

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم با عشق و سپاس

به همسر

و

به بهترین بهترین‌های زندگی‌ام به کسانی که بودنشان انگیزه‌ی بودنم است:

پدر و مادر عزیز

تقدیر و تشکر فراوان:

- از جناب آقای دکتر مجید آروند، استاد راهنمای گرانقدر و محترم، بخاطر تمام زحمات، راهنمایی‌های ارزنده و صبر و حوصله‌ی فراوانی که در طول تکمیل پروژه داشتند
- از جناب آقای دکتر محمد علی زنجانی، استاد مشاور محترم، بخاطر تمام راهنمایی‌ها در دوره‌ی کارشناسی ارشد و تکمیل این پروژه
- از جناب آقای دکتر عبدالرضا میرمحسنی، داور خارجی محترم، بخاطر پذیرفتن زحمت مطالعه دقیق رساله و داوری آن
- از جناب آقای دکتر رضا انصاری، داور داخلی محترم، بخاطر قبول زحمت داوری رساله
- از جناب آقای دکتر علی محمدخواه، داور داخلی محترم، بخاطر قبول زحمت داوری رساله
- از جناب آقای دکتر شهریار سعیدی مهرورز، نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، بخاطر قبول زحمت حضور در جلسه دفاعیه
- از جناب آقای دکتر علی اکبر بخاطر تمام درس‌هایی که از ایشان آموختم
- از همه اساتید گروه شیمی بویژه مدیر گروه محترم، جناب آقای دکتر قلمی
- از برادر و خواهر عزیز همسر و خانواده‌ی محترم‌شان بخاطر تمام محبت‌ها و حضور گرم‌شان در جلسه دفاعیه
- از برادران عزیز و بزرگوایم بخاطر تمام زحمات بی‌شائبه و دلگرمی‌های همیشگی‌شان، از همسران محترم‌شان بخاطر تمام کمک‌های صادقانه و بی‌دریغ‌شان و از صدف عزیزم بخاطر امید و انرژی بی‌پایانش
- از دوست عزیزم سرکار خانم طاهره محمدقلی زاده به خاطر کمک‌های فراوانش
- از تمام دوستان، همکاران، همکلاسیان و تمام دانشجویان ارشد و دکتری دانشکده‌ی علوم پایه که در جلسه دفاعیه حضور داشته و یا در تکمیل پروژه کوچکترین کمکی به من داشتند
- از کلیه همکاران محترم در تصفیه خانه بزرگ آب گیلان

چکیده فارسی:

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی ترکیبات دارویی و بیولوژیکی مهم روی سطح الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به روش‌های ولتامتری مریم وزیری تالش

در بخش اول پایان‌نامه رفتار الکتروشیمیایی آتنولول (AT) در سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با ژئولیت موردنیت (MOR-MCPE) بررسی شد. الکترودهای تهیه شده فعالیت الکتروکاتالیزوری مناسبی به آتنولول نشان داد و باعث بهبود حساسیت (جریان آندی) شد. مکانیسم اکسیداسیون آتنولول در سطح MOR-MCPE حاوی مقادیر متفاوت موردنیت به کمک ولتامتری چرخه‌ای (CV) و ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV) بررسی گردید. مقدار pH بهینه برابر 5/0 با بفر استات تهیه شد. پاسخ ولتامتری خطی برای آتنولول در گستره‌ی غلظت 0/4 تا 80 $\mu\text{mol/L}$ با شیب 0/676 $\mu\text{A}/\mu\text{mol/L}$ بدست آمد. LOD و LOQ به ترتیب 0/1 $\mu\text{mol/L}$ و 26/6 $\mu\text{g/L}$ و 0/35 $\mu\text{mol/L}$ و 93/1 $\mu\text{g/L}$ بدست آمد. نتایج مشاهده شده برای آتنولول در فرآورده‌های دارویی (قرص) در توافق خوبی در مقایسه با روش مرجع بود. در نتیجه در این بخش مشخص شد که الکترودهای اصلاح شده با موردنیت می‌تواند برای اندازه‌گیری گزینش‌پذیر آتنولول مناسب باشد.

در بخش دوم این پایان‌نامه روش‌های CV، DPV و RDE (ولتامتری صفحه‌ی چرخان) برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی تیونینکارب (TB) در الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با رنگ آزو 2-4-((4-اتوکسی فنیل)دی آزنیل) فنیل آمینو) اتانول (EDPE)، EDPE/MCPE، بکار برده شد. الکترودهای اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیزوری خوبی نسبت به تیونینکارب از خود نشان داد بطوری که جریان بطور قابل ملاحظه‌ای نسبت به زمانی که الکترودهای شیشه‌ای استفاده شده بود، افزایش یافت. پارامترهای سینتیکی نظیر k_s و α به ترتیب $14/6 \text{ s}^{-1}$ و 0/48 بدست آمد. بهترین پیک کاتدی در بفر استات 0/1 مولار با pH = 3/0 مشاهده شد. پاسخ DPV الکترودهای اصلاح شده به غلظت تیونینکارب در گستره‌ی 0/96 تا 106 $\mu\text{g/L}$ خطی بود. LOD برابر 0/025 $\mu\text{g/L}$ بدست آمد. دقت روش با انجام 8 اندازه‌گیری تکراری در غلظت 25 $\mu\text{g/L}$ تیونینکارب محاسبه شد که RSD برابر 2/9٪ بدست آمد.

در بخش سوم این پایان‌نامه از روش‌های CV و DPV برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی دیازینون در سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس کبالت (II) تریس (اتیلن دی آمین) دیدید $(\text{Co(en)}_3\text{I}_2)$ استفاده شد. کمپلکس کبالت پیک آندی در 620 mV نسبت به الکترودهای مرجع Ag/AgCl در الکترولیت پشتیبان KNO_3 با غلظت 0/1 mol/L در سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده از خود نشان داد. در حضور دیازینون شدت این پیک آندی با افزایش غلظت دیازینون افزایش یافت. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون خطی دیازینون در گستره‌ی 0/05 تا 27 mg/L با LOD برابر 7/50 $\mu\text{g/L}$ بدست آمد ($3S_b/m$). کاربرد این الکترودهای اصلاح شده برای اندازه‌گیری دیازینون در نمونه‌های آبی متفاوت بررسی شد. این الکترودها دقت بسیار مناسب ($\text{RSD} \leq 0/04\%$) و پاسخ ولتامتری بسیار پایدار به دیازینون نشان داد.

در بخش چهارم این پایان‌نامه نیز از روش‌های CV، DPV و RDE برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی اکسادیارژیل در الکترودهای خمیر نانولوله کربنی اصلاح شده با رنگ آزو 2-4-((4-استیل فنیل)دی آزنیل) فنیل آمینو) اتانول (ADPE) استفاده شد. الکترودهای اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیزوری مناسبی نسبت به اکسادیارژیل از خود نشان داد. جریان قابل ملاحظه‌ای بعد از اصلاح‌سازی سطح نسبت به الکترودهای کربن شیشه‌ای مشاهده شد. مقادیر k_s و α به ترتیب $1/16 \text{ s}^{-1}$ و 0/41 بدست آمد. پاسخ ولتامتری الکترودهای خمیر نانولوله کربنی به اکسادیارژیل در گستره‌ی 8/00 $\mu\text{g/L}$ تا 1/43 mg/L بدست آمد و LOD نیز 0/78 $\mu\text{g/L}$ محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: فرآورده‌های دارویی، الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، دیازینون، اصلاح‌کننده، ژئولیت، ولتامتری

Abstract:

Study of electrochemical behavior of important pharmaceuticals and biological compounds on the chemically modified electrodes by voltammetric methods
Maryam Vaziri Talesh

In the first section of thesis, the electrochemical behavior of atenolol (ATN) at the surface of a carbon paste electrode modified with mordenite zeolite (MOR-MCPE) is described. The prepared electrode shows a good electrocatalytic activity toward the oxidation of atenolol, which is leading to considerable improvement of sensitivity (anodic current). The mechanism of oxidation of ATN at the surface of the MOR-MCPE containing various percents of mordenite is thoroughly investigated by cyclic and differential pulse voltammetry. The optimal pH value was 5.0 for acetate buffer. A linear voltammetric response for ATN was obtained in the concentration range of 0.4 to 80 $\mu\text{mol/L}$ with a slope of 0.676 $\mu\text{A}/\mu\text{mol/L}$. The LOD and LOQ of the electrode were 0.1 $\mu\text{mol/L}$ (26.6 $\mu\text{g/L}$) and 0.35 $\mu\text{mol/L}$ (93.1 $\mu\text{g/L}$), respectively. The results obtained for ATN in pharmaceutical formulations (tablets) was in agreement with compared reference method. In conclusion, this study has illustrated that the proposed electrode modified with mordenite is suitable for selective measurements of ATN.

In the second section of thesis, cyclic voltammetry, chronoamperometry, and rotating disk electrode voltammetry were used to investigate the electrochemical behavior of thiobencarb (TB) at carbon paste electrode modified with an azo dye, 2-(4-((4-ethoxyphenyl)diazanyl)phenylamino)ethanol (EDPE), EDPE/modified carbon paste electrode (MCPE). The modified electrode showed high electrocatalytic activity toward thiobencarb. The current was enhanced significantly relative to the situation prevailing when a bare glassy carbon electrode was used. The kinetics parameters of this process were calculated, k_s and α were 14.6 s^{-1} and 0.48, respectively. The best defined cathodic peak was obtained with 0.1 mol/L acetate buffer (pH 3.0). The differential pulse voltammetry response of the MCPE was linear against the concentration of TB in the range of 0.96 to 106 $\mu\text{g/L}$. The LOD was found to be 0.025 $\mu\text{g/L}$. The precision was examined by carrying out eight replicate measurements at a concentration of 25 $\mu\text{g/L}$ TB; the relative standard deviation was 2.9%

In the third section of thesis, cyclic and differential pulse voltammetric methods were used to investigate the electrochemical behavior of diazinon at carbon paste electrode modified with tris(ethylenediamine) cobalt(II) iodide ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_2$). Cobalt complex showed an anodic peak at 620 mV (vs. Ag/AgCl, in KNO_3 0.1 M as supporting electrolyte) at carbon paste modified electrode. In the presence of diazinon, anodic peak intensity increased with increasing concentration of diazinon. Under optimized conditions, a linear calibration curve for diazinon was obtained in the range from 0.05 to 27 mg/L with detection limit 7.50 $\mu\text{g/L}$ ($3S_b/m$). Applications of the modified electrode to the determination of diazinon in different water samples were also tested. The results showed a very good precision ($\text{RSD} \leq 0.04\%$) and very stable voltammetric response towards diazinon.

In the fourth section of thesis cyclic, voltammetry and rotating disk electrode voltammetry were used to investigate the electrochemical behavior of oxadiargyl at carbon nanotubes-paste electrode modified with an azo dye, 2-(4-((4-acetylphenyl)diazanyl)phenylamino)ethanol (ADPE), ADPE/MCNPE. The modified electrode showed high electrocatalytic activity toward oxadiargyl. The current was enhanced significantly relative to the situation prevailing when an unmodified carbon nanotube-paste electrode was used. The k_s and α were 1.16 s^{-1} and 0.41, respectively. The differential pulse voltammetry response of the modified carbon nanotube-paste electrode was linear against the concentration of oxadiargyl in the range of 8.00 $\mu\text{g/L}$ to 1.43 mg/L. The limit of detection was found to be 0.78 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: Pharmaceuticals, Chemically modified electrode, Diazinon, Modifiers, Zeolite, Voltammetry

وزارت علوم و تحقیقات و فناوری

دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

رساله جهت دریافت دکتری شیمی تجزیه (Ph.D.)

عنوان رساله:

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی ترکیبات دارویی و بیولوژیکی مهم روی سطح
الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به روش‌های ولتامتری

از:

مریم وزیری تالش

استاد راهنما:

دکتر مجید آرونند

استاد مشاور:

دکتر محمد علی زنجانیچی

دی 1390

عنوان	صفحه
فهرست جدول‌ها.....	ح
فهرست شکل‌ها.....	خ
چکیده فارسی.....	ز
چکیده انگلیسی.....	س

فصل اول: مقدمه و تئوری

1-1 مقدمه‌ای بر روش‌های الکتروشیمیایی.....	2
2-1 معرفی انواع تکنیک‌های الکتروشیمیایی.....	2
3-1 روش‌های پتانسیومتری.....	3
4-1 روش‌های پتانسیواستاتیک.....	3
1-4-1 روش‌های اعمال پله پتانسیل.....	4
2-4-1 روش‌های پیمایش پتانسیل.....	5
5-1 کرونوآمپرومتری.....	5
6-1 ولتامتری با الکتروود جامد ساکن.....	6
1-6-1 ولتامتری با روبش خطی پتانسیل یا L.S.V.....	6
2-6-1 ولتامتری چرخه‌ای.....	8
7-1 ولتامتری با الکتروود جامد چرخان.....	11
8-1 ولتامتری پالسی تفاضلی.....	13
9-1 مطالعه مکانیسم واکنش‌های همگن همراه.....	14
1-9-1 مکانیسم $CE(E_T)$	15
2-9-1 مکانیسم $EC(E_T)$	16
3-9-1 مکانیسم E_TCE_T	17
10-1 الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی.....	18
11-1 انواع روش‌های تهیه الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی.....	19
1-11-1 تهیه الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی بر اساس جذب.....	19
1-1-11-1 روش جذب فیزیکی.....	19
2-1-11-1 روش‌های جذب شیمیایی.....	22
2-11-1 روش‌های تهیه الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی پیوند شده بصورت کوالانسی.....	23
3-11-1 روش‌های تهیه الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی بصورت چند لایه همگن (همشکل).....	25
4-11-1 روش‌های تهیه الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی بصورت چند لایه ناهمگن (غیر همشکل).....	28
12-1 زئولیت‌ها نمادی از مواد میکروپور.....	31
13-1 سموم و آفت‌کش‌ها.....	32
1-13-1 طبقه بندی آفت‌کش‌ها بر اساس سیستم هدف.....	32
2-13-1 طبقه بندی سموم و آفت‌کش‌ها بر اساس ساختار شیمیایی آنها.....	33
3-13-1 روش‌های اندازه‌گیری سموم و آفت‌کش‌ها.....	34
1-3-13-1 روش کروماتوگرافی مایع (LC).....	34
2-3-13-1 اسپکترومتری جرمی (MS).....	35
3-3-13-1 روش‌های الکتروشیمیایی.....	40
4-13-1 انواع الکتروود بکار برده شده در اندازه‌گیری سموم.....	41

41	1-4-13-1 الکتروود جیوه
42	1-4-13-1 1-تری آزین ها
42	1-4-13-1-2- سموم اورگانوفسفات ها
44	1-4-13-1-3- سموم اورگانوکلریدها
44	1-4-13-1-4- سموم کاربامات ها و تیوکاربامات ها
44	2-4-13-1 الکتروود های جامد
46	14-1 بیماری های قلبی
46	1-14-1 مکانیسم داروهای ضد بیماری های قلبی
46	2-14-1 طبقه بندی داروهای ضد بیماری های قلبی
46	1-2-14-1 بازدارنده های ACE
47	2-2-14-1 داروهای ضد اضطراب
47	3-2-14-1 داروهای مسدودکننده ی شبکه ای کلسیم
47	4-2-14-1 دیگوکسین (Digoxin)
47	5-2-14-1 داروهای ادرار آور (Duretics)
47	6-2-14-1 داروهای مسدودکننده ی β (β -blocker)
49	15-1 جمع بندی و اهداف پایان نامه
50	مراجع

فصل دوم: مطالعه الکتروشیمیایی آتنولول در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با ژئولیت موردنیت

54	1-2 مقدمه
56	2-2 بخش تجربی
56	1-2-2 مواد و معرف ها
57	2-2-2 تهیه الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با ژئولیت (Z-MCPE)
58	3-2-2 دستگاهها
58	4-2-2 تهیه استاندارد ها و محلول های بافر
58	5-2-2 دستور کار
59	6-2-2 روش مقایسه
59	3-2 نتایج و بحث
59	1-3-2 رفتار الکتروشیمیایی آتنولول بر روی الکتروود خمیر کربن (CPE)
61	2-3-2 اثر مقدار موردنیت
62	3-3-2 اثر pH
63	4-3-2 زمان پیش تغلیظ
64	5-3-2 مطالعه مزاحمت ها
65	6-3-2 منحنی کالیبراسیون، تکرارپذیری و دقت
68	7-3-2 کاربردهای تجزیه ای
71	4-2 نتیجه گیری
72	مراجع

فصل سوم: رفتار الکتروشیمیایی و بررسی ولتامتری پالسی تفاضلی تیوبنکارب بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با 2-4-4-1-4-اتوکسی فنیل)دی آزنیل(فنیل آمینو)اتانول

75.....	1-3-1 مقدمه
77.....	2-3-2 بخش تجربی
77.....	1-2-3-1 مواد و معرف ها
78.....	2-2-3-2 دستگاهها
78.....	3-2-3-3 تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده
79.....	4-2-3-4 تهیه ی نمونه های حقیقی
80.....	3-3-3 نتایج و بحث
80.....	1-3-3-1 رفتار الکتروشیمیایی ترکیب آزو (EDPE)
83.....	2-3-3-2 اثر pH بر روی پتانسیل پیک
84.....	3-3-3-3 بررسی های ولتامتری چرخه ای
88.....	4-3-3-4 بررسی های کرو نو آمپرومتری
89.....	5-3-3-5 ولتامتری صفحه چرخان (RDE)
92.....	6-3-3-6 بررسی های ولتامتری پالسی تفاضلی
93.....	7-3-3-7 پایداری الکتروود اصلاح شده
94.....	8-3-3-8 کاربردهای تجزیه ای
96.....	4-3-4 نتیجه گیری
97.....	مراجع

فصل چهارم: مطالعات ولتامتری دیازینون بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس کبالت (II) تریس (اتیلن - دی آمین)یدید

99.....	1-4-1 مقدمه
102.....	2-4-2 بخش تجربی
102.....	1-2-4-1 مواد و معرف ها
102.....	2-2-4-2 تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده (CMEs)
102.....	3-2-4-3 دستگاهها
103.....	3-4-3 نتایج و بحث
103.....	1-3-4-1 مطالعات ولتامتری بر روی دیازینون
103.....	1-1-3-4-1 انواع اصلاح کننده
104.....	2-1-3-4-2 اثر pH
106.....	3-1-3-4-3 اثر الکتروولیت پشتیبان
107.....	4-1-3-4-4 اثر سرعت روبش و تعیین پارامترهای سینتیکی
111.....	5-1-3-4-5 منحنی کالیبراسیون، پایداری و تکرارپذیری الکتروود
112.....	6-1-3-4-6 گزینش پذیری الکتروود
113.....	7-1-3-4-7 کاربردهای تجزیه ای
115.....	4-4-4 نتیجه گیری
117.....	مراجع

فصل پنجم: رفتار الکتروشیمیایی اکساید آرژیل روی الکتروکد خمیر نانولوله کربنی اصلاح شده با 2-4-4-4-استیل-
فنیل(دی آزنیل)فنیل آمینو) اتانول

120	1-5 مقدمه
123	2-5 بخش تجربی
123	1-2-5 مواد و معرف ها
123	2-2-5 دستگاها
124	3-2-5 روش تهیه الکتروکد خمیر نانولوله های کربنی اصلاح شده (CNPMEs)
124	4-2-5 تهیه نمونه های حقیقی
125	3-5 نتایج و بحث
125	1-3-5 رفتار الکتروشیمیایی ADPE
127	2-3-5 اثر مقدار ADPE
128	3-3-5 اثر الکتروولیت پشتیبان
129	4-3-5 بررسی اثر pH
131	5-3-5 بررسی های ولتامتری چرخه ای
133	6-3-5 ولتامتری صفحه ای چرخان (RDE)
135	7-3-5 بررسی ولتامتری تفاضلی (DPV)
137	8-3-5 پایداری الکتروکد اصلاح شده
137	9-3-5 کاربردهای تجزیه ای
141	4-5 نتیجه گیری
142	مراجع
143	ضمائم

فصل اول: مقدمه و تئوری

- جدول 1-1 کاربردهای تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح‌شده‌ی شیمیایی جذب‌شده به روش فیزیکی و شیمیایی.....21
- جدول 2-1 کاربردهای تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح‌شده‌ی شیمیایی تهیه شده به روش کووالانسی.....24
- جدول 3-1 کاربردهای تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح‌شده‌ی شیمیایی چند لایه همگن (همشکل).....27
- جدول 4-1 کاربردهای تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح‌شده‌ی شیمیایی چند لایه غیر همگن (نا همشکل).....30
- جدول 5-1 طبقه بندی دارویی متداول ترین β -blocker های استفاده شده در درمان بیماری‌های قلبی.....48

فصل دوم: مطالعه الکتروشیمیایی آنتولول در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با زئولیت موردنیت

- جدول 1-2 خصوصیات ساختاری زئولیت های سنتزی Y، MCM-41 و موردنیت.....57
- جدول 2-2 خلاصه‌ای از صحت و دقت اندازه‌گیری آنتولول در قرص‌های تجاری با ولتامتری پالسی تفاضلی.....66
- جدول 3-2 نتایج اندازه‌گیری آنتولول در قرص‌های تجاری به کمک ولتامتری پالسی تفاضلی و روش مرجع کروماتوگرافی.....69
- جدول 4-2 خصوصیات قابل مقایسه روش‌های ولتامتری در اندازه‌گیری آنتولول.....71

فصل سوم: رفتار الکتروشیمیایی و بررسی ولتامتری پالسی تفاضلی تیوبنکارب بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با 2-4-(4-اتوکسی فنیل)دی آزنیل(فنیل آمینو) اتانول

- جدول 3-1 اندازه‌گیری تیوبنکارب در نمونه‌های آبی متفاوت با دو روش پیشنهادی (ولتامتری) و مرجع (کروماتوگرافی).....96

فصل چهارم: مطالعات ولتامتری دیازینون بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با کمپلکس کبالت (II) تریس (اتیلن‌دی آمین) یدید

- جدول 1-4 اثر الکتروولیت پشتیبان بر روی اکسیداسیون دیازینون.....106
- جدول 2-4 بررسی اثر گونه‌های مزاحم متفاوت در اندازه‌گیری دیازینون.....113
- جدول 3-4 نتایج آنالیز نمونه‌های آبی مختلف و بازیافت مقادیر اضافه شده از دیازینون به این نمونه‌ها.....116

فصل پنجم: رفتار الکتروشیمیایی اکسادیارژیل با الکتروود خمیر نانولوله کربنی اصلاح‌شده با 2-4-(4-استیل فنیل)دی آزنیل(فنیل آمینو) اتانول

- جدول 1-5 اثر الکتروولیت پشتیبان بر روی پاسخ الکتروکاتالیزوری الکتروود اصلاح‌شده.....129
- جدول 2-5 نتایج اندازه‌گیری اکسادیارژیل در نمونه‌های حقیقی متفاوت.....138
- جدول 3-5 اندازه‌گیری اکسادیارژیل در نمونه‌های حقیقی متفاوت با دو روش پیشنهادی (ولتامتری) و مرجع (کروماتوگرافی) (به همی نمونه‌ها 0/05 mg/L از اکسادیارژیل اضافه شده است).....140

فصل اول: مقدمه و تئوری

- شکل 1-1 منحنی انرژی آزاد برای یک واکنش ردوکس در یک پتانسیل مثبت‌تر از مقدار تعادلی.....4
- شکل 2-1 (الف) شمایی از تحول تدریجی لایه‌ی انتشار در جریان L.S.V و (ب) ولتاموگرام بدست آمده برای محلول 10^{-4} mol/L از Cd^{2+} در پتاسیم نترات 0/1 mol/L، سرعت پیمایش پتانسیل 100 mV/s.....7
- شکل 3-1 برنامه پتانسیل- زمان اعمال شده به الکتروود کار.....8
- شکل 4-1 ولتاموگرام چرخه‌ای برای C_{60} (A) و C_{70} (B) در یک محلول استونیتریل/تولون.....9
- شکل 5-1 (الف) برنامه‌ی پتانسیل در ولتامتری چرخه‌ای، (ب) ولتاموگرام چرخه‌ای محلولی از پتاسیم فروسیانید، (ج) هیدروکینون و (د) آسکوربیک اسید، الکتروولیت حامل سولفوریک اسید 0/5 mol/L، الکتروود کار الکتروود مسطح کربن شیشه‌ای، سرعت پیمایش پتانسیل 100mV/s.....10
- شکل 6-1 (الف) الکتروود صفحه Pt چرخان با اتصال فلزی و (ب) الکتروود صفحه Pt چرخان با اتصال جیوه.....12
- شکل 7-1 ولتاموگرام محلول 5×10^{-5} mol/L پتاسیم فروسیانید، الکتروود کار صفحه Pt، سرعت چرخش 500 دور در دقیقه.....12
- شکل 8-1 علامت تحریک برای ولتامتری پالسی تفاضلی.....13
- شکل 9-1 پلاروگرام آزمایش پلاروگرافی کورتانا.....16
- شکل 10-1 اثر k_f بر ارتفاع پیک برگشت: $k_{f(1)} > k_{f(2)} > k_{f(3)}$17
- شکل 11-1 روش‌های متفاوت تهیه الکتروودهای اصلاح‌شده شیمیایی.....20
- شکل 12-1 روش تهیه سیستم نانوذرات طلا بر پایه تراشه‌های الکتروشیمیایی برای شناسایی DNA.....23
- شکل 13-1 (الف) ساختار سیستم اصلاح‌شده SG/FeCN-Ts/SPE و (ب) پاسخ ولتامتری چرخه‌ای الکتروود SPE اصلاح‌نشده و SG/FeCN-Ts/SPE به محلول 0/1 میلی‌مولار آسکوربیک اسید در سرعت روبش 50 mV/s و pH = 7/0.....25
- شکل 14-1 شناسایی متولاکلور در نمونه آب با استفاده از یون‌گیرانداز خطی ترکیب شده با یک تجزیه‌گر orbitrap.....38
- شکل 15-1 کروماتوگرام‌های LC-TOF و طیف جرمی Full-scan از سیمازین و مواد ناشناخته در نمونه آب.....39
- شکل 16-1 فاکتورهای تداخل مشاهده شده بر روی نمونه‌های سم متفاوت از انواع مختلف در حجم‌های مختلف نمونه برای بررسی اثر ماتریس.....40
- شکل 17-1 ساختار تری‌آزین: (الف) s-تری‌آزین، (ب) شبه تری‌آزین (گوتیون) و (ج) تمامیترون.....42
- شکل 18-1 ساختار شیمیایی شش گروه سموم اورگانوفسفات.....43
- شکل 19-1 ساختار سم دیکلروز از گروه (الف) حاوی پیوند C=C.....43

فصل دوم: مطالعه الکتروشیمیایی آنتولول در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با زئولیت موردنیت

- شکل 1-2 ساختار شیمیایی داروی آنتولول.....55
- شکل 2-2 نمایی از الکتروود خمیر کربنی اصلاح‌شده.....57
- شکل 3-2 ساختار مولکولی زئولیت موردنیت.....60
- شکل 4-2 ولتاموگرام چرخه‌ای آنتولول در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح‌نشده (خط چین) و الکتروود MOR-MCPE (خط پر) در محلول بافر استات 0/1 مولار با pH = 5 (سرعت روبش 100 mV/s و زمان پیش‌تغلیظ 150 ثانیه).....61
- شکل 5-2 اثر مقدار موردنیت در الکتروود خمیر کربن بر پاسخ الکتروود (زمان پیش‌تغلیظ 150 ثانیه، روش DPASV، سرعت روبش 25 mV/s، الکتروولیت پشتیبان بافر استات 0/1 مولار در pH = 5).....62
- شکل 6-2 منحنی پاسخ الکتروود MOR-MCPE برای محلول‌های پیش‌تغلیظ در مقادیر pH متفاوت، حاوی 10 میکرومولار آنتولول (زمان پیش‌تغلیظ 150 ثانیه، روش DPASV، سرعت روبش 25 mV/s، الکتروولیت پشتیبان بافر استات 0/1 مولار در pH = 5/0).....63

- شکل 2-7 (A) ولتاموگرام‌های DPASV برای 15 میکرومولار آنتولول در بافر استات 0/1 مولار در $\text{pH} = 5$ با زمان‌های پیش تغلیظ متفاوت: (a) بدون پیش‌تغلیظ (b) 30، (c) 60، (d) 90، (e) 150 و (f) 240 ثانیه و (B) منحنی شدت جریان نسبت به زمان پیش-تغلیظ..... 64
- شکل 2-8 ولتاموگرام‌های DPASV برای محلول 15 میکرومولار آنتولول در بافر استات 0/1 مولار در $\text{pH} = 5$ و در حضور مزاحمت-های متفاوت..... 65
- شکل 2-9 منحنی اکسیداسیون آندی آنتولول ثبت شده روی الکتروود MOR-MCPE در بافر استات ($\text{pH} = 5$) به کمک DPASV (دامنه پالس 50 mV، زمان پیش‌تغلیظ 150 s، سرعت روبش 25 mV/s) در غلظت‌های متفاوت آنالیت: (a) 2/15، (b) 4/2، (c) 6/55، (d) 9/5، (e) 11/25، (f) 13/6، (g) 16/45 و (h) 20/15 میکرومولار، خط چین: جریان زمینه..... 67
- شکل 2-10 منحنی کالیبراسیون مشاهده شده به کمک DPV برای آنتولول..... 67
- شکل 2-11 ولتاموگرام پالسی تفاضلی محلول آنتولول، از بالا به پایین 30، 25، 15، 12 و 5 میکرومولار در الکتروولیت پشتیبان: (A) بافر استات 0/1 مولار با $\text{pH} = 5$ و (B) محلول ادرار حاوی همان محلول بافر (دامنه پالس 50 mV، زمان پیش‌تغلیظ 150 s، سرعت روبش 25 mV/s)..... 70

فصل سوم: رفتار الکتروشیمیایی و بررسی ولتامتری پالسی تفاضلی تیوبنکارب بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با 2-4-(4-اتوکسی فنیل)دی آزنیل(فنیل آمینو)تانول

- شکل 3-1 ساختار مولکولی تیوبنکارب..... 76
- شکل 3-2 ساختار مولکولی 2-4-(4-اتوکسی فنیل)دی آزنیل(فنیل آمینو)تانول (EDPE)..... 77
- شکل 3-3 ساختار الکتروود خمیر کربن اصلاح شده متصل به الکتروود کربن شیشه‌ای..... 79
- شکل 3-4 ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود EDPE/MCPE در محلول بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0 در سرعت‌های روبش متفاوت: (a) 10، (b) 50، (c) 100، (d) 150، (e) 200، (f) 300 و (g) 400 mV/s نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl..... 81
- شکل 3-5 نمودار منحنی E_{pc} نسبت به $\ln v$ 82
- شکل 3-6 منحنی $E_p(E_p - E^\circ)$ نسبت به $\ln v$ 82
- شکل 3-7 منحنی شدت جریان (I_p) نسبت به سرعت روبش (v)..... 83
- شکل 3-8 اثر pH بر روی پتانسیل پیک الکتروود EDPE/MCPE در محلول HCl و NaOH غلیظ با pH برابر 2 تا 7، با سرعت روبش 50 mV/s..... 83
- شکل 3-9 ولتاموگرام‌های چرخه‌ای: (a) الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده، (c) الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با EDPE در الکتروولیت پشتیبان خالص (محلول بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0)، (b) ولتاموگرام چرخه‌ای 10 $\mu\text{g/L}$ تیوبنکارب بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده و (d) ولتاموگرام چرخه‌ای 10 $\mu\text{g/L}$ تیوبنکارب بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با EDPE در الکتروولیت پشتیبان (محلول بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0) و سرعت روبش 50 mV/s..... 85
- شکل 3-10 ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود EDPE/MCPE در محلول بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0 حاوی 10 $\mu\text{g/L}$ تیوبنکارب در سرعت‌های روبش متفاوت: (a) 10، (b) 30، (c) 80، (d) 100، (e) 150 و (f) 200 mV/s نسبت به Ag/AgCl..... 86
- شکل 3-11 منحنی I_p نسبت به $v^{1/2}$ 87
- شکل 3-12 منحنی $I_p/v^{1/2}$ نسبت به v 87
- شکل 3-13 منحنی E_p نسبت به $\log v$ 87

- شکل 3-14 کروماتوگرام‌های الکتروکود EDPE/MCPE حاوی مقادیر متفاوت: (a) 1، (b) 5، (c) 10، (d) 20، (e) 30، (f) 35، (g) 40 و (h) 50 $\mu\text{g/L}$ تیونیکارب و بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0.....88
- شکل 3-15 نمودار I نسبت به $t^{1/2}$ بدست آمده از کروماتوگرام الکتروکود EDPE/MCPE در محلول 1 $\mu\text{g/L}$ تیونیکارب و بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0.....89
- شکل 3-16 ولتاموگرام‌های صفحه‌ی چرخان برای کاهش تیونیکارب با غلظت 10 $\mu\text{g/L}$ در سطح الکتروکود EDPE/MCPE سرعت چرخش الکتروکود: (a) 200، (b) 500، (c) 800، (d) 2000 و (e) 2500 rpm، سرعت روبش پتانسیل 100 mV/s، الکترولیت پشتیبان محلول بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0.....90
- شکل 3-17 منحنی‌های لویج برای کاهش تیونیکارب در سطح الکتروکود EDPE/MCPE با غلظت‌های متفاوت تیونیکارب: (a) 10، (b) 30 و (c) 60 $\mu\text{g/L}$91
- شکل 3-18 منحنی کوتکی - لویج حاصل از اطلاعات شکل 3-17.....91
- شکل 3-19 ولتاموگرام پالسی تفاضلی جریان پیک کاهش نسبت به غلظت تیونیکارب: (a) 0/0 mL، (b) 30 mL از محلول آب رودخانه‌ی حاوی الکترولیت پشتیبان (بافر استات 0/1 mol/L با pH برابر 3/0)، (c) 3 $\mu\text{g/L}$ ، (d) 4/5 $\mu\text{g/L}$ ، (e) 5 $\mu\text{g/L}$ و (f) 9/8 b + 16/5 $\mu\text{g/L}$ ، بزرگی پالس 0/05 V، زمان اعمال پالس 0/04 s، فاصله پالس 0/4-1 s و سرعت روبش 100 mV/s در طول گستره‌ی پتانسیل 0/5 تا 0/1 V - نسبت به Ag/AgCl.....92
- شکل 3-20 منحنی کالیبراسیون ولتاموگرام‌های DPV آنتولول.....93
- شکل 3-21 کروماتوگرام گازی نمونه استخراج شده از آب رودخانه سپیدرود، زمان بازداری حدود 11 دقیقه.....95
- شکل 3-21 طیف جرمی تیونیکارب استخراج شده.....95

فصل چهارم: مطالعات ولتامتری دیازینون بر روی الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس کبالت (II)

تریس (اتیلن دی آمین) دیدید

- شکل 4-1 فرمول ساختاری کمپلکس کبالت (II) اتیلن دی آمین.....101
- شکل 4-2 فرمول ساختاری دیازینون.....101
- شکل 4-3 اثر ترکیبات متفاوت به عنوان اصلاح کننده بر روی پاسخ الکتروکود CPME به محلول دیازینون با غلظت 10 $\mu\text{g/L}$ و pH 6/5 = در سرعت روبش 100 mV/s: (a) الکتروکود کربن شیشه‌ای تنها، (b) صمغ عربی، (c) کمپلکس کبالت (II) تریس اتیلن دی آمین دیدید و (d) آبی پروس.....104
- شکل 4-4 اثر pH بر روی جابه‌جایی پتانسیل پیک حاصل از الکتروکود Co-CPME در محلول دیازینون با سرعت روبش 100 mV/s.....105
- شکل 4-5 اثر pH بر روی جریان پیک حاصل از الکتروکود Co-CPME در محلول دیازینون با سرعت روبش 100 mV/s.....105
- شکل 4-6 ولتاموگرام‌های چرخه‌ای 10 $\mu\text{g/L}$ دیازینون در: (a) GC، (b) Co-CPME و (c) Co-CPME در محلول شاهد (در غیاب دیازینون) در الکترولیت پشتیبان KNO_3 با غلظت 0/1 mol/L و سرعت روبش 100 mV/s.....107
- شکل 4-7 ولتاموگرام‌های چرخه‌ای دیازینون بر روی Co-CPME در الکترولیت پشتیبان KNO_3 با غلظت 0/1 mol/L در سرعت‌های روبش متفاوت: 20، 50، 100، 200، 300 و 600 mV/s.....108
- شکل 4-8 نمودار تغییر جریان پیک آندی (I_p) نسبت به ریشه‌ی دوم سرعت روبش ($v^{1/2}$).....109
- شکل 4-9 نمودار تغییرات $\log I_p$ نسبت به $\log v$109
- شکل 4-10 نمودار منحنی تافل حاصل از اطلاعات ناحیه‌ی بالا رونده‌ی منحنی جریان-ولتاژ در سرعت روبش 20 mV/s (منحنی E_p نسبت به $\log I_p$).....110
- شکل 4-11 نمودار تغییرات E_p نسبت به $\log v$110
- شکل 4-12 تغییر جریان پیک با غلظت دیازینون: (a) 1/0، (b) 3/7، (c) 4/5، (d) 5/8، (e) 7/0 و (f) 8/0 $\mu\text{g/L}$ در pH برابر 6/5 و سرعت روبش 100 mV/s.....112

شکل 4-13 منحنی‌های کالیبراسیون پالسی تفاضلی جریان پیک آندی نسبت به غلظت دیازینون در محلول الکترولیت پشتیبان KNO_3 با غلظت $0/1 \text{ mol/L}$ و $\text{pH} = 6/5$ (●) و افزایش استاندارد به نمونه‌ی آب شهر حاوی KNO_3 با غلظت $0/1 \text{ mol/L}$ و $\text{pH} = 6/5$ (○).....114

فصل پنجم: رفتار الکتروشیمیایی اکسادیارژیل با الکتروکدکس کربنی اصلاح شده با 2-4-((4-استیل فنیل)-دی آزیل(فنیل آمینو) اتانول

- شکل 5-1 ساختار شیمیایی سم اکسادیارژیل.....122
- شکل 5-2 ساختار مولکولی رنگ آزو 2-4-((4-استیل فنیل)-دی آزیل(فنیل آمینو) اتانول (ADPE).....123
- شکل 5-3 ولتاموگرام چرخه‌ای ADPE/CNPME در محلول بافر استات $0/1 \text{ mol/L}$ با pH برابر $3/0$ در سرعت‌های روبش متفاوت: (a) 10، (b) 30، (c) 50، (d) 70، (e) 100، (f) 200، (g) 300، (h) 400 و (i) 500 mV/s نسبت به الکتروکدکس مرجع Ag/AgCl.....126
- شکل 5-4 نمودار E_{pa} نسبت به $\ln v$126
- شکل 5-5 تغییرات E_p نسبت به $\ln v$127
- شکل 5-6 شدت جریان (I_p) نسبت به سرعت روبش (v).....127
- شکل 5-7 اثر مقدار ADPE در الکتروکدکس کربنی بر پاسخ الکتروکدکس (روش DPV، سرعت روبش 50 mV/s ، الکترولیت پشتیبان بافر استات $0/1 \text{ mol/L}$ با $\text{pH} = 3/0$).....128
- شکل 5-8 اثر pH بر روی پتانسیل پیک الکتروکدکس ADPE/CNPME در محلول HCl و NaOH غلیظ با pH برابر 2 تا 10، سرعت روبش 50 mV/s130
- شکل 5-9 اثر pH بر جریان پیک الکتروکدکس ADPE/CNPME در محلول HCl غلیظ و NaOH غلیظ با pH برابر 2 تا 10، با سرعت روبش 50 mV/s130
- شکل 5-10 ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکدکس کربنی اصلاح نشده در محلول بافر استات $0/1 \text{ mol/L}$ با pH برابر $3/0$ (a) در غیاب اکسادیارژیل، (b) در حضور $0/1 \text{ mg/L}$ اکسادیارژیل، (c) الکتروکدکس ADPE/CNPME در غیاب اکسادیارژیل و (d) الکتروکدکس ADPE/CNPME در حضور $0/1 \text{ mg/L}$ اکسادیارژیل.....132
- شکل 5-11 ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکدکس ADPE/CNPME در محلول بافر استات $0/1 \text{ mol/L}$ با pH برابر $3/0$ حاوی $0/1 \text{ mg/L}$ اکسادیارژیل در سرعت روبش: (a) 10، (b) 30، (c) 50، (d) 70 و (e) 100 mV/s نسبت به Ag/AgCl.....132
- شکل 5-12 نمودار تغییرات شدت جریان (I_{pa}) نسبت به $v^{1/2}$133
- شکل 5-13 نمودار تغییرات تابع جریان ($I_{pa}/v^{1/2}$) نسبت به سرعت روبش (v).....133
- شکل 5-14 ولتاموگرام‌های صفحه‌ای چرخان برای اکسایش اکسادیارژیل با غلظت $0/1 \text{ mg/L}$ در سطح الکتروکدکس ADPE/CNPME، سرعت چرخش الکتروکدکس: (a) 500، (b) 800، (c) 1000، (d) 1500 و (e) 2000 rpm، سرعت روبش 50 mV/s ، الکترولیت پشتیبان محلول بافر استات $0/1 \text{ mol/L}$ با pH برابر $3/0$134
- شکل 5-15 منحنی‌های لویج برای اکسیداسیون کاتالیزوری اکسادیارژیل در حضور الکتروکدکس ADPE/CNPME با غلظت‌های متفاوت: (a) $0/01$ ، (b) $0/05$ و (c) $0/5 \text{ mg/L}$135
- شکل 5-16 ولتاموگرام پالسی تفاضلی برای اکسایش اکسادیارژیل با غلظت‌های: (a) $0/008$ ، (b) $0/08$ ، (c) $0/2$ ، (d) $0/4$ و (e) $0/8$ و (f) $1/4 \text{ mg/L}$ در الکترولیت پشتیبان بافر استات $0/1 \text{ mol/L}$ با pH برابر $3/0$ (بزرگی پالس $0/05 \text{ V}$ ، زمان اعمال پالس $0/04 \text{ s}$ ، فاصله پالس $0/4-1 \text{ s}$ و سرعت روبش 50 mV/s در طول گستره‌ی پتانسیل $200-550 \text{ mV}$ نسبت به Ag/AgCl.....136
- شکل 5-17 منحنی کالیبراسیون پاسخ‌های DPV.....136
- شکل 5-18 کروماتوگرام گازی نمونه استاندارد اکسادیارژیل ($0/05 \text{ mg/L}$)، زمان بازداری حدود 12 دقیقه.....139
- شکل 5-19 طیف جرمی نمونه استاندارد اکسادیارژیل.....140

فصل دوم

مطالعه الکتروشیمیایی آنتولول در سطح الکتروود خمیر کربن

اصلاح شده با زئولیت موردنیت

فصل سوم

رفتار الکتروشیمیایی و بررسی ولتامتری پالسی تقاضلی
تیوبنکارب بر روی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با 2-
(4- (4- اتوکسی فنیل) دی آزنیل) فنیل آمینو) اتانول

فصل چهارم

مطالعات ولتامتری دیازینون بر روی الکتروود خمیر کربن
اصلاح شده با کمپلکس کبالت (II) تریس (اتیلندی آمین) یدید

فصل پنجم

رفتار الکتروشیمیایی اکسادیارژیل روی الکتروود خمیر

نانولوله کربنی اصلاح شده با 2-4-((4-استیل

فنیل) دی آزنیل) فنیل آمینو) اتانول

فصل اول

مقدمه و تئوری