





دانشگاه تبریز
دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی وانیلین با استفاده از الکتروود مغز ممداد فعال شده و کاربرد این الکتروود
در آنالیز نمونه های حقیقی

استاد راهنما

دکتر اسماعیل علیپور

استاد مشاور

دکتر میر رضا مجیدی

پژوهشگر

افسانه سلطانی

شهریور ۱۳۹۳

نام خانوادگی دانشجو : سلطانی	نام : افسانه
<p>عنوان پایان نامه :</p> <p>مطالعه رفتار الکتروشیمیایی وانیلین با استفاده از الکتروود مغز مداد فعال شده و کاربرد این الکتروود در آنالیز نمونه های حقیقی</p>	
استاد راهنما : دکتر اسماعیل علیپور	استاد مشاور : دکتر میر رضا مجیدی
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد	رشته : شیمی
دانشگاه : تبریز	تعداد صفحه : ۷۰
کلید واژه ها : الکتروود مغز مداد ، وانیلین ، ولتامتری چرخه ای ، ولتامتری پالس تفاضلی	
<p>چکیده :</p> <p>وانیلین به دلیل داشتن بو و عطر منحصر به فرد و خاصیت آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی آن کاربرد زیادی در شیرینی پزی و ساخت داروها دارد ولی مصرف مقدار زیاد آن باعث سردرد، تهوع و استفراغ میشود. هم چنین روی کارکرد کبد و کلیه ها تاثیر می گذارد.</p> <p>در این کار پژوهشی، اکسایش الکتروشیمیایی وانیلین بر روی الکتروود مغز مداد فعال شده به روش ولتامتری پالس تفاضلی، با اعمال محدوده پتانسیل ۰/۸ - ۰/۴ ولت و با سرعت روبش ۲۵ mV/s در بافر بریتون-رابینسون pH=۶ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. الکتروود مغز مداد به روش کروئوآمپرومتری و در پتانسیل ۱/۸ ولت، به مدت ۵۰۰ ثانیه فعال سازی شد و شرایط بهینه الکترو اکسایش وانیلین با بررسی تأثیر الکتروولیت زمینه، روش فعال سازی و pH محلول فعال سازی، نوع و غلظت بافر اندازه گیری، pH محلول اندازه گیری و . . تعیین شد.</p>	

ادامه چکیده

نمودار حاصل از کالیبراسیون روش ولتامتری پالس تفاضلی دارای محدوده خطی بین غلظت های ۸/۳۳-۱۶۳/۹۳ میکرو مولار می باشد. با توجه به نمودار کالیبراسیون مربوط به روش ولتامتری پالس تفاضلی حد تشخیص $4/68 \mu\text{M}$ محاسبه شده است. الکتروود مغز مداد فعال شده توانایی الکتروکاتالیتیکی بالایی برای اکسایش وانیلین دارد و نتایج نیز حساسیت بالایی برای اندازه گیری غلظت های پایین وانیلین نشان می دهد. با بررسی مزاحمت آسکوربیک اسید مشاهده شده است که این ترکیب حتی در غلظت های بالا مزاحمتی بر اندازه گیری وانیلین ندارد. در نهایت این الکتروود به عنوان یک حسگر ولتامتری برای اندازه گیری وانیلین در قرص say yes to dairy و بستنی وانیلی، نتایج رضایت بخشی را نشان می دهد.

فصل اول بررسی منابع

۱-۱	مقدمه	۱
۱-۱-۱	الکترودهای کربنی	۱
۱-۱-۲	ارتباط بین ساختار سطح الکتروود کربن و فعالیت الکتروشیمیائی آن	۱
۱-۱-۳	اصلاح الکتروود های کربنی	۲
۱-۱-۴	مقایسه روش های مختلف فعال سازی الکتروود	۳
۱-۱-۵	اثر فعال سازی الکتروشیمیایی بر انتقالات الکترونی	۴
۲-۱	معرفی وانیلین	۴
۱-۲-۱	تاریخچه وانیلین	۶
۲-۲-۱	تولید طبیعی وانیلین	۸
۳-۲-۱	سنتز شیمیایی وانیلین	۹
۴-۲-۱	بیوسنتز وانیلین	۱۰
۵-۲-۱	کاربرد های وانیلین	۱۰
۶-۲-۱	خواص وانیلین	۱۱
۷-۲-۱	روش های اندازه گیری وانیلین	۱۲
۱-۷-۲-۱	روش های کروماتوگرافی	۱۲
۲-۷-۲-۱	روش های اسپکتروسکوپی	۱۳
۳-۷-۲-۱	روش های الکتروشیمیائی	۱۴
۳-۱	هدف از کار پژوهشی حاضر	۱۶

فصل دوم مواد و روش ها

۱-۲ ترکیبات و مواد شیمیایی	۱۸
۲-۲ وسایل و تجهیزات	۱۹
۱-۲-۲ دستگاه های مورد استفاده در اجرای تکنیک های الکتروشیمیایی	۱۹
۲-۲-۲ الکترودها	۱۹
۳-۲ نحوه آماده سازی الکتروود مغز مداد	۲۰
۴-۲ تهیه محلول های مختلف	۲۱
۱-۴-۲ تهیه محلول استاندارد وانیلین	۲۱
۲-۴-۲ تهیه بافر بریتون رابینسون	۲۱
۵-۲ بررسی های الکتروشیمیائی	۲۱
۱-۵-۲ تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی	۲۱
۲-۵-۲ تکنیک ولتامتری چرخه ای	۲۲
۶-۲ روش بررسی مزاحمت	۲۲
۷-۲ آماده سازی و اندازه گیری نمونه حقیقی	۲۲
۱-۷-۲ قرص مکمل say yes to dairy	۲۲
۲-۷-۲ بستنی وانیلی	۲۳

فصل سوم بحث و نتایج

- ۱-۳ رفتار الکتروشیمیایی وانیلین بر روی الکتروود مغز مداد برهنه و الکتروود مغز مداد فعال شده ۲۴
- ۲-۳ بررسی اثر پتانسیل فعال سازی الکتروود مغز مداد بر رفتار الکتروشیمیایی وانیلین ۲۵
- ۳-۳ بررسی تأثیر زمان فعال سازی بر رفتار الکتروشیمیایی وانیلین ۲۷
- ۴-۳ بررسی تأثیر pH بافر فعال سازی بر رفتار الکتروشیمیایی وانیلین ۲۸
- ۵-۳ بررسی تأثیر غلظت الکتروولیت حامل (KCl) در محلول فعال سازی بر رفتار الکتروشیمیایی وانیلین ۳۰
- ۶-۳ بررسی تأثیر پتانسیل فعال سازی به روش CV بر روی رفتار الکتروشیمیایی وانیلین ۳۲
- ۷-۳ بررسی تأثیر تعداد چرخه ها ی ولتامتری چرخه ای در فعال سازی الکتروود به روش CV ، بر روی جریان اکسایش وانیلین ۳۴
- ۸-۳ بررسی تأثیر روش فعال سازی بر روی جریان اکسایش وانیلین ۳۵
- ۹-۳ بررسی تأثیر pH محیط بر رفتار الکتروشیمیایی وانیلین ۳۶
- ۱۰-۳ بررسی اثر نوع بافر اندازه گیری ۳۹
- ۱۱-۳ بررسی غلظت الکتروولیت حامل (KCl) ۴۰
- ۱۲-۳ اثر سرعت روبش پتانسیل بر جریان اکسایش وانیلین ۴۲
- ۱۳-۳ برآورد تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده ی سرعت ۴۴
- ۱۴-۳ اثر سرعت روبش پتانسیل بر پتانسیل دماغه اکسیداسیون وانیلین ۴۶
- ۱۵-۳ مطالعه اکسایش الکتروکاتالیزی وانیلین به روش کروئوآمپرومتری ۴۹
- ۱۶-۳ تعیین حد تشخیص (LOD) وانیلین به روش ولتامتری پالس تفاضلی ۵۱
- ۱۷-۳ بررسی مزاحمت اسکوربیک اسید (AA) در اندازه گیری وانیلین ۵۵
- ۱۸-۳ اندازه گیری وانیلین در نمونه حقیقی به روش ولتامتری پالس تفاضلی ۵۶

۵۶.....	say yes to dairy قرص ۱-۱۸-۳
۵۸.....	بررسی صحت روش ۲-۱۸-۳
۶۰.....	نمونه حقیقی بستنی وانیلی ۳-۱۸-۳
۶۲.....	بررسی صحت روش ۴-۱۸-۳
۶۵.....	نتیجه گیری
۶۶	پیشنهاد هایی برای ادامه کار پژوهشی

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲. کریستال وانیلین استخراج شده از وانیلا ۵
- شکل ۱-۱. وانیلین ۵
- شکل ۱-۳. سنتز وانیلین توسط Riemer ۷
- شکل ۱-۴. β -D-glucoside ۸
- شکل ۱-۵. سنتز شیمیایی وانیلین ۹
- شکل ۱-۶. سنتز وانیلین از تیروزین ۱۱
- شکل ۱-۷. تبدیل فرولیک اسید به وانیلین ۱۱
- شکل ۱-۳. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود مغز مداد فعال نشده در حضور $0/62 \text{ mM}$ وانیلین (a) و الکتروود مغز مداد فعال شده به روش کرونو آمپرومتری در پتانسیل $1/8 \text{ V}$ به مدت 500 s در حضور $0/62 \text{ mM}$ وانیلین (b) در الکتروولیت زمیته بافر بریتون _ رابینسون $0/04 \text{ M}$ ($\text{pH} = 4/8$) و $0/1 \text{ M KCl}$ با سرعت روبش 25 mV/s ۲۴
- شکل ۲-۳. ولتاموگرام های پالس تفاضلی $0/62 \text{ mM}$ وانیلین در الکتروولیت زمیته بافر بریتون- رابینسون $0/04 \text{ M}$ ($\text{pH} = 4/8$) و $0/1 \text{ M KCl}$ در پتانسیل های فعال سازی (a) $1/8$ ، (b) $1/7$ ، (c) $1/6$ ، (d) $1/4$ ، (e) $1/2$ ، (f) $0/5$ ، (g) -1 ، (h) $-1/5$ ولت در مدت زمان فعال سازی 500 s ۲۶
- شکل ۳-۳. تغییرات شدت جریان اکسایش وانیلین نسبت به پتانسیل فعال سازی الکتروود مغز مداد ۲۶
- شکل ۳-۴. ولتاموگرام های پالس تفاضلی وانیلین بر روی الکتروود مغز مداد فعال شده در مدت زمان های (a) 30 ، (b) 60 ، (c) 90 ، (d) 120 ، (e) 180 ، (f) 300 ، (g) 400 ، (h) 500 ، (i) 600 ، (j) 900 ثانیه و اندازه گیری شده در بافر بریتون_رابینسون $0/04 \text{ M}$ ($\text{pH} = 4/8$) و $0/1 \text{ M KCl}$ و $0/62 \text{ mM}$ وانیلین و سرعت روبش 25 mV/s ۲۷
- شکل ۳-۵. تغییرات جریان نسبت به مدت زمان فعال سازی الکتروود مغز مداد به روش کرونوآمپرومتری. ۲۸

- شکل ۳-۶. نمودار تغییرات جریان پیک اکسایش 0.62 mM وانیلین در محدوده pH، ۳ تا ۹ بافر رابینسون (0.04 M) ۳۰
- حاوی 0.62 mM وانیلین و سرعت روبش 25 mV/s ۲۹
- شکل ۳-۷. تغییرات pH محلول فعال سازی نسبت به شدت جریان اکسایش وانیلین ۳۰
- شکل ۳-۸. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکترومداد فعال شده در بافر بریتون _ رابینسون ($\text{pH} = 6$) و 0.04 M KCl به غلظت های (a) ۰، (b) 0.03 ، (c) 0.05 ، (d) 0.07 ، (e) 0.1 ، (f) 0.1 مولار و اندازه گیری در الکترولیت زمینه بافر بریتون _ رابینسون ($\text{pH} = 4.8$) و 0.04 M KCl به غلظت 0.1 مولار. ۳۱
- شکل ۳-۹. هیستوگرام جریان اکسایش وانیلین بر حسب غلظت الکترولیت حامل در بافر فعال سازی. ۳۲
- شکل ۳-۱۰. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکترومداد فعال شده به روش CV در محدوده های پتانسیل (a) $\{ -1/5 \}$ تا $\{ 2 \}$ ، (b) $\{ -1 \}$ تا $\{ 2 \}$ ، (c) $\{ -0.5 \}$ تا $\{ 2 \}$ ، (d) $\{ 1/5 \}$ تا $\{ 2 \}$ ، (e) $\{ 1 \}$ تا $\{ 2 \}$ ، (f) $\{ 0.5 \}$ تا $\{ 2 \}$ ، (g) $\{ 0 \}$ تا $\{ 2 \}$ با تعداد چرخه ۱۰ و سرعت روبش 100 mV/s در بافر بریتون _ رابینسون ($\text{pH} = 4.8$) و 0.04 M و 0.1 M KCl ۳۳
- شکل ۳-۱۱. هیستوگرام تغییرات جریان اکسایش وانیلین بر حسب محدوده پتانسیل فعال سازی به روش CV ۳۳
- شکل ۳-۱۲. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکترومداد فعال شده به روش CV در چرخه های (a) ۱، (b) ۳، (c) ۵، (d) ۷، (e) ۱۰، (f) ۱۵، (g) ۲۰، (h) ۷۵، (i) ۱۰۰ و محدوده پتانسیل $\{ -1/5 \}$ تا $\{ 2 \}$ ولت در بافر بریتون _ رابینسون ($\text{pH} = 4.8$) و 0.04 M و 0.1 M KCl ۳۴
- شکل ۳-۱۳. هیستوگرام تغییرات جریان اکسایش وانیلین بر حسب تعداد چرخه های فعال سازی الکترومداد به روش CV. ۳۵
- شکل ۳-۱۴. ولتاموگرام های چرخه ای الکترومداد فعال شده به روش کروماتوگرافی (—) و روش ولتامتری چرخه ای (---) در الکترولیت زمینه بافر بریتون _ رابینسون ($\text{pH} = 4.8$) و 0.04 M و 0.1 M KCl ۳۶
- شکل ۳-۱۵. ولتاموگرام های چرخه ای وانیلین بر روی الکترومداد فعال شده در محدوده pH ۲ تا ۱۲ بافر بریتون _ رابینسون (0.04 M) حاوی 0.62 mM وانیلین ۳۷
- شکل ۳-۱۶. هیستوگرام تغییرات جریان اکسایش وانیلین بر حسب pH محلول آزمایشی. ۳۸
- شکل ۳-۱۷. نمودار تغییرات پتانسیل اکسایش وانیلین بر حسب pH محلول آزمایشی. ۳۹

- شکل ۳-۱۸. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود مغز مداد فعال شده در الکتروولیت زمینه بافر بریتون - رابینسون () و در بافر فسفات (- - -) 0.04 M و 0.1 M KCl حاوی 0.62 mM وانیلین..... ۴۰
- شکل ۳-۱۹. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود مغز مداد فعال شده در الکتروولیت زمینه بافر بریتون - رابینسون ($\text{pH}=6$) 0.04 M و غلظت های (a) ، (b) 0.03 ، (c) 0.05 ، (d) 0.07 ، (e) 0.1 ، (f) 0.5 مولار حاوی 0.62 mM وانیلین..... ۴۱
- شکل ۳-۲۰. هیستوگرام جریان اکسایش وانیلین بر حسب غلظت الکتروولیت حامل (KCl) در محلول اندازه گیری..... ۴۲
- شکل ۳-۲۰. ولتاموگرام های چرخه ای الکتروود مغز مداد فعال شده در محلول بافر بریتون - رابینسون 0.04 M ($\text{pH}=6$) حاوی 0.62 mM وانیلین در سرعت روبش های مختلف (a) 5 ، (b) 10 ، (c) 20 ، (d) 30 ، (e) 40 ، (f) 50 ، (g) 75 ، (h) 100 ، (i) 150 ، (j) 200 ، (k) 350 ، (l) 450 ، (m) 500 میلی ولت بر ثانیه..... ۴۳
- شکل ۳-۲۱. نمودار تغییرات جریان اکسایش وانیلین بر حسب جذر سرعت روبش (الف) و سرعت روبش (ب) بر حسب ولتاموگرام های شکل (۳-۲۰)..... ۴۴
- شکل ۳-۲۲. ولتاموگرام چرخه ای الکتروود مغز مداد فعال شده در الکتروولیت زمینه بافر بریتون - رابینسون 0.04 M و 0.1 M KCl حاوی 0.62 mM وانیلین در $\text{pH}=6$ در سرعت روبش 10 mV/s ۴۵
- شکل ۳-۲۳. منحنی تافل الکترواکسایش وانیلین بر روی الکتروود کار مغز مداد فعال شده مربوط به ولتاموگرام شکل (۳-۲۲)..... ۴۶
- شکل ۳-۲۴. نمودار تغییرات پتانسیل پیک بر حسب لگاریتم سرعت روبش پتانسیل مربوط به ولتاموگرام های چرخه ای شکل (۳-۲۰)..... ۴۷
- شکل ۳-۲۵. کروئومپروگرام الکتروولیت زمینه بافر بریتون - رابینسون 0.04 M و 0.1 M KCl حاوی وانیلین با غلظت های (a) 5 (b) 7 (c) 10 میلی مولار..... ۵۰
- شکل ۳-۲۶. نمودار جریان بر حسب $t^{-1/2}$ بدست آمده از کروئومپروگرام های شکل (۳-۲۵)..... ۵۰
- شکل ۳-۲۷. نمودار تغییرات شیب خطوط ($I-t^{-1/2}$) بر حسب غلظت های 7.5 ، 10 و 20 میلی مولار وانیلین..... ۵۰
- شکل ۳-۲۸. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود مغز مداد فعال شده در محلول الکتروولیت زمینه بافر بریتون - رابینسون.....
- 0.04 ($\text{pH}=6$) و 0.1 M KCl ، حاوی غلظت های به ترتیب از a تا k : $8/32$ ، $16/63$ ، $24/93$ ، $33/22$ ، $49/75$ ، $66/22$ ، $82/64$ ، $123/45$ ، $163/93$ ، $243/9$ و $322/5$ میکرومولار وانیلین با سرعت روبش 25 mV/s ۵۲

- شکل ۳-۲۹. نمودار تغییرات جریان اکسایش وانیلین بر حسب غلظت وانیلین براساس ولتاموگرام های پالس تفاضلی.....۵۲
- شکل ۳-۳۰. ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترومداد فعال شده در حضور AA (۱ mM) در الکترو لیت زمينه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) حاوی غلظت های به ترتیب از a تا g : ۸/۳۲، ۱۶/۶۳، ۲۴/۹۳، ۳۳/۲۲، ۴۹/۷۵، ۶۶/۲۲، ۸۲/۶۴، ۱۲۳/۴۵، ۱۶۳/۹۳ میکرومولار وانیلین.....۶۰
- شکل ۳-۳۱. نمودار معیارگیری وانیلین به غلظت های ۸/۳۲، ۱۶/۶۳، ۲۴/۹۳، ۳۳/۲۲، ۴۹/۷۵، ۶۶/۲۲، ۸۲/۶۴، ۱۲۳/۴۵، ۱۶۳/۹۳ میکرومولار در حضور آسکوربیک اسید.....۶۱
- شکل ۳-۳۲. ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترومداد فعال شده در الکترو لیت زمينه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) برای افزایش استاندارد در نمونه قرص با غلظت های فزاینده به ترتیب از b تا e: ۸/۳۲، ۲۴/۹۴، ۴۱/۴۹ و ۵۷/۹۹ میکرومولار از نمونه استاندارد وانیلین.....۶۲
- شکل ۳-۳۳. منحنی افزایش استاندارد مربوط به پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی نمونه قرص در الکترو لیت زمينه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) با غلظت های فزاینده ۸/۳۲، ۲۴/۹۴، ۴۱/۴۹ و ۵۷/۹۹ میکرومولار از نمونه استاندارد وانیلین.....۶۲
- شکل ۳-۳۴. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکترومداد فعال شده در الکترو لیت زمينه بافر بریتون - رابینسون۶۴
- شکل ۳-۳۵. منحنی افزایش استاندارد مربوط به پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی نمونه قرص در الکترو لیت زمينه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) با غلظت های فزاینده از b تا e به ترتیب ۲۴/۱۳۵، ۴۱/۱۰۲، ۶۴/۸۴ و ۹۵/۸۴ میکرومولار از نمونه استاندارد وانیلین.....۶۴
- شکل ۳-۳۶. ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترومداد فعال شده در الکترو لیت زمينه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) برای افزایش استاندارد در نمونه بستنی وانیلی با غلظت های فزاینده به ترتیب از b تا e: ۱۶/۶۳، ۴۱/۴۹، ۵۷/۹۹ و ۹۰/۸۳ میکرومولار از نمونه استاندارد وانیلین.....۶۶
- شکل ۳-۳۷. منحنی افزایش استاندارد مربوط به پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی نمونه بستنی در الکترو لیت زمينه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) با غلظت های فزاینده از b تا e به ترتیب ۱۶/۶۳، ۴۱/۴۹، ۵۷/۹۹ و ۹۰/۸۳ میکرومولار از نمونه استاندارد وانیلین.....۶۶

شکل ۳-۳۸. منحنی افزایش استاندارد مربوط به پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی نمونه بستنی در الکترولیت زمینه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) با غلظت های فزاینده از b تا e به ترتیب ۲۱/۳۸، ۳۵/۵۸، ۷۷/۹۵ و ۱۰۶ میکرومولار از نمونه استاندارد وانیلین. ۶۸.....

شکل ۳-۳۹. منحنی افزایش استاندارد مربوط به پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی نمونه بستنی در الکترولیت زمینه بافر بریتون - رابینسون ۰/۰۴ M و ۰/۱ M KCl (pH=۶) با غلظت های فزاینده ۲۱/۳۸، ۳۵/۵۸، ۷۷/۹۵ و ۱۰۶ میکرومولار از نمونه استاندارد وانیلین. ۶۸.....

فهرست جدول ها

جدول ۳-۱. داده های مربوط به شیب منحنی های $I-t^{-1/2}$	۵۱
جدول ۳-۲. داده های اماری وابسته به اجرای روش ولتامتری پالس تفاضلی.....	۵۴
جدول ۳-۳. نتایج حاصل از سه بار آنالیز قرص به روش افزایش استاندارد به روش پالس تفاضلی.....	۵۸
جدول ۳-۴. نتایج حاصل از سه بار آنالیز نمونه قرص در نمونه های اسپایک شده به روش افزایش استاندارد توسط ولتامتری پالس تفاضلی.....	۶۰
جدول ۳-۵. نتایج حاصل از سه بار آنالیز قرص به روش افزایش استاندارد به روش پالس تفاضلی.....	۶۲
جدول ۳-۶. نتایج حاصل از سه بار آنالیز نمونه بستنی در نمونه های اسپایک شده به روش افزایش استاندارد توسط ولتامتری پالس تفاضلی.....	۶۴

Number	Abbreviation	Meaning
1	DPV	Differential Pulse Voltammetry
2	CV	Cyclic Voltammetry
3	SCE	Saturated Calomel Electrode
4	LOD	Limit Of Detection
5	RSD	Relative Standard Deviation
6	PGE	Pencil Graphite Electrode
7	CHA	ChronoAmperometry

فصل اول:

بررسی منابع

۱-۱-۱ مقدمه

۱-۱-۱ الکترودهای کربنی

استفاده از الکترودهای جامد در تجزیه و مطالعه فرآیندهای الکترودی، باعث می شود سطح الکترودها به مرور زمان و به علت جذب سطحی گونه های داخل محلول یا محصولات واکنش الکتروشیمیایی، دستخوش تغییرات شود و این امر باعث مزاحمت های معنادار و عایق شدن سطح الکترودها می شود. بویژه هنگامی که محلول نمونه دارای ترکیبات آلی از قبیل کربوهیدراتها و الکلهای باشد، سطح الکترودها تغییرات جدی تری پیدا می کند. نتیجه این تغییرات می تواند کاهش حساسیت یا تکرارپذیری الکترودها باشد و در موارد شدید تر حتی از انتقال بار به سطح الکترودها جلوگیری شود [۱]. رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای مبتنی بر کربن، مانند کربن شیشه ای^۱، خمیر کربن^۲، کربن سرامیک [۲ و ۳] و الکترودهای مغز مداد [۴]، به وضوح از رفتار الکترودهای فلزی همانند جیوه، طلا و پلاتین متفاوت است. دانشمندان معتقدند که علت این اختلاف را باید در شیمی سطح الکترودهای کربن جستجو کرد.

الکترودهای کربن نسبت به سایر الکترودها دارای مزایایی هستند که این مزایا عبارتند از هزینه پائین، وسیع تر بودن منطقه فعالیت الکتروشیمیایی، داشتن جریان های زمینه کوچک، امکان کنترل فعالیت سطحی با استفاده از روش های مختلف فعال سازی و بی اثر بودن نسبی [۵].

۱-۱-۲-۱ ارتباط بین ساختار سطح الکترودها و فعالیت الکتروشیمیایی آن

کاربردهای وسیع الکترودهای کربن، مخصوصاً در زمینه های الکتروآنالیز و الکتروسنتز انگیزه تحقیقات گسترده ای را به منظور یافتن رابطه ای بین ساختار سطحی الکترودها و پدیده های مختلف الکتروشیمیایی، به

-
1. Glassy carbon
 2. Carbon paste (CP)
 3. Pencil graphite electrode (PGE)

ویژه جذب سطحی الکتروود، انتقال الکترون ناهمگن، پایداری سطح و ... فراهم آورده است. با وجود این برای برقراری ارتباط بین ساختار سطح الکتروود کربن و فعالیت الکتروشیمیائی آن، موانع برجسته ای وجود دارد. از جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- سطح الکتروودهای کربن به شدت متأثر از روش تهیه و پیش تیمار های به کاررفته (روش های مختلف صیقل دادن و ...) می باشد و تغییرات حاصل در ساختار سطح غالباً ناشناخته بوده و میتواند از آزمایشگاهی به آزمایشگاه دیگر و یا از روزی به روز دیگر تغییر یابد.
- ۲- سیستم های ردوکس مختلف نسبت به ساختار سطح الکتروودهای کربن دارای رفتارهای متفاوت می باشند [۶].

از عوامل مهم تعیین کننده در فعالیت الکتروودهای کربن میتوان به ریز ساختار مواد کربنی، تمیزی سطح الکتروود و گروههای عاملی سطح اشاره کرد. از نقاط مشترک موجود بین جنس اکثر الکتروودهای کربن می توان به داشتن پیوند sp^2 و داشتن ساختار اساسی حلقه های ۶ عضوی اشاره کرد و اختلاف اساسی بین آنها مربوط به اندازه بلور می باشد. سهولت ترکیب شدن کربن با سایر عناصر، آنها را در شیمی سطح بسیار غنی ساخته است و زمینه اصلاح را فراهم کرده است. همین شیمی سطح غنی الکتروود های کربن، پیش بینی نهایی این الکتروود ها و ارزیابی و تکرارپذیری آنها را با مشکل مواجه کرده است، از این رو معلومات سیستماتیک محدودی در زمینه شیمی سطح در سینتیک های انتقال الکترون وجود دارد [۷].

۱-۱-۳ اصلاح الکتروود های کربنی

اکثر سیستمای ردوکس در سطح الکتروودهای کربن دارای سرعت انتقال الکترون کند تری می باشند که یکی از دلایل عمده اصلاح الکتروودهای کربن همین مسأله می باشد. الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی^۱ زمینه وسیعی را

1. Chemical modified electrodes

در پژوهش های الکتروشیمیائی ایجاد کرده است. نوع دیگری از الکترودهای اصلاح شده، الکترودهای فعال شده می باشند که توسط تیمار های الکتروشیمیائی، شیمیائی یا فیزیکی ایجاد می شوند.

تا کنون روش های مختلفی برای فعال سازی انواع الکترودهای کربن به کار رفته است که در این میان میتوان به مشتق سازی شیمیائی، روش های مختلف صیقل دادن [۵]، فعال سازی لیزری [۸]، فعالسازی حرارتی [۹]، فعال سازی الکتروشیمیائی [۱۰ و ۱۱] اشاره کرد. فعال سازی سطوح کربن شیشه ای باعث تهیه الکترودهایی با مشخصه های تکرار پذیر می شود. مطالعات متعددی برای روشن ساختن خواص سطحی الکترودهای فعال شده به روش های مختلف صورت گرفته است [۱۲ و ۱۳].

در کل، همه این تیمارها باعث تغییر در ساختار و تعداد گروه های عاملی اکسیژن دار در سطح الکتروود می شوند [۱۴]. مطالعات انجام شده نشان می دهد که گروه های عاملی سطحی تولید شده در طی فرآیند فعال سازی می تواند گروه های فنولی، کینونی، کربوکسیلیکی، کربونیلی و اپوکسیدی باشند که به صورت کوالانسی بر روی الکتروود تثبیت شده اند.

۱-۱-۴- مقایسه روش های مختلف فعال سازی الکتروود

صیقل دادن دقیق، تیمار حرارتی، فعال سازی الکتروشیمیائی و فعال سازی لیزری منجر به افزایش k° (ثابت انتقال الکترون ناهمگن) برای سیستم های مختلف ردوکس می شوند. گزارش شده است که فرآیند هایی از قبیل تیمار حرارتی در خلأ و فعال سازی لیزری روی سطح کربن شیشه ای یا سایر سطوح کربنی دیگر باعث حذف آلوده کننده های سطح شده و سایت های بسیار فعال ایجاد می کنند و یا سایت های فعال شده قبلی را در دسترس محلول قرار می دهند [۱۵]. حذف اکسید های سطحی از طریق تیمار حرارتی در خلأ یا صیقل دادن در یک حلال بی اثر تأثیرات شگرفی روی سینتیک واکنش الکتروودی دارد.

تیمار حرارتی در فشار محیط، احتمالاً به علت اضافه کردن گروه‌های عاملی اکسیدی به سطح الکتروود منجر به بهبود سینتیک می‌شوند [۱۶]. کوانا^۱ و همکارانش [۱۷] معتقدند که تیمار حرارتی، گروه‌های عاملی اکسیژن دار و ناخالصی‌ها را از سطح الکتروود حذف می‌کند و فعال شدن سطح، نتیجه تمیز شدن سطح حاوی سایت‌های فعال می‌باشد. مشاهده شده است که فعال سازی الکتروشیمیایی، سطح را از اجرام و بقایای حاصل از صیقل تمیز می‌کند و این فرایند به همراه اکسیداسیون کربن صورت می‌گیرد و لایه اکسیدی متخلخلی ایجاد می‌کند، در حالی که میزان اکسیداسیون کربن به قدرت تیمار الکتروشیمیایی بستگی دارد [۵]. تشکیل چنین لایه اکسید شده برای سطوح تیمار شده لیزری یا حرارتی در خلأ گزارش نشده است. به طور کلی میتوان گفت که روش‌های مختلف فعال سازی، سطوحی با ساختارهای متفاوت ایجاد می‌کنند [۶].

۱-۱-۵- اثر فعال سازی الکتروشیمیایی بر انتقالات الکترونی

گروه‌های عاملی تولید شده در سطح کربن در طی فعال سازی الکتروشیمیایی با مکانیسم‌های متفاوتی می‌توانند در انتقالات الکترونی تأثیر بگذارند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

مشارکت کردن یک مکانیسم انتقال پروتون توسط تغییر دادن بار سطح الکتروود [۱۴]. ایجاد برهمکنش‌های الکتروستاتیک با مرکز ردوکس، عمل کردن به عنوان سایت‌های کاتالیتیکی برای جذب سطحی یا انتقال الکترون و کاهش آبگریزی سطح کربن [۱۸].

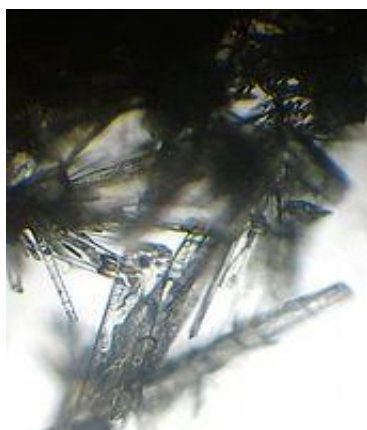
۱-۲- معرفی وانیلین

وانیلین (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) یک آلدئید فنولی با فرمول مولکولی $C_8H_8O_3$ است (شکل ۱-۱). وانیلین به نام‌های دیگری مانند *para-vanillin*, 4-hydroxy-m-anisaldehyde و methylprotocatechuic aldehyde نیز شناخته می‌شود. گروه‌های عاملی آن شامل آلدئید، اتر و فنول است.

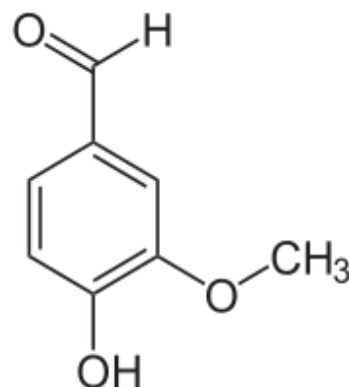
1. kowana

وانیلین ماده اصلی تشکیل دهنده غلاف دانه وانیلا (نوعی ارکید استوایی)^۱ است که مهم ترین و پرکاربرد ترین طعم دهنده ی جهان به شمار می آید (شکل ۱-۲). امروزه بیشتر از وانیلین سنتزی به جای وانیلین طبیعی استفاده می شود.

در صنایع غذایی بیشتر از وانیلین و اتیل وانیلین استفاده می شود. اتیل وانیلین گران تر از وانیلین است، اما بوی قوی تری نسبت به آن دارد و تفاوت آن با وانیلین داشتن گروه اتوکسی ($-O-CH_2CH_3$) به جای گروه متوکسی ($-O-CH_3$) است.



شکل ۱-۲. کریستال وانیلین استخراج شده از وانیلا



شکل ۱-۱. وانیلین

ماده استخراجی از وانیلای طبیعی، علاوه بر وانیلین دارای مخلوطی از هزاران ترکیب متنوع دیگر است. وانیلای مصنوعی، محلولی از وانیلین خالص است که معمولاً از وانیلین سنتزی برای ساخت این محلول استفاده می شود. به خاطر منابع کم وانیلین و قیمت بالای آن، تمایل زیادی برای سنتز آن وجود دارد. سنتز وانیلین برای اولین بار با ماده اوزنول طبیعی که فراوان تر است آغاز شده است. امروزه وانیلین مصنوعی از دو ماده