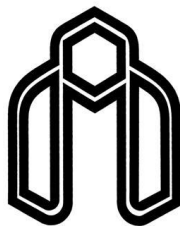


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح الکترودهای خمیر کربن با نانوساختارهای کربنی و سیلیکاتی به منظور
مطالعه رفتار الکتروشیمیایی برخی از داروهای الکتروفعال

مهرناز ابراهیمی

اساتید راهنما

دکتر حسین نیکوفرد

دکتر فرنوش فریدبد

(بهمن ۹۴)

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی

گروه : شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مهرناز ابراهیمی به شماره دانشجویی: ۹۲۰۱۴۴۴

تحت عنوان: اصلاح الکتروود خمیر کربن با نانوساختارهای کربنی و سیلیکاتی به منظور مطالعه رفتار الکتروشیمیایی

برخی داروهای الکتروفعال

در تاریخ ۱۳۹۴/۱۱/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی فیزیک مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
			دکتر حسین نیکوفرد دکتر فرنوش فریدبد

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر سید علینقی طاهری		دکتر زهرا کلانتر کهدمی
			دکتر فاطمه مصدراامور

به خداوند متعال،

به تمامی انبیاء و اولیاء

ارواح برتر

اساتید مقدس

فرشتگان مقرب

از شما برای نور، عشق، قدرت الهی، شفای درونی، شفای فیزیکی، برکت و فراوانی

سپاسگزارم

من نور الهی ام

من عشق الهی ام

من قدرت الهی ام

پس چنین باد

آمین

تقدیم به سبزترین هایم

مادرم، پدرم، خواهر و مادربزرگم

به پاس سهم سبزشان

سپاس و ستایش بیکران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان کرد
به امید آنکه توفیق یابیم جز خدمت به خلق او نکوشیم.

سپاس بیکرانم را خدمت اساتید محترم راهنمای این پروژه، جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد و سرکار
خانم دکتر فرنوش فریدبد به پاس همکاری پر مهر و راهنمایی‌های بی دریغشان تقدیم می‌دارم.
مراتب قدر دانی خالصانه‌ام را از سرکار خانم نغمه استواری عزیز به خاطر کاشتن جوانه‌های علم شیمی
در وجودم و جناب آقای دکتر محمد حسن زارگزی به خاطر راهنمایی‌های بی پایان و دید تازه و شفافی
که از وجود گرانبهای ایشان هدیه گرفتم، تقدیم میدارم.

از دوست عزیزم، خانم هانا بیگی زاده، که در تمام مراحل این پروژه، صمیمانه در کنار من بودند، با
تمام وجود سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم در دانشگاه تهران و دانشگاه صنعتی شاهرود به پاس محبت‌های سبز و صمیمانه‌شان
کمال تشکر را دارم و امیدوارم شاهد شادی و موفقیت‌های روزافزونشان باشم.

امید به جبران گوشه‌ای از محبت این عزیزان

تعهد نامه

اینجانب **مهرناز ابراهیمی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه اصلاح الکترودهای خمیرکربن با نانوساختارهای کربنی و سیلیکاتی به منظور مطالعه رفتار الکتروشیمیایی برخی از داروهای الکتروفعال تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد و دکتر فرنوش فریدبد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا یافتههای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

سولفونامیدها داروهای آنتی باکتریالی هستند که در ساختار مولکولی خود دارای گروه‌های عاملی سولفور و آمین می‌باشند. این دسته داروها کاربرد و مصرف فراوانی در درمان بیماری‌های باکتریایی و عفونی دارند ولی در کنار اثرات مفید درمانی، باقی‌مانده‌ی آن‌ها در محیط زیست می‌تواند سمیت ایجاد کرده و در صورت راه پیدا کردن به سیستم بدن موجودات زنده ممکن است باعث ایجاد بیماری گردد. امروزه وجود ابزاری که قادر باشد سریع و آسان این مواد را اندازه گیری کند حائز اهمیت است. از آنجایی که این مواد الکتروفعال هستند، می‌توان با طراحی الکترودها (سنسورها)، رفتار و غلظت آن‌ها را رد یابی کرد. در این پژوهش رفتار الکتروشیمیایی برخی مشتقات سولفونامیدی با نام‌های سولفادیازین (SDZ)، سولفاتیزول (STZ)، سولفاکوئینوکسالین (SQX)، سولفاستامید (SAA) و سولفاسالازین (SSZ) روی سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده توسط روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی رفتار الکتروشیمیایی این مواد دارویی روی سطح الکترودهای خمیر کربن از اصلاح‌کننده‌هایی شامل مایع یونی-نانوسیلیکا، نانوآکسیدهای لانتانیدی، نانو مواد کربنی و نانوکامپوزیت‌های کربنی-لانتانیدی استفاده شد. در میان الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده‌ی مختلف برای سولفونامیدهای مورد بررسی، الکترودهی دارای ۵ درصد نانوکامپوزیت اکسید سریم (CeO_2) دکور شده بر گرافن اکسید کاهیده شده (RGO)، در مقایسه با الکتروده ساده نسبت به داروی سولفادیازین (SDZ) افزایش جریان قابل توجهی از خود نشان داد. تثبیت نانوذرات اکسید سریم بر روی صفحات گرافنی باعث جلوگیری از تجمع ذرات اکسید سریم و هم‌چنین چسبیدن صفحات گرافنی به یکدیگر گردید. به منظور نشان دادن کاربرد این الکترودهی در اندازه‌گیری غلظت داروی سولفادیازین در نمونه‌ی دارویی، از تکنیک تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی استفاده شد. منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای داروی سولفادیازین دارای دو منطقه‌ی خطی از ۳ تا ۱۰ میکرو مولار ($R^2=0/9956$) و از ۳۰ تا ۱۰۰۰ میکرو مولار بود ($R^2=0/9948$). هم‌چنین LOD برابر با ۰/۱۷ میکرومولار و LOQ برابر با ۰/۵۸ میکرومولار محاسبه گردید. از روش پیشنهادی در

اندازه‌گیری غلظت داروی سولفادیازین در برخی نمونه‌های فرمولاسیون دارویی استفاده شد و خطای نسبی ۴/۶ درصد محاسبه شد.

کلمات کلیدی: سولفادیازین، الکتروود خمیر کربن، نانوکامپوزیت، سنسور، گرافن، نانوذرات اکسید

سریم.

مقاله های مستخرج از پایان نامه

Square Wave Voltammetric Determination of Sulfadiazine in Pharmaceutical Formulation using Ceria NPs Decorated Graphene Nanocomposite Carbon Paste Electrode.

یازدهمین سمینار سالانه‌ی الکتروشیمی ایران - آبان ۹۴.

Electrochemical Behavior of Sulfonamide Derivatives on Nano-Composite Modified Carbon Paste Electrodes.

هجدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران - اسفند ۹۴.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱- مقدمه‌ای بر مواد نانوساختار ۲
- ۲-۱- ویژگی‌های نانومواد ۳
- ۳-۱- کاربرد نانومواد ۴
- ۱-۳-۱- کاربرد نانومواد در حسگرهای شیمیایی ۵
- ۴-۱- الکترودهای کربنی ۷
- ۱-۴-۱- الکترودهای کربن شیشه‌ای ۷
- ۲-۴-۱- الکترودهای الیاف کربنی ۸
- ۳-۴-۱- الکترودهای الماس ۹
- ۴-۴-۱- الکترودهای خمیرکربن ۹
- ۵-۱- اصلاح کننده‌ها ۱۱
- ۱-۵-۱- نانوساختارهای کربنی ۱۱
- ۱-۱-۵-۱- نانولوله‌های کربنی ۱۱
- ۲-۱-۵-۱- گرافن ۱۳
- ۲-۵-۱- مایعات یونی ۱۵
- ۳-۵-۱- نانوسیلیکا ۱۵
- ۴-۵-۱- سریم اکسید ۱۶

۱۶	۶-۱- سولفونامیدها
۱۷	۷-۱- اساس روش الکتروشیمیایی
۱۷	۱-۷-۱- ولتامتری چرخه‌ای
۱۸	۱-۷-۱-۱- تفسیر داده‌ها
۲۰	۲-۱-۷-۱- مطالعه‌ی مکانیسم واکنش‌ها
۲۱	۳-۱-۷-۱- مطالعه‌ی فرآیندهای جذب سطحی
۲۱	۲-۷-۱- ولتامتری موج مربعی

فصل دوم: بخش تجربی

۲۶	۱-۲- مواد مورد استفاده
۳۰	۲-۲- دستگاهوری
۳۰	۱-۲-۲- سل الکتروشیمیایی
۳۱	۲-۲-۲- انواع الکترودها
۳۲	۳-۲-۲- پتانسیواستات
۳۳	۳-۲- روش الکتروشیمیایی
۳۵	۴-۲- آماده‌سازی نمونه

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۸	۱-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی سولفونامیدها
	۱-۱-۳- بررسی رفتار اکسایشی سولفونامیدها روی الکترودهای کربن حاوی نانوسیلیکا-مایع یونی
۳۸	

۳-۱-۲- بررسی رفتار اکسایشی سولفونامیدها روی الکتروود خمیر کربن حاوی نانو اکسیدهای لانتانیدی	۴۱
۳-۱-۳- ساخت الکتروود خمیر کربن حاوی نانو کامپوزیت‌های لانتانیدی-کربنی	۴۴
۳-۱-۳-۱- انتخاب ساختار کربنی مناسب جهت تثبیت نانوذرات	۴۴
۳-۱-۳-۲- بررسی رفتار اکسایشی سولفونامیدها روی الکتروود خمیر کربن حاوی نانوذرات تثبیت شده	۴۶
۳-۲- رفتار الکتروشیمیایی دیگر سولفونامیدها روی الکتروود اصلاح شده	۴۷
۳-۳- ریخت شناسی سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانو کامپوزیت	۴۹
۳-۴- رفتار الکتروشیمیایی محلول استاندارد Fe^{3+}/Fe^{2+} بر سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده	۵۳
۳-۵- بهینه‌سازی رفتار سولفادیازین بر الکتروود اصلاح شده با نانو کامپوزیت	۵۴
۳-۵-۱- اثر سرعت روبش	۵۴
۳-۵-۲- اثر pH محلول بافر	۵۶
۳-۵-۳- درصد نانو کامپوزیت اصلاح کننده	۵۷
۳-۶- اندازه‌گیری غلظت سولفادیازین به روش ولتامتری موج مربعی	۵۸
۳-۶-۱- اثر فرکانس و تعداد چرخه	۵۹
۳-۶-۲- اثر دامنه	۶۰
۳-۶-۳- منحنی کالیبراسیون	۶۰
۳-۷- اندازه‌گیری غلظت سولفادیازین در نمونه‌ی حقیقی	۶۴
۳-۸- جمع‌بندی نتایج	۶۶

۶۸ ۹-۳- آینده‌نگری و پیشنهاد

۶۹ منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): ساختار نانو لوله‌ها ۱۲
- شکل (۲-۱): یک ولتاموگرام برگشت پذیر ۱۸
- شکل (۳-۱): نمایش دامنه، E_{sw} ؛ ارتفاع پله، ΔE ؛ زمان متناوب، τ ؛ زمان بازداری، T_d و زمان‌های اندازه‌گیری جریان 20 در ولتاژ موج مربعی ۲۲
- شکل (۴-۱): ولتاموگرام‌های موج مربعی برای انتقال الکترون برگشت پذیر: (الف) جریان رفت، منحنی (ب) جریان برگشت و (ج) منحنی جریان تفاضلی ۲۲
- شکل (۵-۱): ولتاموگرام‌های موج مربعی برای محلول‌های با غلظت‌های فزاینده‌ی TNT از 1 تا 10 ppm ۲۳
- شکل (۱-۲): تصویر SEM نانوذرات CeO_2 ۲۶
- شکل (۲-۲): تصویر SEM نانورقه‌های RGO ۲۷
- شکل (۳-۲): تصویر SEM نانوذرات CeO_2 دکور شده برنانو ورقه‌های RGO ۲۷
- شکل (۴-۲): مراحل سنتز سریم اکسید دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته ۲۸
- شکل (۵-۲): تصویر سل الکتروشیمیایی ۳۰
- شکل (۶-۲): تصویر نهایی یک الکتروود خمیر کربن ۳۲
- شکل (۷-۲): تصویر پتانسیواستات ۳۳
- شکل (۸-۲): نمایش صفحه‌ی برنامه‌ی ولتامتری چرخه‌ای ۳۴
- شکل (۹-۲): تصویر برنامه‌ی ولتامتری چرخه‌ای و پارامترهای مربوطه در نرم افزار ۳۴

شکل (۳-۱): ولتاموگرام اکسایش سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE)، خمیر کربن دارای مایع یونی (IL-P CPE) و خمیرکربن حاوی ترکیب مایع یونی - ۱ و ۲٪ نانوسیلیکا (IL-NS CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۳۹

شکل (۳-۲): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالیپ (ج) و سولفاتیازول (د) روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و الکترودهای خمیرکربن حاوی مایع یونی - ۲٪ نانوسیلیکا (IL-P+NS) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۴۰

شکل (۳-۳): ولتاموگرام اکسایش سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیر کربن حاوی ۳، ۵ و ۷٪ نانوآکسید ساماریم (Sm_2O_3 CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۴۲

شکل (۳-۴): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالیپ (ج) و سولفاتیازول (د) روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷٪ نانوآکسید ساماریم (Sm_2O_3 CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۴۲

شکل (۳-۵): ولتاموگرام اکسایش سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷٪ نانوآکسید سریم (CeO_2 CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۴۳

شکل (۳-۶): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالیپ (ج) و سولفاتیازول (د) روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷٪

نانواکسید سریم (CeO₂ CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۴۶

شکل (۷-۳): ولتاموگرام اکسایش داروی سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن حاوی ۰.۵٪ نانواکسید سریم (CeO₂ CPE)، نانو لوله‌های کربنی (MWCNT CPE) و گرافن اکسید کاهیده شده (RGO CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۴۷

شکل (۸-۳): ولتاموگرام اکسایش سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۵ درصد سریم اکسید (CeO₂ CPE)، گرافن اکسید کاهش یافته (RGO CPE) و نانوکامپوزیت RGO/CeO₂ (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۴۸

شکل (۹-۳): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالین (ج) و سولفاتیازول (د) روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن اصلاح شده با ۰.۵٪ نانوکامپوزیت RGO/CeO₂ (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۵۰

شکل (۱۰-۳): تصاویر FE-SEM مربوط به سطح الکترودهای خمیرکربن ساده (الف)، خمیرکربن دارای گرافن اکسید کاهیده شده (ب)، خمیرکربن دارای نانواکسید سریم (ج) و خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت اکسید سریم دکور شده روی گرافن اکسید کاهیده شده (د). ۵۱

شکل (۱۱-۳): تصویر FE-SEM استفاده شده در آنالیز مپ از سطح الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت (الف)، الگوی پراکندگی عنصری کربن (ب)، اکسیژن (ج) و سریم (د) در سطح الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت. ۵۲

شکل (۱۲-۳): آنالیز ایدکس مربوط به الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت ۵۴

شکل (۳-۱۳): مقایسه ولتاموگرام‌های الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare) (الف) و الکترودهای خمیر کربن حاوی گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) (ب)، اکسید سریم (CeO_2) (ج) و نانوکامپوزیت اکسید سریم دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته (RGO/CeO_2) (د) در محلول آهن ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) ۰/۱ مولار KCl ۰/۱ مولار، سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه) ۵۵

شکل (۳-۱۴): اثر سرعت روبش (از ۰/۰۲۵ تا ۱ ولت بر ثانیه) بر اکسایش SDZ روی الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت (الف)، تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب جذر سرعت روبش (ب) و تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب سرعت روبش (ج) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$) ۵۷

شکل (۳-۱۵): تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب pH محلول بافر برای SDZ (الف) و تغییر پتانسیل آندی ماکزیمم بر حسب pH محلول بافر برای SDZ (ب) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH از ۷/۴ تا ۱۱ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه) ۵۷

شکل (۳-۱۶): واکنش اکسایش سولفادیازین ۵۸

شکل (۳-۱۷): ولتاموگرام اکسایش SDZ روی سطح الکترودهای خمیرکربن حاوی ۳، ۵، ۷ و ۱۰٪ نانوکامپوزیت اصلاح کننده (محلول ۱ میلی مولار، بافر فسفات $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه) ۵۹

شکل (۳-۱۸): تغییر جریان بر حسب پتانسیل در تعداد چرخه از ۲ تا ۳۲ در فرکانس ۱۴۲۰ هرتز برای SDZ (الف) و تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب تعداد چرخه در فرکانس ۱۴۲۰ هرتز برای SDZ (ب) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه) ۶۰

شکل (۳-۱۹): تغییرات جریان بر حسب پتانسیل در دامنه پالس از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌ولت برای SDZ (الف) تغییرات جریان آندی ماکزیمم بر حسب دامنه پالس برای SDZ (ب) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه) ۶۰

شکل (۳-۲۰): تغییرات جریان بر حسب پتانسیل برای محلول‌های ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومولار SDZ (بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۶۱

شکل (۳-۲۱): تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب غلظت از ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومولار SDZ (الف)، تغییرات جریان آندی بر حسب غلظت در محدوده خطی ۳۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار SDZ (ب) تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب غلظت در محدوده خطی ۳ تا ۱۰ میکرومولار SDZ (ج) (بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۶۳

شکل (۳-۲۲): نمودار کالیبراسیون نمونه حقیقی SDZ (محلول‌ها ۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰، ۲۴۰ و ۲۸۰ میکرومولار، بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه). ۶۵

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲): مشخصات مواد دارویی مورد استفاده ۲۹
- جدول (۲-۲): مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده ۳۰
- جدول (۱-۳): ارقام شایستگی اندازه‌گیری سولفادیازین در شرایط بهینه ۶۲
- جدول (۲-۳): مقایسه‌ی تحقیق فعلی و برخی کارهای الکتروشیمیایی اخیر انجام شده روی داروی سولفادیازین ۶۴

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه‌ای بر مواد نانو ساختار

در سال‌های اخیر نانوفناوری به یکی از مهم‌ترین و مهیج‌ترین زمینه‌های پیشرو در علم فیزیک، شیمی، مهندسی و زیست‌شناسی تبدیل شده و نوید بخش آن است که در آینده‌ای نزدیک موفقیت‌های زیادی پیش روی ما قرار خواهد گرفت؛ به طوری که در گستره‌ی وسیعی از کاربردها جهت‌گیری پیشرفت‌های فنی را تغییر خواهد داد. در ایران نانوفناوری از حدود سال ۱۳۸۰ جدی گرفته شد و با برنامه ریزی‌های انجام شده و همت دانشگاهیان تا کنون رشد قابل توجهی داشته است. پژوهش‌ها در نانوفناوری عمدتاً در دانشگاه‌ها و به صورت پروژه‌های دکتری و کارشناسی ارشد در حال انجام هستند و تعداد پژوهشگران این زمینه به سرعت در حال افزایش است. گرچه سطح کیفی فعالیت‌ها هنوز چندان قابل قبول نیست، اما می‌توان مشاهده کرد که کیفیت تحقیقات نیز توأم با کمیت آن‌ها در حال بهبود است [۱].

مشخص نیست که بشر از چه هنگام به مزیت استفاده از موادی با اندازه‌ی نانو پی برده است. مشهور است که در قرن چهارم میلادی، شیشه‌گران رومی شیشه‌هایی می‌ساختند که حاوی فلزاتی با اندازه‌ی نانو بوده است. یک اثر باقی مانده از این دوران که جام لیکورگوس^۱ نام دارد، در موزه‌ی بریتانیای لندن نگهداری می‌شود. شیشه‌ی این جام که منقش به تصویری از مرگ شاه لایکورگوس است، از مخلوط کربنات کلسیم و اکسید کلسیم تشکیل شده و نیز حاوی نانوذرات نقره و طلاست. هنگامی که منبع نور درون جام قرار داده می‌شود، رنگ آن از سبز تا قرمز تیره تغییر می‌کند. مشخص است که تغییر مقیاس مواد به سایز نانو، خواص مواد را تا حد زیادی دست‌خوش تغییر می‌کند؛ مثلاً یک سیم یا یک مدار در ابعاد نانو لزوماً از قانون مقاومت اهم پیروی نمی‌کند یا رنگ طلا در ابعاد نانو یا نقطه‌ی ذوب و برخی خواص شیمیایی مواد در ابعاد نانو تغییر می‌کنند. امروزه آگاهی از این حقیقت انتظارات بالایی از این دانش در عرصه‌ی علوم و فناوری خلق کرده است [۲].

^۱ Lycurgus

۱-۲- ویژگی های نانومواد

با گذر از مقیاس میکرو به نانو با تغییر برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی رو به رو می شویم که دو مورد مهم آن‌ها عبارتند از افزایش نسبت سطح به حجم و ورود به قلمرو اثرات کوانتومی. محصولات پرکاربرد تولید شده توسط این فناوری به ویژه مورد استقبال روزافزون از طرف دانشجویان و پژوهشگران و مدیران صنایع مختلف قرار گرفته است [۳].

افزایش نسبت سطح به حجم که به تدریج با کاهش اندازه‌ی ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتارهای درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. لذا با افزایش سطح، واکنش پذیری نانومواد به شدت افزایش پیدا می‌کند زیرا تعداد مولکول‌ها یا اتم‌های موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در توده‌ی نمونه بسیار زیاد است به گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره شدن^۱ یا کلوخه ای شدن دارند. به عنوان مثال نانوذرات فلزی به محض قرار گرفتن در هوا به سرعت اکسید می‌شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانومواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده به آن‌ها اضافه می‌کنند که نانو مواد را در برابر سایش، خوردگی و فرسودگی مقاوم می‌سازد [۴].

البته نسبت سطح به حجم بالا مزایایی هم در بر دارد. مساحت سطحی زیاد عامل کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی هم‌چون الکتروود می‌باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو موثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از این مواد، می‌توان پیوندهای شیمیایی مستحکم‌تری بین ماده‌ی زمینه و ذرات برقرار کرد که به تبع آن استحکام نانوکامپوزیت به شدت افزایش می‌یابد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله‌ی بین ذرات یا فاصله‌ی بین اتم‌ها می‌شود. تغییر در فاصله‌ی بین اتم‌های تشکیل دهنده‌ی مواد و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات تاثیر متقابلی در

^۱ Agglomeration

خواص ماده دارد. مثلاً تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهد و این امر بر خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه‌ی ذوب) تاثیر گذار است [۵]

۱-۳- کاربرد نانومواد

جذابیت بالای نانوتکنولوژی تقریباً به تمام حوزه های علمی وارد شده و انتظار می‌رود که به یک انقلاب صنعتی جدید منجر شود. مثلاً نانوساختارهایی چون نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت‌ها قادرند با مولکول‌های زنده اتصال برقرار کنند و این موضوع باعث کارایی بالایی آن‌ها می‌شود. مواد نانوساختار به دلیل چند نقشی بودن توجه بسیاری از محققان گرایش‌های مختلف را به خود جلب کرده‌اند. همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد، مقایسه‌ی نانومواد و مواد توده‌ای خواص ویژه و جالبی را مثل فعالیت‌های کاتالیستی وابسته به شکل و سایز، خواص مغناطیسی منحصر به فرد، خواص مکانیکی نوین، شکل کریستالی وابسته به ترمودینامیک و... ارائه می‌دهد. از کاربردهای نانومواد می‌توان استفاده از انتشار نور توسط نقاط کوانتومی^۱ در تشخیص‌های پزشکی و به کارگیری نانومواد شفاف در بسته بندی مواد آرایشی بهداشتی را نام برد. همچنین کاربرد گسترده‌ی نانومواد شامل زمینه‌هایی نظیر الکترونیک مولکولی و نانوالکترونیک، مهندسی ابزارهای کوانتومی، پیل‌های الکتروشیمیایی و... می‌شود [۴۲].

همان‌طور که قبلاً بیان شد کاربرد نانومواد در بسیاری از زمینه‌های علوم و فناوری به دلیل منحصر به فرد بودن خواص آن‌ها به سرعت در حال گسترش است. نانوساختارهای فلزی و اکسید فلزی پرکاربردترین گروه این مواد را تشکیل می‌دهند. بنابراین نیاز به گسترش این نانوساختارها با خواص تنظیم شده وجود دارد. از میان طیف کاربردی وسیع، می‌توان به کاربرد نانومواد در حیطه‌ی الکتروشیمی اشاره کرد. مواد نانوساختار به دلیل داشتن سایز کوچک و خواص خارق‌العاده‌ای که در فرم توده‌ای نشان نمی‌دهند مورد علاقه‌ی الکتروشیمیست‌ها هستند. در الکتروشیمی به خصوص در مورد ابزارهای حسی، کاربردهای نانومواد در سه بخش حسگرهای شیمیایی، بیوحسگرهای با پایه‌ی

^۱ Quantum dots

آنزیمی و ایمونوحسگرها می‌توان بررسی می‌گردد. انواع مختلفی از نانو مواد و یا گاهی نانو مواد مشابه با اندازه‌های متفاوت می‌توانند در این سه بخش نقش‌های متفاوتی در جهت بهبود عملکرد ایفا کنند [۶].

۱-۳-۱- کاربرد نانو مواد در حسگرهای شیمیایی

به طور کلی حسگر شیمیایی به معنای ابزاری است که قادر باشد درباره‌ی شرایط محیطی یک گونه‌ی خاص چه کمی و چه کیفی اطلاعات مفیدی جمع‌آوری کند. تمام حسگرها دارای بخشی برای تبدیل پاسخ به سیگنال قابل تشخیص و لایه‌ای انتخاب‌پذیر برای جلوگیری از تداخل سایر مزاحمت‌ها در خود هستند. در مقایسه با حسگرهای بینایی، جرمی و گرمایی حسگرهای شیمیایی به دلیل حساسیت قابل توجه، سادگی تهیه و هزینه‌ی ارزان، جذابیت بالایی دارند و همین موضوع باعث جایگاه ویژه‌ی آن‌ها در عرصه‌هایی نظیر پزشکی، صنعت، محیط زیست و کشاورزی شده است. نانومواد در این حوزه به دلیل توسعه‌ی حسگرهایی با عملکرد بهبود یافته اهمیت پیدا می‌کنند. به طور اختصاصی‌تر، نانومواد در این زمینه دارای دو نقش اساسی هستند که شامل کاتالیست کردن واکنش‌ها و تغییر نقش به عنوان واکنشگر می‌باشند که در ادامه راجع به هر یک توضیح بیشتری داده خواهد شد [۷].

الف - استفاده در واکنش‌ها به عنوان کاتالیزور

به کارگیری نانومواد دارای خواص الکتروکاتالیزوری در حسگرها و بیوحسگرها باعث کاهش پتانسیل اضافی^۱ بسیاری از واکنش‌های مهم شیمیایی می‌شود و یا حتی برگشت‌پذیری برخی واکنش‌های ردوکس را نشان می‌دهد که در سطوح اصلاح نشده برگشت‌ناپذیر به نظر می‌رسیدند. بر اساس نقش الکتروکاتالیستی انتخاب‌پذیر نانومواد، می‌توان به آنالیزهای الکتروشیمیایی انتخاب‌پذیر دست پیدا کرد. طراحی حسگر انتخاب‌پذیر نسبت به دوپامین در حضور اسکوربیک اسید توسط Ohaska و تیم تحقیقاتی همراه وی در سال ۲۰۰۳ مثالی از این کاربرد است. نقش الکتروکاتالیزوری

^۱ Over voltage

نانوذره‌ی طلا در این مثال خود را به صورت جابجایی پتانسیل اکسید اسکوربیک اسید به سمت مقادیر منفی و در نتیجه جدایی موثر و تشخیص دوپامین از اسکوربیک اسید نشان می‌دهد. بنابراین نانوذره‌ی طلا تشخیص الکتروشیمیایی انتخاب پذیر را میسر نموده است. در مقاله‌ای دیگر اشاره شده است که توزیع ۰/۸ درصدی نانوذره‌ی نیکل در الکتروود فیلم کربنی نقش الکتروکاتالیستی عالی در اکسیداسیون قندهایی مثل گلوکز، فروکتوز، ساکارز، و لاکتوز از خود نشان می‌دهد. در مقایسه با الکتروود نیکل، الکتروود ذکر شده جریان (سیگنال) بالاتری از اکسیداسیون قندهای ذکر شده را در پتانسیل کمتر از خود نشان داده است. این بدان معنی است که نقش الکتروکاتالیستی نانومواد می‌تواند به صورت افزایش جریان حاصل از واکنش ردوکس مشخص شود و یا پتانسیل ردوکس گونه‌هایی که پتانسیل ردوکس نزدیک به هم دارند را به سمت مقادیر مطلوب جا به جا کند که منجر به جدایی موثر و تشخیص آن‌ها از هم شود [۸].

ب- تغییر نقش به عنوان واکنشگر

نانومواد انرژی سطحی بالاتری نسبت به مواد توده دارند در نتیجه فعال‌تر هستند. استفاده از این مزیت نانومواد در طراحی سیستم‌های نوین آنالیز الکتروشیمیایی کاربرد دارد. مثلاً استفاده از واکنش‌پذیری مستقیم نانوذره‌ی MnO_2 با اسکوربیک اسید منجر به ساخت سنسور انتخاب‌پذیر و حساسی شده که قادر به تشخیص اسکوربیک اسید در کنار گلوکز (که عامل مزاحمی برای اسکوربیک اسید محسوب می‌شود) شده است. استفاده از واکنش‌پذیری مستقیم نانوذرات PbO_2 و TiO_2 در تهیه حسگرهای تشخیص مواد آلی در آب مثال دیگری از در زمینه است. کاربرد واکنش‌پذیری مستقیم نانومواد در حسگرها و بیوحسگرهای الکتروشیمیایی هنوز به طور دقیق مشخص نیست و نیازمند مطالعات بیشتری است [۹]. در ادامه به انواعی از حسگرهای قابل اصلاح جدید که امروزه بسیار مورد توجه هستند، نظیر انواع مختلف الکتروودهای کربنی پرداخته می‌شود.

۱-۴- الکترودهای کربنی

امروزه الکترودهای بر پایه‌ی کربن در سطح وسیعی جهت مصارف الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این امر به دلیل دامنه‌ی وسیع پتانسیل آن‌ها با جریان زمینه‌ای کم‌تر، ارزان قیمت بودن، بی اثر بودن از نظر شیمیایی و مناسب بودن آن‌ها برای کاربردهای حسی و تشخیصی است. در مقابل، سرعت‌های انتقال الکترون مشاهده شده در سطوح کربنی اغلب از سرعت‌های مشاهده در الکترودهای فلزی کم‌تر است. اغلب الکترودهای تشکیل شده از مواد کربنی که از ساختاری شامل حلقه‌های آروماتیکی شش عضوی و پیوند sp^2 برخوردار هستند از لحاظ تراکم نسبی لبه‌ها و صفحات قاعده در سطوح خود با یکدیگر اختلاف دارند. جهت‌گیری لبه در گرافیت، بیشتر از سطح قاعده در برابر انتقال الکترون و جذب سطحی فعال است. بنابراین مواد کربنی با نسبت‌های لبه بر سطح قاعده‌ی متفاوت، در برابر گونه‌ی ردوکس معین سینیتیک انتقال بار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. جهت‌گیری لبه مشارکت بیشتری را نیز در جریان نامطلوب زمینه از خود ظاهر می‌سازد. عوامل دیگری در کنار ریز ساختار سطح بر فعالیت الکتروشیمیایی الکترودهای کربنی اثر می‌گذارند. این عوامل شامل پاکیزگی سطح و حضور گروه‌های عاملی سطحی می‌باشند. تعدادی از روش‌های پیش تیمار الکترودی جهت افزایش سرعت‌های انتقال الکترون به کار گرفته می‌شوند. بنابراین نوع کربن و همچنین روش پیش تیمار در کارایی روش تاثیر مهمی دارند. متداول‌ترین مواد برای الکترودهای کربنی شامل کربن شیشه‌ای، خمیر کربن، الیاف کربنی، نوارهای کربنی شبکه‌ی چابی، فیلم‌های کربنی یا سایر مواد تشکیل شده از کربن (مانند اپوکسی گرافیت، گرافیت آغشته به موم- اشباع و کل گراف) می‌باشند. در ادامه به معرفی مختصر انواع الکترودهای کربنی پرداخته می‌شود [۱۰].

۱-۴-۱- الکترودهای کربن شیشه‌ای

کربن شیشه‌ای (شیشه مانند) به دلیل داشتن خواص مکانیکی و الکترونیکی مناسب، گستره‌ی پتانسیلی وسیع و بی اثر بودن از نظر شیمیایی (مقاومت در برابر حلال) و کارایی نسبتاً تکرارپذیر

بسیار معروف بوده است. ماده‌ی تشکیل دهنده‌ی آن به وسیله‌ی یک برنامه‌ی گرمایش به دقت کنترل شده از یک رزین پلی مری (فنل- فرمالدهید) از پیش مدل سازی شده در اتمسفر بی اثر تهیه می‌شود. فرآیند کربنی کردن در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۱۲۰۰ سانتی‌گراد به منظور حذف اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن به آهستگی انجام می‌گیرد. ساختمان کربن شیشه‌ای شامل نوارهای ظریف در هم پیچیده‌ی متشکل از صفحات شبه گرافیت با اتصال عرضی می‌باشد. به دلیل داشتن چکالی بالا و کوچک بودن منافذ، روش کار مخصوصی برای پر کردن منافذ لازم ندارد. با این حال، پیش‌تیمار سطحی را معمولاً برای به وجود آوردن الکترودهای کربن شیشه‌ای فعال و تکرارپذیر و افزایش کارایی تجزیه‌ای آن‌ها به کار می‌برند. این چنین پیش‌تیمار معمولاً از طریق صیقل دادن (تا حد رسیدن به ظاهر آینه‌ای) با استفاده از ذرات آلومینای مرتباً کوچک شده (زیر ۰/۰۵ میکرومتر) به دست می‌آید. سپس الکتروود باید قبل از استفاده با آب بدون یون شسته و خشک شود. مراحل فعال سازی دیگر مانند تیمارهای الکتروشیمیایی، شیمیایی، گرمایی یا لیزری نیز به منظور افزایش کارایی به کار رفته‌اند [۱۰].

۱-۴-۲- الکترودهای الیاف کربنی

توجه روز افزون به الکترودهای بسیار ریز منجر به کاربرد وسیع الیاف کربنی در الکتروشیمی شده است. چنین موادی اساساً در طی تهیه‌ی مخلوط‌های با استحکام بالا، به وسیله‌ی پیرولیز منسوجات پلی‌مری در دمای بالا و یا از طریق ته‌نشینی کاتالیزی بخار شیمیایی تهیه می‌شوند. وابسته به فرآیند ساخت، انواع مختلفی از ریز ساختارهای الیاف کربنی در دسترس قرار دارد که در سه گروه وسیع، یعنی انواع اندازه‌های پایین، متوسط و بالا تقسیم بندی می‌شوند. نوع سوم به دلیل ساختمان بسیار منظم شبیه به گرافیت و درجه‌ی تخلخل پایین بیشترین کاربرد را در مطالعات الکتروشیمیایی دارد.

۱-۴-۳- الکترودهای الماس

با اینکه الماس خود به عنوان یک عایق شناخته شده است، لایه‌های نازکی از الماس دوپه شده با بُر^۱ دارای خواص الکترونیکی در محدوده‌ی نیمه رسانا تا نیمه فلز بوده و برای اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی بسیار مفید می‌باشند. الماس دوپه شده با بُر ساخته شده توسط روش‌هایی نظیر رسوبدهی بخار شیمیایی، دارای خواص بسیار جالب توجهی هستند که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به پنجره‌ی پتانسیل وسیع، جریان‌های زمینه‌ای کوچک و پایدار، فعالیت الکتروشیمیایی خوب بدون هیچ گونه پیش تیمار، حساسیت کم به اکسیژن محلول و سختی فوق العاده اشاره نمود. بنابراین الکترودهای الماس فرصت جدیدی را برای کار در شرایط سخت شامل پتانسیل‌های آندی بسیار بالا، محیط‌های غنی از سورفکتانت و پلاریزاسیون در محیط‌های اسیدی یا فراصوت قوی نوید می‌دهد. این گونه قابلیت‌ها و مزایا برای گستره‌ی وسیعی از کاربردهای الکتروشیمیایی، از شناسایی کلروفنل‌ها در نمونه‌های در حال جریان تا الکتروشیمی مستقیم نشان داده شده‌اند.

۱-۴-۴- الکترودهای خمیر کربن

الکترودهای خمیر کربن که از مخلوط پودر گرافیت با انواع ترکیبات آلی نارسانا و غیر محلول در آب (مایعات خمیر کننده) تشکیل می‌یابند، دارای سطوح قابل تجدید و قابل اصلاح بوده و ارزان قیمت می‌باشند و سهم جریان زمینه در آن‌ها خیلی کم است. با وجود طیف وسیعی از مایعات خمیر کننده، محدودیت‌های عملی از جمله فراریت کم، خالص بودن و اقتصادی بودن، انتخاب آن‌ها را به چند مایع محدود می‌کند. از جمله‌ی این مایعات، می‌توان نوجول^۲ (روغن معدنی)، روغن پارافین، گریس سیلیکون و بروموفتالین را نام برد. نوجول ظاهراً بهترین عملکرد را ارائه می‌دهد. ترکیب خمیر شدیداً در فعالیت الکتروود تاثیر می‌گذارد؛ با افزایش مقدار مایع خمیر کننده سرعت‌های انتقال الکترونی و همچنین مشارکت جریان زمینه کاهش می‌یابد. در غیاب مایع خمیر کننده یعنی در

^۱ Born Doped Diamond
^۲ Nojol

الکتروود خشک، سرعت‌های انتقال الکترون همانند آنچه در سطح فلزات مشاهده می‌شود خیلی بالا می‌باشد. علی‌رغم شهرت روز افزون آن‌ها، رفتار دقیق الکترودهای خمیرکربن هنوز کاملاً مشاهده نشده است. ممکن است بعضی از واکنش‌های الکتروشیمیایی در اثر نفوذ گونه‌های فعال در لایه‌ی مایع خمیر کننده انجام گیرند (یعنی به عبارت دیگر استخراج با حلال). خمیرکربن بافت مناسبی را برای استقرار ترکیبات اصلاح کننده‌ی خاص (مثل نانو مواد) ارائه می‌دهد. اصلاح کننده به راحتی با گرافیت/چسب خمیر مخلوط می‌شود. خمیرهای کربن حاوی آنزیم به عنوان زیست حسگرهای بدون معرف و با پاسخ‌دهی سریع به کار می‌روند. یک عیب بزرگ خمیرهای کربنی، تمایل چسب آلی به حل شدن در محلول‌های حاوی مقدار قابل ملاحظه‌ای از حلال آلی می‌باشد. الکترودهای مرکب کربنی دو بعدی مبتنی بر فناوری چاپ شبکه می‌توانند با استفاده از مرکب‌های درست شده از ذرات گرافیت، به همراه یک رنگ پایه‌ی پلی‌مری و دیگر افزودنی‌ها تهیه شوند [۱۰].

در بررسی برخی از مقالات پنج سال اخیر با موضوع اصلاح الکتروود خمیرکربن توسط نانوساختارهای مختلف، می‌توان به مطالعه‌ی خواص ایجاد شده از سوی نانوساختارها در خمیر کربن پرداخت. اصلاح خمیرکربن توسط نانوکامپوزیت ZnO و CNT یا نانوکامپوزیت NiO و نانولوله کربنی^۱ در تشخیص مورفین [۱۱ و ۱۲]، بهبود عملکرد خمیرکربن اصلاح شده با نانوذره‌ی طلا در حوزه‌ی شیمی مواد غذایی [۱۳]، مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی گرافن روی سطح الکتروود کربنی و کاربرد آن [۱۴]، استفاده از نانوساختارهای TiO₂ و ZrO₂ در تشخیص همزمان نور اپی نفرین، استامینوفن و اسید فولیک [۳ و ۱۵]، سنتز نانوذرات CdO و اصلاح خمیرکربن توسط آن در تشخیص دوپامین [۱۶]، خمیرکربن اصلاح شده با نانولوله کربنی چند دیواره^۲ برای اندازه‌گیری اپی نفرین [۱۷] و کاربرد خمیرکربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت طلا و گرافن اکساید کاهیده شده [۱۸] از دسته‌ی این مقالات می‌باشند.

^۱ Carbon Nano Tube

^۲ Multi-Wall Carbon Nano Tube

۱-۵- اصلاح کننده‌ها

نانوساختارهای فلزی، نیمه هادی و مغناطیسی گروه عمده‌ی نانومواد مورد استفاده در الکتروشمی را تشکیل می‌دهند. نانوساختارهای فلزی توسط روش‌های فیزیکی و شیمیایی تهیه می‌شوند. نانوساختارهای فلزی سه نقش مهم در الکتروآنالیزها ایفا می‌کنند:

۱- آن‌ها سطح حساس رساناها را زبر و خشن می‌کنند

۲- خواص الکتروکاتالستی این نانوساختارها به آن‌ها اجازه‌ی گسترش و تقویت تشخیص الکتروشمیایی فلز و ذخایر فلزی می‌دهد

۳- خاصیت رسانایی این ساختارها در ابعاد نانو آن‌ها را قادر می‌سازد که با گونه‌های ردوکس در سطح الکتروود تماس برقرار کنند

هم‌چنین نانو ساختارهای فلزی و نیمه هادی قادر به ایجاد نقش‌های چند منظوره در الکتروآنالیزهای تقویت شده می‌باشند [۱۹].

در ادامه خواص برخی نانوساختارهای مورد استفاده در این تحقیق بیان می‌شود.

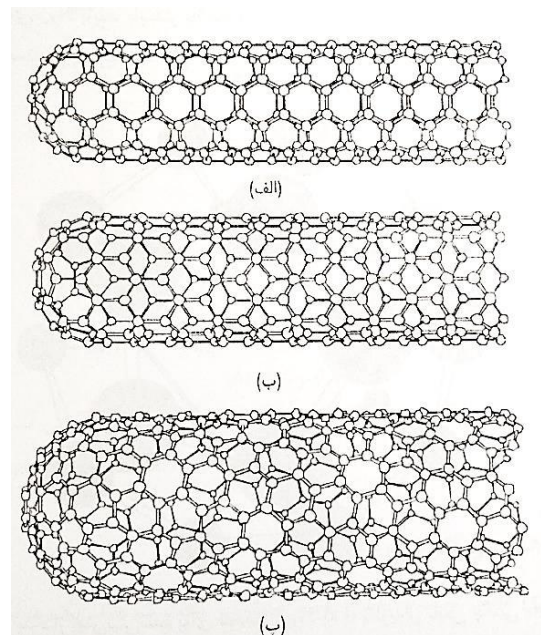
۱-۵-۱- نانو ساختارهای کربنی

نقش مهم عنصر کربن در پیوندهای کربنی موجب تشکیل بعضی نانوساختارهای جالب، به خصوص نانو لوله‌های کربنی می‌شود. احتمالاً نانولوله‌های کربنی و گرافن به دلیل خواص جذابی که در ادامه بیشتر به توضیح آن‌ها می‌پردازیم که بیشترین توجه را در بین مواد این گروه به خود جلب کرده‌اند.

۱-۵-۱-۱- نانولوله‌های کربنی

شاید جالب‌ترین نانوساختارها با قابلیت کاربرد گسترده از این گروه، نانولوله‌های کربنی باشند. یک نانولوله‌ی کربنی را می‌توان به صورت یک ورقه‌ی گرافیتی تصور کرد که به شکل یک لوله پیچیده شده است. شکل (۱-۱)-الف ساختار یک لوله را که با پیچاندن یک ورقه‌ی گرافیتی حول محور

موازی با پیوند های C-C تشکیل شده است نشان می‌دهد. یک نانو لوله‌ی تک-دیواره (SWNT) می‌تواند قطری برابر با ۲ نانومتر و طولی برابر ۱۰۰ میکرومتر داشته باشد. با این خصوصیات، این نانو لوله ساختاری یک بعدی دارد که نانو سیم نامیده می‌شود. البته ساختارهای متنوعی از نانو لوله‌های کربنی وجود دارد که دارای خواص متفاوت می‌باشند. اگر چه نانولوله‌های کربنی واقعاً با لوله کردن ورقه‌ی گرافیتی ساخته نمی‌شوند؛ اما توضیح ساختارهای مختلف با در نظر گرفتن روش لوله شدن امکان پذیر است [۲۰].



شکل (۱-۱): ساختار نانو لوله‌ها [۱]

مهم‌ترین خاصیت فیزیکی نانولوله‌ها هدایت الکتریکی آن‌ها است. هدایت الکتریکی نانولوله‌ها وابسته به زاویه و نوع پیوندها می‌باشد. هر اتم در جایگاه خود در حال ارتعاش است. وقتی یک الکترون (یا بار الکتریکی) وارد مجموعه‌ای از اتم‌ها می‌شود، ارتعاش اتم‌ها بیشتر شده و در اثر برخورد با یکدیگر بار الکتریکی انتقال پیدا می‌کند. هرچه اتم‌ها منظم‌تر باشند هدایت الکتریکی نانولوله‌ها بیشتر خواهد بود

[۲۱]. نانولوله‌ها دارای پیوندهای محکمی در بین اتم‌هایشان هستند و به همین علت در برابر نیروهای کششی مقاومت و استحکام زیادی از خود نشان می‌دهند. جالب است بدانیم پیوندهای بین اتمی در نانولوله‌ها علاوه بر ایجاد استحکام بالا، شکل‌پذیری آسان و حتی پیچش را در آن‌ها میسر می‌سازند [۲۲].

در بررسی کاربرد نانولوله‌ها و به کارگیری خواص آن‌ها می‌توان به استفاده از این ترکیبات به عنوان رشته در مواد مرکب اشاره کرد. به چنین موادی کامپوزیت گفته می‌شود. نانولوله‌ها به دلیل داشتن استحکام بالا و شکل‌پذیری مطلوب در مواد مرکب با زمینه‌های فلزی، پلی‌مری و سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما مهم‌ترین فاکتوری که باعث برگزیده شدن نانولوله‌ها به عنوان رشته در مواد مرکب (کامپوزیت) شده است، وزن کم آن‌ها است در حالی که استحکام بالایی دارند. از این خاصیت می‌توان در بدنه‌ی هواپیما و هلیکوپتر، زه راکت تنیس و... استفاده کرد [۲۳]. اخیراً از نانولوله‌های کربنی به عنوان اصلاح‌کننده در الکترودها استفاده می‌شود. نانولوله‌های کربنی خواص فیزیکوشیمیایی جالبی مثل ساختار مرتب، وزن فوق‌العاده سبک، قدرت مکانیکی بالا، رسانایی بالای الکتریکی، هدایت گرمایی زیاد، رفتار فلزی و نیمه فلزی و سطح بسیار زیاد دارند. همان‌طور که قبلاً بیان شد، امکان نقل و انتقال الکترون بین گونه‌های الکتروفعال و الکترودها بیان‌کننده‌ی نقش مهم حسگرها و بیوحسگرهاست بنابراین ترکیب این خاصیت‌ها با هم موجب می‌شود که نانولوله‌های کربنی موادی خارق‌العاده با توانایی بالا جهت کاربردهای بسیار متنوع محسوب شوند [۲۰].

۱-۵-۱-۲- گرافن

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی است که اتم‌ها با هم پیوند sp^2 بهم متصل شده‌اند [۲۴]. صفحات گرافن از کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. در این حالت اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را ایجاد می‌کنند. البته این ایده‌آل‌ترین

حالت یک صفحه‌ی گرافن است. در برخی مواقع شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج ضلعی‌ها و هفت ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌گردد. طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود $0/142$ نانومتر است [۲۶،۲۵]. گرافن تک لایه، ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده‌ی سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. بر همکنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله‌ی بین صفحه‌ای $0/335$ نانومتر می‌باشد. اگر یک تک لایه‌ی گرافنی حول محوری لوله شود نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود فولرن شبه صفر بعدی را تشکیل می‌دهد [۲۸،۲۷]. گرافن اکسید را می‌توان به راحتی از طریق واکنش گرافیت با یک اکسید کننده‌ی قوی مانند پتاسیم پرمنگنات در محلول غلیظ اسید سولفوریک تهیه کرد و سپس با کاهش آن گرافن اکسید کاهش یافته به دست می‌آید [۲۹].

گرافن اکسید کاهش یافته دارای ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل هدایت الکتریکی و گرمایی بسیار زیاد، مقاومت مکانیکی بالا، سطح تماس زیاد، تحریک پذیری حامل‌های بار و سازگاری با محیط‌های بیولوژیکی است. با وجود اینکه گرافن طبیعی^۱ (دست نخورده) که به صورت توده‌ای قابل تولید نیست، گرافن اکسید کاهش یافته (گرافنی است که به طور شیمیایی عامل‌دار شده است) راهی به سوی تولید ارزان قیمت گرافن در مقیاس بالا، از طریق فرآیند انحلال گرافن باز می‌کند. اخیراً دکورسازی گرافن اکسید کاهش یافته با نانوذرات مختلف منجر به پیدایش ترکیبات هیبریدی با خواص بسیار متفاوت با حالتی که هر یک به تنهایی وجود داشتند گشته است. به عنوان مثال، دکورسازی نانوذرات اکسیدهای فلزی مثل SnO_2 ، Fe_3O_4 ، ZnO ، TiO_2 ، Ce_3O_4 و MnO_2 به خاطر خواص نوین و تنوع در کاربرد در حسگرهای مختلف گزارش شده‌اند [۳۰]. از گرافن اکسید کاهش یافته به سبب بهبود انتقال الکترون بین نمونه و الکتروود می‌توان به عنوان اصلاح کننده‌ی ماده‌ی سازنده الکتروودهای خمیر کربنی استفاده نمود [۲۹].

^۱ Natural

۱-۵-۲- مایعات یونی

همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد، الکتروُد خمیر کربن که از ذرات کربنی و یک مایع آلی تشکیل شده است امروزه به دلیل ارزانی، تهیه‌ی آسان، حساسیت بالا در تشخیص و سطح تجدید پذیر به طور گسترده قابل استفاده می‌باشد. به طور کلی ماده‌ای که به عنوان خمیر کننده در خمیر نقش دارد، غالباً یک روغن معدنی نارساناست و تأثیری در عملکرد خمیر ندارد بنابراین، حضورش در خمیر یک عامل نامطلوب محسوب می‌شود. مایعات یونی که در دمای اتاق مایع هستند خواص منحصر به فردی از جمله فشار بخار ناچیز، ویسکوزیته‌ی بالا، پنجره‌ی پتانسیل وسیع، پایداری گرمایی خوب دارند که موجب درخشش و توسعه‌ی آن‌ها در مطالعات شیمی و صنعت الکتروشیمی شده است. مطالعات نشان داده است که به کار بردن این مایعات به جای خمیر کننده (بایندر) می‌تواند موثر واقع شود و مزایایی از جمله رسانایی و حساسیت بالا و انتقال سریع الکترون و... نسبت به مایع خمیر کننده‌ی معمولی ایجاد کند. اخیراً اصلاح الکتروُد خمیر کربن توسط مایعات یونی به همراه نانو مواد با هدف استفاده از خواص منحصر به فردی مثل انتقال سریع الکترون، افزایش حساسیت حسگرها و... صورت می‌گیرد [۳۱].

۱-۵-۳- نانوسیلیکا

موادی که پایه‌ی سیلیکاتی دارند به دلایل زیادی مطلوب هستند. استفاده از این مواد (به دلیل دارا بودن سطح زیاد) در کنار جامدات معدنی آن‌ها را جهت دست‌یابی به سطوح موثر تقویت می‌کند. این عمل باعث نفوذ بالای آنالیت مورد نظر به مکان‌های قابل دسترس زیادی می‌شود که خود یک فاکتور کلیدی در طراحی حسگرهایی است که انتخاب پذیری بالایی دارند. از طرف دیگر، مواد متنوع آلی و معدنی با واکنش پذیری معین می‌توانند سطوح سیلیکاتی را اصلاح نمایند. ترکیب این ویژگی‌ها با الکتروشیمی به صورت مزایای ارزشمندی مثل انتخاب پذیری بالا (چه از طریق پیوند و چه از طریق شناسایی) یا امکان آنالیز روی سطح الکتروُد اصلاح شده نشان داده می‌شوند [۲۰].

۱-۵-۴- سریم اکسید

سریم (IV) اکسید با نام‌های اکسید سربیک، سربا یا سریم دی اکسید شناخته می‌شود. سریم دو حالت ظرفیتی به فرم‌های Ce^{3+} و Ce^{4+} دارد و با توجه به پتانسیل ردوکس این ماده بیش‌ترین کاربرد را در فرم (CeO_2) دارد. این اکسید در ساخت سرامیک، شیشه‌های حساس به نور و به عنوان کاتالیست (مستقیم یا غیر مستقیم) کاربرد دارد. از طریق واکنش ساده‌ی سریم، جاهای خالی اکسیژن در شبکه، شکل گرفته و رها می‌شوند و همین موضوع تضمین کننده‌ی کارایی سریم در هدایت کننده‌های سریع یونی، خازن‌های ذخیره‌کننده‌ی اکسیژن و کاتالیست‌ها است. وقتی ابعاد سریم به مقیاس نانو کاهش می‌یابد، فعالیت کاتالیستی و ظرفیت ذخیره‌ی اکسیژن به دلیل افزایش سطح به طور قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. اکسید سریم می‌تواند کاندید مناسبی برای دکور کردن روی گرافن اکسید کاهیده شده باشد. به طور کلی محل‌های خالی اکسیژن در سطح نانو ذره سریم می‌توانند الکترون‌ها را در خود قرار دهند که ممکن است با گروه‌های عاملی گرافن اکسید کاهیده شده وارد واکنش شده و باعث ارتقاء خواص گرافن اکسید کاهش یافته گردند [۳۲].

۱-۶- سولفونامیدها

سولفونامیدها عوامل آنتی باکتریالی هستند که در ساختار مولکولی خود گروه‌های عاملی سولفور و آمین دارند. از این خانواده معمولاً در درمان عفونت‌های ادراری، برونشیت‌های مزمن و عفونت‌های روده‌ای استفاده می‌شود. علی‌رغم اینکه مصرف این خانواده‌ی دارویی در درمان این نوع بیماری‌ها می‌تواند موثر واقع شود استفاده از آن‌ها گاهی موجب بروز عوارض جانبی نامطلوبی مثل هپاتیت، آرتروز و بروز واکنش‌هایی حساس مثل سندروم جانسون می‌شود. باقی مانده‌ی این داروها در اثر دفع به محیط زیست می‌رسد و می‌تواند باعث سمیت جدی محیط و در صورت راه‌یابی به سیستم بدن موجودات زنده باعث بروز بیماری‌های خطرناک شود. به دلیل الکتروفعال بودن این داروها غلظت و رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها قابل بررسی است. بنابراین در دست داشتن ابزار مطلوبی که اطلاعاتی را در رابطه

با رفتار این داروها در اختیار قرار دهد و یا مکمل روش‌های دیگر برای آنالیز دقیق این خانواده به طور خالص باشد ضروری است [۳۳].

در ادامه به شناخت بیشتر یکی از سولفونامیدهای مورد بررسی در این پژوهش با نام سولفادiazین پرداخته می‌شود.

سولفادiazین یک آنتی بیوتیک از دسته‌ی سولفونامیدهاست که در درمان بیماری‌های عفونی باکتریایی مانند عفونت دستگاه ادراری، عفونت گوش، مننژیت، مالاریا و توکسوپلاسموزیس کاربرد دارد. این دارو هم‌چنین جهت پیشگیری یا پروفیلاکسی در مقابل تب روماتیسمی به عنوان جایگزین پنی سیلین (در مواردی که حساسیت به پنی سیلین‌ها وجود دارد) مصرف می‌شود. این دارو جذب اسید پارا آمینوبنزوئیک (PABA) را که برای سنتز اسید فولیک و رشد باکتری ضروری است مهار می‌کند و یک داروی باکتریواستاتیک است [۳۴].

در ادامه به بیان اساس روش‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، یعنی ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری موج مربعی پرداخته می‌شود.

۱-۷-۱- اساس روش الکتروشیمیایی

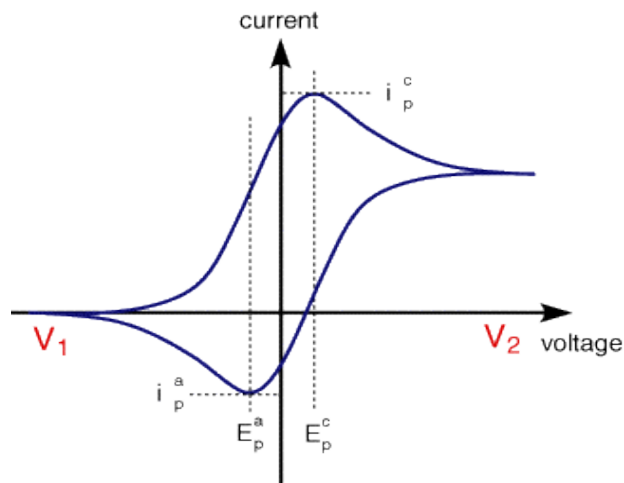
در بیان تئوری روش‌های مورد استفاده در این تحقیق، ابتدا به توضیح روش مورد استفاده در مطالعات رفتار الکتروشیمیایی خانواده دارویی مورد نظر و سپس به شرح اساس روش استفاده شده جهت نشان دادن کاربرد اندازه گیری الکتروود طراحی شده‌ی مناسب پرداخته می‌شود.

۱-۷-۱- ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای روشی است که دارای بیش‌ترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی از واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. قدرت ولتامتری چرخه‌ای از توانایی آن در تامین سریع اطلاعات چشمگیر درباره‌ی ترمودینامیک فرایندهای ردوکس و سینیتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن و نیز در مورد واکنش‌های شیمیایی و فرایندهای جذب سطحی همراه حاصل می‌شود. ولتامتری

چرخه‌ای غالباً اولین آزمایش انجام یافته در یک بررسی الکتروشیمیایی است. این روش همچنین تعیین سریع محل پتانسیل‌های ردوکس گونه‌های الکتروفعال و ارزیابی مناسب تاثیر محیط بر فرآیند ردوکس را ارائه می‌نماید.

ولتامتری چرخه‌ای شامل روبش خطی پتانسیل یک الکتروود کار ساکن (در یک محلول بی حرکت)، با استفاده از یک برنامه‌ی پتانسیل مثلثی است. بسته به اطلاعات مورد نیاز، یک یا چندین چرخه می‌تواند به کار گرفته شود. در طول روبش پتانسیل پتانسیواستات جریان حاصل از پتانسیل اعمال شده را اندازه می‌گیرد. نمودار شدت جریان بر حسب پتانسیل بدست آمده، یک ولتاموگرام چرخه‌ای نامیده می‌شود. شکل (۲-۱) مثالی از یک ولتاموگرام برگشت پذیر را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۱): یک ولتاموگرام برگشت پذیر [۱۰].

۱-۱-۷-۱- تفسیر داده‌ها

ولتاموگرام چرخه‌ای با چندین پارامتر مهم مشخص می‌شود. چهار پارامتر قابل رویت، دو جریان دماغه و دو پتانسیل دماغه می‌باشند که در شکل (۲-۱) نیز نشان داده شده‌اند. این پارامترها مبنای تشخیص‌های مطرح شده توسط نیکلسون و شاین برای تحلیل پاسخ‌های ولتامتری چرخه‌ای می‌باشند [۱۰].

سیستم‌های برگشت پذیر

جریان دماغه برای یک زوج برگشت پذیر (در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)، با معادله‌ی راندلس-سوسیک^۱ (رابطه ۱-۱) بیان می‌شود:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1-1)$$

که در آن، n تعداد الکترون‌ها، A مساحت الکتروود (بر حسب cm^2)، C غلظت (بر حسب mol/cm^3)، D ضریب انتشار (بر حسب cm^2s^{-1})، v سرعت روبش پتانسیل (بر حسب Vs^{-1}) می‌باشد. طبق این اصل، شدت جریان مستقیماً با غلظت متناسب است و متناسب با جذر سرعت روبش افزایش می‌یابد. این چنین وابستگی به سرعت روبش، نشانه‌ی کنترل شدن واکنش الکتروودی توسط انتقال ماده است (انتشار خطی نیمه متناهی). نسبت جریان‌های دماغه‌ی برگشت به رفت، برای یک زوج برگشت‌پذیر ساده برابر با یک است.

سیستم‌های برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر

برای فرایندهای برگشت‌ناپذیر (واکنش‌های مبادله‌ی الکترون‌گند)، اندازه‌ی دماغه‌های انفرادی کاهش یافته و به مقدار زیاد از هم جدا می‌شوند. سیستم‌های کاملاً برگشت‌ناپذیر، با جدایی پتانسیل دماغه‌ی متناسب با سرعت روبش طبق رابطه‌ی (۲-۱) مشخص می‌شوند:

$$E_p = E^\circ - (RT/\alpha n_\alpha F) [0.78 - \ln(k^\circ/D^{1/2}) + \ln(\alpha n_\alpha F v / RT)^{1/2}] \quad (2-1)$$

که در آن α ضریب انتقال و n_α تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در مرحله‌ی انتقال بار است. بنابراین E_p در پتانسیل‌های بزرگتر از E° ، با پتانسیل اضافی وابسته به k° و α ظاهر می‌شود. مستقل از مقدار k° ، این چنین جابه‌جایی دماغه می‌تواند با تعویض مناسب سرعت روبش جبران شود. پتانسیل دماغه و

^۱ Randles- Sevcik equation

پتانسیل نیمه دماغه (در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد) به اندازه $48/n\alpha$ میلی ولت از هم متفاوت خواهند بود. در نتیجه ولتاموگرام با کاهش $n\alpha$ کشیده تر خواهد شد [۱۰].

جریان دماغه هم با رابطه‌ی (۳-۱) ارائه می‌شود که باز هم با غلظت متناسب است:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_{\alpha})^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (3-1)$$

۱-۷-۱-۲ - مطالعه‌ی مکانیسم واکنش‌ها

یکی از کاربردهای مهم ولتامتری چرخه‌ای، تشخیص کیفی واکنش‌های الکتروشیمیایی است که بر فرایند ردوکس پیشی گرفته، یا به دنبال آن ظاهر می‌شود. مکانیسم این گونه واکنش‌های الکتروشیمیایی، معمولاً با استفاده از حروف E و C (به ترتیب برای مراحل الکتروشیمیایی^۱ و شیمیایی^۲) و به ترتیب مراحل در طرح واکنش طبقه بندی می‌شوند. وقوع این گونه واکنش‌های شیمیایی، که غلظت سطحی در دسترس گونه‌ی الکتروفعال را مستقیماً تحت تاثیر قرار می‌دهند، در فرایندهای ردوکس بسیاری از ترکیبات آلی و معدنی مهم متداول است. عوض شدن شکل ولتاموگرام چرخه‌ای، که نتیجه‌ی رقابت شیمیایی برای واکنشگر یا محصول واکنش الکتروشیمیایی است، می‌تواند برای آشکار سازی مسیرهای این واکنش و فراهم ساختن اطلاعات شیمیایی قابل اعتماد درباره‌ی حد واسط‌های فعال بی نهایت مفید باشد [۱۰].

اطلاعات اضافی درباره‌ی سرعت واکنش‌های شیمیایی همراه را می‌توان با تغییر سرعت رویش (یعنی تنظیم مقیاس زمانی آزمایش) به دست آورد. به خصوص سرعت رویش، زمان صرف شده بین پتانسیل کلید زنی و پتانسیل دماغه (که در طول این مدت واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد) را کنترل می‌کند.

^۱ Electrochemical
^۲ Chemical

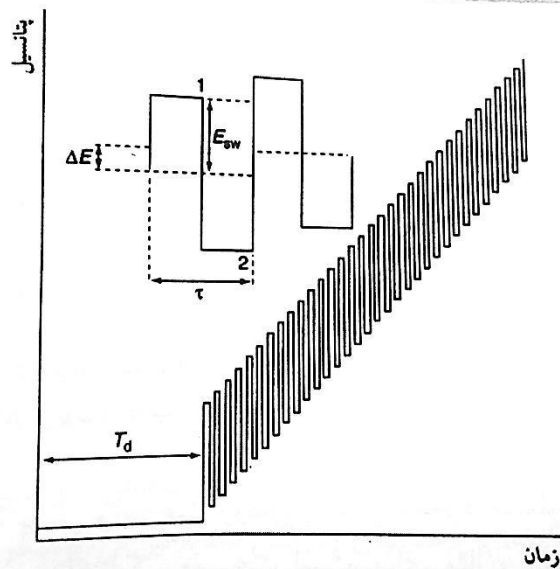
۱-۷-۱-۳- مطالعه‌ی فرایندهای جذب سطحی

ولتامتری چرخه‌ای می‌تواند برای ارزیابی رفتار بین سطحی ترکیبات الکتروفعال نیز به کار رود. واکنش‌گر و محصول هر دو می‌توانند در یک فرایند جذب سطحی- واجذبی درگیر شوند. این گونه رفتار بین سطحی می‌تواند در جریان مطالعه‌ی ترکیبات آلی متعدد و نیز کمپلکس‌های فلزی (چنانچه لیگند به طور اختصاصی جذب سطحی شود) خود را نشان دهد. در ولتاموگرام‌های این قبیل واکنش‌ها می‌بینیم که جریان‌های دماغه‌ی آندی و کاتدی به تدریج افزایش می‌یابند که نشانه‌ی تجمع تدریجی در اثر جذب سطحی در سطح الکتروود است.

رفتار و کارایی الکتروودهای اصلاح شده به طور شیمیایی، مبتنی بر احتباس سطحی اصلاح‌کننده‌های ردوکس و پلی‌مرهای هادی نیز، می‌تواند به کمک ولتامتری چرخه‌ای و به شیوه‌ای مشابه حالت گونه‌های جذب سطحی شده مورد بررسی قرار گیرد. البته ولتامتری چرخه‌ای می‌تواند برای مقاصد کمی نیز بر اساس اندازه‌گیری‌های جریان دماغه، مفید واقع شود. این گونه کاربردهای کمی مستلزم تشکیل خط زمینه‌ی ویژه است [۱۰].

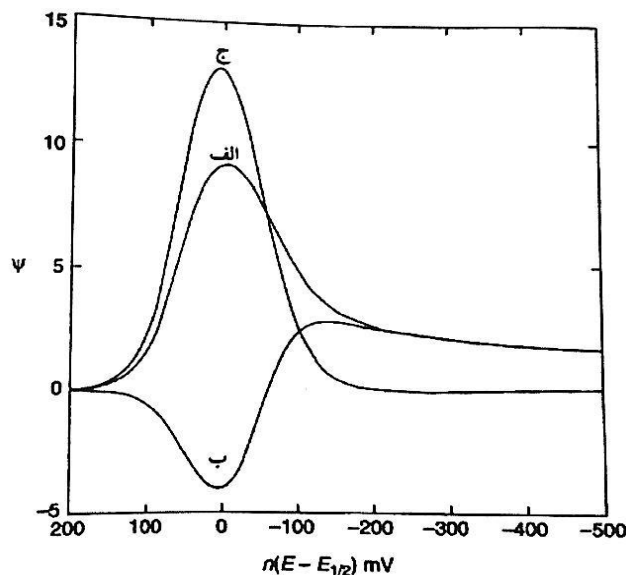
۱-۷-۲- ولتامتری موج مربعی

ولتامتری موج مربعی روشی تفاضلی با دامنه‌ی بلند است که در آن یک شکل موج متشکل از یک موج متقارن که بر پتانسیل پلکانی زمینه سوار شده است به الکتروود کار اعمال می‌شود (شکل ۱-۳). از جریان دو بار در طول هر چرخه‌ی موج مربع نمونه برداری می‌شود که یکی در پایان پالس رفت و دیگری در پایان پالس برگشت قرار دارد. از آنجایی که دامنه‌ی مدولاسیون موج مربع بسیار بلند است، پالس‌های برگشت موجب واکنش عکس روی محصول (پالس رفت) می‌شوند.



شکل (۳-۱): نمایش دامنه، E_{sw} ؛ ارتفاع پله، ΔE ؛ زمان متناوب، τ ؛ زمان بازداري، T_d و زمان‌های اندازه‌گیری جريان ۱ و ۲ در ولتاژ موج مربعی [۱۰].

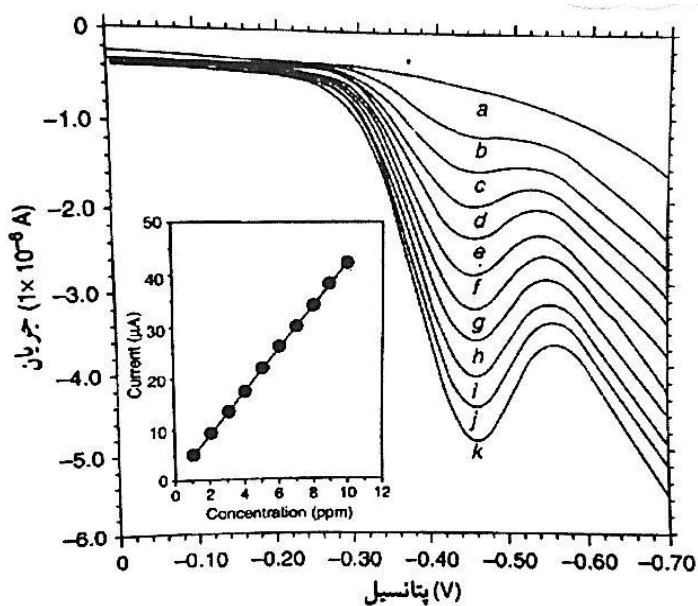
اختلاف بین دو اندازه‌گیری بر حسب پتانسیل پلکانی زمینه رسم می‌شود. نمودار بدون بعدی از جريان‌های رفت، برگشت و تفاضلی تئوری برای یک سیستم ردوکس برگشت پذیر سریع در شکل (۴-۱) ارائه شده است [۱۰].



شکل (۴-۱): ولتاموگرام‌های موج مربعی برای انتقال الکترون برگشت پذیر: (الف) جريان رفت، (ب) جريان برگشت و (ج) منحنی جريان تفاضلی [۱۰].

ولتاموگرام دماغه‌ای شکل به وجود آمده نسبت به پتانسیل نیم موج (پتانسیلی که در آن جريان نصف جريان حد است) حالت قرینه دارد و جريان دماغه با غلظت متناسب است. حساسیت عالی از این

لحاظ فراهم می‌شود که جریان خالص از هر دو جریان رفت و برگشت بزرگ‌تر است (زیرا تفاضل بین آن دو جریان می‌باشد). حساسیت این روش بیشتر از روش پالس پلاروگرافی تفاضلی است (که در آن جریان برگشت مورد استفاده قرار نمی‌گیرد). تلفیق این حساسیت با حذف موثر جریان بارداری زمینه، موجب می‌شود که حد تشخیص‌های بسیار پایین نزدیک به 1×10^{-8} مولار را بتوان به دست آورد. مقایسه‌ی ولتامتری موج مربعی و پالس تفاضلی برای حالت‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر، مشخص می‌کند که جریان‌های موج مربعی به ترتیب ۴ و ۳/۳ مرتبه بزرگتر از جواب‌های مشابه پالس تفاضلی می‌باشند. شکل (۵-۱) یک نمونه از ولتاموگرام‌های موج مربعی را که در الکتروود نوار کربن چاپی که برای غلظت‌های ۱-۱۰ ppm از ماده‌ی منفجره‌ی نیترو آروماتیک ۲، ۴، ۶ تری نیتروتولون (TNT) به دست می‌آید نشان می‌دهد [۱۰].



شکل (۵-۱): ولتاموگرام‌های موج مربعی برای محلول‌های با غلظت‌های فزاینده‌ی TNT از ۱ تا ۱۰ ppm [۱۰].

مزیت بزرگ ولتامتری موج مربعی سرعت آن است. سرعت روبش موثر با $f\Delta E_s$ بیان می‌شود. عبارت f ، فرکانس یا تواتر موج مربع (بر حسب هرتز) است و ΔE_s ، ارتفاع پله می‌باشد. تواترهای ۱ تا ۱۰۰ سیکل بر ثانیه، سرعت روبش‌های بی‌نهایت سریع پتانسیل را ممکن می‌سازند. برای مثال اگر ΔE_s ، ۱۰ میلی‌ولت و $f = 50 \text{ Hz}$ باشد در این صورت سرعت روبش موثر یا واقعی 0.5 ولت بر ثانیه خواهد بود.

زمان لازم برای تجزیه به شدت کاهش یافته، ولتاموگرام کاملی می‌تواند در عرض چند ثانیه ثبت شود که در مقایسه با زمان ۲-۳ دقیقه‌ای لازم برای ثبت پالس ولتاموگرام تفاضلی، بسیار کوتاه است. به دلیل سرعت روبش‌های سریع، تمام ولتاموگرام روی قطره‌ی واحدی از جیوه رسم می‌شود. در نتیجه چنین روشی فقط چند قطره جیوه مصرف می‌کند (در مقایسه با سایر روش‌های پالسی). سرعت ذاتی ولتامتری موج مربعی می‌تواند تعداد تعویض نمونه‌های انفرادی یا در حال جریان را در عملیات تجزیه‌ای به میزان زیادی افزایش دهد. به علاوه آشکارسازی با ولتامتری موج مربعی در کروماتوگرافی مایع و الکتروفورز لوله‌ی موئین می‌تواند برای تفکیک دماغه‌های کروماتوگرافی ترکیباتی که با هم از ستون خارج می‌شوند به کار رود و به شناسایی دماغه‌ها کمک نماید. مطالعات سینتیکی نیز می‌تواند از قابلیت روبش سریع و طبیعت برگشتی ولتامتری موج مربعی بهره گیرد [۱۰].

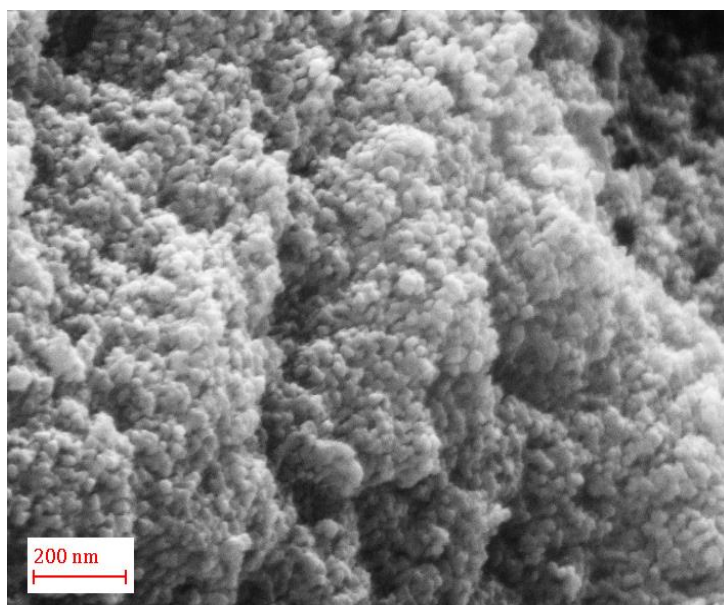
هدف در این تحقیق، مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی سولفونامیدهایی نظیر سولفاستامید (SAA)، سولفاسالازین (SSZ)، سولفاکوئینوکسالین (SQX)، سولفاتiazول (STZ) و سولفادiazین (SDZ) روی سطح الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده توسط روش ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد. به منظور بهینه‌سازی رفتار الکتروشیمیایی این دسته مواد دارویی بر سطح الکترودهای خمیر کربن از اصلاح‌کننده‌هایی شامل مایع یونی-نانوسیلیکا، نانوآکسیدهای فلزی، نانومواد کربنی و نانوکامپوزیت های کربنی-لاتانیدی استفاده شد. پس از انتخاب الکترودهای اصلاح شده‌ی دارای پاسخ قابل قبول نسبت به نمونه‌ی دارویی مورد نظر، کاربرد الکترودهای انتخاب شده در اندازه‌گیری غلظت داروی ذکر شده در برخی نمونه‌های فرمولاسیون دارویی توسط روش تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

در ساخت الکترودهای خمیرکربن از پودر گرافیت و پارافین خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد. تهیهی محلول‌های بافر نیز توسط نمک‌های K_2HPO_4 و KH_2PO_4 خریداری شده از شرکت Merck صورت گرفت. اصلاح کننده‌های خمیرکربن شامل موادی مثل: نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT)، گرافن اکسید کاهش یافته^۱ (RGO)، مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید^۲، نانوسیلیکا، ساماریم اکسید (Sm_2O_3)، سریم اکسید (CeO_2) و نانوکامپوزیت سریم اکسید دکور شده روی گرافن اکسید کاهش یافته بودند که در مرکز عالی الکتروشیمی دانشگاه تهران سنتز شده بودند. شکل (۱-۲)، (۲-۲) و (۳-۲) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ نانوذرات سریم اکسید، گرافن اکسید کاهش یافته و سریم اکسید دکور شده روی گرافن اکسید کاهش یافته را نشان می‌دهند.

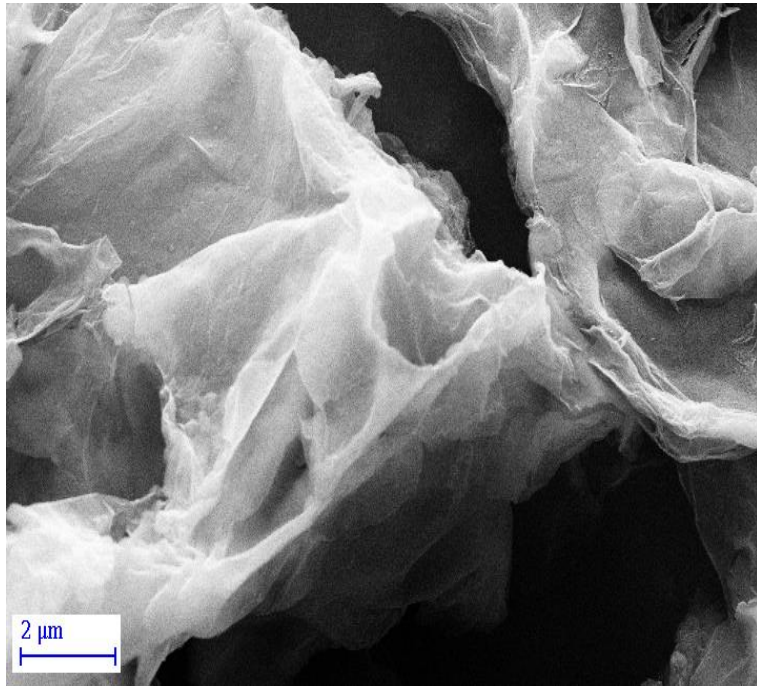


شکل (۱-۲): تصویر SEM نانوذرات CeO_2 .

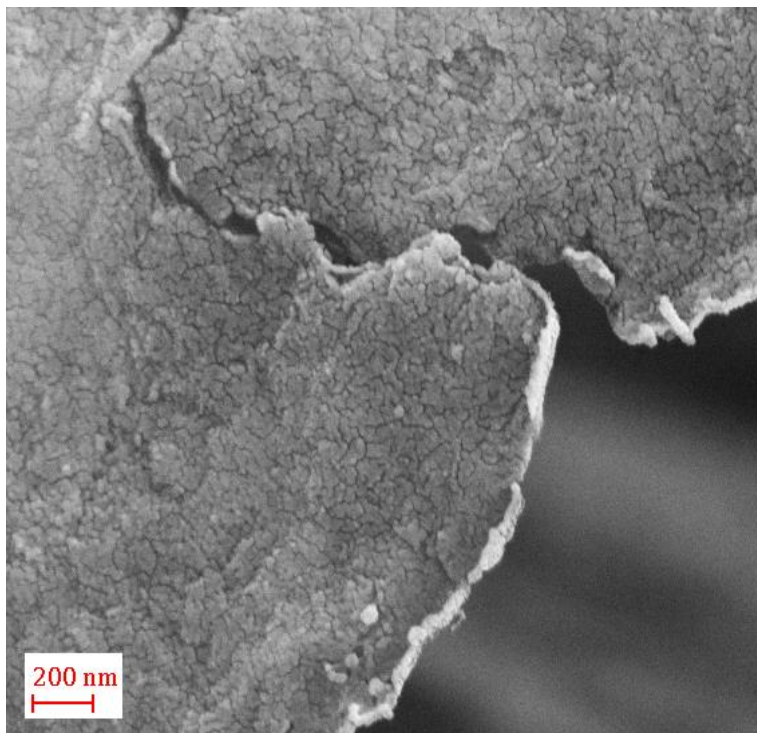
^۱ Reduced Graphene Oxide

^۲ 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide

^۳ Scanning Electron Microscope

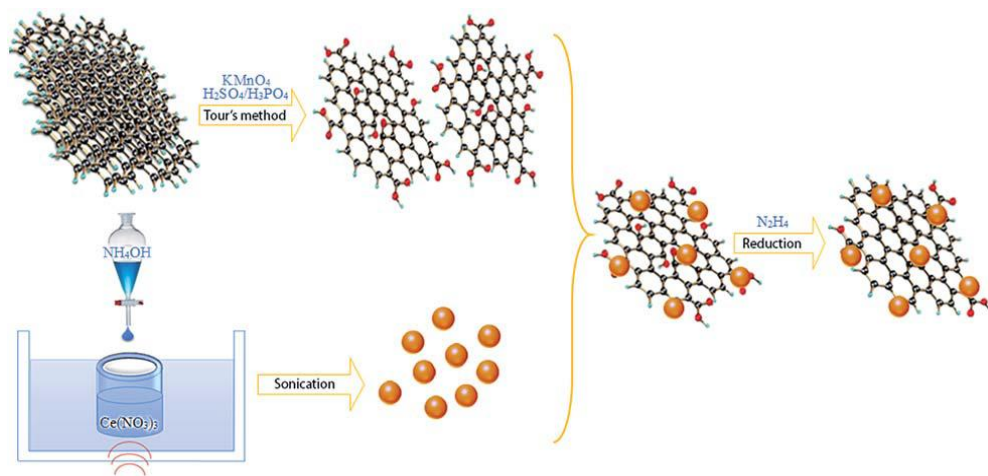


شکل (۲-۲): تصویر SEM نانورقه‌های RGO.



شکل (۳-۲): تصویر SEM نانوذرات CeO_2 دکور شده برنانو ورقه‌های RGO.

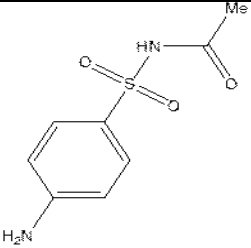
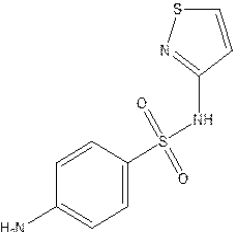
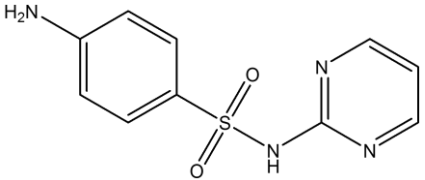
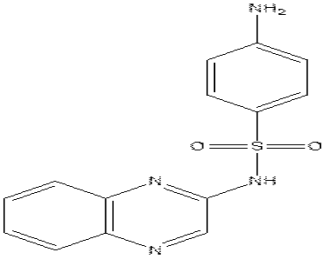
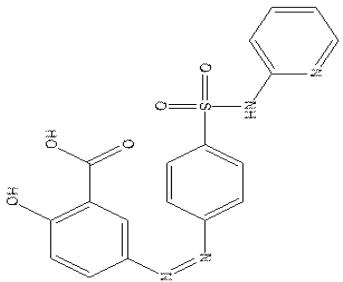
نانوکامپوزیت سریم اکسید دکور شده بر صفحات گرافن اکسید کاهش یافته مورد استفاده طبق روش تور^۱ تهیه شده بود [۳۲]. طبق دستور العمل موجود در مرجع [۳۲]، نانوکامپوزیت RGO/CeO₂ توسط یک روش سونوشیمیایی تهیه شد. این دستورالعمل سه مرحله دارد: ابتدا نانوذرات سریم اکسید سنتز می‌شوند، سپس تثبیت نانوذرات سریم اکسید بر صفحات گرافن اکسید صورت می‌گیرد و در انتها گرافن اکسید دکور شده کاهش می‌یابد. در ابتدا در آب دیونیزه حل شد. سپس، به محلول در حال تابش‌دهی ماوراءصوت در حمام اولتراسونیک، محلول آبی ۳۲٪ NH₄OH به صورت قطره‌ای در طی زمان ۶۶ دقیقه اضافه شد. در انتهای این مرحله، سوسپانسیون گرافن اکسید (۶۰ میلی لیتر، ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر) به سوسپانسیون بالا در حال همزدن مغناطیسی اضافه شد و برای ۲۲ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. مخلوط تا دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد، سپس به آن ۳ میلی‌لیتر N₂H₄ افزوده شده و به مدت یک ساعت رفلکس شد و محصول قبل از حرارت دیدن به مدت ۲۴ ساعت تا دمای شصت درجه، چندین بار با اتانول و آب مقطر مورد شست و شو قرار گرفت. به این ترتیب مراحل تهیه نانوذرات سریم اکسید دکور شده بر صفحات گرافن اکسید کاهش یافته به پایان رسید. در شکل (۲-۴) طرح شماتیکی از کل مراحل سنتز نانوکامپوزیت سریم اکسید دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته نشان می‌دهد. ترکیبات سولفونامیدی مورد مطالعه به همراه کاربرد پزشکی و ساختار در جدول (۲-۱) نشان داده شده‌اند.



شکل (۲-۴): مراحل سنتز سریم اکسید دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته

^۱ Tour

جدول (۱-۲): مشخصات مواد دارویی مورد استفاده.

نام ماده	نام لاتین	گروه دارویی	ساختار
سولفاستامید	Sulfacetamide (SAA)	ضد باکتری	
سولفاتیازول	Sulfathiazole (STZ)	آنتی بیوتیک	
سولفادiazین	Sulfadiazine (SDZ)	آنتی بیوتیک	
سولفاکوئینوکسالین	Sulfaquinoxaline (SQX)	ضد کوکسیدوز	
سولفاسالازین	Sulfasalazine (SSZ)	ضد التهاب گوارشی	

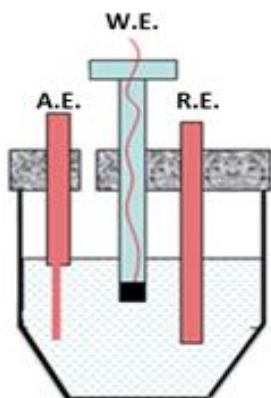
۲-۲- دستگاہوری

جدول (۲-۲): مشخصات دستگاہ های مورد استفاده.

مدل دستگاہ	دستگاہ
Sartorius analytic A200	ترازو
Metrohm	pH متر
FALC	حمام اولتراسونیک
M-ENA-V2012	پتانسیواستات Modern voltammetry system

۲-۲-۱- سل الکتروشیمیایی

در این پژوهش سل الکتروشیمیایی یک سل سه قسمتی است که در آن سه الکتروود کار، مرجع و کمکی در قسمت‌های مختلف در فاصله‌های اندکی از هم قرار می‌گیرند. در شکل (۲-۵) تصویر شماتیک سل الکتروشیمیایی مشاهده می‌شود که به پتانسیواستات متصل بوده که مسئول ایجاد و کنترل پتانسیل‌های مورد نیاز و ثبت تغییرات به وجود آمده در سل الکتروشیمیایی می‌باشد. پتانسیواستات به یک کامپیوتر متصل است که اطلاعات دریافتی از آن را ثبت و نمودارهای مورد نیاز را رسم می‌کند.



شکل (۲-۵): تصویر سل الکتروشیمیایی.

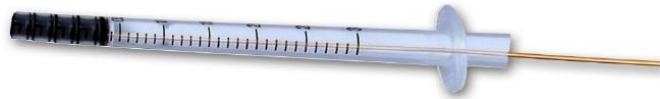
به منظور مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های دارویی، محلول‌های این خانواده‌ی دارویی قبل از هر بررسی به صورت تازه با غلظت ۱ میلی مولار تهیه شدند. کلیه بررسی‌ها در محیط بافر فسفاتی انجام شدند. بدین منظور بافر فسفات با غلظت ۰/۱ مولار (برای مراحل مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی) و غلظت ۰/۰۱ مولار (برای کاربرد اندازه گیری) ساخته شده و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۲- انواع الکترودها

الکتروود کار

الکتروود کار در این تحقیق، الکتروود خمیرکربنی است که حاوی نانوساختارهایی از قبیل گرافن اکسید کاهش یافته، نانولوله‌های کربنی، سریم اکسید، مایع یونی-نانوسیلیکا، ساماریم اکسید، نانوکامپوزیت سریم اکسید دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته می‌باشد. از آنجا که الکترودهای خمیر کربن از گرافیت و پارافین با نسبت وزنی به ترتیب ۷۰ به ۳۰ ساخته می‌شوند، طراحی الکتروود های کار به گونه‌ای صورت گرفت که در صورت جامد بودن نانوساختارهای اصلاح کننده، سهم وجود آن‌ها از مقدار ۷۰ درصد سهم گرافیت در خمیر بکاهد و در صورت مایع بودن آن‌ها (مایع یونی) سهم وجود آن‌ها از مقدار ۳۰ درصد سهم پارافین در خمیر کم کند. پس از توزین اجزای جامد خمیر در یک بشر شیشه ای، به مواد حدود ۱ میلی لیتر استون اضافه شده و تا خشک شدن خمیر بشر در حمام اولتراسونیک با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس به خمیر خشک شده روی شیشه ساعت تمیز مایع خمیر کننده (حتی اگر مایع یونی باشد) به صورت قطره‌ای تا رسیدن به خمیر یک دست اضافه شد. خمیر تهیه شده در یک سرنگ مخصوص تزریق انسولین که به منظور برقراری تماس الکتریکی یک سیم مسی در انتهای آن قرار داده شده بود ریخته شده و کاملاً فشرده شد. شکل (۲-۶) تصویر نهایی یک الکتروود خمیر کربن را نشان می‌دهد. سطح الکترودهای خمیرکربن قبل از هر آزمایش به دقت روی کاغذ مسطح تمیز و صیقلی، صاف و یک دست شده و سپس با آب مقطر شسته شدند. در این تحقیق، الکترودهای خمیرکربن حاوی نانوساختارهای مذکور (با درصدهای

وزنی سه، پنج و هفت برای هر اصلاح کننده) برای مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی پنج داروی مورد نظر (سولفاستامید، سولفادیازین، سولفاکوئینوکسالین، سولفاسالازین و سولفاتiazول) به کار گرفته شدند.



شکل (۲-۶): تصویر نهایی یک الکتروود خمیرکربن.

الکتروود مرجع

در این سیستم از یک الکتروود $Ag/AgCl$ به صورت یک سیم سه سانتی متری پوشیده شده با نقره کلرید که در یک لوله حاوی پتاسیم کلرید قرار دارد به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد.

الکتروود کمکی

در این سیستم از گرافیت به فرم مغز مداد HB نرم (B9) به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد.

۲-۲-۳- پتانسیواستات

دستگاه الکتروشیمیایی مورد استفاده شامل یک پتانسیواستات برای اعمال پتانسیل و یک نرم افزار کامپیوتری برای جمع‌آوری و پردازش داده‌ها می‌باشد. این نرم افزار با نام اولترا ولتامتری^۱ توسط جناب آقای دکتر نوروزی در مرکز عالی الکتروشیمی دانشگاه تهران طراحی و نوشته شده است و دارای قابلیت انجام و شبیه‌سازی چهل تکنیک الکتروشیمیایی می‌باشد. پتانسیواستات، کنترل و تنظیم پتانسیل اعمال شده به الکتروود کار و نیز ثبت جریان را بر عهده دارد. اعداد آنالوگ وارد شده به برد پتانسیواستات به داده‌های دیجیتال تبدیل می‌شوند. این دستگاه دارای فیلترهای مختلفی جهت کاهش نویز است. راه حذف نویز در اینجا به کارگیری یک فیلتر عبور پایین مرتبه دوم با فرکانس

^۱ Ultra voltammetry

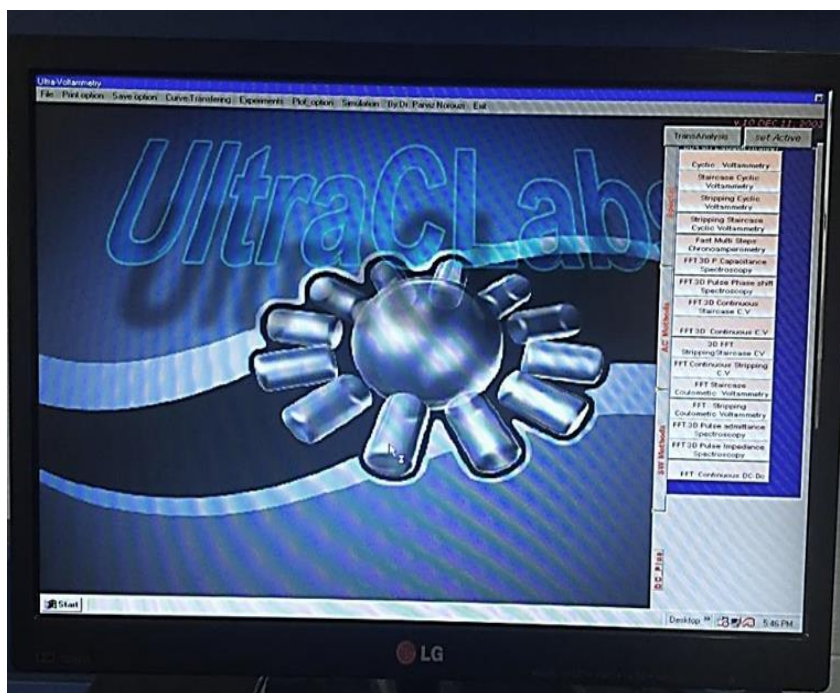
عبوری ۵۰-۰/۵ هرتز است. این فیلتر بین جریان خروجی پتانسیوستات و برد دریافت داده‌ها قرار می‌گیرد. شکل (۷-۲) پتانسیوستات مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. سه الکتروود کار، مرجع و کمکی توسط سیم‌های رابط به پتانسیوستات متصل می‌شوند.



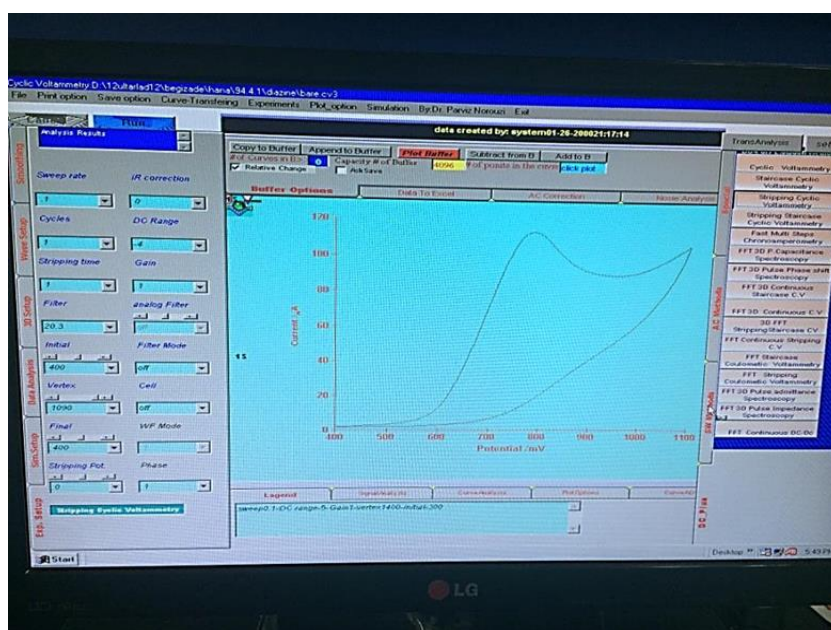
شکل (۷-۲): تصویر پتانسیوستات.

۲-۳- روش الکتروشیمیایی

در این تحقیق، از میان روش‌های موجود در نرم افزار اولترا ولتامتری، از روش ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد نظر و از روش تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی برای نشان دادن کاربرد اندازه‌گیری الکتروود خمیرکربن اصلاح شده‌ی مناسب برای اندازه‌گیری نمونه‌ی مورد نظر استفاده شد. به منظور حذف نویز از روش تبدیل فوریه‌ی سریع و میانگین‌گیری از داده‌های ولتاموگرام‌ها استفاده گردید. همان‌طور که در شکل‌های زیر می‌بینیم، طبق شکل (۸-۲) ابتدا روش مورد نظر از منوی سمت راست انتخاب شده و طبق شکل (۹-۲) که مثالی از روش ولتامتری چرخه‌ای را نشان می‌دهد پارامترهای مربوط به روش از طریق منوی سمت چپ تنظیم می‌شوند.



شکل (۲-۸): نمایش صفحه‌ی برنامه‌ی ولتامتری چرخه‌ای.



شکل (۲-۹): تصویر برنامه‌ی ولتامتری چرخه‌ای و پارامترهای مربوطه در نرم افزار.

در این نرم افزار با فشردن دکمه‌ی شروع (Run) کار آغاز می‌شود. قبل از دکمه‌ی شروع در هر روش، ابتدا پارامترهای روش مربوطه تنظیم می‌شود که در مورد ولتامتری چرخه‌ای این پارامترها شامل

سرعت روبش (V/s)، محدوده پتانسیلی (mV)، DC Range و Gain می‌باشند. DC Range مقادیر جریان را با مضربی از ۱۰ در محدوده‌ی 10^{-2} تا 10^{-6} نشان می‌دهد و به گونه‌ای تنظیم می‌گردد که ولتاموگرام با اندازه‌ای مناسب در صفحه نمایش داده شود به طور مثال زمانی که سیگنال جریان در حدود 10^{-6} میکروآمپر باشد، مقدار DC Range را ۶- انتخاب می‌کنند. Gain درجه‌ی تقویت جریان دریافت شده را نشان می‌دهد و هر چه مقدار آن بزرگتر باشد تقویت سیگنال ورودی بیشتر خواهد بود.

۲-۴- آماده‌سازی نمونه

در تمام محلول سازی‌ها از بافرهای فسفاتی با pH های متفاوت استفاده شد. مثالی از طرز تهیه یک محلول بافر فسفاتی توسط نمک‌های KH_2PO_4 و K_2HPO_4 در این قسمت آورده شده است. pK_{a1} و pK_{a2} برای فسفریک اسید به ترتیب ۲/۱۵ و ۷/۲ می‌باشند. اگر به عنوان مثال تهیه‌ی پنجاه میلی‌لیتر بافر فسفاتی با pH ۷/۲ در نظر باشد، طبق رابطه‌ی (۲-۱) به شرح زیر عمل می‌شود:

$$pH = pK_a + \log (C_b/C_a) \quad (1-2)$$

$$7/2 = 7/2 + \log (C_b/C_a) \rightarrow C_b/C_a = 1 \rightarrow \begin{cases} X_{Ca} = 0/5 \\ X_{Cb} = 0/5 \end{cases}$$

$$F_w K_2HPO_4 = 173/97 \text{ g/mol} \text{ و } F_w KH_2PO_4 = 135/97 \text{ g/mol}$$

با در اختیار داشتن جرم مولی نمک‌های فسفاتی و کسر مولی محاسبه شده برای هر جزء، با انجام محاسبات استوکیومتری وزن مورد نیاز از هر نمک برای تهیه‌ی محلول بافر فسفاتی مورد نظر به دست خواهد آمد که در مورد مثال ذکر شده بافر فسفاتی مورد نظر توسط ۰/۴۳ گرم K_2HPO_4 و ۰/۳۳۹ گرم KH_2PO_4 ساخته می‌شود. محلول‌های ۱ میلی مولار سولفونامیدهای مورد بررسی از پودر ماده موثره‌ی هر دارو ساخته شده، توسط بافر فسفاتی با pH تقریبی ۷/۴ حل شده و به حجم رسانده شد.

این محلول‌ها برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی سولفونامیدهای مورد نظر در سطح الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده توسط نانوساختارهای مختلف مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور نشان دادن کاربرد اندازه‌گیری الکتروود طراحی شده توسط روش تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی نمونه‌ی حقیقی قرص سولفادیازین ساخت شرکت دارویی ایتالیایی Ecobi از داروخانه تهیه شد. آزمایش مربوط به نمونه‌ی حقیقی با روش افزایش استاندارد انجام شد. ده عدد قرص به تنهایی توزین شده و وزن آنها ثبت گردید. بعد از پودر کردن ده عدد قرص، با وزن میانگین یک قرص و بعد از دو مرحله رقیق سازی توسط محلول بافر، محلول 2×10^{-4} مولار از نمونه‌ی حقیقی تهیه و صاف شد. در ۷ بالن ۲۵ میلی لیتری به طور جداگانه ۵ میلی لیتر از محلول نمونه حقیقی ریخته شد. پس از ساخت محلول استاندارد 2×10^{-4} و 2×10^{-3} مولار داروی خالص، به پنج بالن به ترتیب ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی لیتر از محلول 2×10^{-4} مولار استاندارد و به دو بالن دیگر $2/5$ و ۳ میلی لیتر محلول 2×10^{-3} مولار استاندارد اضافه شد و پس از به حجم رساندن توسط بافر فسفاتی واکنش اکسایش محلول‌های تهیه شده با غلظت‌های ۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰، ۲۴۰ و ۲۸۰ میکرومولار در شرایط مربوط به روش تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی مورد بررسی قرار گرفت و منحنی کالیبراسیون مربوط به نمونه حقیقی داروی مورد نظر رسم شد (بخش ۳-۶).

در فصل بعد ابتدا به بررسی نتایج مربوط به مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی پنج سولفونامید ذکر شده روی سطح الکترودهای خمیرکربن حاوی اصلاح کننده پرداخته می‌شود و سپس الکتروود خمیرکربن اصلاح شده‌ی انتخاب شده برای اندازه‌گیری نمونه‌ی دارویی مورد نظر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی سولفونامیدها

در این فصل، ابتدا الکترودهای خمیرکربن بر حسب نوع اصلاح کننده‌ی به کاررفته دسته‌بندی شده و سپس رفتار الکتروشیمیایی پنج نمونه‌ی دارویی مورد مطالعه روی سطح هر الکتروده بررسی می‌شود. همان‌طور که قبلاً اشاره گردید اصلاح کننده‌های به کار رفته شامل: مایع یونی-نانوسیلیکا، نانوآکسیدهای لانتانیدی، نانومواد کربنی و نانوکامپوزیت‌های لانتانیدی-کربنی هستند. آنچه از اصلاح الکتروده خمیرکربن انتظار می‌رود مشاهده‌ی افزایش قابل توجه جریان و یا جابجایی پتانسیل اکسیدی داروها به سمت مقادیر کم‌تر می‌باشد.

۳-۱-۱- بررسی رفتار اکسایشی سولفونامیدها روی الکتروده خمیرکربن حاوی

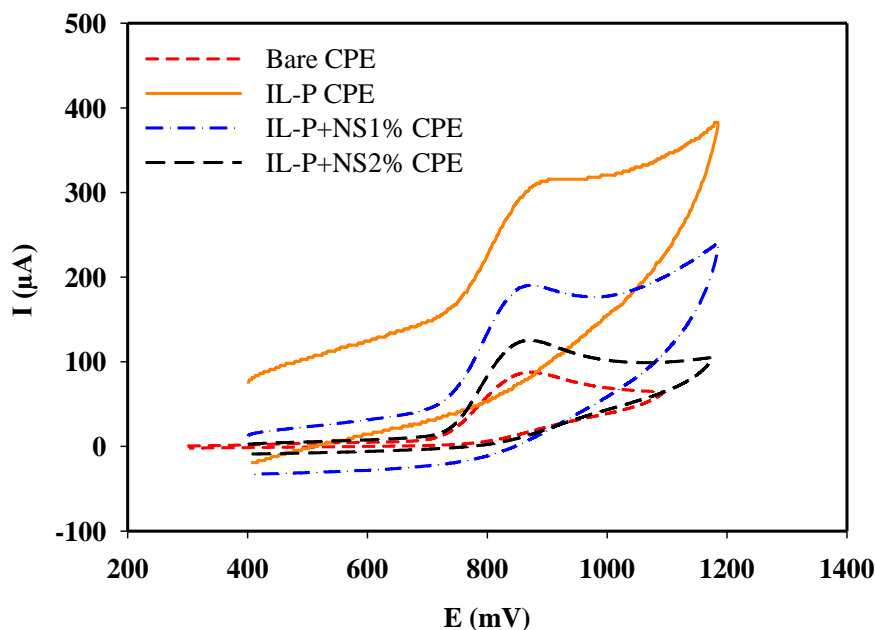
نانوسیلیکا-مایع یونی

با توجه به بخش ۱-۵-۴، مایعات یونی^۱ (ILs) می‌توانند به جای روغن‌های معدنی در خمیرکربن به عنوان اصلاح کننده به کار روند. بر این اساس، الکتروده خمیرکربن با مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلئوئورومتیل سولفونیل) امید^۲ ساخته شد. از آنجا که مایع یونی ذکر شده به دلیل وزن مولکولی بالا و ذخیره‌ی بار الکتریکی، قابلیت جایگزینی کامل با پارافین را نداشت، لذا الکتروده خمیرکربن دارای ۷۰ درصد وزنی گرافیت، ۲۸ درصد وزنی پارافین و ۲ درصد وزنی مایع یونی (IL-P CPE) ساخته شد. واکنش اکسایش محلول ۱ میلی مولار داروی سولفادیازین (در بافر فسفات $\text{pH}=7/4$) در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۴ تا ۱/۲ ولت با سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه، بر سطح الکتروده خمیرکربن ساخته شده‌ی فوق مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام شکل (۳-۱)، اکسایش داروی سولفادیازین را روی سطح الکترودهای ساخته شده در مقایسه با الکتروده خمیر کربن ساده (Bare CPE) به صورت یک پیک اکسایشی برگشت ناپذیر در محدوده‌ی ۰/۸ تا ۰/۹ ولت نشان می‌دهد. طبق این شکل، مقایسه‌ی کلی ولتاموگرام‌ها نشان می‌دهد که الکترودهای ساخته شده نسبت

^۱ Ionic Liquid

^۲ 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide

به الکتروُد خمیرکربن ساده (Bare CPE)، افزایش جریان نشان داده‌اند و جا به جایی قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل اکسیدی داروی سولفادیازین مشاهده نشد. الکتروُد دارای مایع یونی پارافین (IL-P) (منحنی نارنجی رنگ) نسبت به الکتروُد Bare افزایش جریان قابل توجهی نشان داده است. البته در پاسخ این الکتروُد ظرفیت خازنی بالا نیز مشاهده می‌شود که به منظور کاهش آن در مرحله‌ی بعد، نانوسیلیکا به مقدار ۱ (IL-P+NS1% CPE) و ۲ درصد وزنی (IL-P+NS2% CPE) به ترکیب خمیرکربن اضافه شد و پاسخ هر الکتروُد ساخته شده در محلول ۱ میلی مولار سولفادیازین (در بافر فسفاتی pH=7/4) در شرایط پتانسیل و سرعت روبش یکسان به ترتیب به صورت ولتاموگرام‌های آبی و مشکی رنگ در شکل (۱-۳) ثبت گردید.

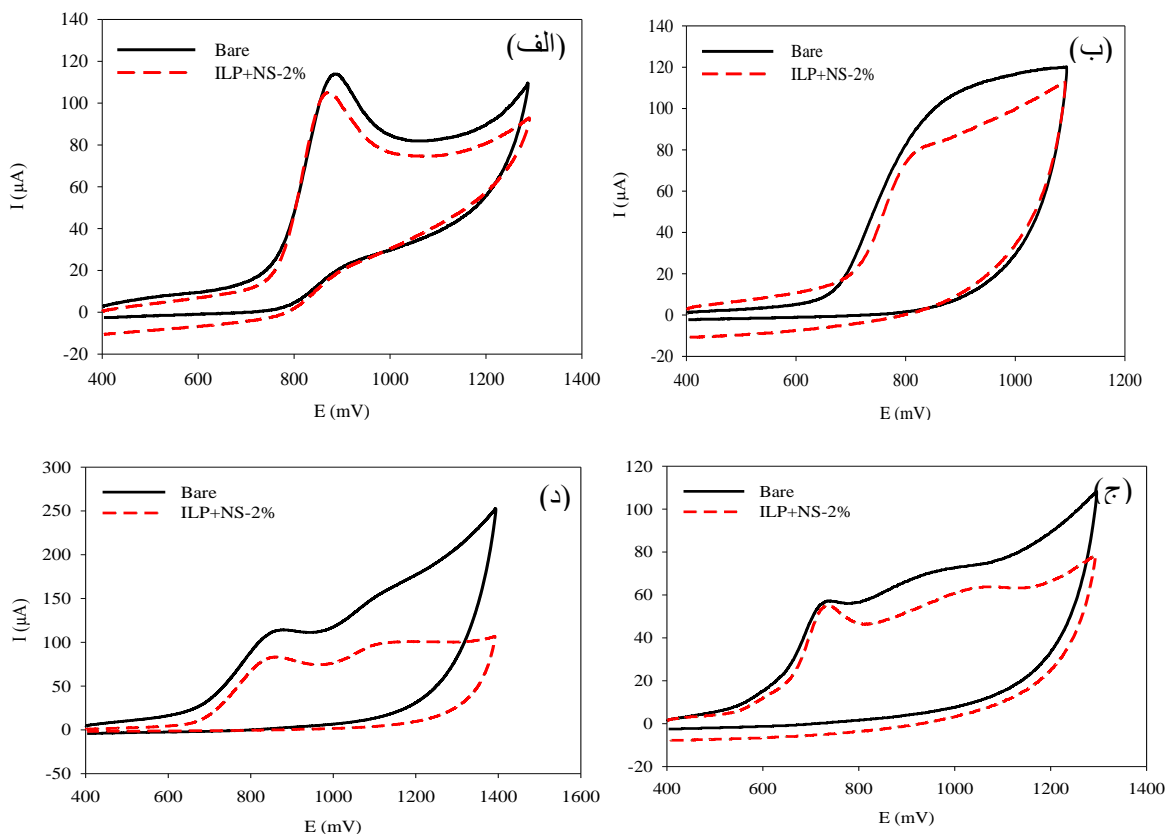


شکل (۱-۳): ولتاموگرام اکسایش سولفادیازین روی الکتروودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE)، خمیرکربن دارای مایع یونی (IL-P CPE) و خمیرکربن حاوی ترکیب مایع یونی - ۱ و ۲ نانوسیلیکا (IL-P+NS CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH=7/4 و سرعت روبش ۱/۰ ولت بر ثانیه).

مطابق شکل (۱-۳)، الکتروودهای خمیرکربن حاوی نانوسیلیکا نسبت به الکتروُد خمیرکربن ساده (Bare CPE) افزایش جریان نشان داده‌اند. هم‌چنین الکتروودهای خمیرکربن حاوی نانوسیلیکا جریان خازنی حاصل از مایع یونی را کاهش داده‌اند. بر اساس شکل (۱-۳)، الکتروُد خمیرکربن حاوی ۲

درصد نانوسیلیکا به دلیل نشان دادن ظرفیت خازنی کم‌تر برای مطالعه‌ی رفتار اکسایشی سایر سولفونامیدها

انتخاب شد. البته به دلیل نیمه رسانا بودن نانوسیلیکا، استفاده بیش از ۲ درصد از این ماده در خمیرکربن میسر نبود. در شکل (۲-۳) ولتاموگرام اکسایش سایر نمونه‌های دارویی (سولفاستامید، سولفاسالازین، سولفاکوئینوکسالین و سولفاتiazول) بر سطح الکتروود خمیر کربن حاوی مایع یونی در کنار ۲ درصد نانوسیلیکا نشان داده شده است. طبق شکل (۲-۳) الکتروود خمیرکربن ساخته شده با مایع یونی و ۲ درصد نانوسیلیکا برای داروهای فوق نسبت به الکتروود خمیر کربن ساده (Bare CPE) کاهش جریان نشان داده است. بنابراین الکتروود خمیرکربن ساخته شده‌ی فوق، جهت مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی این دسته ترکیبات دارویی پیشنهاد نمی‌گردد.

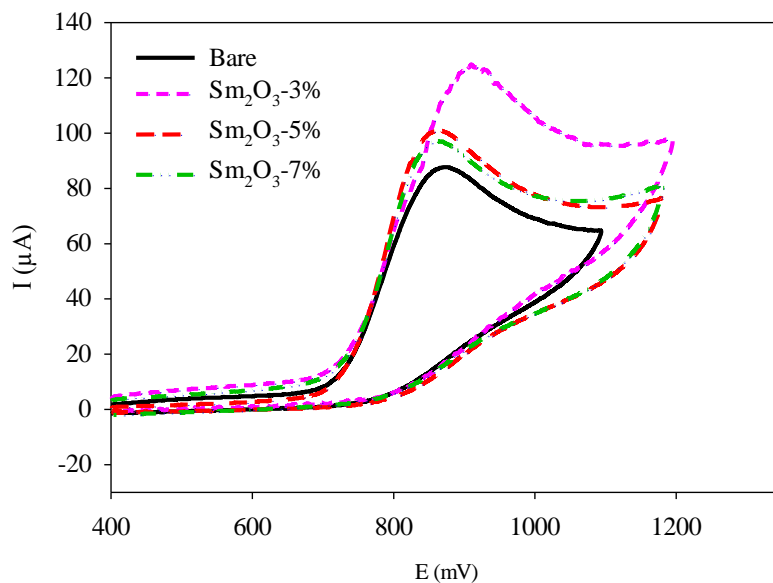


شکل (۲-۳): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالین (ج) و سولفاتiazول (د) روی الکتروود خمیرکربن ساده (Bare CPE) و الکتروود خمیرکربن حاوی مایع یونی-۲٪ نانوسیلیکا (IL-P+NS) (محلول ۱ میلی مولار داروها، بافر فسفات $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

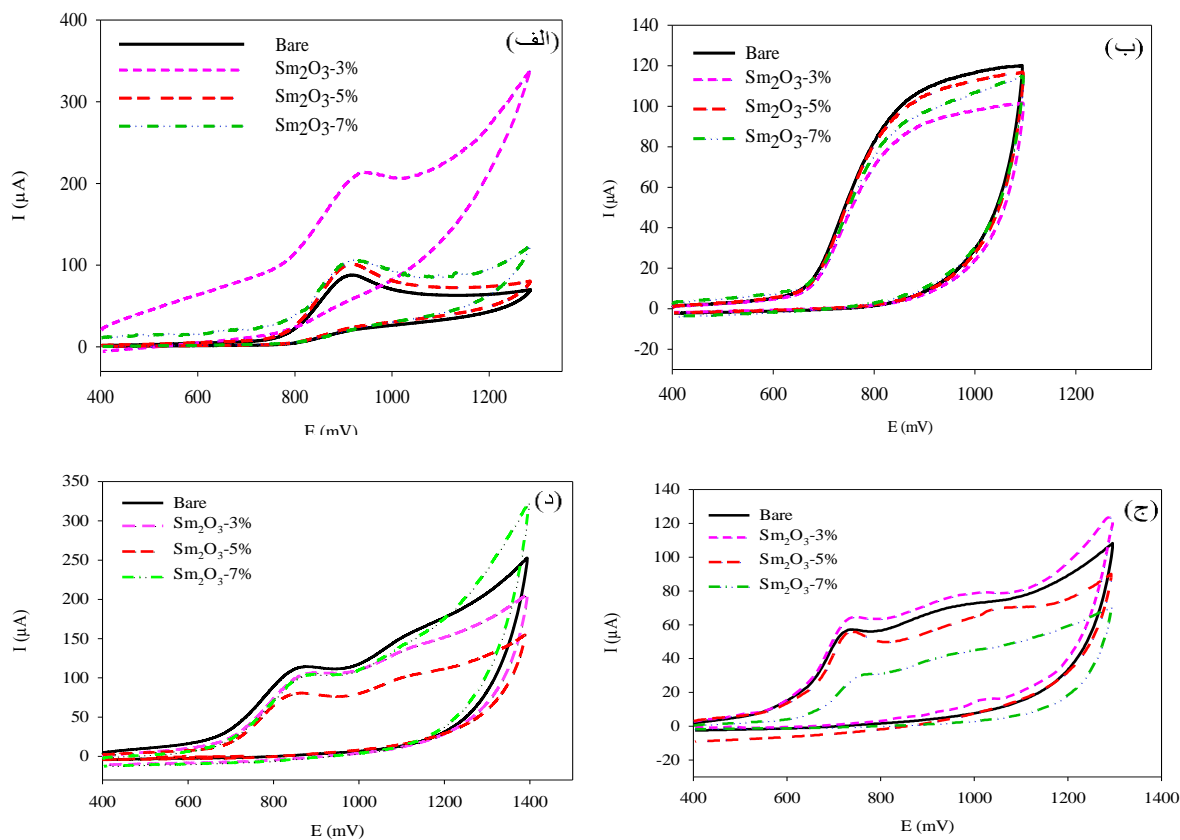
۳-۱-۲- بررسی رفتار اکسایشی سولفونامیدها روی الکتروود خمیرکربن حاوی

نانواکسیدهای لانتانیدی

در ادامه، به منظور بهبود کارایی الکتروودهای خمیرکربن از نانواکسیدهای لانتانیدی استفاده شد. نانواکسیدهای الکتروفعال به کار رفته شامل اکسید ساماریم (Sm_2O_3) و اکسید سریم (CeO_2) می‌باشند. هر نانواکسید به طور جداگانه طبق توضیحات بخش ۲-۲-۲ در خمیرکربن استفاده گردید. شکل (۳-۳) ولتاموگرام اکسایش محلول ۱ میلی مولار داروی سولفادیازین را (در بافر فسفاتی $\text{pH}=7/4$) در محدوده پتانسیل ۰/۴ تا ۱/۲ ولت با سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه روی سطح الکتروودهای خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷ درصد نانواکسید ساماریم (به ترتیب نمودارهای صورتی، قرمز و سبز رنگ) نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳-۳) مشاهده می‌شود در میان الکتروودهای خمیرکربن ساخته شده با نانواکسید ساماریم با درصدهای مختلف، الکتروود دارای ۳ درصد اکسید ساماریم نسبت به الکتروود خمیرکربن ساده افزایش جریان برای اکسیداسیون سولفادیازین نشان داد که این پاسخ به دلیل جابجایی مثبت پتانسیل اکسیدی سولفادیازین قابل قبول در نظر گرفته نشد. در شکل (۴-۳) ولتاموگرام اکسایشی سایر سولفونامیدها روی سطح الکتروودهای خمیرکربن حاوی نانواکسید ساماریم نشان داده شده است. مطابق این شکل ملاحظه شد که نانواکسید ساماریم اصلاح کننده‌ی مناسبی برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی سولفونامیدهای ذکر شده به نظر نمی‌رسد. قابل ذکر است که افزایش جریان نشان داده شده توسط الکتروود خمیرکربن دارای ۳ درصد نانواکسید ساماریم نسبت به الکتروود خمیرکربن ساده (Bare CPE) برای داروی سولفاستامید شکل (۳-۴-الف)، به دلیل ظاهر شدن جریان خازنی بالا مطلوب در نظر گرفته نشد.

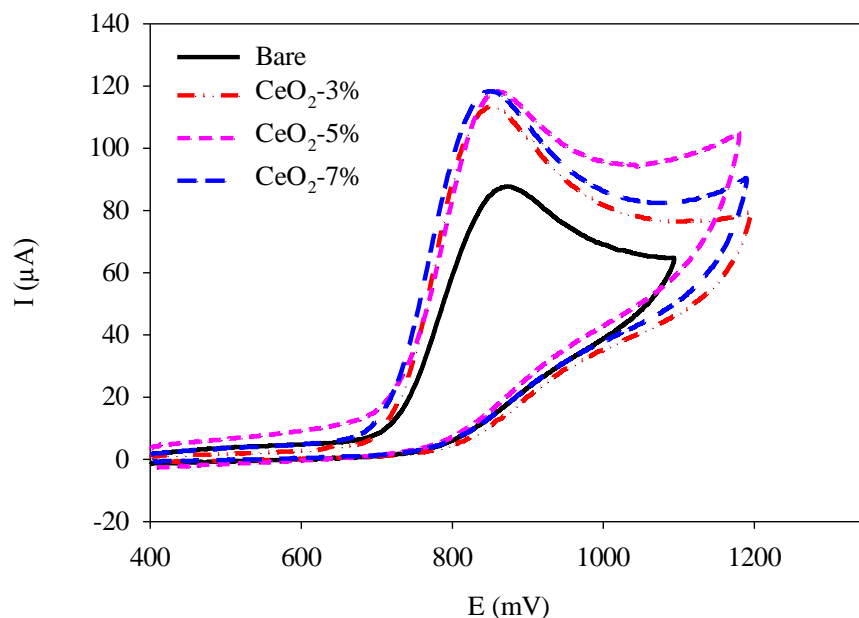


شکل (۳-۳): ولتاموگرام اکسایش سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن حاوی ۳، ۵ و ۷٪ نانو اکسید ساماریم (Sm_2O_3 CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

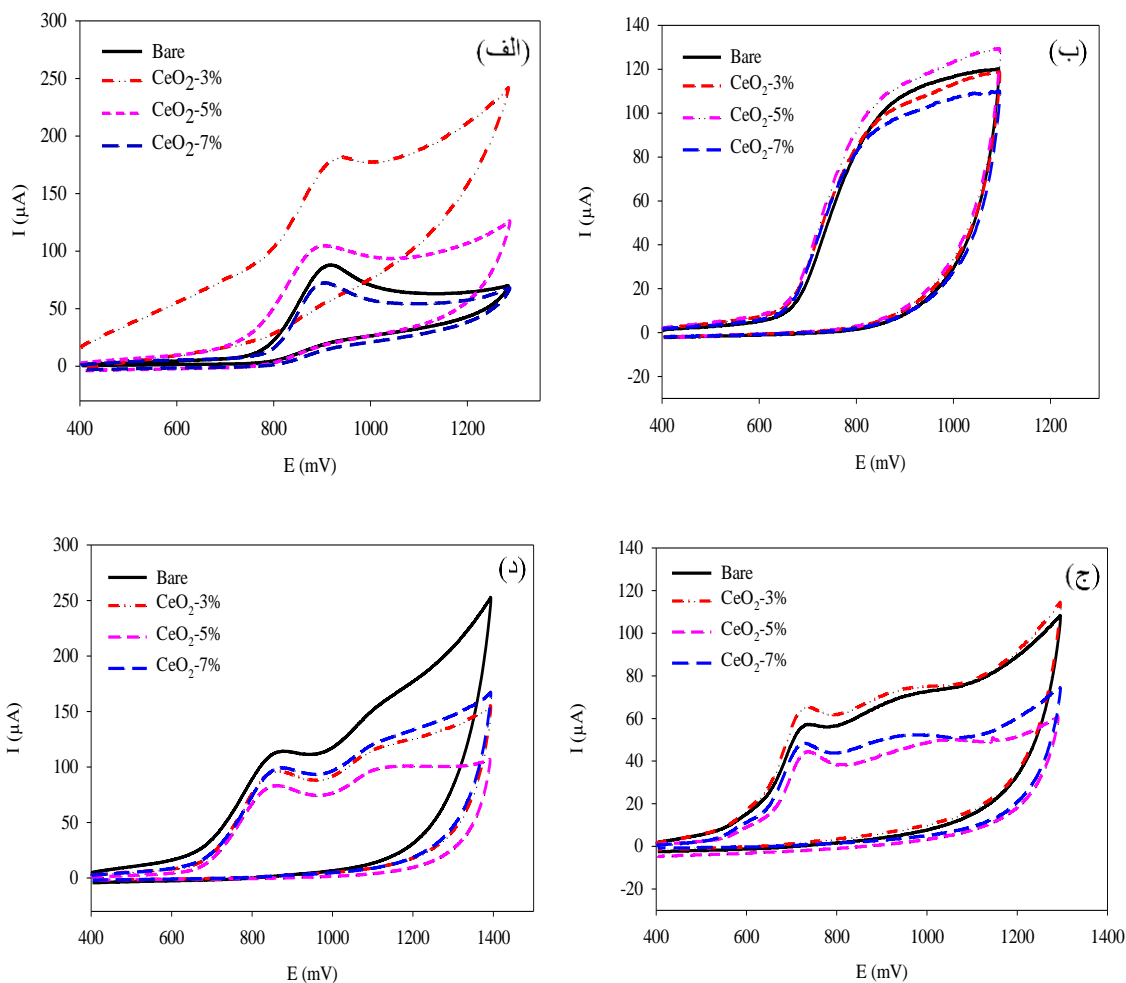


شکل (۴-۳): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالین (ج) و سولفاتیزول (د) روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷٪ نانو اکسید ساماریم (Sm_2O_3 CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

در ادامه پاسخ الکترودهای خمیرکربن دارای نانواکسید سریم بررسی گردید. شکل (۳-۵)، ولتاموگرام اکسایش داروی سولفادیازین را روی سطح الکترودهای خمیرکربن حاوی ۳، ۵ و ۷ درصد نانواکسید سریم (به ترتیب منحنی‌های قرمز، صورتی و آبی رنگ) نشان می‌دهد. طبق شکل فوق ملاحظه می‌شود که استفاده از نانواکسید سریم در خمیرکربن برای سولفادیازین باعث افزایش قابل توجه جریان نسبت به الکترودهای خمیرکربن ساده شده است. همچنین مشاهده می‌شود که الکترودهای خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷ درصد نانواکسید سریم برای این دارو اختلاف جریان چندانی با هم ندارند. ولتاموگرام‌های اکسایش سایر سولفونامیدها روی سطح الکترودهای خمیرکربن حاوی این نانواکسید در شکل (۳-۶) نشان می‌دهند که درمیان داروهای این خانواده، نانواکسید سریم می‌تواند تنها اصلاح کننده‌ی مناسبی برای مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی سولفادیازین در نظر گرفته شود. افزایش جریان توسط الکترودهای خمیرکربن دارای ۳ درصد نانواکسید سریم برای سولفاستامید شکل (۳-۶-الف) به دلیل جریان خازنی مطلوب واقع نشد.



شکل (۳-۵): ولتاموگرام اکسایش سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷٪ نانواکسید سریم (CeO₂ CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات‌ی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).



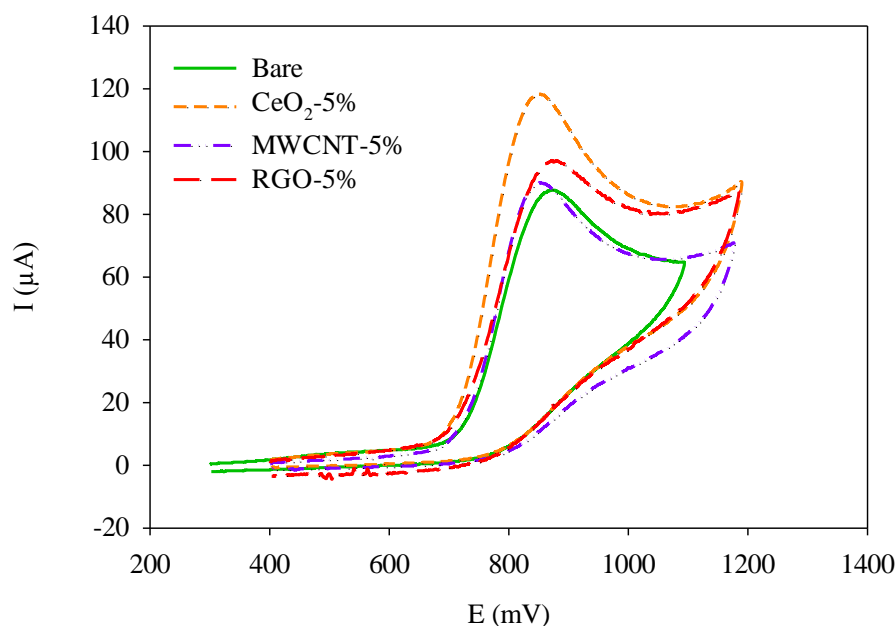
شکل (۳-۶): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالیلین (ج) و سولفاتیازول (د) روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۳، ۵ و ۷٪ نانو اکسید سربیم (CeO₂ CPE) (محلول ۱ میلی مولار داروها، بافر فسفات ۷/۴ pH و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

۳-۱-۳- ساخت الکترود خمیرکربن حاوی نانوکامپوزیت های لانتانیدی-کربنی

۳-۱-۳-۱- انتخاب ساختار کربنی مناسب جهت تثبیت نانوذرات

بررسی اولیه نتایج به دست آمده نشان می دهد نانوذرات اکسید سربیم می توانند اصلاح کننده ی مناسبی برای مطالعه ی رفتار الکتروشیمیایی داروی سولفادیازین بر سطح الکترود خمیرکربن در نظر گرفته شوند. ولی این نانوذرات پس از گذشت زمان دچار چسبندگی و اتصال شده و قادر به ایفای مناسب نقش خود نیستند لذا الکترود خمیرکربن حاوی این نانوذرات از دوام مناسبی برخوردار نمی باشد. تثبیت این نانو اکسید بر روی ساختارهای کربنی می تواند راه حل مناسبی برای رفع این مشکل باشد. زیرا ممکن است نانوذرات اکسید سربیم تثبیت شده (دکور شده) کارایی بهتر و پایداری

بیشتری پیدا کنند [۳۵]. به منظور، انتخاب ساختار کربنی مناسب برای تثبیت نانوذرات اکسید سریم، الکترودهای خمیرکربن با درصدهای یکسانی از هر یک از مواد شامل: نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT)، نانو اکسید سریم (CeO_2) و گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) ساخته شد. شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های اکسایشی نمونه‌ی دارویی مورد نظر (سولفادیازین که به نانوذرات اکسید سریم رفتاری قابل قبول ارائه داده بود) را روی سطح الکترودهای خمیرکربن دارای ۵٪ اکسید سریم (منحنی نارنجی رنگ)، نانو لوله‌های کربنی (منحنی بنفش رنگ) و گرافن اکسید کاهش یافته (منحنی قرمز رنگ) نشان می‌دهد. مقایسه‌ی ولتاموگرام‌های الکترودهای خمیرکربن دارای درصد یکسان از نانولوله‌های کربنی و گرافن اکسید کاهش یافته، نشان می‌دهد که RGO نسبت به MWCNT اختلاف جریان بیشتری (نسبت به الکترودهای خمیر کربن ساده) ایجاد کرده است. ساختار RGO صفحات بازتری نسبت به نانولوله‌های کربنی دارد و از آنجا که سولفونامیدهای مورد بررسی در ساختار خود حلقه‌های بنزنی دارند، RGO ممکن است ماده‌ی موثرتری برای جذب سولفونامیدها به سطح الکترودها واقع شود. بر این اساس گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) به عنوان بستر کربنی مناسب برای تثبیت نانوذرات اکسید سریم انتخاب گردید.

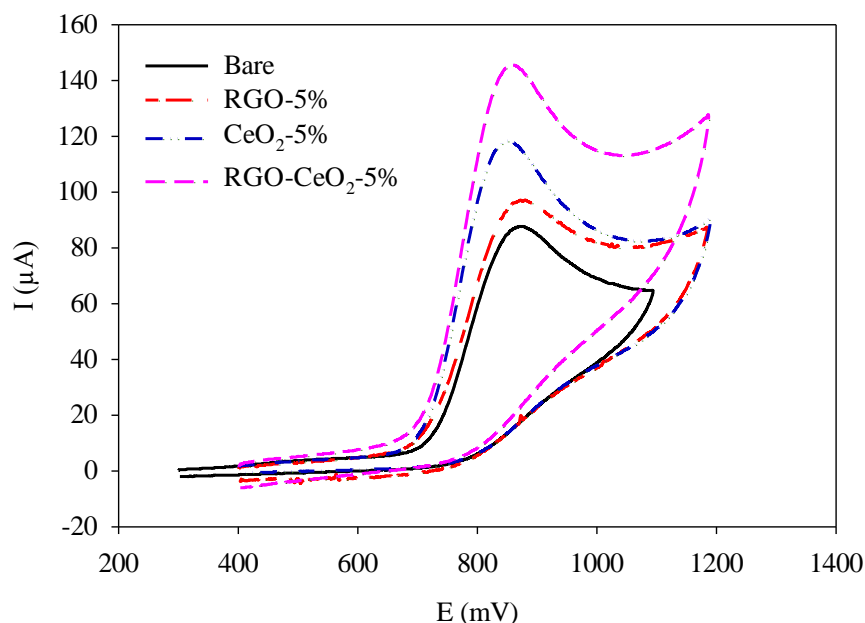


شکل (۳-۷): ولتاموگرام اکسایش داروی سولفادیازین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن حاوی ۵٪ نانواکسید سریم (CeO₂ CPE)، نانو لوله‌های کربنی (MWCNT CPE) و گرافن اکسید کاهیده شده (RGO CPE) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۱/۰ ولت بر ثانیه).

۳-۱-۲- بررسی رفتار اکسایشی سولفونامیدها روی الکترود خمیرکربن حاوی نانوذرات تثبیت شده

پس از انتخاب بستر کربنی مناسب، با استفاده از نانوکامپوزیت سریم اکسید دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته تهیه شده طبق دستور ارائه شده در ۲-۱، الکترود خمیرکربن دارای نانوکامپوزیت ساخته شد. طبق شکل (۳-۸)، می‌توان ولتاموگرام‌های اکسایش داروی سولفادیازین روی الکترود خمیرکربن حاوی ۵ درصد این نانوکامپوزیت (منحنی صورتی رنگ یا نمودار شماره ۴) را با الکترودهای خمیرکربن ساده و خمیرکربن حاوی ۵ درصد اجزای نانوکامپوزیت به صورت جداگانه یعنی نانوذرات اکسید سریم (منحنی سورمه‌ای رنگ یا نمودار شماره ۳) و نانو ورقه‌های گرافن اکسید کاهش یافته (منحنی قرمز رنگ یا نمودار شماره ۲) مقایسه کرد. مطابق این شکل، الکترود خمیرکربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت در مقایسه با الکترود خمیرکربن ساده افزایش جریان قابل توجهی نشان داده است. مقایسه‌ی پاسخ الکترود اصلاح شده‌ی فوق با الکترود خمیرکربن دارای گرافن اکسید کاهش یافته نشان می‌دهد که افزایش جریان به دلیل حضور موثر نانوذرات اکسید سریم در

خمیرکربن اتفاق افتاده است که با جای گیری مناسب (تثبیت) روی صفحات گرافنی نقش الکتروکاتالیستی خود را به صورت موثرتری ایفا می نماید.

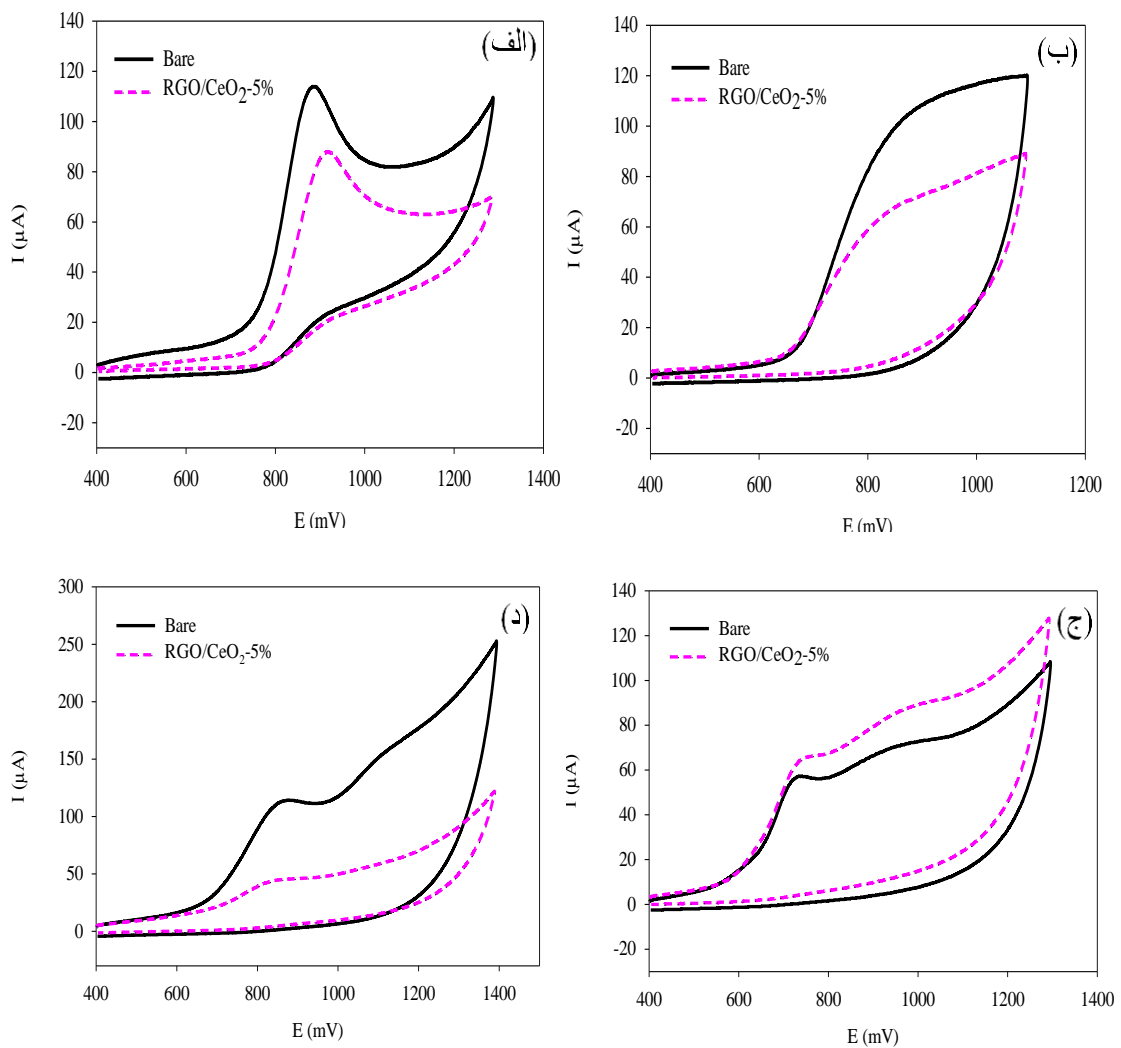


شکل (۳-۸): ولتاموگرام اکسایش سولفادiazین روی الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن دارای ۵ درصد سریم اکسید (CeO₂ CPE)، گرافن اکسید کاهش یافته (RGO CPE) و نانوکامپوزیت RGO/CeO₂ (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات $\text{pH}=7/4$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

۳-۲- رفتار الکتروشیمیایی دیگر سولفونامیدها روی الکترودها اصلاح شده

در ادامه، مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی سایر سولفونامیدها روی سطح الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت (RGO/CeO₂) مورد بررسی قرار می‌گیرد. شکل (۳-۹)، اکسایش سایر سولفونامیدها (سولفاستامید، سولفاسالازین، سولفاتiazول و سولفاکوئینوکسالین) را روی سطح الکترودهای خمیرکربن ساده و الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت نشان می‌دهد (به ترتیب نمودارهای مشکی و صورتی رنگ). طبق شکل (۳-۹) ملاحظه می‌شود که الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت برای سولفونامیدهایی مثل سولفاستامید، سولفاسالازین و سولفاتiazول (به ترتیب ولتاموگرام‌های الف، ب و ج) نسبت به الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) کاهش جریان نشان داده است. افزایش جریان ایجاد شده از سوی الکترودهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نسبت به الکترودهای

ساده برای سولفاتنازول (ولتاموگرام ج) قابل توجه در نظر گرفته نمی‌شود. به عبارت دیگر، مقایسه‌ی ولتاموگرام‌های اکسایشی سولفونامیدهای مورد بررسی روی سطح این الکتروود، نشان می‌دهد که الکتروود خمیر کربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت برای مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی سولفادیازین مناسب به نظر می‌رسد.

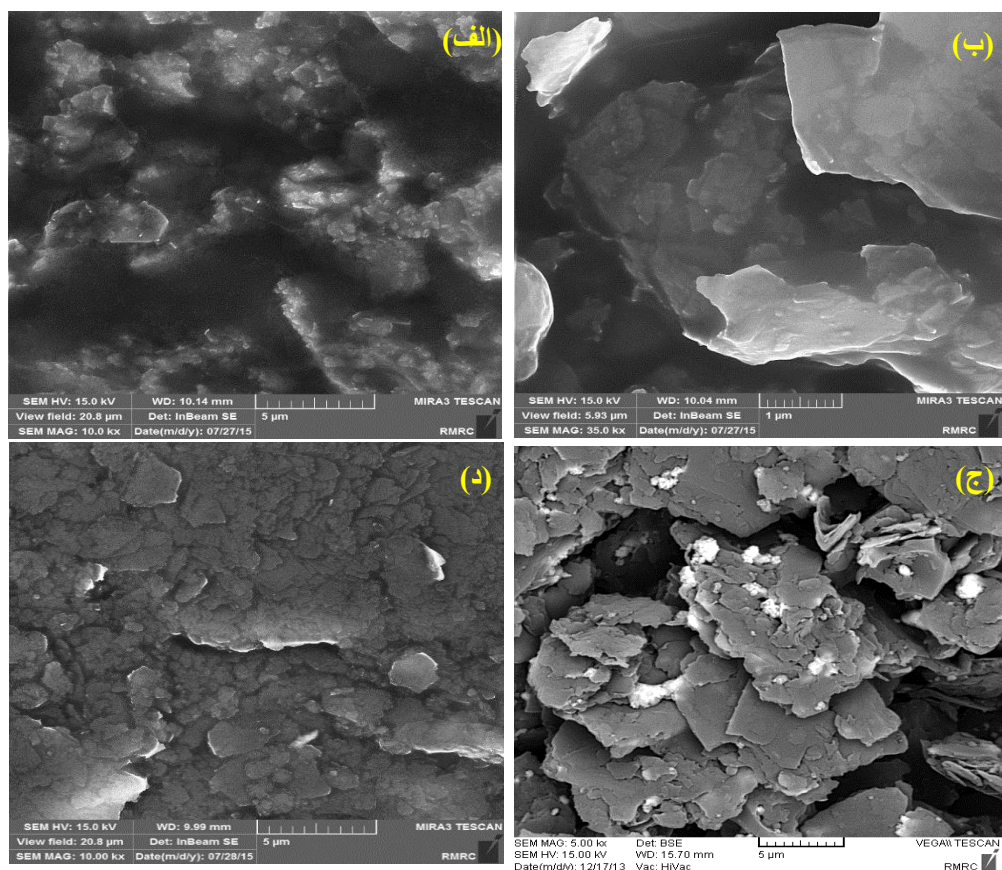


شکل (۳-۹): ولتاموگرام اکسایش سولفاستامید (الف)، سولفاسالازین (ب)، سولفاکوئینوکسالیلین (ج) و سولفاتنازول (د) روی الکتروودهای خمیر کربن ساده (Bare CPE) و خمیر کربن اصلاح شده با ۵٪ نانوکامپوزیت RGO/CeO₂ (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات‌ی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۱/۰ ولت بر ثانیه).

۳-۳- ریخت شناسی سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت

در ادامه، به منظور بررسی ریخت شناسی سطح الکتروودهای خمیرکربن ساده (Bare CPE) و خمیرکربن حاوی نانومواد، از میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت گسیل میدانی^۱ (FE-SEM) استفاده شد. در شکل (۳-۱۰) تصاویر FE-SEM گرفته شده از سطح الکتروود خمیرکربن ساده (الف)، الکتروود خمیرکربن دارای نانو ورقه‌های گرافن اکساید کاهش یافته (ب)، الکتروود خمیرکربن حاوی نانوذرات اکسید سریم (ج) و الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت (د) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-۱۰-الف) قابل مشاهده است الکتروود خمیرکربن ساده دارای منافذ زیادی است که در شکل به صورت نقاط سیاه دیده می‌شوند. مقایسه‌ی تصاویر (الف) و (د) شکل (۳-۱۰) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت اصلاح کننده بافت خمیرکربن را فشرده‌تر نموده و سطح یکنواخت تری نسبت به خمیرکربن ساده ایجاد کرده است. یکنواخت بودن خمیر با توجه به تجدید پذیر بودن سطح الکتروود خمیرکربن، باعث پایداری بیشتر سطح الکتروود بعد از صیقل دهی شده و این امر بر بهبود تکرارپذیری رفتار الکتروود اصلاح شده موثر خواهد بود. همچنین نانوذرات اکسید سریم با قرارگیری بر روی صفحات گرافنی مانع بهم چسبیدن این صفحات می‌شوند در نتیجه سطح الکتروود خمیرکربن افزایش می‌یابد.

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope

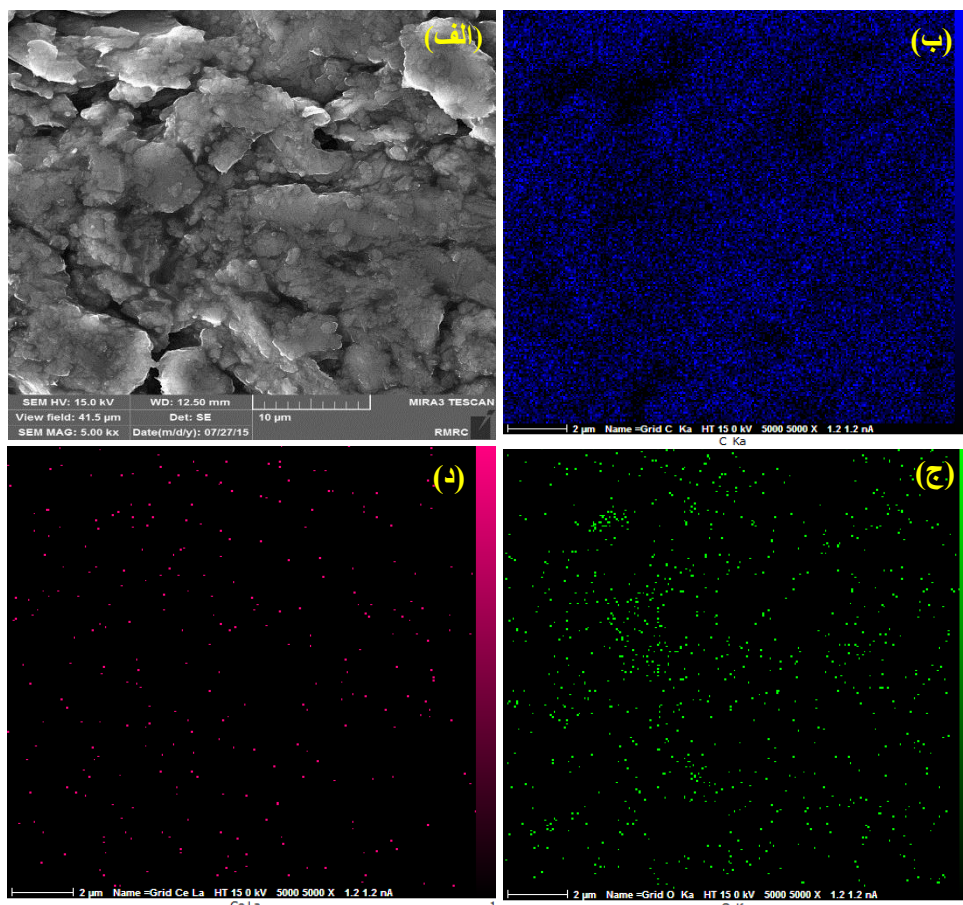


شکل (۳-۱۰): تصاویر FE-SEM مربوط به سطح الکترودهای خمیر کربن ساده (الف)، خمیر کربن دارای گرافن اکسید کاهیده شده (ب)، خمیر کربن دارای نانو اکسید سریم (ج) و خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت اکسید سریم دکور شده روی گرافن اکسید کاهیده شده (د).

به منظور نشان دادن پراکندگی عنصری کربن، اکسیژن و سریم در سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت از آنالیز مپ^۱ استفاده شد. شکل (۳-۱۱-ا)، تصویر FE-SEM سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد که در آنالیز مپ مورد استفاده قرار گرفت. طبق آنالیز انجام شده، در شکل (۳-۱۱) الگوی پراکندگی عناصر کربن، اکسیژن و سریم روی سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده به ترتیب در شکل‌های (ب)، (ج) و (د) ملاحظه می‌شود. شکل (۳-۱۱-ب)، کربن موجود در الکترودهای اصلاح شده را به صورت نقاط آبی رنگ نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳-۱۱-ب) مشاهده می‌شود به دلیل استفاده از گرافیت و گرافن اکسید کاهش یافته قسمت عمده‌ی سطح الکترودهای اصلاح شده از بافت یکنواخت کربنی تشکیل شده است. در شکل (۳-۱۱-ج) اکسیژن موجود در الکترودهای اصلاح شده به صورت نقاط سبز رنگ نشان داده شده است. مطابق

^۱ Map analysis

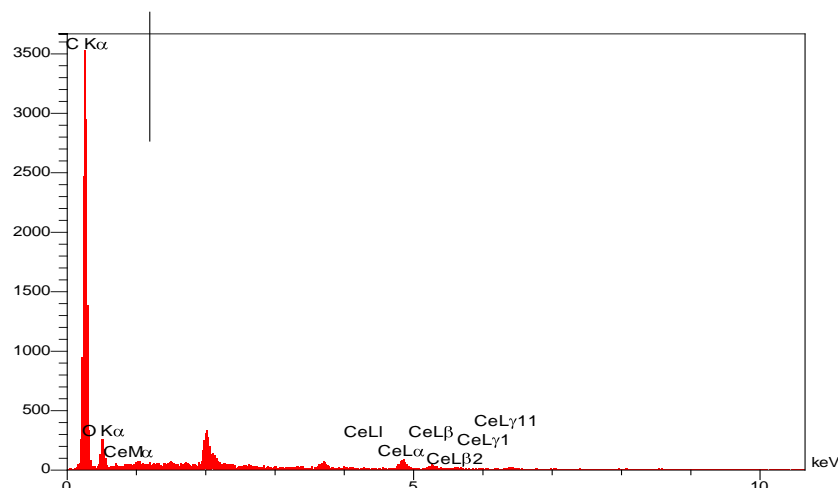
با این شکل، به دلیل استفاده از گرافن اکسید کاهش یافته در کنار سریم اکسید، الگوی پراکندگی اکسیژن در نقاطی از سطح الکتروود اصلاح شده با تراکم بیشتری نشان داده شده است. در شکل (۳-۱۱-د) نیز الگوی پراکندگی یکنواخت نانوذرات سریم در سطح خمیرکربن اصلاح شده مشاهده می‌گردد (نقاط صورتی رنگ). پس از بررسی الگوی پراکندگی یکنواخت و منظم نانوذرات لانتانید در بستر کربنی خمیر، به دلیل اینکه نانوذرات سریم اکسید در تصاویر FE-SEM سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت به طور واضح مشاهده نشدند، به منظور تایید حضور این نانوذرات در خمیر کربن اصلاح شده از آنالیز ایدکس (EDXA)^۱ استفاده شد. آنالیز ایدکس، یک تکنیک تجزیه‌ای می‌باشد که در آنالیز عنصری و شناسایی شیمیایی به کار می‌رود.



شکل (۳-۱۱): تصویر FE-SEM استفاده شده در آنالیز مپ از سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت (الف)، الگوی پراکندگی عنصری کربن (ب)، اکسیژن (ج) و سریم (د) در سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت.

^۱ Energy Dispersive X-ray Analysis

بر اساس آنالیز ایدکس، پرتو ایکس به نمونه تابانده شده و موجب کندن الکترون‌ها از لایه‌های درونی اتم‌ها و ایجاد حفره می‌گردد. حفره‌ی ایجاد شده، توسط الکترون‌ها از لایه‌های خارجی‌تر (که انرژی پایین‌تری دارند) پر می‌گردد. اختلاف انرژی لایه‌های درونی و خارجی ممکن است به صورت نشر پرتوی ایکس از نمونه ظاهر شود. پرتوی نشر شده از نمونه توسط یک اسپکترومتر پراکنده کننده انرژی پردازش می‌شود. از آنجا که هر عنصر ساختار منحصر به فرد و در نتیجه نشر منحصر به فردی از پرتوی ایکس دارد، آنالیز پرتوی نشر شده ماهیت و مقدار دقیق تمام عناصر موجود در نمونه را بیان می‌کند [۳۰]. مطابق با مطالعات قبلی، این آنالیز اطلاعات تکمیلی مفیدی به صورت کیفی [۳۶،۳۷] و کمی [۳۸] در همراهی با انواع مختلف تکنیک‌های مطالعه‌ی سطح مثل انواع میکروسکوپ‌های الکترونی و پراش اشعه‌ی ایکس^۱ در اختیار قرار می‌دهد. در این تحقیق، برای تایید حضور نانوذرات سریم اکسید از آنالیز ایدکس استفاده شد لذا کاربرد کیفی این آنالیز در نظر گرفته شد. شکل (۳-۱۲) نتیجه‌ی آنالیز ایدکس سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. مطابق با این نتیجه حضور نانوذرات سریم در کنار عناصر کربن، اکسیژن در الکتروود خمیرکربن اصلاح شده تایید شد.



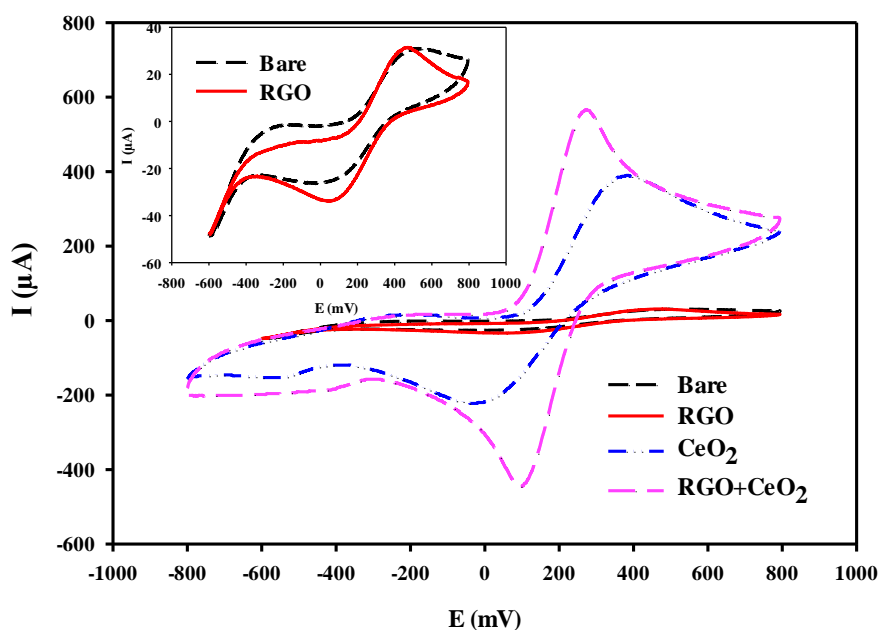
شکل (۳-۱۲): آنالیز ایدکس مربوط به الکتروود خمیرکربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت.

¹ X-Ray Diffraction

۳-۴- رفتار الکتروشیمیایی محلول استاندارد Fe^{3+}/Fe^{2+} بر سطح الکتروود

خمیرکربن اصلاح شده

پس از انتخاب الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت به عنوان الکتروود مناسب برای داروی سولفادیازین رفتار الکتروشیمیایی محلول دارای $K_4Fe(CN)_6$ ۰/۰۱ مولار و KCl ۰/۱ مولار روی سطح الکتروود اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳-۱۳) ولتاموگرام رفتار اکسایشی-کاهشی برگشت پذیر آهن را روی سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت نشان می دهد. مطابق ولتاموگرام های شکل (۳-۱۳)، به دلیل حضور زوج ردوکس Fe^{3+}/Fe^{2+} در محلول مورد بررسی، یک پیک اکسایشی و یک پیک کاهش می دیده می شود. مطابق با این شکل، پیک اکسایشی در پتانسیل حدود ۴۹۵ میلی ولت روی سطح الکتروود خمیرکربن ساده مشاهده می شود. محل پیک اکسایشی روی سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت به پتانسیل حدود ۲۸۰ میلی ولت تغییر پیدا کرده است. به عبارت دیگر، پتانسیل آندی ماکزیمم بر روی سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت در مقایسه با الکتروود خمیرکربن ساده، حدود ۲۱۴ میلی ولت به سمت مقادیر کم تر جابه جا شده است. همچنین همان طور که در شکل (۳-۱۳) مشاهده می شود الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت جریان را به طور قابل توجهی نسبت به الکتروود خمیرکربن ساده افزایش داده است. افزایش جریان ایجاد شده توسط الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت فعالیت الکتروکاتالیستی این الکتروود را نشان می دهد [۳۹].



شکل (۳-۱۳): مقایسه ولتاموگرام‌های الکترودهای خمیرکربن ساده (Bare) (الف) و الکترودهای خمیر کربن حاوی گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) (ب)، اکسید سریم (CeO_2) (ج) و نانوکامپوزیت اکسید سریم دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته (RGO/CeO_2) (د) در محلول آهن 0.01 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ مولار 0.1 M KCl مولار، سرعت روبش 0.1 ولت بر ثانیه).

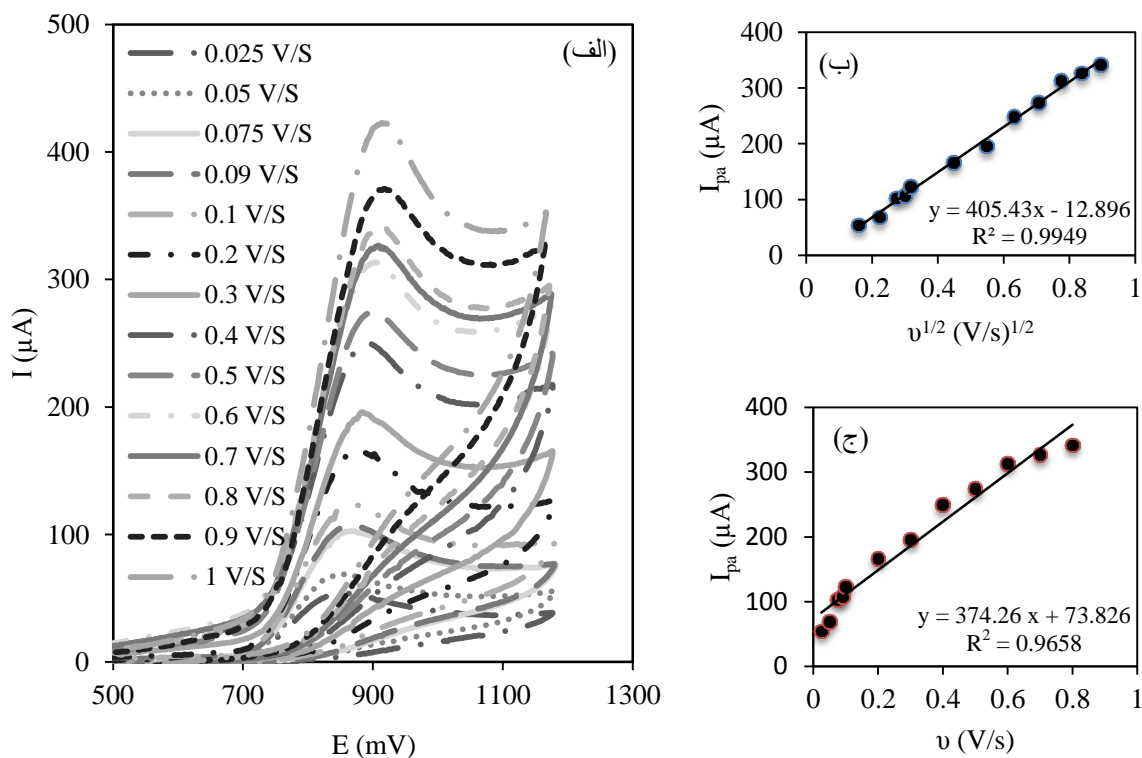
۳-۵- بهینه‌سازی رفتار سولفادیازین بر الکترودها اصلاح شده با نانوکامپوزیت

به منظور بهبود کارایی الکترودهای خمیرکربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت به بررسی برخی از عوامل موثر بر اکسایش داروی سولفادیازین روی سطح این الکترودها پرداخته شد. مطالعه‌ی اثر و بهینه‌سازی پارامترهای مختلفی نظیر سرعت روبش، pH محلول بافر و درصد نانوکامپوزیت اصلاح کننده در مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی این دارو موضوع مورد بحث در بخش‌های بعدی می‌باشد.

۳-۵-۱- اثر سرعت روبش

بررسی پارامترهای تاثیر گذار با بهینه‌سازی سرعت روبش آغاز شد که تعیین کننده‌ی مکانیسم واکنش اکسایش سولفادیازین نیز می‌باشد. به این منظور واکنش اکسایش محلول سولفادیازین تهیه شده طبق توضیحات بخش ۲-۴ در محدوده پتانسیل 0.4 تا 1.2 ولت با تغییر سرعت روبش از 0.25 تا 1 ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل (۳-۱۴-الف) دیده می‌شود، با

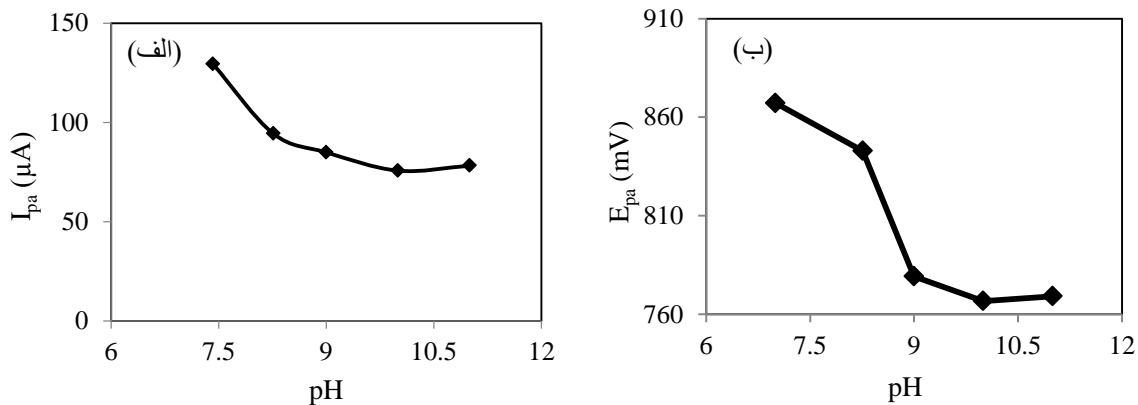
افزایش سرعت روبش جریان افزایش پیدا کرده است. با در نظر گرفتن خط زمینه جریان آندی ماکزیمم حاصل شد. هم‌چنین در شکل (۳-۱۴-ب) تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب جذر سرعت روبش و در شکل (۳-۱۴-ج) تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب سرعت روبش نشان داده شده است. همان‌طور R^2 این دو نمودار (۰/۹۹۴۹ و ۰/۹۶۵۸) نشان می‌دهد جریان آندی ماکزیمم بر حسب جذر سرعت روبش خطی‌تر بوده و این موضوع بیان‌گر آن است که اکسایش داروی سولفادیازین تحت کنترل نفوذ می‌باشد.



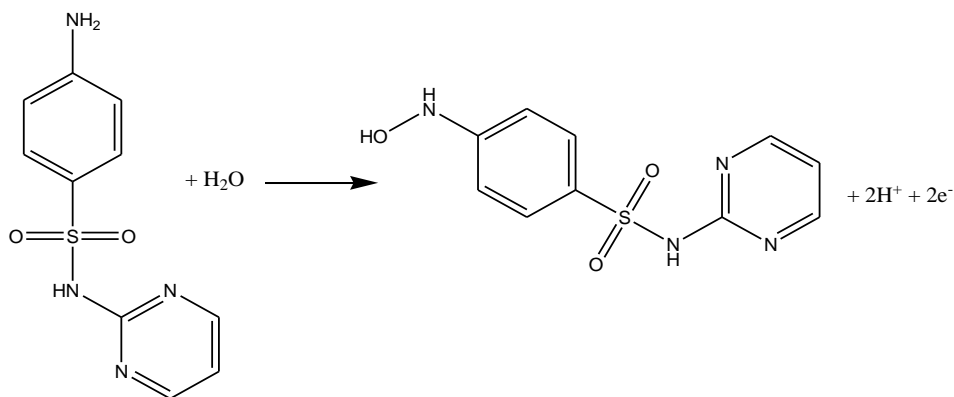
شکل (۳-۱۴): اثر سرعت روبش (از ۰/۰۲۵ تا ۱ ولت بر ثانیه) بر اکسایش SDZ روی الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت (الف)، تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب جذر سرعت روبش (ب) و تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب سرعت روبش (ج) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفات‌ای pH=۷/۴).

۳-۵-۲- اثر pH محلول بافر

به دلیل عدم انحلال سولفادیازین در محلول‌های بافر فسفاتی دارای pH اسیدی، گستره‌ی تقریبی pH محلول بافر جهت بهینه‌سازی ۷ تا ۱۱ در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر pH بر اکسایش سولفادیازین، محلول‌های بافر فسفاتی با pH های تقریبی ۷ تا ۱۱ طبق توضیحات بخش ۲-۴، تهیه شدند و توسط هر بافر محلول ۱ میلی مولار سولفادیازین تهیه شد. واکنش اکسایش محلول‌ها در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۴ تا ۱/۲ ولت با سرعت رویش ۰/۱ ولت بر ثانیه بررسی گردید. جریان آندی ماکزیمم هر ولتاموگرام با در نظر گرفتن خط زمینه ثبت شد. شکل (۳-۱۵) تغییرات جریان و پتانسیل آندی ماکزیمم را بر حسب تغییرات pH محلول بافر نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳-۱۵-ب) ملاحظه می‌شود، با افزایش pH محلول بافر فسفاتی پتانسیل اکسیدی داروی سولفادیازین کاهش یافته است. به عبارت دیگر، سولفادیازین در محیط‌های قلیایی با سهولت بیشتر اکسید می‌گردد. شکل (۳-۱۶) واکنش اکسید سولفادیازین [۴۰] را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود در اثر اکسید سولفادیازین دو الکترون و دو یون هیدروژن آزاد می‌شود. در محیط قلیایی یون هیدروکسید شرایط را برای اکسایش سولفادیازین تسهیل می‌کند که می‌تواند دلیلی بر کاهش پتانسیل اکسیدی سولفادیازین با افزایش pH باشد. یعنی در محیط قلیایی در اثر کمبود یون هیدروژن و کنش بیشتر در جهت رفت (اکسید شدن سولفادیازین) پیش رفته و اکسایش راحت‌تر صورت می‌گیرد. هم‌چنین در شکل (۳-۱۵-الف) ملاحظه می‌شود که در منطقه‌ی قلیایی تقریبی در نظر گرفته شده (۷ تا ۱۱) بیشترین جریان آندی در pH حدود ۷/۴ مشاهده شده است. طبق شکل (۳-۱۵-الف) ملاحظه می‌گردد که با افزایش pH محلول بافر در منطقه‌ی قلیایی در نظر گرفته شده واکنش کند شده و جریان کاهش غیر قابل ملاحظه‌ای داشته است. دلایل دقیق‌تر کاهش جریان آندی ماکزیمم توسط انواع تکنیک‌های مطالعات مربوط به سطح، در حوزه‌ی مکانسیم دقیق اکسید این دارو می‌تواند موضوع مطالعات بعدی قرار گیرد.



شکل (۳-۱۵): تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب pH محلول بافر برای SDZ (الف) و تغییر پتانسیل آندی ماکزیمم بر حسب pH محلول بافر برای SDZ (ب) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH از ۷/۴ تا ۱۱ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

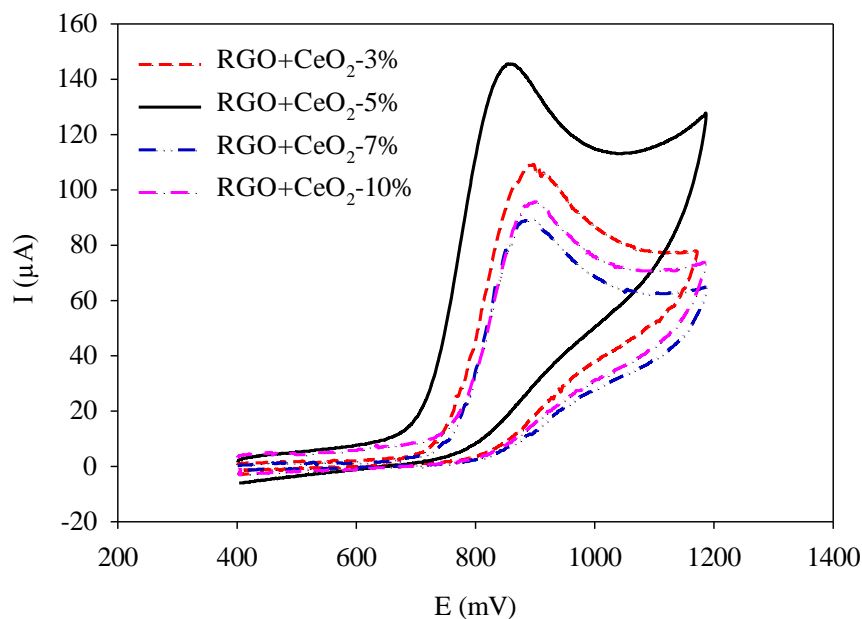


شکل (۳-۱۶): واکنش اکسایش سولفادiazین [۴۰].

۳-۵-۳- درصد نانوکامپوزیت اصلاح کننده

عامل مهم تاثیرگذار دیگر، درصد نانوکامپوزیت اصلاح کننده در خمیرکربن است که در این بخش به بهینه‌سازی آن پرداخته شده است. شکل (۳-۱۷) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اکسایش سولفادiazین را در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۴ تا ۱/۲ ولت با سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه روی سطح الکترودهای خمیرکربن حاوی ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد نانوکامپوزیت اصلاح کننده (به ترتیب منحنی‌های

سبز، قرمز، سورمه‌ای و صورتی رنگ) نشان می‌دهد. طبق شکل (۳-۱۷)، مقدار بهینه برای نانوکامپوزیت اصلاح کننده، پنج درصد وزنی در خمیرکربن به نظر می‌رسد. مقادیر کمتر و بیشتر از پنج درصد به دلیل کاهش جریان و جابجایی پتانسیل اکسیدی سولفادیازین به سمت مقادیر مثبت‌تر مطلوب واقع نشدند.



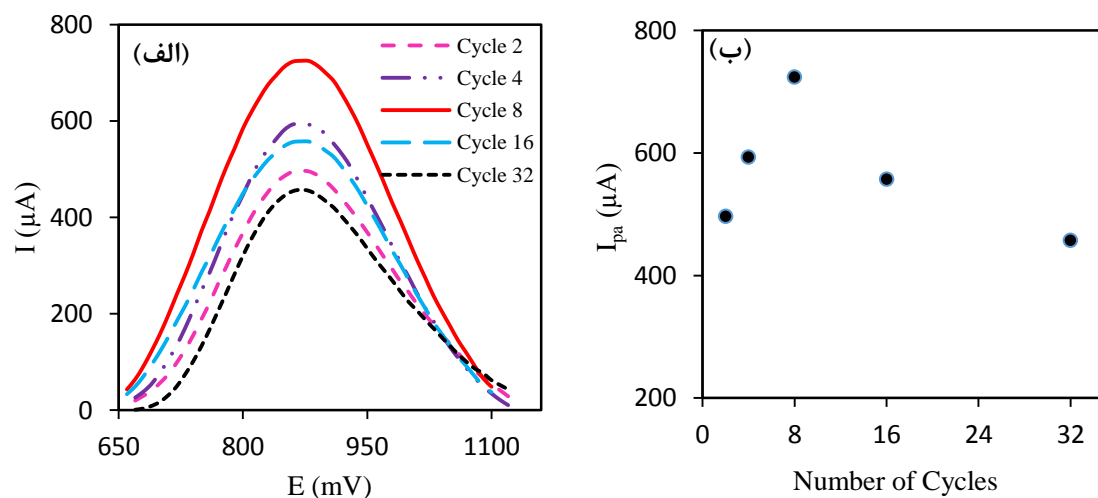
شکل (۳-۱۷): ولتاموگرام اکسایش SDZ روی سطح الکترودهای خمیرکربن حاوی ۳، ۵، ۷ و ۱۰٪ نانوکامپوزیت اصلاح کننده (محلول ۱ میلی مولار، بافر فسفات pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

۳-۶- اندازه‌گیری غلظت سولفادیازین به روش ولتامتری موج مربعی

پس از بررسی برخی عوامل موثر بر اکسایش داروی سولفادیازین که شامل سرعت روبش، pH محلول بافر و درصد نانوکامپوزیت اصلاح کننده بودند، به منظور نشان دادن کاربرد اندازه‌گیری الکتروکرومیکرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت برای سولفادیازین، از روش تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی استفاده شد. در این روش پارامترهایی نظیر فرکانس، تعداد چرخه و دامنه‌ی پالس بهینه می‌شوند (در مراحل بهینه‌سازی پارامترهای روش از محلول ۱ میلی مولار سولفادیازین استفاده شد).

۳-۶-۱- اثر فرکانس و تعداد چرخه

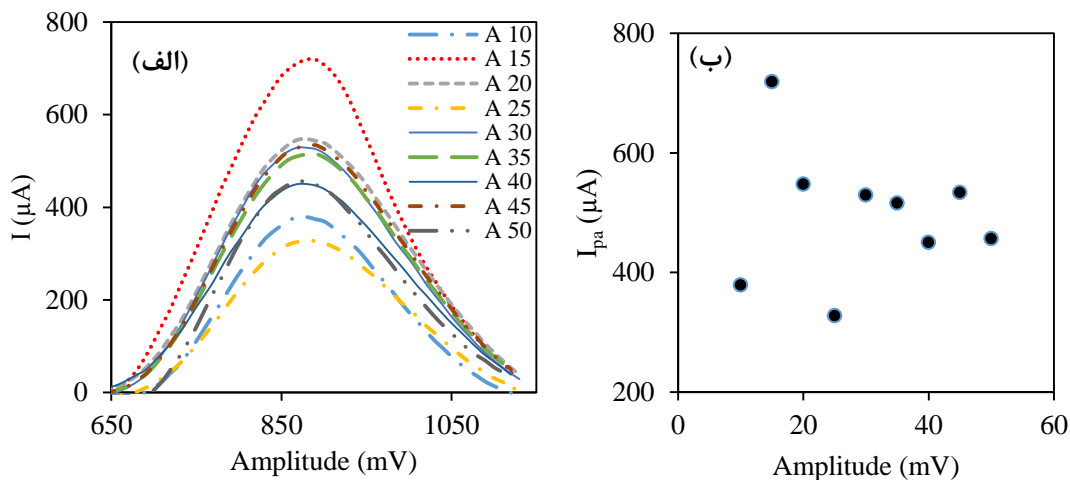
فرکانس و تعداد چرخه، پارامترهایی هستند که باید به طور همزمان بهینه شوند. به این منظور پس از ساخت محلول ۱ میلی مولار سولفادiazین، در محدوده پتانسیل ۰/۶۵ تا ۱/۱۵۰ ولت، در تمام فرکانس‌های موجود در روش تعداد چرخه تغییر داده شد. در نهایت فرکانسی انتخاب شد که تغییرات تعداد چرخه در آن دارای روند بود (فرکانس ۱۴۲۰ هرتز). شکل (۳-۱۸-الف) ولتاموگرام‌های اکسایشی سولفادiazین را بر حسب پتانسیل در فرکانس ۱۴۲۰ هرتز در تعداد چرخه‌های مختلف (چرخه‌ها مضربی از ۲ هستند) نشان می‌دهد. در شکل (۳-۱۸-ب) جریان آندی ماکزیمم ولتاموگرام‌های شکل (۳-۱۸-الف) پس از گرفتن خط زمینه بر حسب تعداد چرخه (۲ تا ۳۲) نشان داده شده است. طبق این شکل، بیشترین جریان در تعداد چرخه ۸ مشاهده شده است.



شکل (۳-۱۸): تغییر جریان بر حسب پتانسیل در تعداد چرخه از ۲ تا ۳۲ در فرکانس ۱۴۲۰ هرتز برای SDZ (الف) و تغییر جریان آندی ماکزیمم بر حسب تعداد چرخه در فرکانس ۱۴۲۰ هرتز برای SDZ (ب) (محلول ۱ میلی مولار، بافر فسفات pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

۳-۶-۲- اثر دامنه

پس از انتخاب فرکانس و تعداد چرخه‌ی بهینه، دامنه‌ی مناسب پالس اعمالی^۱ انتخاب شد. به این منظور پس از تهیه‌ی محلول ۱ میلی مولار سولفادیازین در محدوده پتانسیل ۰/۶۵ تا ۱/۱۵۰ ولت با سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه در فرکانس ۱۴۲۰ هرتز و تعداد چرخه‌ی ۸ پارامتر دامنه‌ی پالس (برحسب میلی‌ولت) از ۱۰ تا ۵۰ تغییر داده شد. شکل (۳-۱۹-الف) تغییرات جریان را بر حسب پتانسیل در آمپلیتودهای متفاوت (از ۱۰ تا ۵۰) نشان می‌دهد. شکل (۳-۱۹-ب) تغییر جریان آندی ماکزیمم ولتاموگرام‌های شکل (۳-۱۹-الف) را پس از گرفتن خط زمینه بر حسب پتانسیل نشان می‌دهد. طبق این شکل بیش‌ترین جریان در دامنه‌ی پالس (آمپلیتود) ۱۵ میلی‌ولت مشاهده شده است.



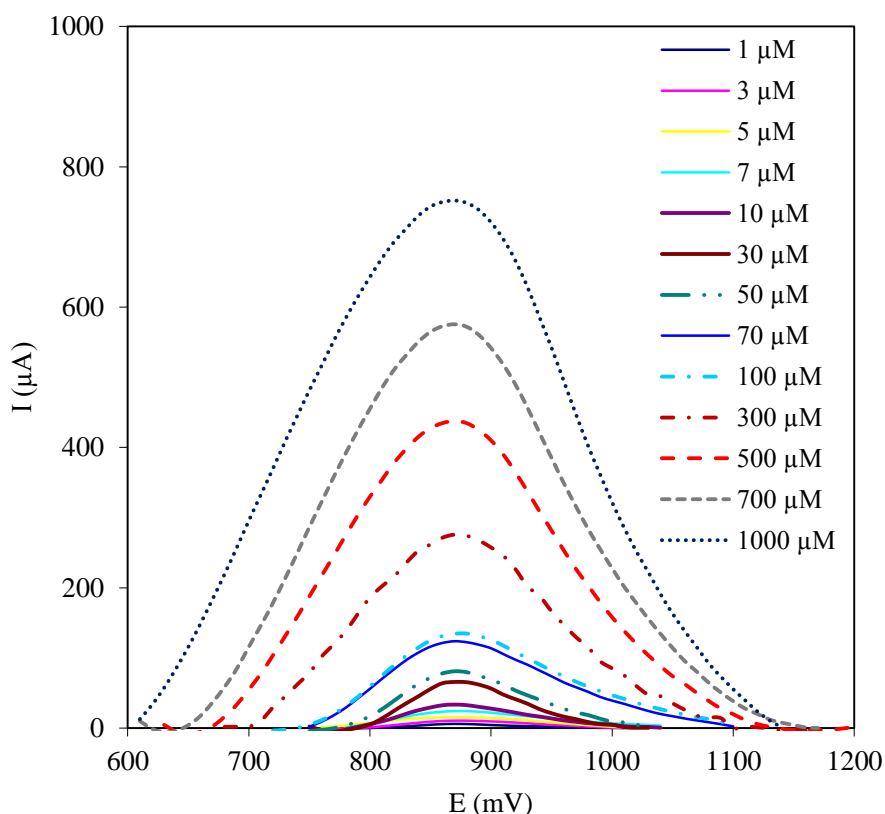
شکل (۳-۱۹): تغییرات جریان بر حسب پتانسیل در دامنه پالس از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌ولت برای SDZ (الف) تغییرات جریان آندی ماکزیمم بر حسب دامنه پالس برای SDZ (ب) (محلول ۱ میلی مولار دارو، بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

۳-۶-۳- منحنی کالیبراسیون

پس از انتخاب پارامترهای مناسب برای روش تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی فرکانس ۱۴۲۰ هرتز، تعداد چرخه‌ی ۸ و دامنه‌ی ۱۵ محلول‌های سولفادیازین در گستره‌ی غلظت ۱ تا ۱۰۰۰

^۱ Amplitude

میکرومولار تهیه شدند. واکنش اکسایش محلول‌های ساخته شده در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۶۵ تا ۱/۱۵۰ ولت و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه با در نظر گرفتن پارامترهای بهینه شده‌ی روش (فرکانس ۱۴۲۰ هرتز، تعداد چرخه ۸ و دامنه‌ی پالس ۱۵ میلی‌ولت مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳-۲۰) ولتاموگرام اکسایشی محلول‌های سولفادiazین را در محدوده‌ی غلظت ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومولار نشان می‌دهد.



شکل (۳-۲۰): تغییرات جریان بر حسب پتانسیل برای محلول‌های ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومولار SDZ (بافر فسفاتی pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

به منظور دستیابی به منحنی کالیبراسیون، با در نظر گرفتن خط زمینه از ولتاموگرام‌های شکل (۳-۲۰) جریان آندی ماکزیمم ثبت گردید. شکل (۳-۲۱-الف) تغییرات جریان آندی ماکزیمم را بر حسب غلظت نشان می‌دهد. مطابق این شکل، دو ناحیه‌ی خطی غلظت ملاحظه می‌شود که هر دو محدوده به ترتیب در شکل‌های (۳-۲۱-ب) و (۳-۲۱-ج) نشان داده شده‌اند. شکل (۳-۲۱-ب) تغییر

جریان آندی ماکزیمم را بر حسب غلظت از ۳۰ تا ۱۰۰۰ میکرو مولار با مجذور ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۹۵۶ و شکل (۳-۲۱-ج) تغییر جریان آندی ماکزیمم را بر حسب غلظت از ۳ تا ۱۰ میکرو مولار با مجذور ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۹۴۸ نشان می‌دهد. حد تشخیص^۱ (LOD)، حد تعیین کمی^۲ (LOQ) و انحراف استاندارد نسبی روش محاسبه شدند. برای محاسبه LOD و LOQ از فرمول‌های رابطه (۳-۱) استفاده شد.

$$\begin{aligned} \text{LOD} &= (3 \times S_{bl}) / m \\ \text{LOQ} &= (10 \times S_{bl}) / m \end{aligned} \quad (3-1)$$

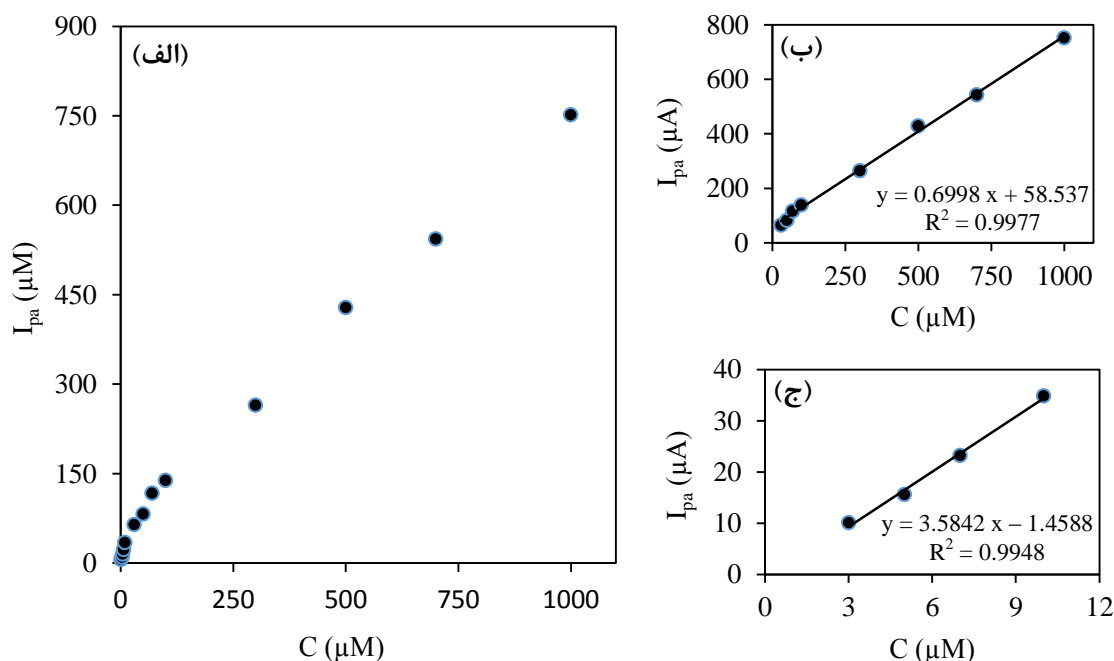
در این روابط، منظور از S_{bl} انحراف استاندارد سیگنال (جریان) محلول شاهد (بافر فسفاتی فاقد دارو) و منظور از m شیب نمودار کالیبراسیون می‌باشد. ارقام شایستگی طبق جدول (۳-۱) گزارش شده‌اند.

جدول (۳-۱): ارقام شایستگی اندازه گیری سولفادیازین در شرایط بهینه.

مقدار	ارقام شایستگی
۰/۱۷ μM	حد تشخیص
۰/۵۸ μM	حد تعیین کمی
۴/۱۶٪	RSD
۰/۹۹۴۸	R^2
۳-۱۰ μM	محدوده خطی

^۱ Limit of Detection

^۲ Limit of Quantification



شکل (۳-۲): تغییر جریان آنودی ماکزیمم بر حسب غلظت از ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومولار SDZ (الف)، تغییرات جریان آنودی بر حسب غلظت در محدوده خطی ۳۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار SDZ (ب) تغییر جریان آنودی ماکزیمم بر حسب غلظت در محدوده خطی ۳ تا ۱۰ میکرومولار SDZ (ج) (بافر فسفات ۷/۴ pH و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

در جدول (۳-۲)، اطلاعات برخی کارهای الکتروشیمیایی که اخیراً روی داروی سولفادیازین انجام شده‌اند در کنار تحقیق فعلی قرار گرفته‌اند. این اطلاعات شامل الکتروود کار به کار رفته، حد تشخیص کیفی و تکنیک استفاده شده می‌باشند. مقایسه حد تشخیص روش شماره‌ی سه در این جدول با حد تشخیص تحقیق فعلی نشان می‌دهد که روش پیشنهادی ارائه شده توسط الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت سریم اکسید دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته، نشان می‌دهد که در روش پیشنهادی، بدون پیش تغلیظ و با صرف آنالیت و زمان کم‌تر حد تشخیصی در حد یک روش دارای پیش تغلیظ (روش شماره سه) حاصل شده است.

جدول (۳-۲): مقایسه تحقیق فعلی و برخی کارهای الکتروشیمیایی اخیر انجام شده روی داروی سولفادیازین.

شماره	الکتروود کار	تکنیک	حد تشخیص کیفی (میکرومولار)	مرجع
۱	کربن شیشه‌ای	DPV ^۱	۵/۴	[۴۱]
۲	الماس دوپه شده با بُر ^۲	SWV ^۳	۲/۲	[۴۲]
۳	خمیرکربن اصلاح شده با پلی‌مر سولفادیازین نشانه شده ^۴	DPV	۰/۱	[۴۳]
۴	خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت سربیم اکسید دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته	SWV	۰/۱۷	تحقیق فعلی

۳-۷- اندازه‌گیری غلظت سولفادیازین در نمونه‌ی حقیقی

طبق توضیحات بخش ۲-۴، اکسایش محلول‌های تهیه شده از نمونه‌ی حقیقی سولفادیازین در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۶۵ تا ۱/۱۵۰ ولت با سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه در فرکانس ۱۴۲۰ هرتز، تعداد چرخه‌ی ۸ و دامنه پالس ۱۵ میلی ولت مورد بررسی قرار گرفت. جریان آندی ماکزیمم بعد از گرفتن خط زمینه برای ولتاموگرام هر محلول ثبت شد. شکل (۳-۲۲) منحنی کالیبراسیون نمونه‌ی حقیقی را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه اندازه‌گیری غلظت سولفادیازین در نمونه‌ی حقیقی به شیوه‌ی افزایش استاندارد انجام شد و افزایش مشاهده شده در جریان آندی به دلیل افزایش غلظت

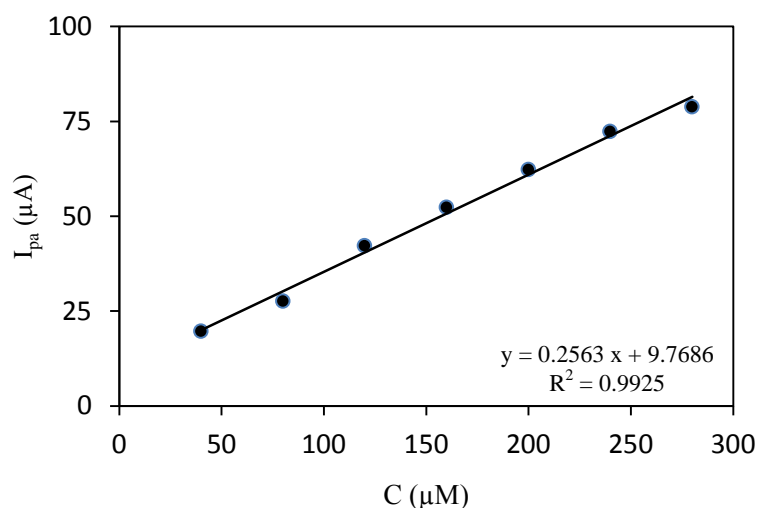
^۱ Differential Pulse Voltammetry

^۲ Born-Doped Diamond

^۳ Square Wave Voltammetry

^۴ Sulfadiazine Imprinted Polymer Modified Carbon Paste Electrode

محلول استاندارد به محلول‌های مورد بررسی حاصل شده است، برون‌یابی این نمودار نشان دهنده‌ی غلظت معادل محلول فاقد استاندارد می‌باشد. با صفر قرار دادن جریان (Y) در معادله‌ی درج شده در شکل (۳-۲۲) غلظت ۳۸/۱۱ میکرومولار به دست می‌آید که معادل غلظت واقعی محلول فاقد استاندارد در نظر گرفته می‌شود. محلول ۳۸/۱۱ میکرومولار سولفادیازین به ازای ۴۶۷/۹ میلی‌گرم قرص سولفادیازین تهیه می‌شود. با توجه به مقدار به دست آمده (۴۶۷/۹ میلی‌گرم) و محتوی درج شده (مقدار واقعی) برای هر قرص (۵۰۰ میلی‌گرم) خطای نسبی ۴/۶ درصد محاسبه شد.



شکل (۳-۲۲): نمودار کالیبراسیون نمونه حقیقی SDZ (محلول‌ها ۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰، ۲۰۰، ۲۴۰ و ۲۸۰ میکرومولار، بافر فسفات pH=۷/۴ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه).

۳-۸- جمع بندی نتایج

در این تحقیق، اصلاح الکتروود خمیر کربن با اصلاح کننده‌های مختلفی مثل نانوسیلیکا-مابع یونی، نانو اکسیدهای لانتانیدی، نانومواد کربنی و نانوکامپوزیت‌های لانتانیدی-کربنی به منظور مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی سولفونامیدهایی شامل سولفاسالازین (SSZ)، سولفادیازین (SDZ)، سولفاتیزول (STZ)، سولفاکوئینوکسالین (SQX) و سولفاستامید (SAA) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که از میان الکتروودهای خمیر کربن حاوی نانو مواد مختلف، الکتروود خمیر کربن دارای ۵ درصد نانوکامپوزیت سریم اکسید (CeO_2) دکور شده بر صفحات گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) برای داروی سولفادیازین به دلیل افزایش قابل توجه جریان نسبت به الکتروود خمیر کربن ساده به عنوان الکتروود خمیر کربن اصلاح شده انتخاب شد. مقایسه‌ی پاسخ الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت و الکتروودهای خمیر کربن حاوی اجزای نانوکامپوزیت (نانوذرات سریم اکسید و نانو ورقه‌های گرافن اکسید کاهش یافته) به طور جداگانه نشان داد که حضور نانوذرات سریم اکسید در خمیر کربن باعث افزایش قابل توجه جریان شده است. به عبارت دیگر، تثبیت نانوذرات سریم اکسید بر صفحات گرافن اکسید کاهش یافته مانع چسبیدن صفحات گرافنی به یکدیگر شده و همچنین موجب شد نانوذرات سریم اکسید بهم اتصال پیدا نکرده و کلوخه نشوند. همچنین با افزایش پایداری الکتروود خمیر کربن اصلاح شده، نقش الکتروکاتالیستی نانوذرات اکسید سریم موثرتر ایفا می‌گردد. طبق عکس‌های FE-SEM سطح الکتروودهای خمیر کربن ساخته شده مشاهده شد که نانوکامپوزیت اصلاح کننده با فشردگی بیشتر کردن خمیر کربن ساده سطح یکنواخت‌تری ایجاد می‌کند که در بهبود تکرار پذیری رفتار الکتروود موثر خواهد بود. پخش یکنواخت نانوکامپوزیت اصلاح کننده در سطح الکتروود خمیر کربن توسط آنالیز مپ مورد بررسی قرار گرفت. به منظور دستیابی به مقادیر کمی عناصر کربن، اکسیژن و سریم در الکتروود خمیر کربن اصلاح شده از آنالیز ایدکس استفاده شد. پس از انتخاب الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت به عنوان الکتروود مناسب، برخی عوامل موثر بر اکسایش سولفادیازین شامل سرعت روبش، pH محلول بافر و درصد نانوکامپوزیت اصلاح

کننده روی این سطح الکتروود بررسی و بهینه‌سازی شدند. طبق نتایج به دست آمده، در بررسی اثر سرعت روبش، افزایش خطی جریان آندی ماکزیمم با افزایش جذر سرعت روبش نشان داد که مکانسیم اکسید سولفادیازین تحت کنترل نفوذ در نظر گرفته می‌شود. طبق نمودارهای مربوط به بهینه‌سازی pH محلول بافر، pH بهینه برای سولفادیازین ۷/۴ در نظر گرفته شد که در آن بیشترین جریان مشاهده گردید. هم‌چنین با توجه به واکنش اکسید سولفادیازین، مشاهده شد که افزایش pH محلول بافر موجب تسهیل اکسایش سولفادیازین (کاهش پتانسیل اکسید) و کند شدن سینتیک این واکنش (کاهش جریان) می‌شود. مقدار بهینه‌ی نانوکامپوزیت اصلاح کننده در خمیرکربن پنج درصد وزنی گزارش شد و مقادیر کم‌تر و بیش‌تر از ۵ درصد به دلیل کاهش جریان و جابجایی پتانسیل اکسیدی دارو به سمت مقادیر مثبت مناسب در نظر گرفته نشدند. کاربرد اندازه‌گیری الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت برای داروی سولفادیازین توسط روش تبدیل فوریه سریع ولتامتری موج مربعی نشان داده شد. طبق نتایج به دست آمده، منحنی کالیبراسیون دارای دو ناحیه خطی غلظت از ۳ تا ۱۰ میکرومولار و ۳۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار بود. LOD برابر با ۰/۱۷ میکرومولار و LOQ برابر با ۰/۵۸ میکرومولار محاسبه شدند. غلظت سولفادیازین در برخی نمونه‌های فرمولاسیون دارویی نیز توسط الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت و روش پیشنهادی اندازه‌گیری شد و در نهایت طبق نتایج حاصل شده خطای نسبی ۴/۶ درصد محاسبه و گزارش گردید.

۳-۹- آینده‌نگری و پیشنهاد:

- ❖ استفاده از الکتروود خمیرکربن اصلاح شده توسط نانوکامپوزیت اکسید سریم دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته در اندازه گیری همزمان ترکیبات سولفونامیدی در نمونه‌های حقیقی غذایی (نظیر تخم مرغ، شیر و...) .
- ❖ مطالعات محاسباتی کمیت‌های ترمودینامیکی واکنش اکسایش داروی سولفادیازین (نظیر انرژی آزاد گیبس و...) .
- ❖ بررسی کاربرد نانوکامپوزیت اکسید سریم دکور شده بر گرافن اکسید کاهش یافته در اصلاح انواع دیگر الکتروودهای کربنی (کربن شیشه‌ای، الیاف کربنی و...) .

منابع

[۱] تقوی نیا ن ، (۱۳۹۳) "مقدمه‌ای بر نانو فناوری" چاپ چهارم، انتشارات دانشگاه صنعتی

شریف، ۵-۹۵.

[2] Mazloun-Ardakani M., Beitollahi H., Amini M. K., Mirkhalaf F. and Abdollahi-Alibeik M. (2010) "New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode" **Sens. Actuat. B-Chem.** 151, 1, pp 243.

[3] Morton J., Havens N., Mugweru A. and Wanekaya K.A. (2009) "Detection of Trace Heavy Metal Ions Using Carbon Nanotube- Modified Electrodes" **Electroanal.** 21, 1, pp 1597.

[4] Bankim S. J., Shaikh M. M., Pradeep M., Goutam L. K. and Ashwini S. K. (2009) "Biomimetic sensor for certain catecholamines employing copper (II) complex and silver nanoparticle modified glassy carbon paste electrode" **Biosens. and Bioelectrons.** 39, 8, pp 124.

[5] Kozub B. R., Neil V. R. and Compton R. G. (2010) "Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes" **Sens. Actuat. B-Chem.** 143, 5, pp 539.

[6] Zhou D., Cui Y. and Han. B. (2012) "Graphene-based hybrid materials and their applications in energy storage and conversion" **Chin. Sci. Bull.** 57, 23, pp 2983.

[7] Teymourian F. H., Salimi A. and Khezrian S. (2013) "Electrochemical L-Cysteine Sensor Based on Graphene Nanosheets Decorated Manganese Oxide Nanocomposite Modified Glassy Carbon" **Biosens. and Bioelectron.** 25, 9, pp 2201.

[8] Ambrosi A., Bonanni A., Sofer Z. k., Cross J. S. and Pumera M. (2011) "Electrochemistry at chemically modified graphenes" **Chem.-Eur.** 17, 38, pp 10763.

[9] Khani H., Rofoueia M. K., Arab P., Vinod K. G. and Vafaei Z. (2010) "Multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid-carbon paste electrode as a super selectivity sensor: Application to potentiometric monitoring of mercury ion(II)" **Haz. Mater.** 183, 14, pp 402.

[۱۰] گلابی م ، "الکتروشیمی تجزیه‌ای" چاپ چهارم، انتشارات دانشگاه تبریز، ۲-۱۱.

- [11] Afsharmanesh E., Karimi-Maleh H., Pahlavan A. and Vahedi J. (2013) "Electrochemical behavior of morphine at ZnO/CNT nanocomposite room temperature ionic liquid modified carbon paste electrode and its determination in real samples" **Mol. Liq.** 181, 2, pp 8.
- [12] Sanati A., Karimi-Maleh L. H., Badiei A. Biparva P. and Ensafi A. A. (2014) "A voltammetric sensor based on NiO/CNTs ionic liquid carbon paste electrode for determination of morphine in the presence of diclofenac" **Mater. Sci. Eng.** 35, 12, pp 379.
- [13] Ghoreishi S., Behpour M. M. and Golestaneh M. (2012) "Simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in soft drinks using gold nanoparticles carbon paste electrode" **Food Chem.** 132, 1, pp 637.
- [14] Jaafariasl M., Shams E., and Amini M. K. (2011) "Silica gel modified carbon paste electrode for electrochemical detection of insulin" **Electrochem. Acta.** 56, 11, pp 4390.
- [15] Mazloun-Ardakani M., Beitollahi H., Amini M. K., Mirkhalaf F. and Abdollahi-Alibeik M. (2011) "Simultaneous and selective voltammetric determination of epinephrine, acetaminophen and folic acid at a ZrO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode" **Anal. Methods.** 3,11, pp 673.
- [16] Reddy S., Swamy B. K., Chandra U., Sherigara B. and Jayadevappa H. (2010) "Synthesis of CdO nanoparticles and their modified carbon paste electrode for determination of dopamine and ascorbic acid by using cyclic voltammetry technique" **Electrochem. Sci.** 5, 13, pp 10.
- [17] Thomas T., Mascarenhas R. J., Martis P., Mekhalif Z. and Swamy B. K. (2013) "Multi-walled carbon nanotube modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for the determination of epinephrine in the presence of ascorbic acid and uric acid" **Mater. Sci. Eng.** 33, 6, pp 3294.
- [18] Yu S., Cao X. and Yu M. (2012) "Electrochemical immunoassay based on gold nanoparticles and reduced graphene oxide functionalized carbon ionic liquid electrode" **Microchem.** 103, 21, pp 125.
- [19] Seul K., Yu J., Na A. M., Jung-Min Y., Hyun Chul C. and Jeon S. (2011) "Electrocatalytic determination of hydrazine by a glassy carbon electrode modified with PEDOP/MWCNTs–Pd nanoparticles" **Sens. Actuat. B-Chem.** 153, 32, pp 246.

- [20] Ganjali M. R., Motakef-Kazami N., Faridbod F., Khoee S. and Norouzi P. (2010) "Determination of Pb^{2+} ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica" **Haz. Mater.** 173, 2, pp 415.
- [21] Gupta V.K., Norouzi P., Ganjali M. R. and Faridbod F. (2013) "Flow injection analysis of cholesterol using FFT admittance voltammetric biosensor based on MWCNT-ZnO nanoparticles" **Electrochem. Acta.** 100, 12, pp 29.
- [22] Li F., Li J., Feng Y., Yang L. and Du Z. (2011) "Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid" **Sens. Actuat. B-Chem.** 157, 1, pp 110.
- [23] Ji Z. Y., Shen X. P., Li M. Z., Zhou H., Zhu G. X. and Chen K. M. (2013) "Graphene Oxide Modified Ag_2O Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation" **Nanotech.** 36, 18, pp 6119.
- [24] George P. A., Strait J., Dawlaty J. and Shivaraman S. (2008) "Ultrafast optical pump terahertz probe spectroscopy of the carrier relaxation and recombination dynamics in epitaxial graphene" **ACS.** 10, 3, pp 90.
- [25] Rao C. N. R., Biwas K., Subrahmanyam K. S. and Govindaraj A. (2009) "Graphene the new nanocarbon" **RCS.** 10, 19 pp 2475.
- [26] Pumera M., Amborsi A., Bonnani A., Chng E. L. K. and Poh H. L. (2010) "Graphene for eletrochemical sensing and biosensing" **Anal. Chem.** 29, 9, pp 954.
- [27] Kalcher K. (2005) "Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis" **Electroanal.** 2, 6, pp 419.
- [28] Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimeiv A., Price K. and Tour J. M. (2009) "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons" **Nature.** 10, 458, pp 872.
- [29] Kravets V. G., Grigorenko R., Nair R., Anissimova S., Novoselov S. and Geim A. K. (2005) "Spectroscopic ellipsometry of graphene and exciton shifted van Hov peak in absorption" **Nature.** 11, 438, pp 197.
- [30] Goldstein J. (2003). "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" **Biogeo. Sci.** 5, 3, pp 1295.
- [31] Dinga C., Zhaob F., Renb R. and Lina J.-M. (2009) "An electrochemical biosensor for -fetoprotein based on carbon paste electrode constructed of room temperature ionic liquid and gold nanoparticles" **Talanta.** 78, 3, pp 1148.

- [32] Shiralizadeh Dezfouli A., Ganjali. M. R., Norouzi P. and Faridbod F. (2015) "Facile sonochemical synthesis and electrochemical investigation of ceria/graphene nanocomposites" **Mater. Chem.** 3, 13, pp 2362.
- [33] Kim Y., Choi K., Jung J., Park Kim S. and Park P.G. (2007) "Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea" **Envint.** 33, 4, pp 370.
- [34] Braga O.C., Campestrini I., Vieira I. C. and Spinelli A. (2010) "Sulfadiazine determination in pharmaceuticals by electrochemical reduction on a glassy carbon electrode" **Braz. Chem. Sci.** 21, 6, pp 813.
- [35] Jafari S., Faridbod F., Norouzi P., Shiralizadeh Dezfouli A., Ajloo D., Mohammadipanah F. and Ganjali M. R. (2015) "Detection of *Aeromonas hydrophila* DNA oligonucleotide Sequence using a Biosensor Design based on Ceria Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide and Fast Fourier Transform Square Wave Voltammetry" **Chem. Acta.** 15, 1, pp 769.
- [36] Chen S. J. and Lou W. X (2009) "Anatase TiO₂ nanosheet: An ideal host structure for fast and efficient lithium insertion/extraction" **Electrochem. Com.** 11, 3, pp 2332.
- [37] Mukerjee S. and Srinivasan S. (1993) "Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells" **Electroanal. Chem.** 33, 257, pp 201.
- [38] Li. Y., Song Y-Y., Yong C. and Xia X-H. (2007) "Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose" **Electrochem. Com.** 3, 9, pp 981.
- [39] Ongera G., Umesh C., Kumara S., Panduranga C. (2008) "Poly (alanine) modified carbon paste electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid" **Electrochem. Sci.** 3, 10, pp 1186.
- [40] Fotouhi L., Hashkavayi Bagheri A. and Heravi M. M. (2012) "Interaction of sulfadiazine with DNA on a MWCNT modified glassy carbon electrode: Determination of DNA" **Bio. Mac.** 53, 11, pp 101.
- [41] De-Keizer W., Bienenmann-Ploum M.E., Bergwerff A.A., Haasnoot W. (2008) "Flow cytometric immunoassay for sulfonamides in raw milk" **Anal. Chim. Acta** 14, 2, pp 142.

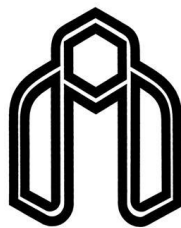
[42] Souza C.D., Braga O.C., Vieira I.C., Spinelli A. (2008) "Electroanalytical determination of sulfadiazine and sulfamethoxazole in pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode" **Sens. and Actuat. B** 135, 11, pp 66.

[43] Sadeghi S., Motaharian A. (2013) "Voltammetric sensor based on carbon paste electrode modified with molecular imprinted polymer for determination of sulfadiazine in milk and human serum" **Mater. Sci. and Eng.** 33, 21, pp 4884.

Abstract

Sulfonamides are antibacterial agents that contain sulfur and amine groups in their molecular structure. These medications are widely used and applied in curing infection and bacteria diseases. Beside their effective therapeutic role their residue may cause toxicity in environment and can make disease if entered in living creature's bodies. Today, having a device which is able to measure these medications simple and cheap in trace analysis is important. As these materials are electroactive, their behavior and concentration can be monitored by designed electrodes (sensors). In this work we studied the electrochemical behavior of some sulfonamides derivatives called sulfadiazine (SDZ), sulfathiazole (STZ), sulfaquinoxaline (SQX), sulfacetamide (SAA) and sulfasalazine (SSZ) on modified carbon paste electrodes by cyclic voltammetry (CV). In order to optimize the electrochemical behavior of these medications on surface of electrodes some modifiers including nano-silica ionic liquid, lanthanide nano-oxides, carbon nanomaterials and carbon-lanthanide nano-composites were used. Among modified carbon paste electrodes for studied sulfonamides, the electrode which contained 5% of reduced graphene oxide (RGO) decorated CeO₂ nano-composite showed a significant increase in current in comparison with bare electrode toward sulfadiazine (SDZ). Decoration of cerium oxide NPs on RGO prevented cerium oxide NPs from aggregation and RGO nano-sheets from restacking. A fast Fourier transform square wave voltammetry (FFTSWV) was applied in order to reveal the measurement applicability of the proposed electrode for SDZ determination. Calibration curve was obtained for SDZ had two linear ranges from 3 to 10 μM ($R^2=0.9956$) and from 30 to 1000 μM for sulfadiazine ($R^2=0.9948$). LOD with the value of 0.17 μM and LOQ with the value of 0.58 μM were calculated. SDZ measurement in some pharmaceutical formulations was done by the proposed method and the nano-composite modified electrode. By the relative error value of 4.6% results were obtained.

Keywords: Sulfadiazine, Carbon paste electrode, Nanocomposite, Sensor, Graphene, Ceria NPs.



دانشگاه صنعتی شاهرود

Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Modification of Carbon Paste Electrodes by Carbon and Silica
Nanostructures to Study Electrochemical Behavior of Some
Electroactive Drugs**

Mehrnaz Ebrahimi

Supervisors:

Dr. Hossein Nikoofard

Dr. Farnoush Faridbod

February 2015