنتز شده که دارای دو یا بیش از دو کاتیون در لایه‌های اصلی و آنیون‌های مختلف در فضای بین لایه‌ها هستند، استفاده می‌شود. هیدروتالاسیت اولین کانی بود که در این محدوده کشف شد سپس دسته‌ی

1- Chalcogenides

2- Layered double hydroxide