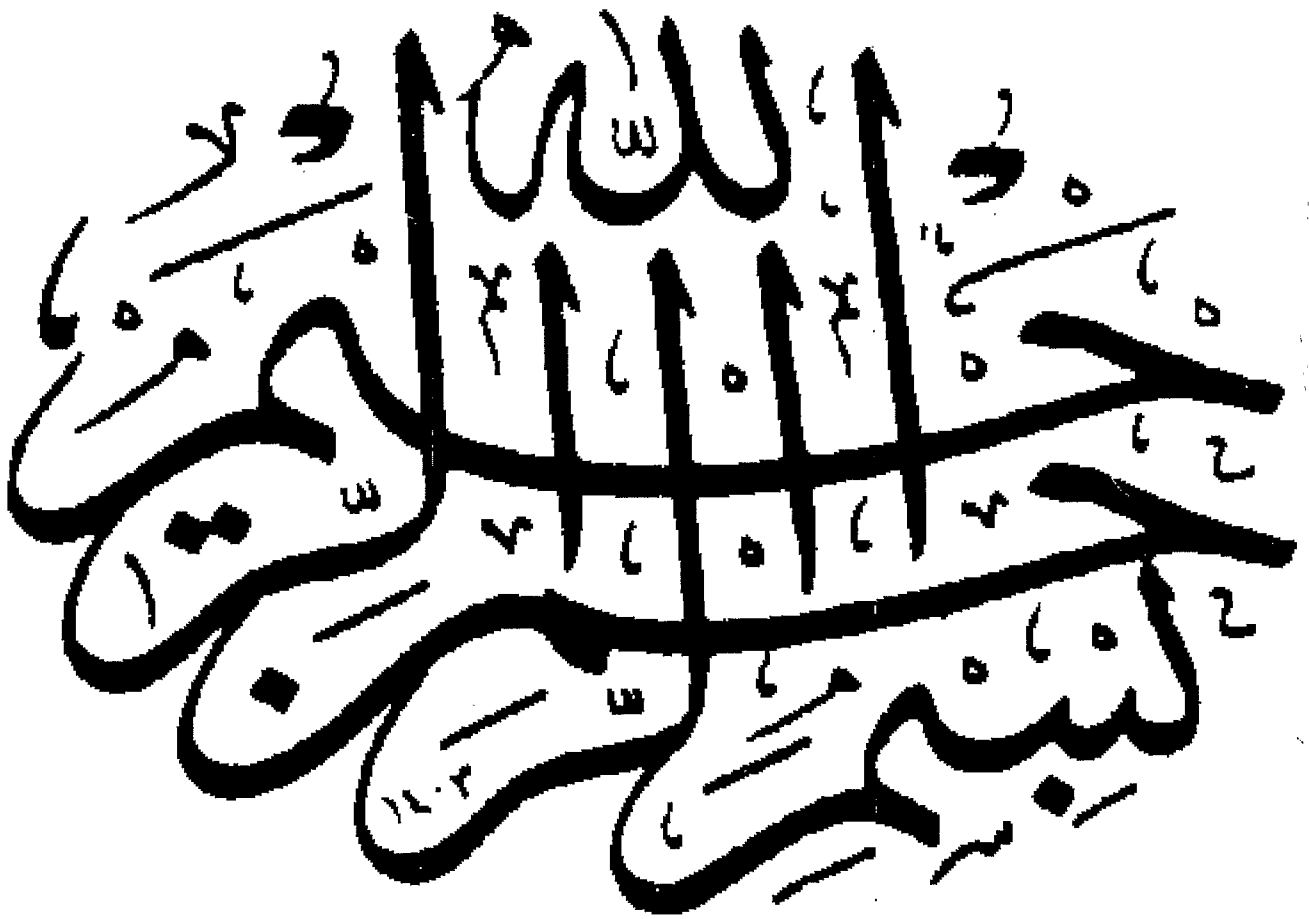
بسم الله الرحمن الرحيم

١٤٢١٢٨-٢٠١٢٦٧

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان

تهیه الکترود سل- ژل اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید شده و کاربرد آن در اندازه گیری فولیک اسید

استاد راهنما

دکتر میر رضا مجیدی

استاد مشاور

دکتر حسین داستانگو

۱۳۸۸/۱۱/۲۰

تحویل اطلاعات و مدارک علمی مرکزی

پژوهشگر

محمد حسن نژاد

دی ماه ۱۳۸۸

۱۳۲۱۲۵

تقدیم به مادر عزیزم

و

شادی روح پدرم

و

برادر و خواهرانم

با سپاس فراوان از:

استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر میررضا مجیدی که در طول دوره از محضر علمی و اخلاقی ایشان بهره مند بوده ام و همواره از راهنمایی های ارزنده شان استفاده کرده ام.

با تشکر از:

استاد مشاورم جناب آقای دکتر حسین داستانگو که همواره از محضر علمی ایشان بهره برده ام.

استاد محترم جناب آقای دکتر اسماعیل علی پور که امر داوری این پایان نامه را تقبل نموده اند.

مدیریت محترم گروه شیمی تجزیه جناب آقای دکتر کریم اسدپور زینالی.

اساتید محترم گروه شیمی تجزیه و سایر اساتید دانشکده شیمی که از محضر علمی شان استفاده کرده ام.

دوستان ارجمندم در آزمایشگاه الکتروشیمی تجزیه پیشرفته و کمومتریکس:

آقایان: حافظی، ولی پور، سهیلی آزاد- خانم ها: قلیزاده، جعفری، هریسی، نجفی، باقری، مطهری نژاد.

همچنین از همکلاسی های خودم:

آقایان: جعفری، لطفی، فداکار، آقایی، کریمی، سلیمانی، رزاقی، پناهی آذر- خانم ها: فاضلی، طالب، صمدی.

خانواده عزیزم که همواره در طول دوره زندگی از حمایت های بی دریغ ایشان برخوردار بوده ام.

نام خانوادگی دانشجو: حسن نژاد **نام:** محمد

عنوان پایان نامه: تهیه الکترود سل- ژل اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید شده و کاربرد آن در اندازه گیری فولیک اسید

استاد راهنما: دکتر میر رضا مجیدی **استاد مشاور:** دکتر حسین داستانگو

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** شیمی تجزیه
دانشگاه: تبریز **دانشکده:** شیمی **تاریخ فارغ التحصیلی:** دی ماه ۱۳۸۸ **تعداد صفحه:** ۸۰

کلید واژه‌ها: فولیک اسید، الکترود سل- ژل، الکترود اصلاح شده،پلی پیرول فوق اکسید شده، الکترواکسیداسیون

چکیده:

فولیک اسید، N-{[(۲- آمینو-۴- هیدروکسی- ۶-پتریدینیل)متیل] آمینو}بنزوئیل]-۱- گلوتامیک اسید، به عنوان یک ترکیب الکتروفعال بیولوژیکی و از جمله آنالیت های با اهمیت تجزیه ای می باشد. بعضی روش های الکتروشیمیایی برای اندازه گیری فولیک اسید گزارش شده است. که در مقایسه با تکنیک های دیگر قیمت کمتر، حساسیت بالا، سریع و آسان می باشد. رفتار الکتروشیمیایی فولیک اسید بر روی الکترود سل- ژل اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید شده (OPPy) با استفاده از تکنیک های ولتامتری چرخه ای، ولتامتری پالس تفاضلی و آمپرومتری هیدرودینامیک مطالعه شده است. الکترود اصلاح شده با PPy به وسیله محلول حاوی پیرول M ۰/۰۵ و سدیم پرکلرات M ۰/۱ به صورت الکتروشیمیایی تهیه می شود سپس با روبش پتانسیل از ۰/۲- تا ۱/۲V با سرعت روبش $20\ mVs^{-1}$ در محلول NaOH ۰/۵ M، فوق اکسید گردیده است. پارامترهای متعدد مؤثر بر جریان دماغه اکسایش فولیک اسید بر اساس پاسخ الکترود جهت افزایش حساسیت، بهینه سازی می شوند. فولیک اسید یک پیک آندی برگشت ناپذیر در ۰/۶۱ V در بافر فسفات (pH= ۷/۴) نشان می دهد. گستره های پاسخ خطی برای فولیک اسید شامل µM ۵۵ -۷، از µM ۵ - ۰/۱و از µM ۷/۸ -۰/۵با حد تشخیص $1/8\times10^{-6}$ M، $3/1\times10^{-7}$ M و $2/7\times10^{-7}$ M به ترتیب برای ولتامتری چرخه ای، ولتامتری پالس تفاضلی و آمپرومتری به دست آمده است. نتایج نشان می دهد که الکترود اصلاح شده قابلیت الکترواکسایشی خوبی برای فولیک اسید دارد. بعلاوه این الکترود اصلاح شده پایداری بالا و حساسیت خوب از خود نشان می دهد. از اینرو، کارایی این الکترود برای اندازه گیری فولیک اسید در نمونه های حقیقی و بیولوژیکی مورد ارزیابی قرار گرفت.

عنوان **صفحه**

فصل اول : بررسی منابع و پیشینه پژوهش حاضر

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- الکترودهای اصلاح شده و کاربرد آنها در شیمی تجزیه ۱

۱-۲-۱- اهداف استفاده از الکترودهای اصلاح شده ۲

۱-۲-۲- شرایط لازم برای یک اصلاحگر مناسب ۳

۱-۳- انواع اصلاحگرها ٤

۱-٤- ساختار اصلاح کننده های سطح ٤

۱-۵- مزیت الکترود اصلاح شده ۵

۱-٦- الکتروکاتالیز ٦

۱-۷- مروری بر پلیمرهای هادی و فرایند ردوکس در آنها ۷

۱-۸- پلی پیرول و کاربردهای آن ۸

۱-۹- سنتز پلی پیرول ۹

۱-۱۰- پلی پیرول فوق اکسید شده ۹

۱-۱۱- تخریب برگشت ناپذیر PPy در جریان فوق اکسیداسیون ۱۱

۱-۱۲- مطالعه مورفولوژی سطح ۱۱

۱-۱۳- مطالعات اسپکتروسکوپی ۱۲

عنوان **صفحه**

۱-۱٤- بررسی الکتروشیمیایی ۱۵

۱-۱۵- کاربردهای تجزیه ای پلی پیرول فوق اکسید شده ۱٦

۱-۱٦- الکترودهای بر پایه سل – ژل ۱۸

۱-۱۷- فولیک اسید ۱۹

۱-۱۷-۱- خواص شیمیایی، منابع طبیعی و نقش فیزیولوژیک فولیک اسید ۱۹

۱-۱۷-۲- میزان نیاز انسان به فولات و تأثیر کمبود آن ۲۰

۱-۱۷-۳- موارد مصرف درمانی ۲۱

۱-۱۷-٤- اثرات ضد سرطانی فولیک اسید ۲۱

۱-۱۷-۵- روش های اندازه گیری فولیک اسید ۲۲

۱-۱۷-٦- روش های الکتروشیمیایی اندازه گیری فولیک اسید ۲۲

۱-۱۸- اهداف کار پژوهشی حاضر ۲۳

فصل دوم : مواد و روش ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۵

۲-۲- دستگاه ها و لوازم مورد نیاز ۲٦

۲-۲-۱- تهیه الکترود سل- ژل ۲٦

۲-۲-۲- تکنیک های ولتامتری ۲٦

عنوان **صفحه**

۲-۳- تهیه الکترود سل- ژل اصلاح شده با پلی پیرول فوق اکسید شده ۲۷

۲-٤- تهیه محلول مادر فولیک اسید ۲۸

۲-٥- تهیه محلول حقیقی قرص فولیک اسید ۲۸

۲-٦- روش استخراج فولیک اسید از حبوبات ۲۸

۲-۷- ولتامتری چرخه ای ۲۹

۲-۸- ولتامتری پالس تفاضلی(DPV) ۲۹

۲-۹- آمپرومتری هیدرودینامیک ۳۰

فصل سوم : نتایج و بحث

۳-۱- رفتار الکتروشیمیایی فولیک اسید بر روی الکترود سل- ژل ۳۱

۳-۲- فوق اکسیداسیون پلی پیرول ۳۳

۳-۳- بهینه سازی پارامترهای مختلف در تهیه الکترود اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید شده ۳٤

۳-۳-۱- تأثیر غلظت پیرول(مونومر) ۳٥

۳-۳-۲- تأثیر غلظت الکترولیت زمینه در محلول الکتروپلیمریزاسیون(لیتیم پرکلرات) ۳٦

۳-۳-۳- بررسی اثر تعداد چرخه های روبش پتانسیل در مرحله تشکیل فیلم پلی پیرول ۳۷

۳-۳-٤- بررسی تأثیر pH محیط ۳۹

عنوان **صفحه**

۳-۳-۵- اثر غلظت بافر ٤١

۳-٤- اثر سرعت روبش پتانسیل بر دماغه اکسیداسیون فولیک اسید ٤٢

۳-۵- تخمین تعداد الکترون های دخیل در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش ٤٤

۳-٦- بررسی تکرار پذیری پاسخ دهی الکترود سل- ژل اصلاح شده ٤٧

۳-۷- بررسی پایداری الکترود سل- ژل اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید شده ٤٨

۳-۸- رفتار ولتامتری چرخه ای فولیک اسید بر روی الکترود سل- ژل اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید شده ۵۰

۳-۹- بررسی های ولتامتری پالس تفاضلی فولیک اسید بر روی الکترود سل- ژل اصلاح شده OPPy ۵۱

۳-۱۰- بررسی آمپرومتری هیدرودینامیک فولیک اسید ۵۳

۳-۱۱- حد تشخیص تکنیک های الکتروتجزیه ای ۵٤

۳-۱۱-۱- تعیین حد تشخیص روش ولتامتری چرخه ای ۵٦

۳-۱۱-۲- تعیین حد تشخیص روش ولتامتری پالس تفاضلی ۵۷

۳-۱۱-۳- تعیین حد تشخیص روش آمپرومتری ۵۸

۳-۱۲- اندازه گیری فولیک اسید در نمونه های حقیقی به روش پالس ولتامتری تفاضلی ۵۹

۳-۱۲-۱- اندازه گیری غلظت فولیک اسید در فرآورده دارویی ۵۹

۳-۱۲-۲- اندازه گیری فولیک اسید در نمونه های سبزیجات و حبوبات ٦۱

۳-۱۲-۲-۱- اندازه گیری فولیک اسید در اسفناج ٦۱

عنوان **صفحه**

۳-۱۲-۲-۲- اندازه گیری فولیک اسید در نخود ٦۳

۳-۱۲-۲-۳- اندازه گیری فولیک اسید در عدس ٦۵

۳-۱۳- بررسی صحت روش ٦٦

۳-۱۳-۱- اندازه گیری فولیک اسید در قرص اسپایک شده ٦۷

۳-۱۳-۲- اندازه گیری فولیک اسید در سرم اسپایک شده ٦۷

۳-۱۳-۳- اندازه گیری فولیک اسید در نمونه اسفناج اسپایک شده ٦۸

۳-۱۳-٤- اندازه گیری فولیک اسید در نمونه های نخود اسپایک شده ٦۸

۳-۱۳-۵- اندازه گیری فولیک اسید در نمونه های عدس اسپایک شده ٦۹

نتیجه گیری ۷۰

پیشنهادهایی برای ادامه کار پژوهشی ۷۱

منابع ۷۲

فهرست شکل ها

صفحه

شکل (۱-۱) فرایند پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پیرول ۹

شکل (۱-۲) واکنش فوق اکسیداسیون پلی پیرول ۱۰

شکل (۱-۳) تصویر SEM (a) پلی پیرول فوق اکسید شده، (b) پلی پیرول ۱۲

شکل (۱-٤) پلارون و بی پلارون پلی پیرول اکسید شده ۱۳

شکل (۱-٥) ساختار مولکولی اسید فولیک ۲۰

شکل (۳-۱) ولتامتری چرخه ای محلول الکترولیت حامل شامل بافر فسفات... M ۰/۲ با pH =۷/٤... ۳۲

شکل (۳-۲) ولتاموگرام چرخه ای برای فرایند فوق اکسیداسیون پلی پیرول دوپه شده با لیتیم پرکلرات... ۳٤

شکل (۳-۳) اثر غلظت مونومر روی جریان مشاهده شده برای ٤×١٠^{-٥} M فولیک اسید... ۳٥

شکل (۳-٤) اثر غلظت های مختلف لیتیم پرکلرات روی جریان دماغه ولتامتری... ۳۷

شکل (۳-٥) تغییرات جریان دماغه محلول ٤×١٠^{-٥} M فولیک اسید نسبت به تعداد روبش های... ۳۸

شکل (۳-٦) تأثیر pH محلول بر روی الکترود اصلاح شده با فیلم OPPy.... ٤۰

شکل (۳-۷) ولتامتری جریان دماغه ٤×١٠^{-٥} M فولیک اسیدنسبت به غلظت های مختلف بافر فسفات... ٤۱

فهرست شکل ها

صفحه

شکل (۳-۸) (a) ولتاموگرام های چرخه ای الکترود اصلاح شده با فیلم OPPy در محلول بافر فسفات... ٤٣

شکل (۳-۹) نمودار تافل رسم شده بر اساس ولتاموگرام چرخه ای الکترود در محلول بافر فسفات... ٤٥

شکل (۳-۱۰) نمودار Ep بر حسب log (v) در سرعت روبش های مختلف... ٤٦

شکل (۳-۱۱) نمودار جریان های دماغه حاصل از اکسیداسیون M $^{-5}$۱۰×٤ فولیک اسید بر... ٤٨

شکل (۳-۱۲) نمودار تغییرات جریان دماغه الکترود اصلاح شده OPPy در محلول بافر فسفات... ٤٩

شکل (۳-۱۳) ولتاموگرام های چرخه ای الکترود اصلاح شده OPPy واجد غلظت های... ٥٠

شکل (۳-۱٤) نمودار تغییرات جریان دماغه بر حسب غلظت فولیک اسید... ٥١

شکل (۳-۱٥) ولتاموگرام های پاالس تفاضلی الکترود سل- ژل اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید ... ٥٢

شکل(۳-۱٦) منحنی نمودار تغییزات جریان دماغه پالس ولتاموگرام های تفاضلی بر حسب... ٥٢

شکل (۳-۱۷) پاسخ آمپرومتری الکترود سل- ژل اصلاح شده با فیلم پلی پیرول فوق اکسید شده در ... ٥٤

شکل (۳-۱۸) منحنی تغییرات جریان بر حسب غلظت فزاینده... ٥٤

شکل (۳-۱۹) (a) ولتاموگرام های تفاضلی برای نمونه قرص، (b) منحنی مربوط به نمونه قرص ... ٦٠

فهرست شکل ها

صفحه

شکل (۳-۲۰) (a) ولتاموگرام های تفاضلی برای نمونه اسفناج، (b) منحنی مربوط به اسفناج ... ٦٢

شکل (۳-۲۱) (a) ولتاموگرام های تفاضلی برای نمونه نخود، (b) منحنی مربوط به نخود... ٦٤

شکل (۳-۲۲) (a) ولتاموگرام های تفاضلی برای نمونه عدس، (b) منحنی مربوط به عدس ... ٦٥

فهرست جداول

صفحه

جدول (۲-۱) مواد شیمیایی مورد استفاده در کار پژوهشی حاضر ۲۵

جدول(۳-۱) تغییرات پتانسیل و جریان دماغه ها در محلول بافر فسفات حاوی فولیک اسید ٤٨

جدول (۳-۲) داده های آماری وابسته به ولتامتری چرخه ای بر روی الکترود اصلاح شده OPPy ٥٦

جدول (۳-۳) داده های آماری وابسته به ولتامتری پالس تفاضلی بر روی الکترود ... ٥٧

جدول (۳-٤) داده های آماری وابسته به روش آمپرومتری بر روی الکترود اصلاح شده OPPy ٥٨

جدول (۳-٥) نتایج حاصل از سه بار آنالیز قرص فولیک اسید به روش افزایش استاندارد... ٦٠

جدول (۳-٦) نتایج حاصل از سه بار آنالیز اسفناج به روش افزایش استاندارد به روش ... ٦٢

جدول (۳-۷) نتایج حاصل از سه بار آنالیز نخود به روش افزایش استاندارد به روش ... ٦٤

جدول (۳-۸) نتایج حاصل از سه بار آنالیز عدس به روش افزایش استاندارد به روش ... ٦٦

جدول(۳-۹) نتایج مربوط به اندازه گیری مقدار فولیک اسید در نمونه های اسپایک شده ٦٩

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

استفاده از الکترود جامد چه به منظور تجزیه کمی و چه به منظور مطالعه فرآیندهای الکترودی، باعث می شود سطح الکترود به مرور زمان و به علت جذب سطحی گونه های داخل محلول یا محصولات واکنش های شیمیایی، دستخوش تغییر شود. این تغییرات منجر به کاهش حساسیت یا تکرار پذیری پاسخ الکترود می شود. یکی از راههای رهایی از پدیده جذب و اثرات آلوده شدن استفاده از الکترودهای اصلاح شده است. تهیه اصلاح گرهای جدید با پایداری بالا از طریق تثبیت گروه های الکتروفعال به سطح الکترودهای استاندارد و نیمه هادی ها به منظور اصلاح و کنترل خصوصیات فصل مشترک، به طور گسترده مورد توجه پژوهشگران می باشد. در این راستا مشاهده خواص و ویژگی های جدید، افزایش تنوع الکترودهای اصلاح شده، یافتن متدهای تجزیه ای جدید، ابداع روش های اندازه گیری کمی و تشخیص کمی با حساسیت و انتخابگری بالا و غیره در زمینه مطالعات سنتزهای الکتروشیمیایی، ابزارهای الکتروکرومیک و غیره، اهداف پژوهشگران را تشکیل می دهد.

۱-۲- الکترودهای اصلاح شده و کاربرد آنها در شیمی تجزیه

الکترود های اصلاح شده الکترودهایی هستند که در آنها سطح الکترودهای متداول، با لایه نازکی از یک ترکیب شیمیایی پوشش داده می شود که منجر به تغییر خصوصیات سطح الکترود و نیز رفتار ترکیبات الکتروفعال بر روی این سطح می شود.

۱-۲-۱- اهداف استفاده از الکترودهای اصلاح شده

لازمه انجام یک فرایند الکتروشیمیایی نزدیک بودن میزان انرژی و فاصله مکانی جزء الکترون دهنده با جزء الکترون گیرنده می باشد تا این انتقال الکترونی بتواند با حداقل انرژی مورد نیاز انجام گیرد هرچه فاصله مکانی دو جزء بیشتر باشد میزان انرژی لازم برای این انتقال بیشتر خواهد بود. این انرژی همان پتانسیل مازاد(Over Potential) سیستم است که تابع نوع واکنش الکترودی، هندسه و ساختار سطح الکترود می باشد[۱].

بر اساس تئوری های موجود دو روش برای انتقال الکترون وجود دارد:

۱. انتقال الکترون با مکانیسم کره خارجی(Outer Sphere)

۲. انتقال الکترون از طریق تونل زنی(Tunelling)

که در اولی بواسطه تماس لایه خارجی دو ترکیب الکتروفعال با همدیگر انتقال الکترون انجام می گیرد و در دومی با پرش الکترون از گونه الکترون دهنده به گونه الکترون گیرنده صورت می گیرد[۲].

به طور کلی از الکترود های اصلاح شده برای اهداف زیر استفاده می شود:

۱. تسهیل یک واکنش الکتروشیمیایی: بعنوان مثال می توان به تأثیر لایه های نازکی از پلی پیرول فوق اکسید شده روی الکترود کربن شیشه اشاره کرد که واکنش اکسیداسیون هیدرازین را کاتالیز می کند[۳].

۲. بازدارندگی یا ممانعت یک فرایند مبادله الکترون (مانند خوردگی فلزات): از جمله بیشترین کاربردهای پلیمرهای هادی، ممانعت از خوردگی فلزات می باشد. مثلاً از فیلم

های پلی پیرول برای جلوگیری از خوردگی آهن در جریان انجام فرآیند های واکنشی استفاده می شود[٤].

۳. افزایش گزینش پذیری(بر اساس واکنش های آنزیمی): آنزیم ها به دلیل تنوع زیاد قادرند فرآیند های شیمیایی و بیوشیمیایی بیشتری را کاتالیز کنند که منجر به افزایش گزینش پذیری و افزایش بازده واکنش می شود[٥].

٤. اندازه گیری همزمان چندین ترکیب در حضور هم(مانند آرایه ها و یا سیستم های مجتمع شیمیایی(Integrated Chemical Systems)): از این خاصیت برای اندازه گیری همزمان دوپامین و سروتنین با استفاده از الکترود کربن شیشه اصلاح شده با ترکیب پلی پیرول فوق اکسید شده می توان اشاره کرد[٦].

٥. افزایش حساسیت: می توان با استفاده از الکترود آلومینیوم اصلاح شده با اورانیل هگزا سیانو فرات به وسیله روش آمپرومتری هیدرودینامیک و ولتامتری عاری سازی آندی، دوپامین را با حساسیت بالا اندازه گیری کرد[٧].

۱-۲-۲- شرایط لازم برای یک اصلاحگر مناسب

یک اصلاحگر مناسب باید دارای خصوصیات زیر باشد:

- پایداری مناسب (شیمیایی، میکانیکی، دمایی و...) در شرایط آزمایش
- دارا بودن پتانسیل ردوکس نزدیک به آنالیت مورد نظر

- واکنش های آن برگشت پذیر بوده و سینتیک انتقال الکترون بسیار سریع داشته باشد.
- حتی الامکان تهیه آسان، غیر سمی و ارزان قیمت باشد.

۱-۳- انواع اصلاحگرها

تا اواسط سال ۱۹۷۰ الکترودهای مرسوم در الکتروشیمیایی مواردی چون کربن، طلا، جیوه و پلاتین بودند و اغلب از همین الکترودها به عنوان بستر، برای تهیه الکترودهای اصلاح شده استفاده شده است. تاکنون مواد مختلفی برای اصلاح الکترودها مورد استفاده قرار گرفته اند که می توان همه آنها را در دو دسته ترکیبات آلی و معدنی قرار داد. انواع مختلفی از ترکیبات معدنی، از قبیل اکسیدهای فلزی، زئولیت ها، ذرات فلزات واسطه، پلی اکسومتالات ها و سیانیدهای چند هسته ای فلزات واسطه نیز می توانند به عنوان اصلاحگر در سطح الکترودها تثبیت شوند. ترکیبات آلی نیز به دو صورت عمده تک لایه ای از ترکیبات شیمیایی مانند متالوسیانین ها، یا چند لایه ای از مواد پلیمری بکار گرفته شده اند. لایه های پلیمری مورد استفاده به دلیل قابلیت انتقال الکترون و یا انتقال یون ها، خصلت رسانایی از خود نشان می دهند. فیلم های پلیمری هم از محلول مونومر و هم از محلول حاوی پلیمر در سطح الکترود نشانده می شوند.

۱-٤- ساختار اصلاح کننده های سطح

این ساختارها به چند دسته عمده تقسیم می شوند: