تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی تجزیه

عنوان:

تهیه و کاربرد نانوکامپوزیت مولیبدات فسفریک اسید-سریم(III) نشانده‌شده بر روی کربن نانوتیوب برای اصلاح‌کردن الکترود کربن شیشه ای برای اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای

اساتید راهنما:

پروفسور میثم نوروزی‌فر

دکتر خلیل‌الله طاهری

استاد مشاور:

خانم رقیه خالقیان مقدم

تحقیق و نگارش:

الهام صادقی

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده‌است)

تیر ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان تهیه و کاربرد نانوکامپوزیت مولیبدات فسفریک اسید-سریم (III) نشانده شده بر روی کربن نانوتیوب برای اصلاح کردن الکترود کربن شیشه ای برای اندازه گیریهای تجزیه ای قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی تجزیه توسط دانشجو الهام صادقی تحت راهنماییهای استاتید پایان نامه آقای پروفسور نوروزی فر و آقای دکتر خلیل الله طاهری تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

الهام صادقی

این پایان نامه۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۹۰/۴/۱۷ توسط هیئت داوران بررسی و درجه عالی به آن تعلق گرفت.

	نام و نام خانوادگی	**امضاء**	**تاریخ**
استاد راهنما:	پروفسورمیثم نوروزی فر		
استاد راهنما:	دکتر خلیل الله طاهری		
استاد مشاور:	خانم‌رقیه خالقیان‌مقدم		
داور ۱:	پروفسورمژگان خراسانی‌مطلق		
داور ۲:	دکتر محمد انصاری فرد		
نماینده تحصیلات‌تکمیلی:	دکتر علیرضا مدرسی‌عالم		

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب الهام صادقی تأیید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: الهام صادقی

امضاء

جاری شدن را از رود، دریاشدن را از قطره بیاموز

بکوش تا همچون قطره ای، دل به آبی رود بسپاری و انتها را همیشه دریا ببینی و اگر در پیچ و خم ها و سنگلاخ ها رود تو را تنها گذاشت و در دل زمین فرو رفتی چه باک، باز در راه دریاشدن فنا شده ای و بدان قلب زمین همیشه می تپد و تو در تاریکی های زیرزمینی هم جریان داری تا روزی با چرخ چاه به زندگی آدم ها باز گردی و آن گاهست که می بینی انتها دوباره دریاست.....

با تمام وجود ناچیزم خداوند قادر و حکیم را شاکرم که در تمام لحظات زندگی یاریم کرده است.

این مجموعه را به **پدرم** تقدیم میکنم، سایبان من در کشاکش روزگار و او که معنای تلاش را به من آموخت.

و تقدیم به **مادرم** که سروش هستی را در جانم سروده و با دعاهایش آینده ام را روشنایی بخشید.

و تقدیم به **برادرانم** مسعود و سعید که تمام وجودم از حس دوست داشتنشان لبریز است.

حال که با خواست و توفیق الهی نگارش این پایان نامه را به اتمام رسانده‌ام، بر خود لازم می‌دانم مراتب سپاس قلبی خود را از تمام عزیزانی که مرا در مراحل نگارش این پژوهش یاری کردند، به جا آورم:

گرم‌ترین و خالصانه‌ترین سپاس و قدردانی خود را از استاد ارجمندم آقای پروفسور میثم نوروزی فرابراز می‌دارم که با بینش وسیع و دانش ژرف خود راه دستیابی به یافته‌های علمی در زمینه‌ی تحقیق را برای من میسر نموده و بار، ثمره‌های خردمندانه مرا در انجام دادن تحقیق یاری کردند. ایشان علاوه بر این که استاد راهنمای من در این پروژه بودند، استاد راهنمای زندگی من نیز بوده و همواره از راهنمایی‌ها، نصایح و دلسوزی‌های ایشان در انتخاب مسیر بهتر زندگی بهره‌مند شده‌ام. از خداوند متعال برای ایشان سعادت، سلامتی و سربلندی مسئلت دارم. و همچنین از استاد راهنما آقای دکتر خلیل الله طاهری که همواره با علم و اخلاق راهگشایم بودند کمال تشکر را دارم.

با سپاس فراوان از سرکار خانم پروفسور مژگان خراسانی مطلق و جناب آقای دکتر محمد انصاری فرد که داوری این پایان نامه را پذیرفتند.

با سپاسگزاری از جناب آقای دکتر علیرضا مدرسی عالم که به عنوان نماینده محترم تحصیلات تکمیلی در جلسه‌ی دفاعیه حضور داشتند.

و از سرکار خانم رقیه خالقیان که علاوه بر استاد مشاور، همچون خواهری دلسوز از سخنان گهربار ایشان سود جسته‌ام، سپاسگزارم.

از دوستان فرزانه‌ام خانم‌ها: مطیوعی، میرزایی، میرحسینی، فتاح، یمین‌نژاد، داوری منش، دکتر اکرامی، دکتر نیرومند، دکتر صفاری، دکتر مودی و آقایان: شهرکی، رونده، علیزاده، دکتر اکبری، اکاتی، دکتر آذرکیش، موسوی نیز تشکر فراوان دارم.

چکیده:

در این کار ، یک الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده ی پایدار با نانوکامپوزیت مولیبدات فسفریک اسید-سریم(III) /مایع‌یونی$BMIMPF_6$ (۱-بوتیل.۳-متیل.ایمیدازولیوم هگزافلورو فسفات)/نانوتیوب‌کربن چنددیواره تهیه‌شد و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی(TEM) مورد شناسایی قرارگرفت. رفتار الکتروشیمیایی این نانوکامپوزیت برای اندازه‌گیری همزمان اپی‌نفرین (Ep)، اسیداوریک (UA)، و تریپتوفان (Try) تحت شرایط تجربی بهینه با استفاده از تکنیک ولتامتری‌چرخه‌ای مورد مطالعه واقع شد. برمبنای ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شده، محدوده کالیبراسیون $۱۰^{-۴} \times ۴/۰$-$۱۰^{-۶} \times ۴/۸$ و $۱۰^{-۵} \times ۲/۸$-$۱۰^{-۷} \times ۶/۰$ ، $۱۰^{-۵} \times ۸/۰$-$۱۰^{-۷} \times ۰/۲۰$، $۱۰^{-۵} \times ۱/۰$-$۱۰^{-۷} \times ۸/۰$ و $۱۰^{-۴} \times ۷/۶$-$۱۰^{-۶} \times ۱/۰$ مول‌بر لیتر، با حدتشخیص $۱۰^{-۷} \times ۱/۹$، $۱۰^{-۶} \times ۴/۴$ و $۱۰^{-۶} \times ۳/۳$ مول‌برلیتر، به ترتیب برای اپی نفرین، اوریک‌اسید و تریپتوفان بدست‌آمدند. الکترود کربن-شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت مولیبدات‌فسفریک‌اسید-سریم(III)/مایع‌یونی/نانوتیوب‌کربن‌چنددیواره همچنین به‌عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری انسولین توسط تکنیک‌های ولتامتری‌چرخه‌ای و کرنوآمپرومتری به‌کاربرده شد. در این مورد، محدوده کالیبراسیون و حدتشخیص به ترتیب $۱۰^{-۵} \times ۲/۲$-$۱۰^{-۷} \times ۶/۰$ و $۱۰^{-۸} \times ۴/۲$ مول‌برلیتر بدست‌آمدند. کارآیی تجزیه‌ای این حسگر همچنین برای اندازه‌گیری همزمان Ep، UA و Try در نمونه‌های حقیقی ارزیابی شد. نتایج بدست‌آمده نشان دادند که الکترود اصلاح‌شده چندین مزیت از قبیل گزینش‌پذیری بالا، پایداری خوب و فعالیت کاتالیزوری زیادی در شرایط فیزیولوژیکی دارد. به-طورکلی، نتیجه‌گیری گردیدکه الکترود اصلاح‌شده GC/MWCNT/Ce(III)PMo-ILs توانایی‌های جدیدی را برای ابزارهای الکتروشیمیایی از طریق تلفیق مزایای نانولوله‌های‌کربنی و مایع‌یونی دارا است.

کلمات کلیدی: الکترودکربن‌شیشه‌ای، مایع‌یونی، نانوتیوب‌کربن، ولتامتری‌چرخه‌ای، کرونوآمپرومتری، الکترود اصلاح شده، اندازه‌گیری همزمان، اپی‌نفرین، اوریک‌اسید، تریپتوفان، انسولین

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: نانو ذرات ، کربن نانو تیوبها ، الکترودهای کربن و مایعات یونی..... ۱

۱-۱- نانوذرات..... ۲

۱-۱-۱-مقدمه..... ۲

۱-۱-۲- انواع نانو ذرات..... ۲

۱-۱-۲-۱- نانوذرات فلزی..... ۳

۱-۱-۲-۲- نانوذرات سرامیکی..... ۳

۱-۱-۲-۳- نقاط کوانتومی(نانو ذرات نیمه‌رسانا)..... ۴

۱-۱-۳- روش های ساخت نانوذرات..... ۵

۱-۱-۳-۱- چگالش از یک بخار(CVC)..... ۵

۱-۱-۳-۲- سنتز شیمیایی..... ۶

۱-۱-۳-۳- فرآیندهای حالت جامد..... ۶

۱-۱-۳-۴- سنتز الکتروشیمیایی..... ۶

۱-۱-۴- کاربردهای نانو ذرات ۷

۱-۱-۴-۱- کاتالیزکردن واکنشهای الکتروشیمیایی..... ۸

۱-۱-۴-۲- نشان دار کردن زیست حسگرها..... ۸

۱-۱-۴-۳- تثبیت بیومولکول ها..... ۸

۱-۱-۴-۴- افزایش سرعت انتقال الکترون..... ۹

۱-۱-۴-۵-نانو ذرات به عنوان واکنش دهنده..... ۱۰

۱-۱-۵- تعیین مشخصات نانو ذرات..... ۱۰

۱-۲- نانولوله‌های کربنی..... ۱۰

۱-۲-۱- ساختار نانولوله‌های کربنی..... ۱۰
۱-۲-۲- ویژگی های نانولوله‌های کربنی..... ۱۱
۱-۲-۳- کاربردهای نانولوله‌های کربنی..... ۱۲
۱-۳- الکترودهای کربن..... ۱۴
۱-۳-۱- گرافیت پیرولیتی..... ۱۵
۱-۳-۲- الکترودهای خمیر کربن..... ۱۵
۱-۳-۳- الکترودهای کربن سرامیک..... ۱۶
۱-۳-۴- الکترودهای کربن شیشه ای..... ۱۶
۱-۳-۵- الکترودهای الیاف کربنی..... ۱۷
۱-۴- مایعات یونی..... ۱۷
۱-۴-۱- توصیف عمومی مایعات یونی..... ۱۷
۱-۴-۲- ویژگی های مایعات یونی..... ۱۸
۱-۴-۳- کاربرد مایعات یونی در الکتروشیمی..... ۱۹
فصل دوم:ضرورت اندازه گیری انسولین ، اپی نفرین ، اوریک اسید ، تریپتوفان ۲۱
۲-۱- اپی نفرین..... ۲۲
۲-۱-۱- ساختمان شیمیایی اپی نفرین..... ۲۲
۲-۱-۲- ضرورت اندازه گیری اپی نفرین..... ۲۲
۲-۱-۳- روش های اندازه گیری اپی نفرین..... ۲۳
۲-۲- اوریک اسید..... ۲۳
۲-۲-۱- ساختمان شیمیایی اوریک اسید..... ۲۳
۲-۲-۲- ضرورت اندازه گیری اوریک اسید..... ۲۴
۲-۲-۳- روش های اندازه گیری اوریک اسید..... ۲۴
۲-۳- تریپتوفان..... ۲۵
۲-۳-۱- ساختمان شیمیایی تریپتوفان..... ۲۵
۲-۳-۲- ضرورت اندازه گیری تریپتوفان..... ۲۶

۲-۳-۳- روش های اندازه گیری تریپتوفان..... ۲۷
۲-۳-۳-۱- اندازه‌گیری تریپتوفان به روش های غیرالکتروشیمیایی..... ۲۷
۲-۳-۳-۲- اندازه‌گیری تریپتوفان به روش های الکتروشیمیایی..... ۲۸
۲-۴- انسولین..... ۳۰
۲-۴-۱- ساختمان شیمیایی انسولین..... ۳۰
۲-۴-۲- بیوسنتز انسولین..... ۳۱
۲-۴-۳- ضرورت اندازه‌گیری انسولین..... ۳۲
۲-۴-۴- روش های اندازه‌گیری انسولین..... ۳۳
۲-۵- اهمیت اندازه گیری همزمان اپی نفرین ، اوریک اسید و تریپتوفان..... ۳۳
فصل سوم: بخش تجربی ، روشهای آزمایشگاهی و ارائه ی نتایج..... ۳۹
۳-۱- دستگاهها..... ۴۰
۳-۲- مواد شیمیایی..... ۴۰
۳-۳- آزمایشات مقدماتی..... ۴۱
۳-۳-۱- تهیه محلول‌ها..... ۴۱
۳-۳-۲- آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی..... ۴۲
۳-۴- مطالعات الکتروشیمیایی..... ۴۲
۳-۵- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای فعال شده به طریق الکتروشیمیایی..... ۴۲
۳- ۶- تهیه نانوذرات مولیبدات فسفریک اسید- سریم(III)..... ۴۳
۳-۷- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت کربن نانوتیوب
–سریم (III) مولیبدات فسفریک اسید و مایع یونی..... ۴۳
۳- ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری الکترود اصلاحگر..... ۴۳
۳-۹- بررسی‌رفتار الکتروشیمیایی الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده
با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) به تنهایی و در حضور آنالیت ها..... ۴۵
۳-۹-۱ بررسی‌رفتار الکتروشیمیایی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده
با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۴۵

۳-۹-۱-۱- بررسی‌رفتارالکتروشیمیایی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده
با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) در pH =۷ ..... ۴۵
۳-۹-۱-۲ بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده
با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) در pH های مختلف..... ۴۶
۳-۹-۱-۳ بررسی تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی اکسایش – کاهش
پیک الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با(CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۴۷
۳-۹-۲ - بررسی رفتار الکتروشیمیایی اپی نفرین..... ۵۰
۳-۹-۲-۱- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی اپی نفرین در سطح الکترودهای
کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (BGCE) ، اصلاح شده با (CNT) ، اصلاح شده با
(CNT- PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo)و اصلاح شده با
(CNT-Ce(III)PMo- ILs) با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV)۵۰..... ۵۰
۳-۹-۲-۲ بهینه کردن pH برای اکسایش اپی نفرین..... ۵۳
۳-۹-۲-۳- بررسی تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی اکسایش اپی نفرین..... ۵۴
۳-۹-۲- ۴- شرایط بهینه برای اکسایش اپی نفرین..... ۵۷
۳-۹-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی اسیداوریک..... ۵۸
۳-۹-۳-۱- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی اسیداوریک در سطح الکترودهای
کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (BGCE) ، اصلاح شده با (CNT)، اصلاح شده با
(CNT- PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo)و اصلاح شده با
(CNT-Ce(III)PMo- ILs) با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV)..... ۵۸
۳-۹-۳-۲- بهینه کردن pH برای اکسایش اسیداوریک..... ۶۰
۳-۹-۳-۳- بررسی تأثیر سرعت روبش روی اکسیداسیون الکتروشیمیایی اسیداوریک در
سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۶۱
۳-۹-۳-۴- شرایط بهینه برای اسیداوریک..... ۶۳
۳-۹-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی تریپتوفان..... ۶۴
۳-۹-۴-۱- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی تریپتوفان در سطح

الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (BGCE)، اصلاح شده با (CNT)،
اصلاح شده با (CNT- PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شد
با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV) ۶۴
۳-۹-۴-۲- بهینه کردن pH برای اکسایش تریپتوفان..... ۶۶
۳-۹-۴-۳- بررسی تأثیر سرعت روبش روی اکسیداسیون الکتروشیمیایی تریپتوفان در سطح
الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۶۸
۳-۹-۴-۴- شرایط بهینه برای اکسیداسیون تریپتوفان..... ۷۰
۳-۹-۵- جمع بندی شرایط بهینه..... ۷۰
۳-۹-۶- مقایسه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی اپی نفرین، اسیداوریکو تریپتوفان
به طور همزمان در سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای با اصلاحگرهای متفاوت..... ۷۱
۳-۹-۶-۱- مقایسه اکسیداسیون الکتروشیمیایی اپی نفرین، اسیداوریک و تریپتوفان
در اندازه گیری همزمان در سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (BGCE)،
اصلاح شده با (CNT)، اصلاح شده با (CNT- PMo)، اصلاح شده با
(CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)
با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV)..... ۷۱
۳-۹-۶-۲- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با
CNT-Ce(III)PMo- ILs در حضور آنالیتها ی اپی نفرین، اسیداوریک و تریپتوفان
به صورت جداگانه و همزمان..... ۷۳
۳-۹-۶-۳- بهینه کردن pH برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی همزمان از
Ep ، UA و Try در یک مخلوط سه تایی در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با CNT-Ce(III)PMo- ILs..... ۷۴
۳-۹-۶-۴- بررسی اثر آنالیت ها در اندازه گیری همزمان در سطح
الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۷۷
۳-۹-۶-۵- اثر غلظت Ep، Try و UA دریک مخلوط سه تایی در
سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) ۷۹

۳-۹-۶-۶- شرایط بهینه برای اندازه‌گیری همزمان تریپتوفان، اسیداوریک و اپی نفرین..... ۸۲
۳-۹-۷- محاسبه انحراف استاندارد شاهد..... ۸۲
۳-۹-۸- محاسبه حد تشخیص روش..... ۸۳
۳-۹-۹- محاسبه دقت روش..... ۸۴
۳-۹-۱۰- آنالیز میزان تریپتوفان، اسیداوریک و اپی نفرین در نمونه‌های حقیقی..... ۸۶
۳-۱۰-۱ بررسی رفتار الکتروشیمیایی انسولین در سطح الکترود کربن شیشه‌ای
اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV)..... ۸۷
۳-۱۰-۱-۱- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی انسولین در سطح الکترودهای
کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (BGCE) ، اصلاح شده با (CNT) ، اصلاح شده با (CNT- PMo)،
اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) با تکنیک
ولتامتری چرخه‌ای (CV)..... ۸۷
۳-۱۰-۱-۲- بهینه کردن pH برای اکسایش انسولین..... ۹۰
۳-۱۰-۱-۳- بررسی تأثیر سرعت روبش روی اکسیداسیون الکتروشیمیایی
انسولین در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) ۹۱
۳-۱۰-۱-۴- اثر غلظت انسولین در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده
با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV)..... ۹۳
۳-۱۰-۱-۵- اثر غلظت انسولین در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده
با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) با تکنیک آمپرومتری..... ۹۵
۳-۱۰ نتیجه گیری..... ۹۷
منابع..... ۹۸

فهرست جدول ها

عنوان جدول **صفحه**

جدول۳-۱ مقایسه پتانسیل ها و جریآنهای پیک اکسیداسیون Ep در سطح الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح نشده (BGCE)، اصلاح شده با (CNT) ، اصلاح شده با (CNT-PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo-ILs) در محلول بافر فسفاتی با pH= ۸ و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۵۲

جدول۳-۲ شرایط بهینه برای اکسیداسیون اپی نفرین..... ۵۷

جدول۳-۳ مقایسه پتانسیل ها و جریآنهای پیک اکسیداسیون UA در سطح الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح نشده (BGCE)، اصلاح شده با (CNT) ، اصلاح شده با (CNT-PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo-ILs) در محلول بافر فسفاتی با pH= ۶ و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۰

جدول۳-۴ شرایط بهینه برای اکسیداسیون اسیداوریک..... ۶۴

جدول۳-۵ مقایسه پتانسیل ها و جریآنهای پیک اکسیداسیون Try در سطح الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح نشده (BGCE)، اصلاح شده با (CNT) ، اصلاح شده با (CNT-PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo-ILs) در محلول بافر فسفاتی با pH= ۶ و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۶

جدول۳-۶ شرایط بهینه برای اکسیداسیون تریپتوفان..... ۷۰

جدول۳- ۷ خلاصه پارامترهای بهینه شده و مقادیر مربوط به آن برای الکترود اصلاح شده جهت اندازه گیری اپی نفرین، اسیداوریک و تریپتوفان..... ۷۱

جدول۳-۸ مقایسه پتانسیل ها و جریآنهای پیک اکسیداسیون Ep، UAو Try در سطح الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح نشده (BGCE)، اصلاح شده با (CNT) ، اصلاح شده با (CNT- PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شده با (CNT-

Ce(III)PMo- ILs) در محلول بافر فسفاتی با pH= ۷ و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۷۳
جدول۳-۹شرایط بهینه برای اکسیداسیون همزمان تریپتوفان، اسیداوریک و اپی نفرین..... ۸۲
جدول۳- ۱۰ محاسبه انحراف استاندارد برای سه آنالیت Ep، Try و UA برای اندازه گیری همزمان برای ۱۰ بار CV فاقد آنالیت (محلول شاهد)..... ۸۳
جدول۳- ۱۱ محاسبه حد تشخیص روش برای سه آنالیت Ep، Try و UA برای اندازه گیری همزمان برای ۱۰ بار CV فاقد آنالیت (محلول شاهد)..... ۸۴
جدول ۳-۱۲ اختلاف جریان پیک آندی برای ۱۰ بار اندازه گیری با غلظت ۳ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Cr(III)PMo- ILs) مربوط به آنالیت های Ep، Try وUA با سرعت روبش ۱۰۰mV/s در pH=۷..... ۸۵
جدول۳-۱۳. مقادیر مربوط به ٪ RSD و S و $\bar{X}$ برای Ep، Try و UA با غلظت مشخص در یک اندازه گیری همزمان، در محدوده رنج خطی کالیبراسیونهای مربوط و۱۰ بار ولتاموگرام های چرخه ای با سرعت روبش ۱۰۰mV/s..... ۸۵
جدول۳-۱۴. ارقام شایستگی مربوط به تعیین همزمان Ep، Try و UA تحت شرایط بهینه pH =۷ و سرعت روبش $۱۰۰mV.s^{-1}$..... ۸۶
جدول ۳-۱۵ نتایج اندازه‌گیری همزمان تریپتوفان، اسیداوریک و اپی نفرین در نمونه‌های خون و ادرار..... ۸۷
جدول۳-۱۶ مقایسه پتانسیل ها و جریآنهای پیک اکسیداسیون Ins در سطح الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح نشده (BGCE)، اصلاح شده با (CNT) ، اصلاح شده با (CNT-PMo)، اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo-ILs) در محلول بافر فسفاتی با pH= ۷ و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۸۹
جدول ۳-۱۷ مقایسه الکترودهای اصلاح‌شده برای اندازه‌گیری اپی‌نفرین، اوریک اسید و انسولین در برابر الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با CNT- Ce(III)PMo –IL..... ۹۸

فهرست شکل ها

عنوان شکل **صفحه**

شکل ۲-۱ ساختار شیمیایی اپی نفرین..... ۲۲

شکل۲-۲ اکسیداسیون اسیداوریک وتبدیل آن به اسیداوریک ۴و۵ دی ال..... ۲۳

شکل ۲-۳ ساختار شیمیایی تریپتوفان..... ۲۵

شکل ۲-۴نمایش مکانیسم اکسایش Trp..... ۲۸

شکل ۲-۵ فرمول شیمیایی انسولین..... ۳۱

شکل ۲-۶ مراحل تکمیل ساختار انسولین..... ۳۱

شکل ۲-۷ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای $۱۰^{-۶}$ × ۵/۰ مولار اپی نفرین، تریپتوفان و اسیداوریک در سطح (a) الکترود کربن شیشه ای برهنه، (b) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوتیوب کربن و (c) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوذرات مولیبدات فسفریک اسید سریم (III)، نانوتیوب کربن و مایع یونی(CNT-(Ce(III)PMo- ILs در محلول بافرفسفاتی و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۳۵

شکل ۲-۸ ولتاموگرام چرخه‌ای در غیاب(a,c) و در حضور(d,b) مخلوط سه آنالیت AA ۰/۵ میلی‌مولار، Ep ۰/۰۵ میلی‌مولار و UA ۰/۲ میلی‌مولار در سطح الکترودهای کربن شیشه ای (b,a اصلاح نشده (BGCE)، (d,c اصلاح شده با کافئیک اسید در محلول بافر فسفاتی با pH= ۷/۷ و سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۳۶

شکل ۲-۹ ولتاموگرام های چرخه‌ای محلول های (a) مخلوط سه آنالیتAA ۰/۱ میلی‌مولار، Ep ۰/۰۲ میلی‌مولار و UA ۰/۱ میلی‌مولار، (b) اسیدآسکوربیک، (c) اپی نفرین و (d) اسیداوریک در سطح الکترود اصلاح شده با کافئیک اسید در محلول بافر فسفاتی با pH=۷/7

و سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۳۷
شکل ۳-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نانوکامپوزیت مولیبدات فسفریک اسید-سریم(III) بدون مایع‌یونی(A)و به همراه مایع یونی(B)..... ۴۴
شکل ۳-۲ ولتاموگرام های چرخه‌ای در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با a) CNT-PMo- ILs و b) (CNT-Ce(III)PMo- ILs) در محلول بافر فسفاتی با pH= ۷و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۴۵
شکل ۳-۳ ولتاموگرام چرخه‌ای در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- **ILs**) در محلول بافر فسفاتی در pH های ۲ تا ۹ به ترتیب از a تا h و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۴۶
شکل ۳-۴ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH=۷ و سرعت های روبش a) ۲۰ ، b) ۴۰ ، c) ۶۰ ، d) ۸۰ ، e) ۱۰۰، f) ۲۰۰ ، g) ۳۰۰، h) ۴۰۰ و i) ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۴۸
شکل ۳-۵ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اپی نفرین با غلظت ۶ میکرو مولار (a) در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، (b) اصلاح شده با (CNT)، (c) اصلاح شده با (CNT- PMo) (d) اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo)، (e)اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH= ۸ و سرعت روبش ۱۰۰میلی ولت بر ثانیه..... ۵۱
شکل ۳-۶ ولتاموگرام‌های چرخه ای اپی نفرین با غلظت ۶ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی در pH های ۳ تا۹ به ترتیب از a تا g و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۵۳
شکل ۳-۷ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اپی نفرین با غلظت۶ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافرفسفاتی با pH=۸ و سرعت های روبش a) ۲۰ ، b) ۵۰ ، c) ۸۰ ، d) ۱۰۰ ، e) ۲۰۰ ، f) ۳۰۰، g) ۴۰۰و h) ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۵۶
شکل ۳-۸ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اسیداوریک با غلظت ۷ میکرو مولار (a) در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، (b) اصلاح شده با (CNT)، (c) اصلاح شده با (CNT- PMo)

(d) اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo)، (e)اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo-ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH= ۶ و سرعت روبش ۱۰۰میلی ولت بر ثانیه..... ۵۹
شکل ۳-۹ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اسیداوریک با غلظت۷ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH های ۳ تا ۹ به ترتیب از a تا g و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۰
شکل ۳-۱۰ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اسیداوریک با غلظت۵ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH=۶ و سرعت های روبش a) ۳۰ ، b) ۵۰ ، c) ۸۰ ، d) ۱۰۰ ، e) ۲۰۰ ، f) ۳۰۰ ، g) ۴۰۰ و h) ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۶۲
شکل ۳-۱۱ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تریپتوفان با غلظت ۶ میکرو مولار (a) در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، (b) اصلاح شده با (CNT)، (c) اصلاح شده با (CNT- PMo) (d) اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo)، (e)اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo-ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH= ۶ و سرعت روبش ۱۰۰میلی ولت بر ثانیه..... ۶۵
شکل ۳-۱۲ ولتاموگرام‌های چرخه ای تریپتوفان با غلظت ۶ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH های ۳ تا ۹ به ترتیب از a تا g و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۷
شکل ۳- ۱۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تریپتوفان باغلظت ۵ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH= ۶ و سرعت‌های روبش a) ۲۰ ، b) ۴۰ ، c) ۶۰ ، d) ۸۰ ، e) ۱۰۰ ، f) ۲۰۰ ، g) ۳۰۰ ، h) ۴۰۰ و i) ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۶۹
شکل ۳-۱۴ ولتاموگرام چرخه‌ای در حضور سه آنالیت Ep، UA و Try به طور همزمان با غلظت ۷ میکرو مولار در سطح الکترودهای کربن شیشه ای a) اصلاح نشده (BGCE)، b)اصلاح شده با (CNT) ، c) اصلاح شده با (CNT- PMo)، d) اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo) و e) اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)در محلول بافر فسفاتی با pH= ۷ و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۷۲

شکل ۳-۱۵ ولتاموگرام های چرخه‌ای محلول های (a) اپی نفرین، (b) اسیداوریک، (c) تریپتوفان و (d)مخلوط سه آنالیت با غلظت ۶ میکرو مولار در سطح الکترود اصلاح شده با CNT-Ce(III)PMo- ILs، در محلول بافر فسفاتی با pH=۷ و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۷۴

شکل۳-۱۶ اثر pH بر روی تعیین همزمان Ep، UAو Try در یک مخلوط سه تایی توسط الکترودکربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) توسط CV در گستره pH از ۳ تا ۹ که البته در شکل فقط pH های a) ۳، b) ۵، c) ۷ و d) ۹ نشان داده شده است، با غلظت ۷ میکرو مولار و سرعت روبش $۱۰۰mV.s^{-1}$..... ۷۵

شکل۳-۱۷ CV های مخلوط شامل اپی نفرین، تریپتوفان و اسیداوریک با غلظتهای مختلف در بافر با pH=۷ در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با CNT-Ce(III)PMo- ILs با سرعت روبش ۱۰۰mV/sبا غلظت های Try ($۴/۰\times۱۰^{-۵}$) و UA ($۴/۰\times۱۰^{-۴}$) و (Ep $۸/۷۵\times۱۰^{-۷}$، $۳/۰\times۱۰^{-۵}$، $۲/۲\times۱۰^{-۵}$، $۲/۴\times۱۰^{-۵}$، $۲/۶\times۱۰^{-۵}$، $۲/۸\times۱۰^{-۵}$، $۳/۲\times۱۰^{-۴}$) مولار ۷۸

شکل۳-۱۸ CV های مخلوط شامل اپی نفرین، تریپتوفان و اسیداوریک با غلظتهای مختلف در بافر با pH=۷ در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با CNT-Ce(III)PMo- ILs با سرعت روبش ۱۰۰mV/sبا غلظت های Try ($۴/۰\times۱۰^{-۵}$) ، Ep ($۴/۰\times۱۰^{-۵}$) وUA($۸/۷۵\times۱۰^{-۷}$، $۳/۰\times۱۰^{-۵}$، $۲/۲\times۱۰^{-۵}$، $۳/۴\times۱۰^{-۵}$، $۲/۶\times۱۰^{-۵}$، $۲/۸\times۱۰^{-۵}$، $۳/۲\times۱۰^{-۴}$) مولار..... ۷۸

شکل۳-۱۹ CV های مخلوط شامل اپی نفرین، تریپتوفان و اسیداوریک با غلظتهای مختلف در بافر با pH=۷ در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با CNT-Ce(III)PMo- ILs با سرعت روبش ۱۰۰mV/sبا غلظت های Ep ($۴/۰\times۱۰^{-۵}$) UA، ($۴/۰\times۱۰^{-۵}$) وTry($^{-۷}$ $۸/۷۵\times۱۰$، $۳/۰\times۱۰^{-۵}$، $۲/۲\times۱۰^{-۵}$، $۳/۴\times۱۰^{-۵}$، $۲/۶\times۱۰^{-۵}$، $۲/۸\times۱۰^{-۵}$، $۳/۲\times۱۰^{-۴}$) مولار..... ۷۹

شکل۳-۲۰ ولتامو گرام های چرخه ای اپی نفرین، تریپتوفان و اسیداوریک در محدودهٔ غلظت $۷/۰\times۱۰^{-۵}$-$۵/۰\times۱۰^{-۷}$ ، $۶/۶\times۱۰^{-۵}$ - $۳/۰\times۱۰^{-۷}$ ، $۶/۴\times۱۰^{-۵}$ - $۸/۰\times۱۰^{-۷}$ مولار به ترتیب مربوط به اپی نفرین، تریپتوفان و اسیداوریک در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) تحت شرایط بهینه pH =۷ و سرعت روبش $۱۰۰mV.s^{-1}$ ۸۰

شکل ۳-۲۱ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای انسولین با غلظت ۷ میکرو مولار (a) در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، (b) اصلاح شده با (CNT)، (c) اصلاح شده با (CNT- PMo)، (d) اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo)، (e)اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH= ۷ و سرعت روبش ۱۰۰میلی ولت بر ثانیه..... ۸۹

شکل ۳-۲۲ ولتاموگرام‌های چرخه ای انسولین با غلظت ۷ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH های ۳ تا ۱۰ به ترتیب از a تا h و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۹۰

شکل ۳-۲۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای انسولین با غلظت۷ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)، در محلول بافر فسفاتی با pH=۷ و سرعت های روبش a) ۲۰ ، b) ۴۰ ، c) ۶۰ ، d) ۸۰ ، e) ۱۰۰ ، f) ۲۰۰ ، g) ۳۰۰ ، h) ۴۰۰ و i) ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه ۹۲

شکل۳-۲۴ ولتامو گرام چرخه ای انسولین در محدودهٔ غلظت ، $۲/۲\times۱۰^{-۵}$ - $۶/۰\times۱۰^{-۷}$ مولار در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) تحت شرایط بهینه pH =۷ و سرعت روبش $۱۰۰mV.s^{-1}$..... ۹۴

شکل۳-۲۵ پاسخ جریان- زمان بدست آمده بوسیله الکترود اصلاح شده GC/ CNT- Ce(III)PMo- ILs تحت شرایط هم زدن، برای افزایش متوالی انسولین در محلول بافرفسفاتی (pH= ۷)..... ۹۵

فهرست نمودارها

عنوان نمودار **صفحه**

نمودار ۳-۱ تغییرات شدت جریان (▲) و پتانسیل (■) برحسب pH در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۴۷

نمودار ۳-۲ تغییرات شدت جریان آندی(■) و کاتدی(▲) بر حسب میکروآمپر با جذر سرعت روبش در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۴۹

نمودار ۳-۳ تغییرات شدت پتانسیل آندی(■) و کاتدی(▲) برحسب ولت با سرعت روبش در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۴۹

نمودار ۳-۴ تغییرات شدت جریان (▲) و پتانسیل آندی (■) اکسایش اپی نفرین با غلظت۶ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) بر حسب تغییرات pH..... ۵۴

نمودار ۳-۵ تغییرات شدت جریان آندی(■) و کاتدی(▲) اپی نفرین بر حسب میکروآمپر با جذر سرعت روبش در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۵۶

نمودار ۳-۶ تغییرات شدت پتانسیل آندی(■) و کاتدی(▲) اپی نفرین بر حسب سرعت روبش در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs)..... ۵۷

نمودار ۳-۷ تغییرات جریان (▲) و پتانسیل آندی (■) اکسایش اسیداوریک با غلظت۷ میکرو مولار در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) بر حسب تغییرات pH..... ۶۱

نمودار ۳-۸ تغییرات شدت جریان پیک اکسایشی اسیداوریک بر حسب میکروآمپر با جذر سرعت روبش در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (CNT-Ce(III)PMo- ILs) ۶۳

نمودار ۳-۹ تغییرات پتانسیل پیک اکسایشی اسیداوریک بر حسب ولت با سرعت روبش در