

سورة الاحقاف



دانشگاه علوم پایه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

پیش تغلیظ و اندازه گیری گونه های فلزی با استفاده از ستون های پر

شده با اکسیدهای فلزی و روشهای الکترو تجزیه ای پیشرفته بسیار

حساس

مجلس اطلاع رسانی و امور عمومی  
دانشگاه دامغان

استاد راهنما: دکتر زیلا آزاد

استاد مشاور: دکتر پرویز نوروزی

توسط: یلدا لیاقتی میرهن

۱۳۸۷ / ۱ / ۱۸

۸۶/۱۱/۲۷

۱۰۳۴۸۳



بسنه تعالی

بموجب نامه شماره ..... مورخ ..... جلسه دفاع از پایان نامه  
خانم علیرضا قهرمانی دانشجوی رشته مهندسی پلیمر دانشکده .....  
شماره دانشجویی ۸۴۱۴۷۶۹ در روز ۲۷/۱۱/۱۳۸۷ تحت عنوان تأثیر دمای  
در اطاق ..... بر گزار گردید.

ابتدا خانم علیرضا قهرمانی گزارشی از کار پژوهشی خود را ارائه کردند و  
سپس به سئوالات اعضاء حاضر در جلسه پاسخ دادند. در پایان هیات داوران رساله دانشجوی را با  
نمره ۱۹/۵ و امتیاز عالی مورد قبول قرار دادند.  
قرار ندادند.

هیات داوران:

۱. استاد راهنما کارینم زار
۲. استاد مشاور دکتر پرویز نوروزی
۳. داور رزوه کارینم زار
۴. داور صر دکتر کنعنی

امضاء

نام و نام خانوادگی مدیر گروه مریم زار

امضاء

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده

یا نماینده دانشکده (در صورتی تحصیلات تکمیلی دانشگاه)

دکتر ...  
۲۸/۱۱/۸۷

بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را به  
حضور استادان گرانسنگ سرکار خانم دکترژیلا  
آزاد، جناب آقای دکتر پرویز نوروزی و جناب  
آقای دکتر محمدرضا گنجعلی ابراز می دارم.

## چکیده:

به دلیل اهمیت فلزات، اندازه گیری دقیق آنها همواره مورد توجه بوده است. در این تحقیق با استفاده از آنالیز تزیق جریانی، همراه با ولتاژمتری عاری سازی روش ساده و سریعی برای اندازه گیری یون مس دو ظرفیتی معرفی می شود. روش کامپیوتری عددی برای محاسبه سیگنال و کاهش نویز در حالی که سیگنال بر مبنای تبادل جزئی و کلی بار در سطح الکتروود ایجاد می شود، به کار می رود. از میکرو الکتروودها به دلیل مزایای آنها در روشهای الکتروشیمیایی استفاده شده است. در این روش با تجمع یون فلزی بر روی سطح الکتروود، یون پیش از اندازه گیری تغلیظ می شود. با بهینه کردن زمان و پتانسیل تجمع یون فلزی و نیز سرعت رویش به شرایط بهینه برای اندازه گیری دست یافته می شود. در نهایت حد تشخیص روش در حد  $10^{-10} \times 5$  مولار به دست می آید. مطالعات اولیه نشان داد که با استفاده از میکرو الکتروود در ولتاژمتری چرخه ای که در سرعتهای رویش بالا انجام می گیرد، می توان واکنشهای سریع الکتروشیمیایی را بررسی کرد. همچنین بکار گیری روشهای فیلتر کردن داده ها جهت حذف یا به حداقل رساندن نویز ایجاد شده در کاهش حد تشخیص روش تاثیر بسزایی دارد. از اینرو در بخش دوم این تحقیق با استفاده از میکرو الکتروود طلا در ولتاژمتری چرخه ای و برنامه فیلتر کردن دیجیتالی تبدیل فوریه سریع، یک روش جدید برای اندازه گیری داروی فلوکستین پیشنهاد می شود. این روش ابداعی، بسیار ساده، صحیح و دقیق بوده، و در عین حال در زمان کوتاه و به صورت مقرون به صرفه در مقایسه با سایر روشهای گزارش شده پاسخدهی می کند. اثرات انواع پارامترهای اثر گذار بر حساسیت روش بررسی شده اند و بهترین اجرا در سرعت اسکن  $40 \text{ V/s}$ ، پتانسیل تجمع  $500 \text{ mV}$  و زمان تجمع  $0.4 \text{ s}$  و سرعت جریان  $3 \text{ mL/s}$  حاصل شده است.

## فهرست مطالب

### فصل اول

- ۱-۱-مقدمه..... ۲
- ۲-۱- بررسی خواص و کاربردهای داروی فلوکستین..... ۵
- ۳-۱-پیشینه پژوهش..... ۸

### فصل دوم

- ۲-۱-روشهای متداول ولتامتری..... ۱۴
- ۱-۱-۲-ولتامتری روبش خطی..... ۱۵
- ۲-۱-۲-ولتامتری چرخه ای..... ۱۷
- ۳-۱-۲-ولتامتری عریانسازی..... ۱۹
- ۳-۱-۲-ولتامتری چرخه ای عریانسازی آندی..... ۲۱
- ۲-۳-۱-۲-ولتامتری چرخه ای عریانسازی کاتدی..... ۲۳
- ۳-۳-۱-۲-ولتامتری چرخه ای عریانسازی جذب سطحی..... ۲۵
- ۲-۲-لایه دوگانه الکتریکی..... ۲۷

- ۳۳.....۳-۲ ایزوترم جذب سطحی
- ۳۷.....۴-۲ انواع واکنشهای انجام شده در سیستم های ولتامتری
- ۳۷.....۴-۲-۱ واکنشهای برگشت پذیر
- ۳۹.....۴-۲-۲ واکنشهای برگشت ناپذیر
- ۴۱.....۴-۲-۳ واکنشهای شبه برگشت پذیر
- ۴۱.....۵-۲ انتقال ماده
- ۴۵.....۶-۲ انتقال بار
- ۴۶.....۷-۲ میکروالکترودها
- ۵۱.....۸-۲ پردازش داده ها و محاسبات سیگنال
- ۵۱.....۸-۲-۱ منابع نویز
- ۵۳.....۸-۲-۲ فیلتر کردن
- ۵۵.....۹-۲ تبدیل فوریه

## فصل سوم

- ۵۹.....۳-۱ مقدمه ای بر روش FFTSCV
- ۶۰.....۳-۲ مواد شیمیایی
- ۶۰.....۳-۳ دستگاهوری
- ۶۰.....۴-۳ سیستم تزریق جریان

- ۷۳..... ۵-آشکارسازی در سیستمهای
- ۷۳..... ۶-اسل الکتروشیمیایی
- ۷۳..... ۷-پردازش داده ها
- ۷۳..... ۸-پتانسیوستات
- ۷۴..... ۹-برنامه زمانی پتانسیل
- ۸۳..... ۱۰-نرم افزار کامپیوتری و پارامترهای آن
- ۸۴..... ۱-۱۰-۳ سرعت روبش (SWEEP RATE)
- ۸۵..... ۲-۱۰-۳ محدوده زمان (TIME WINDOW)
- ۸۶..... ۳-۱۰-۳ محدوده جریان DC (DC RANGE)
- ۸۷..... ۴-۱۰-۳ بزرگنمایی (gain)
- ۸۹..... ۵-۱۰-۳ زمان جریان سازی (stripping time)
- ۸۹..... ۶-۱۰-۳ انواع فیلترها (filter mode)
- ۹۰..... ۷-۱۰-۳ پتانسیل های  $E_1$  و  $E_2$
- ۹۱..... ۸-۱۰-۳ نقطه آغازی و انتهایی (initial , vertex)
- ۹۱..... ۹-۱۰-۳ بزرگنمایی (magnification)
- ۹۲..... ۱۰-۱۰-۳ پتانسیل جمع آوری (accumulation time)
- ۹۳..... ۱۱-کار با نرم افزار
- ۹۴..... ۱۲-حذف نویز از داده ها



- ۱۰۴..... ۱۳-۳ بحث و بررسی شرایط بهینه
- ۱۱۰..... ۱۴-۳ بخش اول: اندازه گیری یون دو بار مثبت مس
- ۱۱۵..... ۱۵-۳ نمودار کالیبراسیون مس
- ۱۱۶..... ۱۶-۳ بخش دوم: اندازه گیری داروی فلوکستین
- ۱۲۲..... ۱-۱۶-۳ بهینه سازی پتانسیل و زمان عریان سازی داروی فلوکستین
- ۱۲۳..... ۲-۱۶-۳ بهینه سازی سرعت روبش و سرعت جریان
- ۱۲۷..... ۳-۱۶-۳ رسم منحنی کالیبراسیون داروی فلوکستین
- ۱۲۸..... ۱۷-۳ مقایسه روش با سایر روشها

# فصل اول

«مقدمات الكتروشیمی»

---

## فصل اول

### ۱-۱- مقدمه

الکتروشیمی تجزیه ای در سال های اخیر، به عنوان شاخه ای از شیمی تجزیه ، در مقایسه با سایر شاخه های آن دارای پیشرفت بسیار سریع و گسترده بوده است . این امر از یک سو به ماهیت تلفیق پذیر الکتروشیمی تجزیه ای با دیگر رشته های علوم و فناوری ، و از سوی دیگر به ویژگی های کاربردی این روشها مانند دقت، حساسیت بالا، سهولت اجرا، برگزیدگی، سرعت عمل و کم هزینه بودن در مقایسه با دیگر روشها مربوط می شود . الکتروشیمی تجزیه ای، تأثیر متقابل شیمی و الکتریسیته، یعنی اندازه گیری کمیت های الکتریکی، مانند جریان، پتانسیل، بار و ارتباط آنها را با پارامترهای شیمیایی شامل می شود.

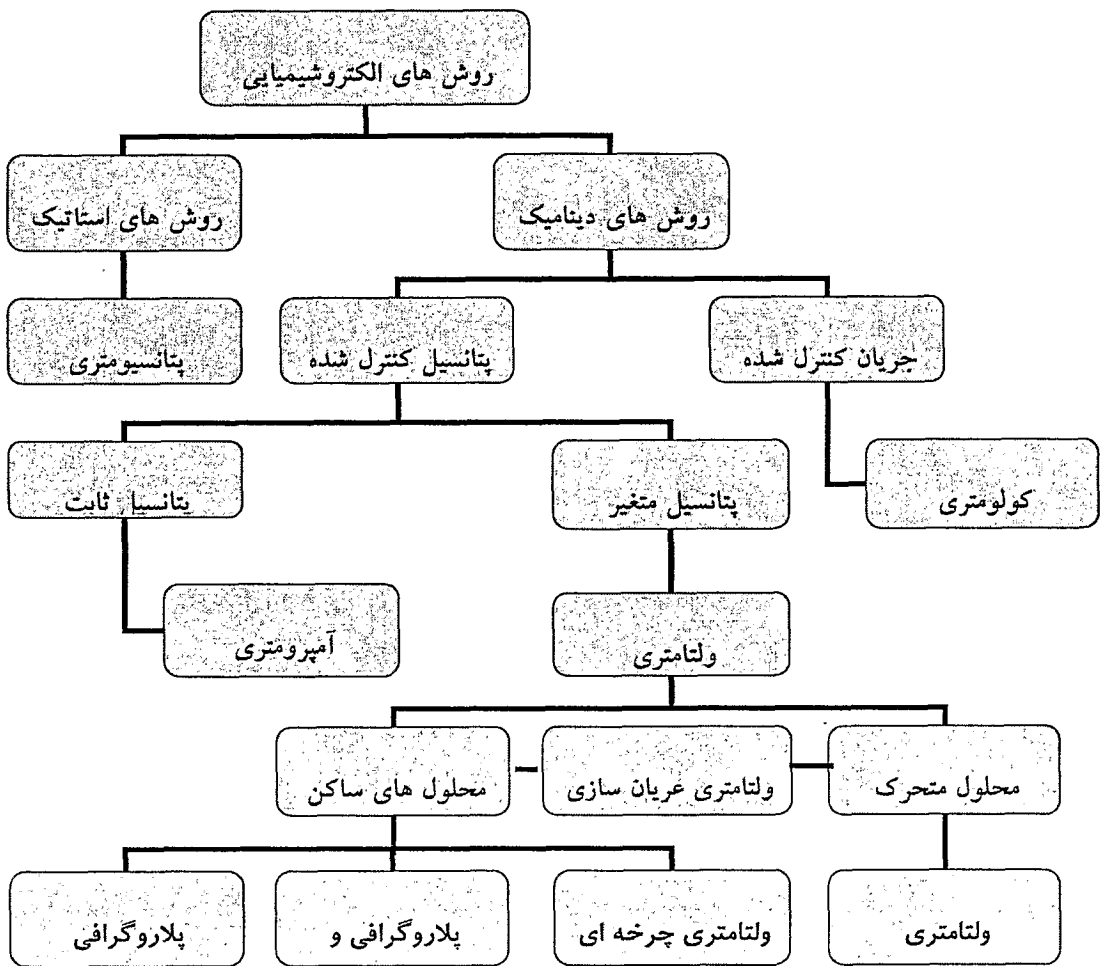
---

فرایند های الکتروشیمیایی برخلاف بسیاری از اندازه گیری های شیمیایی، که در درون محلول انجام می شود، در حد فاصل بین الکتروود و محلول انجام می شود. دو نوع اساسی از اندازه گیری های الکتروشیمیایی تجزیه ای شامل، روشهای پتانسیومتری و پتانسیوستاتی است. پتانسیومتری روشی با جریان ثابت است که در آن اطلاعات لازم درباره ترکیب نمونه، از اندازه گیری پتانسیل به وجود آمده در طول یک غشاء حاصل می شود. روشهای پتانسیوستاتی نیز براساس جریان غیر صفر استوار هستند، در این روشها که خود به دوشاخه تقسیم می شود، می توان براساس کنترل پتانسیل و یا کنترل جریان انجام شود و هر کدام از این شاخه ها نیز خود به شاخه های دیگری تقسیم می شوند که در شکل ۱-۱ به طور کامل آورده شده است. اساس کار روشهای ولتامتری که خود شامل گروه بزرگی از روشهای الکتروشیمیایی است، اندازه گیری جریان حاصل از اعمال پتانسیل به الکتروود می باشد.

به طور تاریخی زمان کشف روشهای ولتامتری به حدود اوایل دهه ۱۹۴۰ در زمانی که شیمیدانی اهل چک با نام و هیروفسکی<sup>۱</sup> موفق به کشف روشی از روشهای ولتامتری بانام پلاروگرافی شد بر می گردد [۱]. این دانشمند بزرگ در سال ۱۹۵۹ به دلیل انجام تحقیقات فراوان در این روش موفق به دریافت جایزه نوبل شد .

---

<sup>۱</sup> Herovsky



شکل ۱-۱- دیاگرام درختی انواع روش های الکتروشیمیایی

---

در دهه ۱۹۵۵-۱۹۶۵ چندین روش اصلاح یافته اساسی از روش اولیه بوجود آمد، که به کمک آنها بسیاری از محدودیت های تکنیکی اولیه که در این روش های ولتامتری با آنها روبرو بودند کاسته شد. تقریباً در همین زمان، تولید تقویت کننده های عملیاتی، ابداع دستگاه های تجاری نسبتاً ارزانی را ممکن ساخت، که نتیجه این ابداعات جدید، کاربردهای روشهای ولتامتری در تعیین کیفی و کمی تعداد زیادی از گونه های آلی و معدنی بوده است [۲].

در سایر علوم مانند، بیولوژی و فیزیک برای اهداف مختلف، استفاده های گسترده ای از این تکنیک ها می شود، که شامل بررسی بنیادی مکانیسم های اکسیداسیون و احیا در محیط های مختلف و همچنین تعیین ترکیبات دارویی و آنالیز کمپلکس ها می باشد.

## ۱-۲- بررسی خواص و کاربردهای داروی فلوکستین

کشف داروی فلوکستین (شکل ۱-۲) به حدود سالهای ۱۹۷۰ طی تحقیقاتی در کمپانی الی لایلی<sup>۲</sup> برمیگردد. با همکاری بین مولوی<sup>۳</sup> و راتبورن<sup>۴</sup> و توجه آنها به خواص ضدافسردگی ترکیبات مشابه نهایتاً در سال ۱۹۸۶ فلوکستین به بازار بلژیک معرفی شد. مصرف فلوکستین در سال ۱۹۸۷ توسط FDA آمریکا تایید شد. فلوکستین چهارمین دارو از دسته SSRI<sup>۵</sup> ها پس از ایندالپین<sup>۶</sup>، زیمیدین<sup>۷</sup> و فلووکسامین<sup>۸</sup> بود که داروهای نام برده به دلیل عوارض جانبی به بازار راه نیافتند. بنابراین باتلاش کمپانی نام برده فلوکستین جایگاه خود را به عنوان نخستین دارو از SSRI هاویک دستاورد علمی حفظ کرد.

---

<sup>۲</sup>Eli Lilly

<sup>۳</sup> Molvoi

<sup>۴</sup> Rathburn

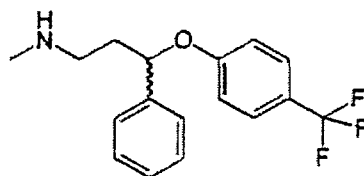
<sup>۵</sup>Selective Serotonin Reuptake Inhibitors

<sup>۶</sup> Indalpine

<sup>۷</sup> zimiidine

<sup>۸</sup> Fluoxamine

فلوکستین با نام شیمیایی [ان متیل ۸-۱۴ (تری فلوئورو متیل) فنوکسیل بنزن پروپانآمین] [۲] در واقع یک آمین نوع دوم، دارای فرمول شیمیایی  $C_{17}H_{18}F_3NO$  و نام تجاری پروزاک<sup>۹</sup> می باشد. این دارو یک داروی خوردنی از دسته داروهای ضدافسردگی به نام SSRI<sup>۱۰</sup> هاست. این دسته از داروها علاوه بر درمان ضدافسردگی در اضطراب و بولیمیا<sup>۱۱</sup> که نوعی ناراحتی گوارشی است و سندرم پری منستوآل<sup>۱۲</sup> و OCD<sup>۱۳</sup> تجویز می شوند.



شکل ۱-۲- ساختار ملکولی فلوکستین

<sup>۹</sup>Prozac

<sup>۱۱</sup>Bolimia

<sup>۱۱</sup> premenstual

<sup>۱۳</sup> obsessive compulsive disorder



---

این دسته از داروها با افزایش انتخابی مقدار نوعی از انتقال دهنده های عصبی به نام سروتونین که در قسمت های معینی از مغز وجود دارد باعث بهبود بیماری میشود. عده ای از دانشمندان عدم تعادل در مقدار سروتونین را از عوامل ایجاد افسردگی می دانند .

با وجود داروهای جدیدتر ضد افسردگی ،در سال ۲۰۰۶ فلوکستین با بیش از ۲۳/۱ میلیون نسخه تجویز شده سومین داروی ضد افسردگی در آمریکا بوده است.

این دارو در درمان کودکان و بزرگسالان به کار می رود ،در واقع تنها داروی ضد افسردگی مورد تایید<sup>۱۳</sup> FDA برای کودکان دارای افسردگی است. از آنجا که مقدار دوز روزانه برای هر فرد با توجه به سن و وزن فرد تعیین می شود اندازه گیری این دارو بسیار حساس و مورد توجه بسیاری از تجزیه دانان می باشد.

روشهای تجزیه ای کمی متعددی برای اندازه گیری این دارو وجود دارد که از انواع کروماتوگرافی مایع با آشکار ساز فلورسانس [۴]، کروماتوگرافی مایع با فشار بالا [۵]، کروماتوگرافی گازی [۶]،

---

<sup>۱۳</sup> Food and Drug Administration

---

ولتامتری جریان سازی موج مربعی [۷] کروماتوگرافی مایع [۸] و کروماتوگرافی مایع همراه شناساگر جرم سنجی [۹] تا کنون گزارش شده اند. ولی تکنیک به کار رفته در این آزمایش که بر اساس ولتامتری چرخه ای است با به کار بردن انواع تکنیک های حذف نویز و بهینه کردن سیگنال حاصل جواب های بهتری در میزان غلظت بسیار پایین قابل گزارش است. تکنیک های ولتامتری در گذشته تنها برای انجام پاره ای از کار های کمی مورد استفاده قرار می گرفت اما با استفاده از این متد می توان علاوه بر بررسی حضور و یا عدم حضور یک ترکیب، میزان غلظت آن را نیز در نمونه، مورد بررسی و محاسبه قرار داد.

## ۱-۲- پیشینه پژوهش:

۱-۲-۱- در این مقاله برای بررسی سریع مرفین در سیستمهای جریان پیوسته روشی بسیار حساس ارائه می شود. <sup>۱۴</sup> FFTSCV به عنوان دکتورهمراه با ولتامتری چرخه ای به کار رفت. در نهایت مشاهده شد که بهترین شرایط آزمایش در رنج و سرعت روبش ۴۰ ولت بر ثانیه و پتانسیل تجمع ۴۰۰

---

<sup>۱۴</sup> Fast Fourier Transform Stripping Cyclic Voltammetry

---

میلی ولت و زمان تجمع ۰،۶ به دست آمد. به طور کلی برتری‌هایی که این روش نسبت به روش‌های دیگر ارائه می‌دهد عبارتند از عدم نیاز به خارج کردن اکسیژن از محلول مورد آزمایش به دست آوردن حد تشخیص در حد پایین تر از نانو مولار اندازه گیری در سرعت‌های بالا. در این روش در محدوده ۲۰۰ و ۲۰۵-۲۸۵ پیکوگرم بر میلی لیتر منحنی غلظت خطی به دست آمد. حد تشخیص و حد شناسایی به ترتیب ۹۵،۵ و ۲۸۵ پیکوگرم بر میلی لیتر به دست آمد. بنابراین روش صحت، دقت و انتخابگری لازم برای ردیابی مورفین در قرصها و مایعات زیستی را دارد [۹].

۱-۲-۲- در این مقاله روش سریع و ساده و لثامتری چرخه ای مداوم برای بررسی مقادیر بسیار کم سالبوتامول در سیستم جریان پیوسته پیشنهاد میشود. شکل موجی که شامل پله های پتانسیل برای پاکسازی جریان سازی و رمپ پتانسیل بود به طور مداوم روی دیسک میکروالکتروود طلا (به شعاع ۱۲،۵ میکرومتر) به کار رفت. روش شناسایی ارائه شده در این مقاله مزایایی دارد که مهمترین آنها عبارتند از:

۱. جداسازی اکسیژن از محلول آنالیت ضروری نمیشود.
۲. روش سریعی است و برای شناسایی ترکیبات دارویی در محدوده وسیعی قابل استفاده است که اغلب توسط روشهای تجزیه ای کروماتوگرافی به کار می روند.

---

۲. در این روش حد تشخیص  $2 \times 10^{-9}$  برای سولبوتامول به دست آمد.

تأثیر PH شوینده ، پتانسیل تجمع ، سرعت روبش و زمان تجمع حساسیت روش برای شناسایی سولبوتامول مورد بررسی قرار گرفتند. روش برای بررسی سولبوتامول در نمونه های زیستی و دارویی به کار رفت [۱۰].

۱-۲-۳- در این تحقیق روش جدیدی برای بررسی سریع تتراسیکلین در سیستمهای جریان پیوسته ارائه میشود [۱۱]. تبدیل فوری سریع همراه با ولتاژتری چرخه ای پیوسته بر روی میکرو الکتروود طلا برای اندازه گیری تتراسیکلین با فرمولاسیون دارویی به کار رفت. از مزایای روش پیشنهادی میتوان به سادگی ، دقت ، صحت ، سرعت و مقرون به صرفه بودن آن نسبت به سایر روشهای موجود اشاره کرد. اثر پارامترهای مختلف بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. سه مزیت این روش که در روشهای قبلی دیده نمی شوند عبارتند از:

۱. در این روش نیازی به خارج کردن اکسیژن از محیط آزمایش نمی باشد.

۲. حد تشخیص در حدود پیکو مولار به دست می آید.

در نتیجه در محدوده غلظتی  $16-440$  پیکوگرم بر میلی لیتر منحنی استاندارد خطی به دست آمد. حد تشخیص و حد شناسایی به ترتیب  $16$  و  $4/5$  به دست آمدند و انحراف استاندارد  $0.99762$  به دست