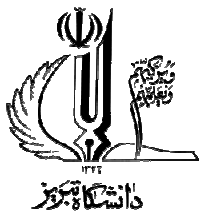


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

## پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان

کاربرد الکتروآلومینیم پوشیده شده با پالادیم اصلاح شده با آبی پروس به عنوان سنسور  
آمپرومتری در اندازه گیری مورفین و کدئین

استاد راهنما

دکتر محمد حسین پورنقی آذر

استاد مشاور

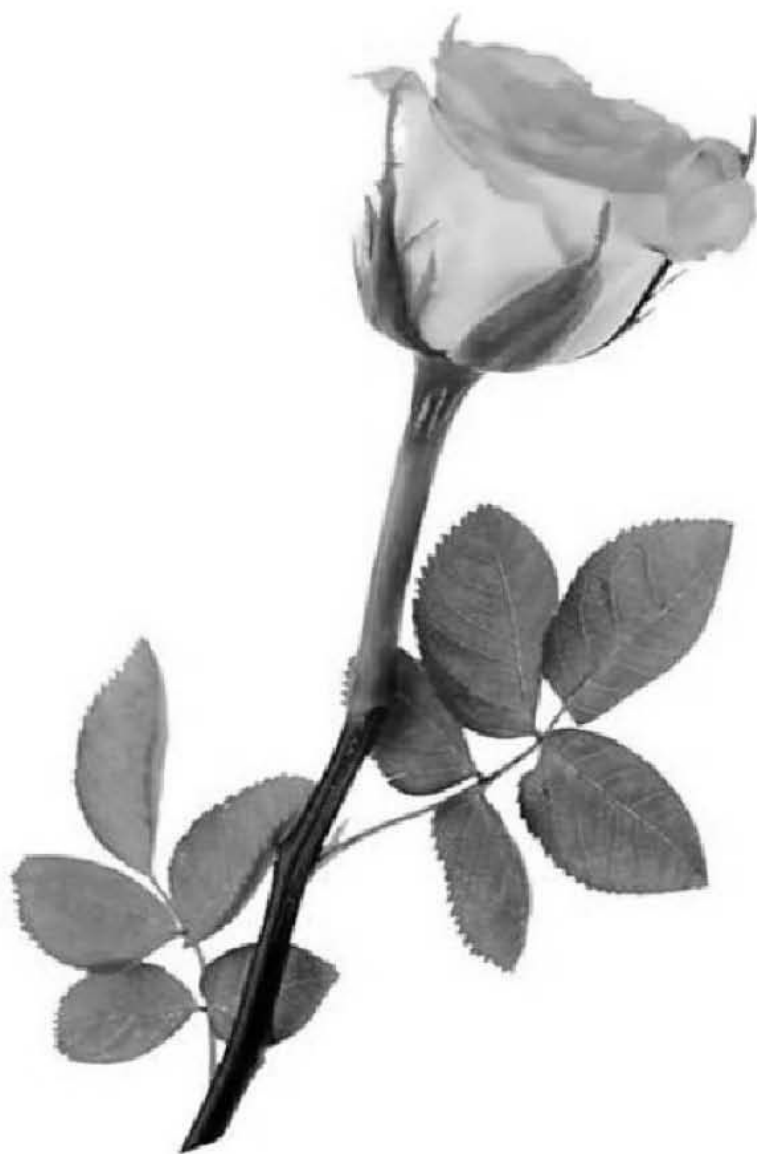
دکتر جوانشیر جوزن

پژوهشگر

افسانه سعادت‌ی راد

آذر ۱۳۸۶

تقدیم به همسر عزیزم افشین  
که همواره مشوقم برای پیشرفت و موفقیت است.



یا هو

خبر آمد خبری در راه است

سرخوش آن دل که از آن آگاه است

شاید این جمع باید شاید...

برده از چهره کشاید شاید.

ما کوله بار دل تا یک، بردوش نهاده، در این هلمون بیکران، راه می سپاریم

و تورا و نشان سر منزل تورا، می جوئیم...

الکون که بیاری خداوند متعال موفق به گذراندن این مرحله از  
تحصیل گشته‌ام بر خود لازم می‌دانم قدردان و سپاسگزار تمام کسانی باشم  
که در طول این دوره از مساعدت ایشان بهره‌مند شده‌ام:

با تشکر و سپاس فراوان از:

استاد راهنمای دانشمند؛

جناب آقای دکتر محمد حسین پورنقی آذر

که همواره از راهنمایی‌های ارزشمند ایشان  
در طول تحصیل و تدوین پایان‌نامه برخوردار بوده‌ام.

## باساس و قدردانی فراوان از:

- \* استاد مشاور ارجمندم، جناب آقای دکتر جوانشیر جوزن، که از بهکاری های علمی ایشان در انجام این پایان نامه بهره برده ام.
- \* استاد محترم جناب آقای دکتر حسین دانگلو که امر داوری پایان نامه را قسبل نموده اند.
- \* مدیریت محترم گروه شیمی تجزیه جناب آقای دکتر کریم اسدپور زینالی.
- \* ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر مجیدی، معاونت محترم پژوهشی جناب آقای دکتر نیائی و معاونت محترم آموزشی جناب آقای دکتر خانداری.
- \* سایر اساتید محترم دانشکده شیمی که در دوران تحصیل خوشبین علم و معرفتشان بوده ام.
- \* دوستان و همکاران ارجمندم در آزمایشگاههای پژوهشی الکتروشیمی و کروماتوگرافی، خانم های آهون، باهری، ضیائی و رنجبر، آقایان دکتر حبیبی، علیپور و خداکار.
- \* تمامی دوستانی که به نحوی در انجام این پایان نامه بهکاری داشته اند.
- \* با تشکر از خانواده بسیار عزیزم، پدر بزرگوار و مادر خداکارم، خواهر و برادر مهربانم.

نام خانوادگی دانشجو : سعادت‌راد	نام : افسانه
عنوان پایان نامه: کاربرد الکتروآلومینیم پوشیده شده با پالادیم اصلاح شده با آبی پروس به عنوان سنسور آمپرومتری در اندازه گیری مورفین و کدئین	
استاد راهنما : دکتر محمد حسین پورنقی آذر	استاد مشاور : دکتر جوانشیر جوزن
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد      رشته : شیمی دانشگاه : تبریز      دانشکده : شیمی تعداد صفحه : ۹۵      تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۶/۹/۲۱ گرایش : شیمی تجزیه	
کلید واژه ها : الکتروود اصلاح شده ، آبی پروس، مورفین و کدئین	
<p><b>چکیده :</b></p> <p>در این کار پژوهشی ، الکتروود آلومینیم پوشیده شده با پالادیم اصلاح شده با آبی پروس (PB/Pd-Al) برای الکترواکسیداسیون مورفین و کدئین به کار برده شد.</p> <p>در بخش اول این کار رفتار الکتروشیمیایی مورفین روی الکتروود (PB/Pd-Al) در حالت اکسیداسیون واسطه‌ای و غیرواسطه‌ای به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. با برآورد تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت ، مکانیسمی برای الکترواکسایش مورفین در سطح الکتروود (PB/Pd-Al) در هر دو حالت واسطه‌ای و غیرواسطه‌ای پیشنهاد شد. همچنین با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و کرنوآمپرومتری پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی الکترواکسایش مورفین شامل <math>D, n\alpha, \alpha, n</math> تعیین گردید. مقدار متوسط به دست آمده برای <math>D</math> برابر با <math>۳/۱ \times ۱۰^{-۵} \text{ cm}^2/\text{s}</math> می‌باشد، همچنین ثابت سرعت کاتالیتیکی در اکسیداسیون واسطه‌ای مورفین با استفاده از روش کرنوآمپرومتری برابر با <math>۲۶/۸ \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}</math> بدست آمد.</p> <p>در بخش دیگری از این کار پژوهشی ، به منظور اندازه‌گیری کمی مورفین و کاربرد تجزیه‌ای الکتروود اصلاح شده (PB/Pd-Al) از تکنیک حساس آمپرومتری هیدرودینامیک در پتانسیل تثبیت شده استفاده شد. محدوده خطی روش مذکور <math>۴-۲۸ \mu\text{M}</math> و حد تشخیص آن <math>۰/۵۱ \mu\text{M}</math> به دست آمد.</p> <p>بخش پایانی این کار، مربوط به بررسی رفتار الکتروشیمیایی کدئین روی الکتروود (PB/Pd-Al) با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و کرنوآمپرومتری و ارزیابی مقادیر <math>D, n\alpha, \alpha, n</math> می‌باشد. از تکنیک حساس آمپرومتری هیدرودینامیک در پتانسیل تثبیت شده برای اندازه گیری کدئین استفاده شد. محدوده خطی روش مذکور <math>۴-۴۰ \mu\text{M}</math> و حد تشخیص آن <math>۰/۷۳ \mu\text{M}</math> به دست آمد.</p> <p>این روش برای اندازه گیری مقادیر مورفین و کدئین در نمونه‌های دارویی با موفقیت بکار رفت.</p>	

## فهرست مطالب

ب	فهرست شکلها	.....
خ	فهرست جداول	.....

### فصل اول: بررسی منابع

۱	۱-۱) مقدمه	.....
۳	۲-۱) الکترودهای اصلاح شده شیمیایی توسط کمپلکسهای فروسیانیدی عناصر واسطه	.....
۴	۱-۲-۱) روش های اصلاح سطوح الکترودی با کمپلکس های فروسیانیدی عناصر واسطه	.....
۴	(الف) روش تک مرحله‌ای	.....
۵	(ب) روش دو مرحله‌ای	.....
۷	۳-۱) مورفین و اهمیت اندازه‌گیری آن	.....
۹	۴-۱) روشهای اندازه‌گیری مورفین	.....
۹	۱-۴-۱) روشهای کروماتوگرافی	.....
۱۴	۲-۴-۱) روشهای الکتروشیمیایی	.....
۱۵	۵-۱) کدئین و اهمیت اندازه‌گیری آن	.....
۱۶	۶-۱) روشهای اندازه‌گیری کدئین	.....
۱۸	۷-۱) روشهای اندازه‌گیری همزمان مورفین و کدئین	.....
۲۳	۸-۱) اهداف پژوهش حاضر	.....

### فصل دوم: مواد و روشها

۲۵	۱-۲) ترکیبات و مواد شیمیایی	.....
۲۶	۲-۲) وسایل و تجهیزات	.....
۲۶	۱-۲-۲) دستگاه های مورد استفاده در اجرای تکنیک های الکتروشیمیایی	.....
۲۶	۲-۲-۲) الکترودها	.....
۲۷	۳-۲) روش های آزمایش	.....



- ۲۷.....تهیه محلولهای مختلف (۱-۳-۲)
- ۲۸.....مراحل ساخت الکتروود صفحه آلومینیم (۲-۳-۲)
- ۲۹.....فرایند اصلاح الکتروود آلومینیم (۳-۳-۲)
- ۳۰.....تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (۴-۳-۲)
- ۳۰.....آمپرومتری (۵-۳-۲)
- ۳۰.....اندازه‌گیری مورفین و کدئین در نمونه داروئی به روش آمپرومتری (۶-۳-۲)
- ۳۰.....اندازه‌گیری مورفین در نمونه تزریقی (۱-۶-۳-۲)
- ۳۱.....اندازه‌گیری کدئین فسفات در قرص اسپرین کدئین (۲-۶-۳-۲)
- ۳۲.....روش بررسی مزاحمتها (۳-۶-۳-۲)

### فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳۴.....رفتار الکتروشیمیایی مورفین بر روی الکتروود PB/Pd-Al (۱-۳)
- ۳۴.....رفتار الکتروشیمیایی مورفین بر روی الکتروود Pd / Al (۱-۱-۳)
- ۳۴.....رفتار الکتروشیمیایی مورفین بر روی الکتروود PB/Pd-Al (۲-۱-۳)
- ۳۸.....تأثیر pH بر رفتار الکتروشیمیایی مورفین (۳-۱-۳)
- ۳۹.....رفتار الکتروشیمیایی مورفین بر روی الکتروود PB/Pd-Al در pH=۲ (درحالت اکسیداسیون واسطه‌ای) (۲-۳)
- ۳۹.....تأثیر سرعت روبش پتانسیل (۱-۲-۳)
- ۴۰.....برآورد تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت (۲-۲-۳)
- ۴۰.....برآورد تعداد کل الکترون های درگیر در الکترواکسایش واسطه‌ای مورفین و ارائه مکانیسم اکسیداسیون (۳-۲-۳)
- ۴۴.....مکانیسم اکسیداسیون (۳-۲-۳)
- ۴۵.....بررسی رفتار الکتروشیمیایی مورفین بر روی الکتروود PB/Pd-Al در pH = ۶ (درحالت اکسیداسیون غیر واسطه‌ای) (۳-۳-۳)
- ۴۶.....بررسی تاثیر سرعت روبش پتانسیل (۱-۳-۳)
- ۴۷.....برآورد تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت (۲-۳-۳)

- ۳-۳-۳ تعیین تعداد کل الکترون های درگیر در جریان اکسیداسیون غیر واسطه ای مورفین در pH=۶..... ۴۸
- ۳-۴ بررسی رفتار الکترواکسایش مورفین بر روی الکتروود اصلاح شده PB/Pd-Al با کرومونی آمپرومتری..... ۵۰
- ۳-۴-۱ تعیین ضریب انتشار..... ۵۰
- ۳-۴-۲ تعیین ثابت سرعت کاتالیتیکی..... ۵۲
- ۳-۵ کاربرد الکتروود اصلاح شده PB/Pd-Al بعنوان حسگر آمپرومتری مورفین..... ۵۴
- ۳-۵-۱ آمپرومتری هیدرودینامیک مورفین در pH=۲..... ۵۴
- ۳-۵-۱-۱ تأثیر زمان ته نشینی Pd بر روی شیب منحنیهای معیارگیری..... ۵۵
- ۳-۵-۱-۲ تأثیر زمان ته نشینی PB بر روی شیب منحنیهای معیارگیری..... ۵۶
- ۳-۵-۱-۳ تأثیر پتانسیل ثابت اعمال شده به الکتروود کار بر روی شیب منحنیهای معیارگیری..... ۵۷
- ۳-۵-۱-۴ نمودار معیارگیری در شرایط بهینه و در pH=۲ در حالت اکسیداسیون واسطه‌ای..... ۵۸
- ۳-۵-۱-۵ تعیین حد تشخیص (LOD) مورفین در pH=۲ در حالت اکسیداسیون واسطه‌ای..... ۶۰
- ۳-۵-۲ آمپرومتری هیدرودینامیک مورفین در pH=۶ در حالت اکسیداسیون غیرواسطه‌ای..... ۶۲
- ۳-۵-۲-۱ تأثیر پتانسیل ثابت اعمال شده به الکتروود کار در شیب منحنیهای معیارگیری..... ۶۲
- ۳-۵-۲-۲ نمودار معیارگیری در شرایط بهینه در pH=۶ در حالت اکسیداسیون غیرواسطه‌ای..... ۶۳
- ۳-۵-۲-۳ تعیین حد تشخیص (LOD) مورفین در pH=۶ در حالت اکسیداسیون غیر واسطه‌ای..... ۶۴
- ۳-۵-۳ بررسی مزاحمت کدئین در اندازه گیری مورفین در pH=۶..... ۶۶
- ۳-۵-۴ اندازه گیری مورفین در نمونه تزریقی مورفین..... ۶۷
- ۳-۵-۵ بررسی صحت اندازه گیری به روش بازیابی..... ۶۹
- ۳-۶ رفتار الکتروشیمیایی کدئین بر روی الکتروود PB/Pd-Al..... ۷۰
- ۳-۶-۱ تأثیر pH بر رفتار الکتروشیمیایی کدئین..... ۷۰
- ۳-۶-۲ تأثیر سرعت روبش پتانسیل..... ۷۲
- ۳-۶-۳ برآورد تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت..... ۷۳

۳-۶-۴) تعیین تعداد کل الکترون های درگیر در جریان اکسیداسیون غیر واسطه ای کدئین و ارائه مکانیسم اکسیداسیون .....	۷۶
۳-۷) بررسی رفتار الکترواکسایش کدئین روی الکتروده PB/Pd-Al با روش کروئامپرومتری .....	۷۷
۳-۷-۱) تعیین ضریب انتشار کدئین .....	۷۷
۳-۸) کاربرد الکتروده اصلاح شده PB/Pd-Al بعنوان حسگر آمپرومتری کدئین .....	۷۹
۳-۸-۱) بهینه سازی پتانسیل .....	۷۹
۳-۸-۲) نمودار معیارگیری در شرایط بهینه .....	۸۰
۳-۸-۳) تعیین حد تشخیص (LOD) .....	۸۲
۳-۸-۴) اندازه گیری کدئین در قرص اسپرین کدئین (۱۰ mg/ tablet) .....	۸۳
۳-۸-۵) بررسی صحت اندازه گیری کدئین در قرص اسپرین کدئین به روش بازیابی .....	۸۵
نتیجه گیری .....	۸۶
پیشنهادات .....	۸۷
منابع .....	۸۸

## فهرست شکلها

- شکل (۱-۱) ساختار شیمیایی و شکل سه بعدی مورفین ..... ۷
- شکل (۲-۱) ساختار شیمیایی کدئین فسفات ..... ۱۵
- شکل (۱-۲) مراحل ساخت الکترود صفحه آلومینیوم ..... ۲۹
- شکل (۱-۳) ولتاموگرامهای چرخه ای الکترود Pd/Al در الکترولیت زمینه  $0.5 \text{ M KNO}_3$  و استات  $0.2 \text{ M}$  در (a) غیاب و (b)  $4/5 \text{ mM}$  مورفین با سرعت روبش  $20 \text{ mV/s}$  ..... ۳۴
- شکل (۲-۳) ولتاموگرام چرخه ای الکترود اصلاح شده PB/Pd-Al در محلول  $\text{KNO}_3$   $0.5 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 3$ ) با سرعت روبش  $20 \text{ mV/s}$  ..... ۳۵
- شکل (۳-۳) ولتاموگرام های چرخه ای الکترود اصلاح شده PB/Pd-Al در محلول  $0.5 \text{ M KNO}_3$  و استات  $0.2 \text{ M}$  در  $\text{pH} = 6$ ، (الف) در غیاب و (ب) در حضور  $4/5 \text{ mM}$  مورفین با سرعت روبش  $20 \text{ mV/s}$  ..... ۳۷
- شکل (۴-۳) ولتاموگرام های چرخه ای الکترود PB/Pd-Al در الکترولیت زمینه استات  $0.2 \text{ M}$  و  $0.5 \text{ M KNO}_3$  حاوی  $4/5 \text{ mM}$  مورفین در pH های مختلف با سرعت روبش پتانسیل  $20 \text{ mV/s}$  ..... ۳۸
- شکل (۵-۳) ولتاموگرام های چرخه ای در الکترولیت زمینه استات  $0.2 \text{ M}$  و  $0.5 \text{ M KNO}_3$  حاوی  $4/5 \text{ mM}$  مورفین در  $\text{pH} = 2$  با سرعت های روبش فزاینده  $10, 20, 40, 60 \text{ mV/s}$  ..... ۴۰
- شکل (۶-۳) نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل ... ۴۰
- شکل (۷-۳) نمودار تغییرات پتانسیل پیک بر حسب لگاریتم سرعت روبش پتانسیل مربوط به ولتاموگرام های چرخه ای شکل (۵-۳) ..... ۴۱
- شکل (۸-۳) ولتاموگرام چرخه ای الکترود PB/Pd-Al در الکترولیت زمینه استات  $0.2 \text{ M}$  و  $0.5 \text{ M KNO}_3$  حاوی  $4/5 \text{ mM}$  مورفین در  $\text{pH} = 2$  با سرعت روبش  $20 \text{ mV/s}$  ..... ۴۲

- شکل (۹-۳) منحنی تافل الکترواکسایش مورفین بر روی الکتروده PB/Pd-Al مربوط به ولتاموگرام شکل (۸-۳) ..... ۴۳
- شکل (۱۰-۳) ولتاموگرام چرخه ای الکتروده اصلاح شده PB/Pd-Al در محلول  $KNO_3$  ۰/۵ M و استات ۰/۲ M در  $pH = 6$ ، در حضور ۴/۵ mM مورفین با سرعت روبش ۲۰ mV/s ..... ۴۵
- شکل (۱۱-۳) ولتاموگرام های چرخه ای در الکترولیت زمینه استات با  $pH = 6$  واجد ۴/۵ mM مورفین با سرعت های روبش فزاینده ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ ..... ۴۶
- شکل (۱۲-۳) نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل ..... ۴۷
- شکل (۱۳-۳) منحنی تافل الکترواکسایش مورفین بر روی الکتروده PB/Pd-Al مربوط به ولتاموگرام شکل (۱۰-۳) ..... ۴۸
- شکل (۱۴-۳) کرنوآمپروگرام های الکتروده به مساحت  $0.09 \text{ cm}^2$ ، با اعمال پله پتانسیل ۱ V، در مدت زمان ۱۵ s (a) الکترولیت زمینه استات با  $pH = 2$  فاقد مورفین و (b) الکترولیت زمینه حاوی ۴/۵ mM مورفین ..... ۵۱
- شکل (۱۵-۳) نمودار تغییرات I بر حسب  $t^{-1/2}$  حاصل از داده های کرنوآمپروگرام شکل (۱۴-۳) ..... ۵۱
- شکل (۱۶-۳) نمودار تغییرات  $I_{cat}/I_L$  بر حسب  $t^{1/2}$  حاصل از داده های کرنوآمپروگرام های شکل (۱۴-۳) ..... ۵۳
- شکل (۱۷-۳) (الف) نمودارهای معیار گیری برای الکتروده اصلاح شده PB/Pd-Al با زمان های ترسیب آبی پروس ۲ دقیقه و پالادیم (a) ۱، (b) ۲، (c) ۳، (d) ۴، دقیقه برای اندازه گیری مورفین در پتانسیل ۱/۰۵ V و الکترولیت زمینه  $KNO_3$  ۰/۵ M و استات ۰/۲ M در  $pH = 6$  تغییرات شیب نمودارهای معیارگیری بر حسب زمان ترسیب پالادیم ..... ۵۵
- شکل (۱۸-۳) (الف) نمودارهای معیار گیری آمپرومتری برای الکتروده اصلاح شده PB/Pd-Al با زمان های ترسیب پالادیم ۱ دقیقه و آبی پروس (a) ۱، (b) ۲، (c) ۳، (d) ۴، (e) ۵ و (d) ۶ دقیقه بر حسب غلظت برای اندازه گیری مورفین در پتانسیل ۱/۰۵ V و الکترولیت

- زمینه  $0.05M$   $KNO_3$  و استات  $0.2 M$  در  $pH=2$  (ب) تغییرات شیب حاصل از نمودارهای معیارگیری بر حسب مساحت سطح زیر پیک الکتروند ..... ۵۶
- شکل (۳-۱۹) نمودارهای معیارگیری آمپرومتری برای الکتروند اصلاح شده  $PB/Pd-Al$  در پتانسیل های  $V$  (۱/۱۵)،  $i$  (۱/۱۵)،  $h$  (۱/۱)،  $g$  (۱/۰۵)،  $f$  (۱)،  $e$  (۰/۹۵)،  $d$  (۰/۹)،  $c$  (۰/۸۵)،  $b$  (۰/۸) و  $a$  (۰/۷۵) برای اندازه گیری مورفین در الکترولیت زمینه  $0.05M$   $KNO_3$  و استات  $0.2 M$  در  $pH=2$  ..... ۵۷
- شکل (۳-۲۰) تغییرات شیب حاصل از نمودارهای معیارگیری شکل (۳-۱۹) بر حسب پتانسیل ..... ۵۸
- شکل (۳-۲۱-الف) پاسخهای آمپرومتری الکتروند  $PB/Pd-Al$  در الکترولیت زمینه  $KNO_3$   $0.05 M$  و استات  $0.2M$  در  $pH=2$  مربوط به غلظت های مختلف ..... ۵۹
- شکل (۳-۲۱-ب) نمودار تغییرات جریان بر حسب غلظت مورفین بر اساس پاسخهای آمپرومتری الکتروند در قسمت (الف) ..... ۵۹
- شکل (۳-۲۲) نمودارهای معیارگیری آمپرومتری برای الکتروند اصلاح شده  $PB/Pd-Al$  در پتانسیل های  $V$  (۰/۵)،  $a$  (۰/۵۵)،  $b$  (۰/۶)،  $c$  (۰/۶۵)،  $d$  (۰/۷)،  $e$  (۰/۷۵) و  $f$  در الکترولیت زمینه  $0.05M$   $KNO_3$  و استات  $0.2 M$  در  $pH=6$  ..... ۶۱
- شکل (۳-۲۳) تغییرات شیب حاصل از نمودارهای معیارگیری شکل (۳-۲۲) بر حسب پتانسیل ..... ۶۳
- شکل (۳-۲۴-الف) پاسخهای آمپرومتری الکتروند  $PB/Pd-Al$  در الکترولیت زمینه  $KNO_3$   $0.05 M$  و استات  $0.2M$  در  $pH=6$  مربوط به غلظت های مختلف ..... ۶۴
- شکل (۳-۲۴-ب) نمودار تغییرات جریان بر حسب غلظت مورفین بر اساس پاسخهای آمپرومتری الکتروند در  $pH=6$  در قسمت (الف) ..... ۶۴
- شکل (۳-۲۵) پاسخهای آمپرومتری مورفین در حضور کدئین به  $5ml$  الکترولیت زمینه  $0.05M$   $KNO_3$  و استات  $0.2 M$  با  $pH=6$  در پتانسیل تثبیت شده  $0.7V$  ..... ۶۶
- شکل (۳-۲۶-الف) پاسخهای آمپرومتری حاصل از افزایش نمونه تزریقی مورفین و

- ۶۸ محلول استاندارد مورفین در پتانسیل تثبیت شده  $1/0.5V$  به  $5\text{ ml}$  الکترولیت زمينه  $KNO_3$   $0.5M$  و استات  $0.2 M$  با  $pH = 2$  .....
- شکل (۳-۲۶-ب) نمودار تغییرات جریان مشاهده شده نسبت به افزایش محلول‌های نمونه و استاندارد مورفین به سل .....
- ۶۸ شکل (۳-۲۷) پاسخ‌های آمپرومتری مورفین در  $5\text{ ml}$  الکترولیت زمينه  $0.5M KNO_3$  و استات  $0.2 M$  با  $pH = 6$  در پتانسیل تثبیت شده  $0.7V$  .....
- ۶۹ شکل (۳-۲۸) ولتاموگرام‌های چرخه ای الکتروود اصلاح شده  $PB/Pd-Al$  در محلول  $0.5 M KNO_3$  و استات  $0.2 M$  در  $pH = 3$ ، (a) در غیاب و (b) در حضور  $5\text{ mM}$  کدئین سرعت روبش  $20\text{ mV/s}$  .....
- ۷۰ شکل (۳-۲۹) ولتاموگرام‌های چرخه ای الکتروود  $PB/Pd-Al$  در الکترولیت زمينه استات  $0.2 M$  و  $0.5 M KNO_3$  حاوی  $5\text{ mM}$  کدئین در pH های الف (۲، ب) ۳، ج) ۴، د) ۵، هـ) ۶ با سرعت روبش پتانسیل  $20\text{ mV/s}$  .....
- ۷۱ شکل (۳-۳۰) ولتاموگرام‌های چرخه ای در الکترولیت زمينه  $0.5 M KNO_3$  و استات  $0.2 M$  در  $pH = 4$  واجد  $5\text{ mM}$  کدئین با سرعت های روبش فزاینده  $20, 40, 60, 80, 100, 120\text{ mV/s}$  .....
- ۷۲ شکل (۳-۳۱) نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل
- ۷۳ شکل (۳-۳۲) نمودار تغییرات پتانسیل پیک آندی بر حسب لگاریتم سرعت روبش پتانسیل مربوط به ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل (۳-۳۰) .....
- ۷۳ شکل (۳-۳۳) ولتاموگرام چرخه ای الکتروود  $PB/Pd-Al$  در الکترولیت زمينه  $0.5M KNO_3$  و استات  $0.2 M$  در  $pH = 4$  .....
- ۷۴ شکل (۳-۳۴) منحنی تافل الکترواکسایش کدئین بر روی الکتروود  $PB/Pd-Al$  مربوط به ولتاموگرام چرخه‌ای شکل (۳-۳۳) .....
- ۷۵ شکل (۳-۳۵) کرنوآمپروگرام‌های الکتروود به مساحت  $0.09\text{ cm}^2$ ، با اعمال پله پتانسیل  $V$   $1/2$ ، در مدت زمان  $30\text{ s}$  (a) الکترولیت زمينه فاقد کدئین و (b) الکترولیت زمينه
- ۷۸

- ..... حاوی ۷mM کدئین
- شکل (۳۶-۳) نمودار تغییرات I بر حسب  $t^{-1/2}$  حاصل از داده های کرنوآمپروگرام  
 شکل(۳-۳۵) .....  
 ۷۸
- شکل (۳۷-۳) نمودارهای معیار گیری آمپرومتری برای الکتروود اصلاح شده PB/Pd-Al در  
 پتانسیل های ۱/۲ V (e)، ۱/۱۵ (d)، ۱/۱ (c)، ۱/۰۵ (b)، ۱ (a) برای اندازه گیری کدئین در  
 الکترولیت زمینه  $KNO_3$ ، ۰/۵M و استات ۰/۲ M در pH=۴ .....  
 ۷۹
- شکل (۳۸-۳) تغییرات شیب حاصل از نمودارهای معیارگیری شکل (۳۷-۳) بر حسب  
 پتانسیل .....  
 ۸۰
- شکل(۳۹-۳- الف) پاسخ های آمپرومتری الکتروود PB/Pd-Al در الکترولیت زمینه  
 $KNO_3$  ۰/۵ M و استات ۰/۲M در pH= ۴ مربوط به غلظت های مختلف .....  
 ۸۱
- شکل(۳۹-۳- ب) نمودار تغییرات جریان بر حسب غلظت کدئین بر اساس پاسخ های  
 آمپرومتری الکتروود در قسمت (الف) .....  
 ۸۱
- شکل(۴۰-۳- الف) پاسخ های آمپرومتری حاصل از افزایش محلول قرص اسپرین کدئین و  
 محلول استاندارد کدئین در پتانسیل تثبیت شده ۱/۱V به ۵ml الکترولیت زمینه  $KNO_3$  M  
 ۰/۵ و استات ۰/۲ M با pH= ۴ .....  
 ۸۳
- شکل (۴۰-۳- ب) نمودار تغییرات جریان مشاهده شده نسبت به افزایش محلول های نمونه  
 و استاندارد کدئین به سل .....  
 ۸۳
- شکل(۴۱-۳). پاسخ های آمپرومتری کدئین در ۵ml الکترولیت زمینه  $KNO_3$  ۰/۵M و  
 استات ۰/۲ M با pH= ۴ در پتانسیل تثبیت شده ۱/۱V .....  
 ۸۵



## فهرست جداول

- جدول (۱-۲) مواد، فرمول شیمیایی، شرکت تولید کننده و کاربردها ..... ۲۵
- جدول (۲-۲) نمونه های حقیقی مورد استفاده در بخش تجربی ..... ۲۶
- جدول (۱-۳) داده های جریان- غلظت حاصل از اجرای روش آمپرومتری در  $\text{pH}=2$  ..... ۶۱
- جدول (۲-۳) داده های جریان- غلظت حاصل از اجرای روش آمپرومتری در  $\text{pH}=6$  ..... ۶۵
- جدول (۳-۳) نتایج حاصل از تکرار آزمایش آمپرومتری در تعیین مقدار مورفین در نمونه تزریقی ( $10 \text{ mg/ } 1 \text{ ml}$ ) ..... ۶۷
- جدول (۴-۳) ارزیابی مقادیر بازیافت در نمونه تزریقی مورفین ..... ۶۹
- جدول (۵-۳) داده های جریان- غلظت حاصل از اجرای روش آمپرومتری ..... ۸۲
- جدول (۶-۳) نتایج حاصل از تکرار آزمایش آمپرومتری در تعیین مقدار کدئین در قرص آسپرین کدئین ..... ۸۴
- جدول (۷-۳) ارزیابی مقادیر بازیافت در نمونه قرص آسپرین کدئین ..... ۸۵

**فصل اول:**

**بررسی منابع**

## ۱-۱) مقدمه

استفاده از الکتروود جامد چه به منظور تجزیه و چه به منظور مطالعه فرایندهای الکتروودی، باعث می‌شود سطح الکتروود به مرور زمان و به علت جذب سطحی گونه‌های داخل محلول یا محصولات واکنش‌های الکتروشیمیایی، دستخوش تغییرات شود. حضور اجتناب ناپذیر مواد فعال در سطح الکتروود می‌تواند منجر به مزاحمت‌های معنادار و مشکلات روئین شدن الکتروود (Passivation) شود. بویژه هنگامی که محلول نمونه دارای ترکیبات آلی از قبیل کربوهیدراتها و الکها باشد، الکتروود تغییرات جدی‌تری پیدا می‌کند. این تغییرات منجر به کاهش حساسیت یا تکرارپذیری پاسخ الکتروود می‌شود و در موارد شدیدتر حتی از انتقال بار به سطح الکتروود جلوگیری می‌کند. یکی از راههای رهایی از پدیده جذب و اثرات آلوده شدن<sup>۱</sup> استفاده از الکتروودهای اصلاح شده است.

از زمان ابداع مفهوم الکتروودهای اصلاح شده<sup>۲</sup> (CME's) در اواسط دهه ۱۹۷۰، تحقیق در رابطه با الکتروودهای اصلاح شده مورد توجه بوده است [۱]. اصلاح الکتروود به مفهوم پوشاندن سطح الکتروود با لایه‌ای از یک ترکیب شیمیایی به منظور تغییر رفتار الکتروشیمیایی الکتروود و گونه‌های شیمیایی محلول است. با اصلاح شیمیایی سطح الکتروود، الکتروود خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، نوری و سایر خواص گونه تثبیت شده را از خود نشان می‌دهد.

تا اواسط سال ۱۹۷۰ الکتروودهای مرسوم در الکتروشیمی موادی چون کربن، طلا، جیوه و پلاتین بودند و اغلب از همین الکتروودها بعنوان بستر نیز برای تهیه الکتروودهای اصلاح شده استفاده شده است. از نیم رساناهایی مانند ITO<sup>۳</sup> و SnO هم برای تهیه الکتروودهای اصلاح شده استفاده شده است. علاوه بر بسترهای فوق محققان از بسترهای ارزان قیمت و مناسب دیگر مانند آلومینیوم و روی نیز استفاده کرده‌اند [۲-۱۰]. این بسترها پایداری مکانیکی و شیمیایی خوبی دارند و قبل از اصلاح با فرایندهایی نظیر صیقل دادن یا یک فرایند شیمیایی و الکتروشیمیایی پیش تیمار می‌شوند.

<sup>۱</sup> - Fouling

<sup>۲</sup> - Chemically modified electrodes

<sup>۳</sup> - Indium-Tin oxide

تاکنون مواد مختلفی برای اصلاح الکترودها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که می‌توان همه آنها را در دو دسته ترکیبات آلی و معدنی قرار داد. ترکیبات آلی به دو صورت عمده تک لایه از ترکیبات شیمیایی یا چند لایه از مواد پلیمری بکار گرفته شده‌اند. لایه‌های پلیمری مورد استفاده به دلیل قابلیت انتقال الکترون و یا انتقال یونها، خصلت رسانایی از خود نشان می‌دهند.

تک لایه‌ها می‌توانند با روشهایی مانند جذب سطحی برگشت ناپذیر<sup>۱</sup>، اتصال کووالانسی<sup>۲</sup> یا به شکل تجمع‌های سازمان یافته و از طریق انتقال لانگمویر - بلدگت<sup>۳</sup> و تکنیکهای خود تجمعی<sup>۴</sup> در سطح الکتروود ایجاد شوند [۱۱].

فیلم‌های پلیمری هم از محلول حاوی منومر و هم از محلول حاوی پلیمر در سطح الکتروود نشانده می‌شوند. تهیه فیلم‌های پلیمری از محلول حاوی پلیمر، شامل مراحل از قبیل فروبردن الکتروود در محلول، چرخاندن الکتروود در محلول، اتصال کووالانسی از طریق گروههای عاملی و ترسیب الکتروشیمیایی می‌باشد. برای تهیه فیلم‌های پلیمری از محلول حاوی منومر می‌توان از پلیمریزاسیون حرارتی، الکتروشیمیایی، پلازما یا فتوشیمیایی استفاده کرد.

انواع مختلفی از ترکیبات معدنی، از قبیل اکسیدهای فلزی، خاک‌های رس، زئولیت‌ها، متالوسیانین‌ها، ذرات فلزات واسطه، پلی اکسومتالات‌ها، سیانیدهای چند هسته‌ای فلزات واسطه و... نیز می‌توانند بعنوان اصلاحگر در سطح الکترودها نشانده شوند. این لایه‌ها از آنجائیکه ساختارهای کاملاً معین و پایداری حرارتی و شیمیایی خوبی دارند و به آسانی در دسترس می‌باشند مورد توجهند. در اصلاح بسیاری از الکترودها به منظور تهیه بیوسنسورهای الکتروشیمیایی از ترکیبات مشتق شده زیستی استفاده می‌شود. در این بیوسنسورها قسمت اصلی کار شامل نشاندن یک پوشش حساس

<sup>1</sup> - Irreversible adsorption

<sup>2</sup> - Covalent attachment

<sup>3</sup> - Langmuir-Blodgett transfer

<sup>4</sup> - Self-assembly