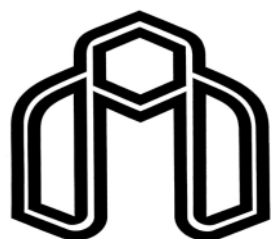


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

اندازه گیری ولتامتری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین در سطح الکتروود کربن شیشه

اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله های کربنی چند دیواره

نگارنده: فاطمه خیرآبادی

اساتید راهنما:

دکتر فاطمه مصدر الامور

دکتر منصور عرب چم جنگلی

شهریور ۱۳۹۵

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به:

پدرم بزرگوارم، استوارترین تکیه گاه زندگیم

مادرم مهربانم، غمگسار جاودانی زندگیم

همسر عزیزم، همراه همیشگی و پشتوانه زندگیم؛

به پاس محبت های بی درنشان که هرگز فروکش نمی کند.

## شکر و قدردانی

تختین پاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دیای بی کران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه‌های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. اکنون که در سایه سار بنده نوازی‌هایش، پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم تا مراتب پاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریکشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی‌رسید. الهی، ای مهربان‌تر از ما، از تومی - خواهم همه کسانی را که حتی ذره‌ای در انجام این امر یاری نموده‌اند، در سایه لطف و محبت بی کرانت، سلامت، شادکام و موفق بداری.

ابتدا از اساتید گرانقدرم سرکار خانم دکتر فاطمه مصدر الامور و جناب آقای دکتر منصور عرب چم جحلی که زحمات راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال پاس را دارم که بدون مساعدت و نظرات ارزنده ایشان، این پایان نامه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید. از اساتید بزرگوارم، جناب آقای دکتر قدح علی باقریان دهنقی و جناب آقای دکتر ناصر کوردزی که زحمات داوری این پایان نامه را متقبل شدند، کمال شکر و قدردانی را دارم.

از مهربانترین همراهان زندگیم، پدر، مادر و همسر عزیزم که حضورشان در فضای زندگیم مصداق بی‌ریای سخاوت بوده است و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یاور بی‌چشم داشت و پشتیبانی محکم برایم بوده‌اند، صمیمانه پاس گذارم.

در خاتمه از تمامی کارکنان محترم دانشکده شیعی که همکاری صمیمانه‌ای با اینجانب داشته‌اند، همه دوستان خوب و ارجمندم و دانشجویان دکترابه ویژه خانم‌ها عطیه احمدی، سمیرا برومند، سحر فارسی‌مدان و آقای حسن دانشی‌نژاد که مراد انجام این پایان نامه یاری نمودند، قدردانی و شکر می‌نمایم.

## تعهد نامه

اینجانب فاطمه خیرآبادی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه اندازه گیری ولتامتری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین در سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله های کربنی چند دیواره تحت راهنمایی خانم دکتر فاطمه مصدراالمور و جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی 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 » 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 بافتهای 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 افزار ها 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

کارایی الکتروود کربن شیشه‌ای پوشش داده شده با کامپوزیت پلی‌نیکوتینیک اسید-نانولوله‌های کربنی چند جداره در اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین با استفاده از روش ولتامتری مورد بررسی قرار گرفت. حضور نانولوله‌های کربنی چند جداره حساسیت و تکرار پذیری را بهبود می‌بخشد. این مطالعه نشان می‌دهد که الکتروود پوشش داده شده با پلی‌نیکوتینیک اسید-نانولوله‌های کربنی چند جداره عملکرد بهتری از الکتروود کربن شیشه‌ای برهنه نشان می‌دهد. پارامترهای متعددی شامل pH، حجم و نوع بافر، سرعت روبش پتانسیل، نوع الکتروولیت، ارتفاع پالس، تعداد سیکل‌های پلیمریزاسیون، غلظت نیکوتینیک اسید و MWCNT و حجم الکتروولیت (NaCl) بررسی و بهینه‌سازی شدند. در شرایط بهینه، الکتروود اصلاح شده یک پاسخ خطی خوب به هر سه ترکیب در محدوده‌های غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰، ۴۵/۰-۱/۰، ۵۰/۰-۱/۰ میکرومولار به ترتیب برای آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین نشان داد. حد تشخیص روش، ۴/۶۸ میلی‌گرم بر لیتر برای آسکوربیک اسید، ۰/۴۹ میلی‌گرم بر لیتر برای اوریک اسید و ۰/۸۲ میلی‌گرم بر لیتر برای دوپامین به دست آمد. اثر مزاحمت ترکیبات بیولوژیکی، آنیون‌ها و کاتیون‌ها نیز در اندازه‌گیری سه ترکیب فوق مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که به دلیل گزینش پذیری الکتروود اصلاح شده اکثر یون‌های مورد مطالعه در اندازه‌گیری همزمان سه آنالیت مزاحمتی ندارند. پاسخ الکتروود به اندازه‌گیری‌های پی‌درپی برای حداقل ۹ روز ثابت باقی می‌ماند. روش پیشنهادی برای تعیین همزمان سه ترکیب در نمونه سرم خون و ادرار به کار گرفته شد.

**کلمات کلیدی:** الکتروود اصلاح شده، پلی‌نیکوتینیک اسید، نانولوله‌های کربنی چندجداره، اسکوربیک

اسید، دوپامین و اوریک اسید

مقالات مستخرج از این پایان نامه

- **Determination of Ascorbic acid at polynicotinic acid-MWCNT modified GC electrode**
- **Polynicotinic acid-MWCNT modified electrode as a sensor for determination of Dopamine**

در سومین همایش ملی تکنولوژی های نوین در شیمی، پتروشیمی و نانو شیمی ایران، دانشگاه شهید

بهشتی تهران - خرداد ۱۳۹۵

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- دوپامین ..... ۲
- ۱-۱-۲- اهمیت دوپامین ..... ۲
- ۲-۱- آسکوربیک اسید ..... ۳
- ۱-۲-۱- اهمیت آسکوربیک اسید ..... ۳
- ۳-۱- اوریک اسید ..... ۴
- ۱-۳-۱- اهمیت اوریک اسید ..... ۴
- ۴-۱- مروری بر کارهای گذشته ..... ۵

### فصل دوم: تئوری

- ۱-۲- حسگرهای شیمیایی ..... ۱۲
- ۲-۲- انواع حسگرهای شیمیایی ..... ۱۲
- ۱-۲-۲- حسگرهای جرمی ..... ۱۳
- ۲-۲-۲- حسگرهای گرمایی ..... ۱۴
- ۳-۲-۲- حسگرهای الکتریکی ..... ۱۵
- ۴-۲-۲- حسگرهای مغناطیسی ..... ۱۶
- ۵-۲-۲- حسگرهای نوری ..... ۱۶
- ۶-۲-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی ..... ۱۶
- ۱-۶-۲-۲- حسگرهای پتانسیومتری ..... ۱۷
- ۲-۶-۲-۲- حسگرهای ولتامتری و آمپرومتری ..... ۱۸



- ۱۸..... ۳-۶-۲-۲ حسگرهای هدایت سنجی
- ۱۹..... ۳-۲-اصلاح الکتروود
- ۲۰..... ۱-۳-۲- تک لایه های خودسامان یافته
- ۲۱..... ۲-۳-۲- تلفیق سل - ژل با گونه های اصلاح کننده
- ۲۱..... ۳-۳-۲- الکترودهای پیش تغلیظ کننده
- ۲۱..... ۴-۳-۲- سورفاکتانت های یونی
- ۲۲..... ۵-۳-۲- فیلم های پلیمری
- ۲۳..... ۶-۳-۲- اصلاح الکتروود با نانولوله و پلیمر
- ۲۳..... ۱-۶-۳-۲- نانولوله های کربنی
- ۲۵..... ۲-۶-۳-۲- انواع نانولوله های کربنی
- ۲۶..... ۳-۶-۳-۲- خصوصیات نانولوله های کربنی
- ۲۶..... ۴-۶-۳-۲- کاربرد نانولوله های کربنی
- ۲۸..... ۲-۶-۳-۲- نیکوتینیک اسید

#### فصل سوم: تجربی

- ۳۲..... ۱-۳- دستگاه های مورد استفاده
- ۳۳..... ۲-۳- مواد و محلول های مورد استفاده
- ۳۵..... ۳-۳- روش تهیه الکترودهای کربن شیشه اصلاح شده
- ۳۶..... ۱-۳-۳- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید (NC/GCE)
- ۳۷..... ۲-۳-۳- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله های کربنی چندجداره (MWCNTs/GCE)

۳-۳-۳- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چندجداره-MWCNTs)	۳۸
۴-۳-۳- مشخصه یابی الکتروود	۴۰
۴-۳-۱- بررسی الکتروپلیمریزاسیون نیکوتینیک اسید در سطح الکتروود GC	۴۰
۴-۳-۲- مساحت سطح موثر الکتروود اصلاح شده	۴۰
۴-۳-۳- مطالعات امپدانس	۴۳
۴-۳-۴- بررسی مورفولوژی سطح الکتروود اصلاح شده	۴۴
۵-۳- بررسی ولتامتری اکسایش سه ترکیب آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید در سطح الکتروودهای اصلاح شده	مختلف
۴۶	۴۶
۶-۳- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر بر حساسیت روش اندازه گیری دوپامین، اوریک اسید و آسکوربیک اسید	۴۷
۶-۳-۱- بررسی اثر pH	۴۹
۶-۳-۲- بررسی اثر نوع بافر	۵۱
۶-۳-۳- بررسی اثر حجم بافر	۵۲
۶-۳-۵- بررسی اثر نوع الکتروولیت در سنتز پلیمر	۵۶
۶-۳-۶- بررسی اثر غلظت MWCNT	۵۸
۶-۳-۷- بررسی اثر غلظت نیکوتینیک اسید	۵۹
۶-۳-۸- بررسی تعداد سیکل ها در پلیمریزاسیون	۶۱
۶-۳-۹- بررسی اثر سرعت روبش	۶۲
۶-۳-۱۰- بررسی اثر ارتفاع پالس	۶۴
۶-۳-۷- شرایط بهینه	۶۵

- ۳-۸- بررسی تکرار پذیری، تکثیر پذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله های کربنی چندجداره ..... ۶۷
- ۳-۸-۱- بررسی تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده..... ۶۷
- ۳-۸-۲- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده ..... ۷۱
- ۳-۹- بررسی رفتار الکتروشیمیایی آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید در سطح الکتروود اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله های کربنی چندجداره ..... ۷۳
- ۳-۹-۱- بررسی اثر PH ..... ۷۳
- ۳-۹-۲- بررسی های کروئوآمپرومتری ..... ۷۸
- ۳-۹-۳- بررسی اثر سرعت روبش ..... ۸۳
- ۳-۱۰- رسم منحنی کالیبراسیون ..... ۸۸
- ۳-۱۱- دقت و صحت روش ..... ۱۰۴
- ۳-۱۲- حد تشخیص روش ..... ۱۰۵
- ۳-۱۳- بررسی اثر مزاحمت ها ..... ۱۰۶
- ۳-۱۴- کاربرد روش در اندازه گیری دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید در نمونه های حقیقی ..... ۱۱۱

#### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۴-۱-۱- ارقام شایستگی ..... ۱۲۰
- ۴-۱-۲- تجزیه نمونه های حقیقی ..... ۱۲۰
- ۴-۱-۳- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش ها ..... ۱۲۱
- ۴-۱-۴- نتیجه گیری ..... ۱۲۳
- ۴-۱-۵- آینده نگری ..... ۱۲۳

## فهرست جداول

- جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده ..... ۳۵
- جدول (۲-۳) نتایج حاصل از اندازه گیری سیگنال تجزیه ای پتاسیم هگزا سیانو فرات در گستره ی سرعت روبش  
۰/۰۰۱ تا ۰/۲۰ میلی ولت بر ثانیه ..... ۴۲
- جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی pH ..... ۵۰
- جدول (۴-۳): بررسی اثر نوع بافر ..... ۵۲
- جدول (۵-۳): بررسی اثر حجم بافر ..... ۵۳
- جدول (۶-۳) بررسی اثر غلظت NaCl بر سیگنال های تجزیه ای ..... ۵۵
- جدول (۷-۳) بررسی نوع محلول الکترولیت در سنتز پلیمر ..... ۵۷
- جدول (۸-۳) بررسی اثر غلظت MWCNT ..... ۵۸
- جدول (۹-۳): بررسی اثر غلظت نیکوتینیک اسید ..... ۶۰
- جدول (۱۰-۳) اثر تعداد سیکل های پلیمریزاسیون ..... ۶۱
- جدول (۱۱-۳) بررسی اثر سرعت روبش در ولتامتری DPV ..... ۶۳
- جدول (۱۲-۳) بررسی اثر ارتفاع پالس در ولتامتری DPV ..... ۶۴
- جدول (۱۳-۳) نتایج حاصل از تکرار پذیری و تکثیر پذیری الکتروود اصلاح شده برای AA ..... ۶۸
- جدول (۱۴-۳) نتایج حاصل از تکرار پذیری و تکثیر پذیری الکتروود اصلاح شده برای DA ..... ۶۸
- جدول (۱۵-۳) نتایج حاصل از تکرار پذیری و تکثیر پذیری الکتروود اصلاح شده برای UA ..... ۶۹
- جدول (۱۶-۳): ANOVA ..... ۶۹

- جدول (۳-۱۷): جدول ANOVA برای AA ..... ۷۰
- جدول (۳-۱۸): جدول ANOVA برای DA ..... ۷۰
- جدول (۳-۱۹): جدول ANOVA برای UA ..... ۷۰
- جدول (۳-۲۰) نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروده ..... ۷۲
- جدول (۳-۲۱) نتایج حاصل از بررسی اثر pH با ولتامتری چرخه ای ..... ۷۶
- جدول (۳-۲۲) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه ای بر روی AA ..... ۸۳
- جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه ای بر روی DA ..... ۸۴
- جدول (۳-۲۴) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه ای بر روی UA ..... ۸۵
- جدول (۳-۲۵) نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار AA ..... ۹۰
- جدول (۳-۲۶) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۷۰/۰ میکرومولار DA ..... ۹۱
- جدول (۳-۲۷) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۶۰/۰ میکرومولار UA ..... ۹۲
- جدول (۳-۲۶) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۱۰/۰ میکرو مولار AA ..... ۹۴
- جدول (۳-۲۷) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون غلظتی ۱/۰ تا ۵۰/۰ میکرو مولار DA ..... ۹۵
- جدول (۳-۲۸) نتایج حاصل از کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۱۰/۰ میکرومولار AA ..... ۹۸
- جدول (۳-۲۹) نتایج حاصل از بررسی های کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۵۵/۰ میکرومولار UA ..... ۹۹
- جدول (۳-۳۰) نتایج حاصل از کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۵۰/۰ میکرومولار DA ..... ۱۰۱
- جدول (۳-۳۱) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۴۰/۰ میکرو مولار UA ..... ۱۰۲
- جدول (۳-۳۲) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای DA ..... ۱۰۵

- جدول (۳-۳۳) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای AA ..... ۱۰۵
- جدول (۳-۳۴) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای UA ..... ۱۰۵
- جدول (۳-۳۵) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری محلول های ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر AA ... ۱۰۸
- جدول (۳-۳۶) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری محلول های ۲/۰ میلیگرم بر لیتر DA ..... ۱۰۹
- جدول (۳-۳۷) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری محلول های ۱۰/۰ میلیگرم بر لیتر UA ..... ۱۱۰
- جدول (۳-۳۸) نتایج حاصل از اندازه گیری آسکوربیک اسید در آب شهر ..... ۱۱۲
- جدول (۳-۳۹) نتایج حاصل از اندازه گیری دوپامین در آب شهر ..... ۱۱۲
- جدول (۳-۴۰) نتایج حاصل از اندازه گیری اوریک اسید در آب شهر ..... ۱۱۳
- جدول (۳-۴۱) نتایج حاصل از اندازه گیری آسکوربیک اسید در سرم خون ..... ۱۱۴
- جدول (۳-۴۲) نتایج حاصل از اندازه گیری دوپامین در سرم خون ..... ۱۱۴
- جدول (۳-۴۳) نتایج حاصل از اندازه گیری اوریک اسید در سرم خون ..... ۱۱۵
- جدول (۳-۴۴) نتایج حاصل از اندازه گیری آسکوربیک اسید در ادرار ..... ۱۱۶
- جدول (۳-۴۵) نتایج حاصل از اندازه گیری دوپامین در ادرار ..... ۱۱۶
- جدول (۳-۴۶) نتایج حاصل از اندازه گیری اوریک اسید در ادرار ..... ۱۱۷
- جدول (۱-۴) مقایسه روش های مشابه که اندازه گیری هم زمان انجام داده اند با روش ارائه شده در این مطالعه ..... ۱۲۱

## فهرست تصاویر

- شکل (۱-۱) دوپامین ..... ۲
- شکل (۲-۱) ساختار شیمیایی L-آسکوربیک اسید ..... ۳
- شکل (۳-۱) ساختار شیمیایی اوریک اسید ..... ۴
- شکل (۱-۲) فولورن ..... ۲۴
- شکل (۲-۲) نحوه ی تشکیل نانولوله ی کربنی ..... ۲۴
- شکل (۳-۲) انواع نانولوله های کربنی ..... ۲۵
- شکل (۴-۲) نیکوتینیک اسید ..... ۲۸
- شکل (۵-۲) شکل پلیمری نیکوتینیک اسید ..... ۲۹
- شکل (۱-۳) ولتاموگرام های چرخه ای پلیمریزاسیون نیکوتینیک اسید در محلول آبی ۱/۵۰ میلی مولار نیکوتینیک اسید و سود ۰/۱ مولار در بازه ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۱۰ چرخه. .... ۳۷
- شکل (۲-۳) ولتاموگرام های چرخه ای مربوط به اصلاح الکتروود با MWCNTs در محلول آبی سود ۰/۱ مولار در بازه ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۱۰ چرخه. .... ۳۸
- شکل (۳-۳) ولتاموگرام های چرخه ای رشد فیلم پلی نیکوتینیک اسید- MWCNTs با حضور ۲/۰ میلی مولار نیکوتینیک اسید و ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر MWCNTs در محلول آبی سود ۰/۱ مولار در بازه ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۱۰ چرخه. .... ۳۹
- شکل (۴-۳) (الف) منحنی سیگنال ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) در سطح الکتروود اصلاح شده در سرعت های مختلف. (ب) منحنی سیگنال ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) بر حسب جذر سرعت روبش در بازه ۰/۲۰۰-۰/۱۰۰ ولت بر ثانیه در سطح الکتروود اصلاح شده با

نیکوتینیک اسید-نانولوله های کربنی چند جداره در محدوده پتانسیل  $0.50 \rightarrow 0.10$  ولت. .... ۴۲

شکل (۳-۵) طیف امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود الف (GC، ب) GC/MWCNT، ج) GC/poly(Nic) و د)

GC/poly(Nic)/ MWCNT در محلول  $5/0$  میلی مولار از  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  و  $0.1$  مولار در محدوده

فرکانس  $0.1-100.0$  kHz ..... ۴۴

شکل (۳-۶) الف) سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند جداره با بزرگ نمایی  $1/0 \mu m$ ، ب) سطح

الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با مخلوط نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره با بزرگ نمایی  $1/0 \mu m$ ، ج)

سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با مخلوط نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره با بزرگ نمایی  $nm$

..... ۵۰۰ ۴۵

شکل (۳-۷) مقایسه چهار حالت: الکتروود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره (Nic-

(MWCNTs) (a)، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید (Nic) (b)، الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی

چند جداره (MWCNTs) (c) و الکتروود کربن شیشه اصلاح نشده (bare) (d) در محلول حاوی آسکوربیک اسید

$100/0$  میکرومولار، دوپامین  $5/0$  میکرومولار و اوریک اسید  $5/0$  میکرومولار و بافر فسفات با  $pH=4/0$  در محدوده پتانسیل

$200-600$  میلی ولت، سرعت روبش  $50$  میلی ولت بر ثانیه، زمان پالس  $50$  میلی ثانیه و ارتفاع پالس  $50$  میلی ولت. .... ۴۷

شکل (۳-۸) بررسی اثر  $pH$  بافر فسفات در محدوده  $pH=1/0$  تا  $pH=8/0$  بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک

اسید  $100/0$  میکرومولار، دوپامین  $5/0$  میکرومولار و اوریک اسید  $5/0$  میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده

با نیکوتینیک اسید  $1/5$  میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره  $0.3$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $0.1$  مولار

سنتز شده طی  $10$  سیکل در محدوده پتانسیل  $200-600$  میلی ولت، ارتفاع پالس  $50$  میلی ولت، زمان پالس  $50$  میلی

ثانیه و با سرعت روبش  $50$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۵۰

شکل (۳-۹): بررسی اثر بافرهای فسفاتی، استاتی و سیتراتی در  $pH=4/0$  بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید

$100/0$  میکرومولار، دوپامین  $5/0$  میکرومولار و اوریک اسید  $5/0$  میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با

نیکوتینیک اسید  $1/5$  میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره  $0.3$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $0.1$  مولار



سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۵۲

شکل (۱۰-۳) بررسی اثر حجم های ۵/۰ - ۰/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی در pH= ۴/۰ بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرو مولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۵۴

شکل (۱۱-۳) نمودار اثر غلظت NaCl در بازه ۰/۱۰ - ۰/۱۰۰ مولار در بافر فسفاتی با pH= ۴/۰ بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرو مولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۵۵

شکل (۱۲-۳) بررسی اثر نوع الکتروولیت در سنتز پلیمر در بافر فسفاتی با pH= ۴/۰ بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرو مولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۵۷

شکل (۱۳-۳) نمودار اثر غلظت MWCNT در بازه ۰/۴۰ - ۰/۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر در بافر فسفاتی با pH= ۴/۰ بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرو مولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۵۹

شکل (۱۴-۳) نمودار اثر غلظت نیکوتینیک اسید در بازه  $۰/۵۰ - ۳۰/۰$  میلی مولار در بافر فسفاتی با  $pH = ۴/۰$  بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید  $۱۰۰/۰$  میکرومولار، دوپامین  $۵/۰$  میکرو مولار و اوریک اسید  $۵/۰$  میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره  $۰/۳$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $۰/۱$  مولار سنتز شده طی  $۱۰$  سیکل در محدوده پتانسیل  $۲۰۰ - ۶۰۰$  میلی ولت، ارتفاع پالس  $۵۰$  میلی ولت، زمان پالس  $۵۰$  میلی ثانیه و با سرعت روبش  $۵۰$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۶۰

شکل (۱۵-۳) نمودار اثر تعداد سیکل های پلیمریزاسیون در بازه  $۵ - ۱۵$  در بافر فسفاتی با  $pH = ۴/۰$  بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید  $۱۰۰/۰$  میکرومولار، دوپامین  $۵/۰$  میکرو مولار و اوریک اسید  $۵/۰$  میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید  $۱/۵$  میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره  $۰/۳$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $۰/۱$  مولار سنتز شده در محدوده پتانسیل  $۲۰۰ - ۶۰۰$  میلی ولت، ارتفاع پالس  $۵۰$  میلی ولت، زمان پالس  $۵۰$  میلی ثانیه و با سرعت روبش  $۵۰$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۶۲

شکل (۱۷-۳) نمودار اثر ارتفاع پالس ولتامتری DPV در بازه  $۷۰ - ۱۰$  میلی ولت بر ثانیه در بافر فسفاتی با  $pH = ۴/۰$  بر سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید  $۱۰۰/۰$  میکرومولار، دوپامین  $۵/۰$  میکرو مولار و اوریک اسید  $۵/۰$  میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید  $۱/۵$  میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره  $۰/۳$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $۰/۱$  مولار سنتز شده طی  $۱۰$  سیکل در محدوده پتانسیل  $۲۰۰ - ۶۰۰$  میلی ولت، زمان پالس  $۵۰$  میلی ثانیه و سرعت روبش  $۵۰$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۶۵

شکل (۱۸-۳) بررسی پایداری الکتروود درون محلول  $۰/۱$  مولار سدیم هیدروکسید پس از  $۱۲$  روز متوالی. .... ۷۲

شکل (۱۹-۳) الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول  $۱۰۰/۰$  میکرومولار آسکوربیک اسید و بافر فسفاتی در بازه  $pH$   $۳/۰$  تا  $۸/۰$  توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره ب) نمودار پتانسیل بر حسب  $pH$  ج) نمودار سیگنال تجزیه ای محلول آسکوربیک اسید  $۱۰۰/۰$  میکرومولار بر حسب  $pH$  در بازه پتانسیل  $۱۰۰ - ۸۰۰$  میلی ولت و سرعت روبش  $۵۰$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۷۶

شکل (۲۰-۳) الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول  $۴۰/۰$  میکرومولار دوپامین و بافر فسفاتی در بازه  $pH$   $۳/۰$  تا  $۸/۰$

توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره (ب) نمودار پتانسیل برحسب pH (ج) نمودار سیگنال تجزیه ای محلول دوپامین ۴۰/۰ میکرومولار برحسب pH در بازه پتانسیل ۱۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۷۷

شکل (۳-۲۱)-الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول ۴۰/۰ میکرومولار ارویک اسید و بافر فسفاتی در بازه pH ۳/۰ تا ۸/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره (ب) نمودار پتانسیل برحسب pH (ج) نمودار سیگنال تجزیه ای محلول ارویک اسید ۴۰/۰ میکرومولار برحسب pH در بازه پتانسیل ۱۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۷۸

شکل (۳-۲۲)-الف) کرونو آمپروگرام های محلول AA با غلظت های ۰/۰، ۶۰/۰، ۸۰/۰، ۹۰/۰ و ۱۰۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی با pH=۴/۰ توسط الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چندجداره در پتانسیل ۰/۳ ولت و زمان ۲۰ ثانیه (ب) نمودار جریان بر حسب  $t^{-1/2}$  (ج) نمودار شیب (منحنی جریان بر حسب  $t^{-1/2}$ ) برحسب غلظت AA. .... ۸۰

شکل (۳-۲۳)-الف) کرونو آمپروگرام های محلول DA با غلظت های ۱۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۵۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی با pH=۴/۰ توسط الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چندجداره در پتانسیل ۰/۵ ولت و زمان ۲۰ ثانیه (ب) نمودار جریان بر حسب  $t^{-1/2}$  (ج) نمودار شیب (منحنی جریان بر حسب  $t^{-1/2}$ ) برحسب غلظت DA. .... ۸۱

شکل (۳-۲۴)-الف) کرونو آمپروگرام های محلول UA با غلظت های ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰ و ۳۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی با pH=۴/۰ توسط الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چندجداره در پتانسیل ۰/۷ ولت و زمان ۲۰ ثانیه (ب) نمودار جریان بر حسب  $t^{-1/2}$  (ج) نمودار شیب (منحنی جریان بر حسب  $t^{-1/2}$ ) برحسب غلظت UA. .... ۸۲

شکل (۳-۲۵)-الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول AA ۱۰۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی pH=۴/۰ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید-نانو لوله های کربنی چند جداره در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه

- در بازه پتانسیل ۰/۸۰ - ۰/۲۰- ولت ب) نمودار جریان برحسب جذر سرعت روبش..... ۸۴
- شکل (۲۶-۳) الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول DA ۴۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتتی pH=۴/۰ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید-نانو لوله های کربنی چند جداره در گستره سرعت روبش ۱۰ تا ۴۰ میلی ولت بر ثانیه
- در بازه پتانسیل ۰/۸۰ - ۰/۲۰- ولت ب) نمودار جریان برحسب جذر سرعت روبش..... ۸۴
- شکل (۲۷-۳) الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول UA ۳۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتتی pH=۴/۰ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید-نانو لوله های کربنی چند جداره در گستره سرعت روبش ۱۰ تا ۱۶۰ میلی ولت بر ثانیه
- در بازه پتانسیل ۰/۸۰ - ۰/۲۰- ولت ب) نمودار جریان برحسب جذر سرعت روبش..... ۸۵
- شکل (۲۸-۳) الف) نمودار پتانسیل پیک آندی AA برحسب سرعت روبش ولتاموگرام چرخه ای ب) نمودار پتانسیل برحسب لگاریتم سرعت روبش ولتاموگرام چرخه ای الکتروود اصلاح شده در محلول ۳۰/۰ میلی مولار و بافر فسفاتتی pH=۴/۰
- در گستره روبش ۲۰ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل ۲۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت..... ۸۶
- شکل (۲۹-۳) الف) نمودار پتانسیل پیک آندی DA برحسب سرعت روبش ولتاموگرام چرخه ای ب) نمودار پتانسیل برحسب لگاریتم سرعت روبش ولتاموگرام چرخه ای الکتروود اصلاح شده در محلول ۳۰/۰ میلی مولار و بافر فسفاتتی pH=۴/۰
- در گستره روبش ۱۰ تا ۴۰ میلی ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل ۲۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت..... ۸۷
- شکل (۳۰-۳) الف) نمودار پتانسیل پیک آندی UA برحسب سرعت روبش ولتاموگرام چرخه ای ب) نمودار پتانسیل برحسب لگاریتم سرعت روبش ولتاموگرام چرخه ای الکتروود اصلاح شده در محلول ۳۰/۰ میلی مولار و بافر فسفاتتی pH=۴/۰
- در گستره روبش ۱۰ تا ۱۶۰ میلی ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل ۲۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت..... ۸۷
- شکل (۳۱-۳) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار AA..... ۹۰
- شکل (۳۲-۳) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۶۵/۰ میکرومولار DA..... ۹۱
- شکل (۳۳-۳) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۶۰/۰ میکرومولار UA..... ۹۲
- شکل (۳۴-۳) ولتاموگرام کالیبراسیون AA، DA و UA در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰، ۵۰/۰-۱/۰ و ۴۰/۰-۱/۰

- میکرومولار در بافر فسفاتی با  $\text{pH} = 4/0$  توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید  $1/5$  میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره  $0/3$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $0/1$  مولار سنتز شده طی  $10$  سیکل در محدوده پتانسیل  $200-600$  میلی ولت، زمان پالس  $50$  میلی ثانیه، زمان پالس  $50$  میلی ثانیه و سرعت روبش  $50$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۹۳
- شکل (۳-۳۵) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی  $20/0$  تا  $110/0$  میکرو مولار AA ..... ۹۵
- شکل (۳-۳۶) نمودار منحنی کالیبراسیون غلظتی  $1/0$  تا  $50/0$  میکرو مولار DA ..... ۹۶
- شکل (۳-۳۷) ولتاموگرام کالیبراسیون AA و DA در محدوده غلظتی  $100/0-20/0$ ،  $50/0-1/0$  و میکرومولار و UA با غلظت  $10/0$  میکرومولار در بافر فسفاتی با  $\text{pH} = 4/0$  توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید  $1/5$  میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره  $0/3$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $0/1$  مولار سنتز شده طی  $10$  سیکل در محدوده پتانسیل  $200-600$  میلی ولت، زمان پالس  $50$  میلی ثانیه، زمان پالس  $50$  میلی ثانیه و سرعت روبش  $50$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۹۶
- شکل (۳-۳۸) نمودار کالیبراسیون در محدوده غلظتی  $20/0$  تا  $105/0$  میکرومولار AA ..... ۹۸
- شکل (۳-۳۹) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی  $1/0$  تا  $55/0$  میکرومولار UA ..... ۹۹
- شکل (۳-۴۰) ولتاموگرام کالیبراسیون AA و UA در محدوده غلظتی  $100/0-20/0$ ،  $40/0-1/0$  و میکرومولار و DA با غلظت  $10/0$  میکرومولار در بافر فسفاتی با  $\text{pH} = 4/0$  توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید  $1/5$  میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره  $0/3$  میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود  $0/1$  مولار سنتز شده طی  $10$  سیکل در محدوده پتانسیل  $200-600$  میلی ولت، زمان پالس  $50$  میلی ثانیه، زمان پالس  $50$  میلی ثانیه و سرعت روبش  $50$  میلی ولت بر ثانیه. .... ۱۰۰
- شکل (۳-۴۱) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی  $1/0$  تا  $50/0$  میکرو مولار DA ..... ۱۰۲
- شکل (۳-۴۲) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی  $1/0$  تا  $40/0$  میکرومولار برای UA ..... ۱۰۳

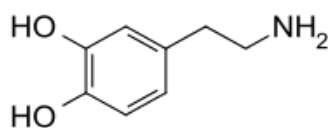
شکل (۳-۴۳) ولتاموگرام کالیبراسیون DA و UA در محدوده غلظتی ۱/۰-۵۰/۰، ۱/۰-۴۰/۰ و میکرومولار و AA با غلظت ۴۰/۰ میکرومولار در بافر فسفاتی با  $pH=4/0$  توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی ولت ، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۱۰۳

# فصل اول:

## مقدمه

## ۱-۱- دوپامین<sup>۱</sup>

دوپامین (۳ و ۴- دی‌هیدروکسی فنیل اتیل آمین)<sup>۲</sup> یک انتقال دهنده‌ی عصبی در سیستم اعصاب مرکزی است که نقش مهمی در رویدادهای فیزیولوژیکی مانند تنظیم احساسات ایفا می‌کند. این ترکیب دارای فرمول شیمیایی  $C_8H_{11}NO_2$  و وزن مولکولی ۱۵۳/۱۷۸ گرم بر مول و دارای ساختاری مطابق شکل (۱-۱) می‌باشد [۱].



شکل (۱-۱) دوپامین

## ۱-۱-۲- اهمیت دوپامین

دوپامین (DA) انتقال دهنده عصبی کتکول آمین مهم است که نقش مهمی را در سیستم عصبی مرکزی، غدد درون ریز، کلیه‌ها، سیستم قلبی و عروقی و عملکردهای شناختی ایفا می‌کند. سطوح غیرطبیعی DA ممکن است باعث ایجاد اختلالات عصبی جدی، مانند بیماری‌های آلزایمر، پارکینسون، اسکیزوفرنی و اعتیاد شود [۲، ۳ و ۴].

دوپامین اثر مخدر ضد تب و ضد درد دارد که این خاصیت موجب استفاده گسترده این ترکیب به عنوان دارو برای از بین بردن سردرد، کمردرد، ورم مفاصل و دردهای پس از عمل جراحی شده است [۵].

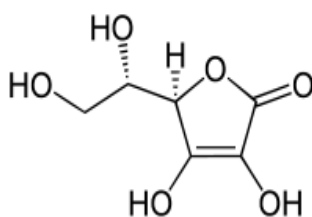
---

1. Dopamine  
2. 3,4-Dihydroxy phenyl ethyl amine



## ۱-۲- آسکوربیک اسید<sup>۱</sup>

آسکوربیک اسید (AA) با فرمول شیمیایی  $C_6H_8O_6$  در سال ۱۹۲۸ کشف شد. مهم‌ترین خاصیت شیمیایی L-آسکوربیک<sup>۲</sup> اسید اکسایش برگشت‌پذیر آن به دی‌هیدرو L-آسکوربیک اسید است و ساختاری مطابق شکل (۱-۲) دارد که هر دو فرم در محیط بیولوژیکی فعالیت دارند، اما فرم دی‌هیدرو- L-آسکوربیک اسید<sup>۳</sup> (DHLAA) آن نسبت به فرم L-آسکوربیک اسید فعال‌تر است.



شکل (۱-۲) ساختار شیمیایی L-آسکوربیک اسید

(AA) یک جزء حیاتی در رژیم غذایی انسان و موثر در برخی واکنش‌های بیولوژیکی در مغز پستان- داران شناخته شده است.

## ۱-۲-۱- اهمیت آسکوربیک اسید

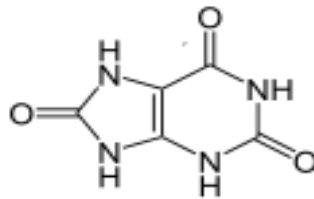
ویتامین C به عنوان اصطلاح عمومی برای تمام ترکیبات فعال بیولوژیکی (AA) تعریف می‌شود. این ترکیب به عنوان ویتامین C مورد نیاز انسان در میوه‌ها و سبزیجات به مقدار زیادی وجود دارد. آسکوربیک اسید نقش اساسی در سلامت پوست، لثه و عروق خونی دارد و همچنین به عنوان یک عامل بیولوژیکی، نقش مهمی در تشکیل کلاژن، جذب آهن غیرآلی، کاهش سطح کلسترول خون و واکنش با رادیکال‌های آزاد دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که AA می‌تواند در جریان متابولیسم بدن به

- 
1. Ascorbic acid
  2. L-ascorbic acid
  3. L-dihydroascorbic acid

عنوان یک آنتی اکسیدان، خطر تصلب شرایین، بیماری‌های قلبی عروقی و برخی از انواع سرطان‌ها را کاهش دهد [۶]. (AA) یک ویتامین ضروری در رژیم غذایی انسان است و در مغز پستانداران همراه با آمین‌های مختلف در ساختار انتقال دهنده عصبی شرکت دارد کمبود این ترکیب در بدن باعث بروز سندروم شناخته شده اسکوربات می‌شود. از این ترکیب در پیشگیری و درمان سرماخوردگی، بیماری‌های روانی، نابروری، سرطان و ایدز استفاده می‌شود [۷ و ۸].

### ۱-۳-۱- اوریک اسید<sup>۱</sup>

اسید اوریک (UA) محصول از متابولیت نوکلئوتید پورین<sup>۲</sup> با فرمول  $C_5H_4N_4O_3$  و جرم مولکولی  $168/110.3$  گرم برمول است و ساختاری مطابق شکل (۱-۳) دارد [۹].



شکل (۱-۳) ساختار شیمیایی اوریک اسید

### ۱-۳-۱- اهمیت اوریک اسید

غلظت مجاز اوریک اسید در سرم خون حدود  $0/46-0/13$  میلی‌مولار است [۹]. به دلیل حلالیت کم اوریک اسید در آب (حدود ۶۰ میلی گرم بر لیتر)، ممکن است این ترکیب در بدن انسان تجمع کند و حضور بیش از حد آن در بدن ممکن است منجر به تشکیل اورات جامد و نقرس یا سنگ کلیه شود. افزایش میزان اوریک اسید در خون باعث افزایش فشار خون در ۲۵ تا ۵۰ درصد افراد مبتلا به فشار

---

1. uric acid  
2. Purine

خون می‌شود. اوریک اسید بالای خون هم‌چنین سبب افزایش مرگ و میر و بیماری‌های قلبی می‌شود [۱۰].

#### ۱-۴- مروری بر کارهای گذشته

گزارش‌های متعددی اندازه‌گیری هم‌زمان دو یا سه ترکیب UA، DA و AA از جمله اندازه‌گیری به روش الکتروفورز موئین<sup>۱</sup> (CE)، کروماتوگرافی با کارایی بالا<sup>۲</sup> (HPLC) و اسپکتروسکوپی وجود دارد که اکثر این روش‌ها برای آنالیز نمونه‌های بیولوژیکی پیچیده و وقت‌گیر است. روش‌های الکتروشیمی با توجه به سادگی پایداری خوب و کم‌هزینه بودن، می‌توانند یک جایگزین خوب برای تعیین هم‌زمان این سه ترکیب باشند. در این روش‌ها به‌منظور رفع هم‌پوشانی سگینال‌ها، اصلاح فیزیکی یا شیمیایی روی الکتروود انجام می‌گردد [۵].

در سال ۲۰۰۶ لین<sup>۳</sup> و همکارش با اصلاح الکتروود کربن شیشه با استفاده از ایجاد پیوند کووالانسی بین الکتروود کربن شیشه و پلی‌وینیل‌الکل، به‌صورت هم‌زمان سه ترکیب دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید را اندازه‌گیری کردند. در این تحقیق، از ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد. این الکتروود اصلاح شده تا ۳۰ روز پایدار است. اختلاف سیگنال‌های دو ترکیب مجاور، ۱۸۰ میلی‌ولت برای DA و AA و هم‌چنین ۱۳۰ میلی‌ولت برای DA و UA گزارش شده است [۱۱].

در سال ۲۰۰۸ لین و همکارانش با اصلاح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با ایوانز آبی<sup>۴</sup> به‌صورت

- 
1. Capillary electrophoresis
  2. High performance liquid chromatography
  3. Lin
  4. Evans Blue

همزمان سه ترکیب آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید را اندازه‌گیری کردند. دامنه خطی به- دست آمده برای این روش با استفاده از تکنیک DPV، ۵-۱۰۵، ۱-۱۰ و ۳۰-۱۱۰ میکرومولار و هم- چنین حد تشخیص روش ۰/۳۰، ۰/۲۵ و ۲/۰ میکرومولار به ترتیب برای AA، DA و UA گزارش شده است [۱۲].

در سال ۲۰۰۸ یو<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی برای اندازه‌گیری همزمان سه ترکیب AA، DA، و UA به روش ولتامتری پالس تفاضلی<sup>۲</sup> (DPV) به کار بردند. دامنه خطی به دست آمده برای این روش، ۲-۶۴، ۰/۰۴-۵/۶ و ۰/۸-۱۶/۸ میکرومولار و هم- چنین حد تشخیص روش ۲، ۰/۰۴ و ۰/۲ میکرومولار به ترتیب برای AA، DA و UA گزارش شده است [۱۳].

در سال ۲۰۱۱ لیانگ سان<sup>۳</sup> و همکارانش الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده به وسیله‌ی گرافن و نانوذرات پلاتین برای اندازه‌گیری همزمان سه ترکیب AA، DA، و UA به روش ولتامتری چرخه‌ای<sup>۴</sup> (CV) و (DPV) به کار بردند. در اندازه‌گیری همزمان از سه آنالیت فوق با استفاده از CV، پتانسیل الکتروشیمیایی فاصله‌ی میان دو قله‌ی مجاور ۱۸۵ میلی‌ولت برای AA و DA و فاصله دو قله مجاور ۱۴۴ برای DA و UA میلی‌ولت بود. در مقایسه‌ی سه الکتروود عریان کربن شیشه‌ای، الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن و الکتروود اصلاح شده با گرافن - نانوکامپوزیت پلاتین، الکتروود اصلاح شده با گرافن - نانوکامپوزیت پلاتین کارایی بهتری از خود نشان داده است. اندازه‌ی نانو ذرات پلاتین انتخاب شده بهینه سازی شد تا بهترین کارایی برای اندازه‌گیری سه ترکیب به صورت همزمان حاصل

- 
1. You
  2. Differential pulse voltammetry
  3. Liang Sun
  4. Cyclic voltammetry

## گردد[۱۴].

در سال ۲۰۱۳ سوامی<sup>۱</sup> و همکارانش، با استفاده از الکتروپلیمریزاسیون CV آنیلین در سطح الکتروود خمیر کربن، اندازه‌گیری، تک و هم‌زمان آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید را انجام دادند. الکتروود اصلاح شده پاسخ خطی پایدار و حساس برای دوپامین به نشان داده است. فعالیت‌های الکتروکاتالیستی قوی، در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده توانایی تفکیک قله‌های آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید را به سه قله‌ی جداگانه با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای را به خوبی انجام می‌دهد. این ویژگی الکتروود را برای تعیین انتخابی از دوپامین در حضور آسکوربیک اسید و اوریک اسید آماده می‌کند. الکتروود اصلاح شده با موفقیت برای تعیین آسکوربیک اسید، دوپامین و - اوریک اسید به کار گرفته شد. روش ارائه شده ثبات و تکرارپذیری خوبی از خود نشان داد[۱۵].

در سال ۲۰۱۰ لی<sup>۲</sup> و همکارانش با الکتروود اصلاح کربن شیشه اصلاح شده با چیتوسان<sup>۳</sup> و گرافن به صورت هم‌زمان سه ترکیب آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید را اندازه‌گیری کردند. دامنه خطی به دست آمده برای این روش با استفاده از تکنیک DPV، ۵۰-۱۲۰۰، ۱-۲۴ و ۲-۴۵ میکرومولار و هم‌چنین حد تشخیص روش ۵۰/۰، ۱/۰ و ۲/۰ میکرومولار به ترتیب برای AA، DA و UA گزارش شده است[۱۶].

در سال ۲۰۱۳ وانگ<sup>۴</sup> و همکارانش، با استفاده از الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات پالادیوم، گرافن و چیتوسان الکتروود کربن شیشه (PdNPs/GR/CS GCE) سه ترکیب AA، DA و UA به صورت هم-

---

1. Swamy

2. Li

3. chitosan

4. Wang

زمان اندازه‌گیری کردند. این الکتروود اصلاح شده خاصیت الکتروکاتالیزوری خوبی نسبت به الکتروود کربن شیشه‌عریان نشان داده و پیک اکسیداسیون سه ترکیب به سمت مقادیر منفی میل می‌کند. برای اندازه‌گیری هم‌زمان این سه ترکیب از DPV استفاده شد. دامنه خطی برای AA، DA و UA به ترتیب ۱۰۰-۴۰۰، ۲۰۰-۰/۵ و ۲۰۰-۰/۵ میکرومولار گزارش شده است. همچنین اختلاف سیگنال‌های دو ترکیب مجاور برای DA و AA ۲۵۲ میلی‌ولت و برای DA و UA ۱۴۴ میلی‌ولت و حد تشخیص برای AA، DA، UA به ترتیب ۰/۱۰ میکرومولار، ۲۰ میکرومولار و ۰/۱۷ میکرومولار به دست آمده است [۱۷].

در سال ۲۰۱۴ ژانگ<sup>۱</sup> و همکارانش، با استفاده از تکنیک‌های CV و DPV، DA و UA را به صورت گزینشی در حضور AA توسط الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات (SDS)<sup>۲</sup> و نانولوله‌های کربنی چند جداره اندازه‌گیری کردند. الکتروود اصلاح شده گزینش‌پذیری خوب و حساسیت بالایی نسبت به DA، UA و AA نشان می‌دهد. دامنه‌ی خطی این روش برای AA، DA و UA به ترتیب ۳/۵۰-۰/۴۰ میلی‌مولار، ۸۰-۰/۸ میکرومولار و ۳۰/۰-۴/۰ میکرومولار گزارش شده است. حد تشخیص روش نیز برای AA، DA و UA به ترتیب ۳/۰ میکرومولار، ۰/۰۱ میکرومولار و ۰/۰۴ میکرومولار به دست آمد [۱۸].

در سال ۲۰۱۵ قنبری و همکارانش توانستند با اصلاح الکتروود کربن شیشه‌به‌وسیله‌ی نانوالیاف پلی‌پیرول و سپس آبکاری آن توسط نانوذرات نقره، سه ترکیب آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین را به صورت هم‌زمان به روش CV اندازه‌گیری کنند. الکتروود اصلاح‌شده فعالیت الکتروکاتالیکی بالاتری نسبت به الکتروود عریان از خود نشان می‌دهد. جدایی سیگنال دو ترکیب مجاور به ترتیب ۱۲۰

---

1. Zhang

2. as a masking agent or molecular spacer

و ۱۷۰ میلی‌ولت برای DA-AA و DA-UA و دامنه خطی برای AA، DA و UA به ترتیب ۵۸۰/۰-  
۱۰/۰، ۱۵۵/۰-۰/۵ و ۱۰۰/۰-۲/۰ میکرومولار گزارش شده و حد تشخیص آن ۱/۸، ۰/۱ و ۰/۵  
میکرومولار به ترتیب برای AA، DA و UA به دست آمده است [۱۹].

در کار تحقیقاتی حاضر، با توجه به اهمیت اندازه‌گیری هم‌زمان سه ترکیب AA، DA و UA روش  
جدیدی بر پایه‌ی اصلاح الکتروود کربن شیشه با نانولوله‌های کربنی چند جداره پلی‌نیکوتینیک اسید،  
گزارش شده است.





# فصل دوم:

## تئوری

## ۱-۲- حسگرهای شیمیایی<sup>۱</sup>

حسگر عبارت است از ابزاری که یک کمیت فیزیکی یا شیمیایی مرتبط با آنالیت را به نشانه‌های قابل آشکارسازی تبدیل می‌کند. حسگرها بسته به آنالیت هدف، انواع متفاوتی دارند که از میان آن‌ها حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی اهمیت ویژه‌ای در شیمی تجزیه دارند [۲۰].

با توجه به اطلاع از حضور و غلظت گونه‌های مختلف در فضای بیرونی و درون بدن موجودات زنده، کنترل مواد شیمیایی در محیط، آلودگی آب‌ها، گازهای قابل اشتعال در صنایع مختلف، کنترل سوخت‌ها تعیین و تشخیص گونه‌های شیمیایی در سیالات، محیط‌های زنده و به ویژه بدن انسان نیاز به بررسی حسگرها و بیوحسگرها را نشان می‌دهد [۲۱].

برپایه‌ی تعریف IUPAC در سال ۱۹۹۹ حسگرهای شیمیایی شامل دو قسمت اصلی هستند. قسمت گیرنده<sup>۲</sup> و یک مبدل فیزیکی<sup>۳</sup> قسمت گیرنده یک سیستم حساس به آنالیت است که در اکثر حسگرهای شیمیایی قسمت گیرنده با آنالیت برهم‌کنش داشته و منجر به تغییر برخی خواص فیزیکی می‌شود. مبدل این تغییر در خاصیت فیزیکی را به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کند. در واقع کار مبدل، تبدیل یک کمیت غیر فیزیکی (مانند غلظت، انرژی ثابت و ...) به یک کمیت الکتریکی (مانند ولتاژ، جریان یا مقاومت) است [۲۲].

## ۲-۲- انواع حسگرهای شیمیایی

طبقه بندی حسگرها، به چند طریق انجام می‌شود. رایج‌ترین طبقه بندی، بر اساس اصول انتقال

- 
1. Chemical Sensor
  2. Receptor
  3. Transducer

سیگنال است که در این صورت حسگرها شامل حسگرهای نوری، حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای الکتریکی، حسگرهای حساس جرمی، حسگرهای مغناطیسی، حسگرهای گرماسنجی می- باشند. طرح طبقه‌بندی دیگری وجود دارد که از اصول مبدل پیروی نمی‌کند اما از اصول پذیرنده یا زمینه‌های کاربردی حسگر تبعیت می‌نماید. در این طرح، گروه بزرگ و مهم حسگرهای زیستی<sup>۱</sup> جای دارند. حسگرهای زیستی حسگرهایی هستند که سیستم تشخیص آن‌ها از مکانیسم زیست شیمیایی استفاده می‌کند. هم‌چنین حسگرهایی برای اندازه‌گیری pH، یون‌های فلزی و یا اندازه‌گیری اکسیژن یا سایر گازها وجود دارند که براساس کاربردهای حسگر برای تشخیص و اندازه‌گیری آنالیت‌هاست [۲۲ و ۲۰].

## ۲-۲-۱- حسگرهای جرمی<sup>۲</sup>

حسگرهای حساس جرمی، تغییرات جرم در یک سطح اصلاح شده خاص را به تغییر در یک خصوصیت مواد تکیه گاه تبدیل می‌کنند. تغییر جرم در اثر تجمع آنالیت ایجاد می‌شود [۲۰]. در واقع حسگرهای جرمی به تغییرات کوچک جرم، با ایجاد سیگنال الکتریکی قابل اندازه‌گیری واکنش نشان می‌دهند. شناخته شده‌ترین حسگر جرمی براساس اثر پیزوالکتریک<sup>۳</sup> استوار است [۲۲]. ابزارهای پیزوالکتریک اغلب در فاز گازی استفاده می‌شود، اما در محلول‌ها هم قابل استفاده هستند. این حسگرها بر اساس اندازه‌گیری تغییر فرکانس صفحه نوسانگر کوارتزی، در اثر جذب سطحی آنالیت در روی نوسانگر عمل می‌کنند [۲۰]. طبق اصل پیزوالکتریک که توسط برادران کوری<sup>۴</sup> کشف شد، بلور- های نامتجانسی مثل کوارتز که فاقد مرکز تقارن هستند، هنگامی که تحت تاثیر یک میدان الکتریکی

- 
1. Biosensor
  2. Mass Sensor
  3. Piezoelectric Effect
  4. Curie Brothers

قرار می‌گیرند از نظر مکانیکی تغییر شکل می‌دهند. بنابراین به طور مکانیکی مرتعش می‌شوند و یک ولتاژ متناوب ایجاد می‌کنند. فرکانس این ارتعاش که به آن فرکانس رزونانس<sup>۱</sup> می‌گویند، می‌تواند تحت تاثیر محیط خود تنظیم شود. در عمل فرکانس ارتعاش یک بلور پیزوالکتریک متناسب با جرم بلور و سایر موادی است که سطح بلور را می‌پوشاند [۲۲، ۲۳]. دسته دیگر حسگرهای جرمی، بر پایه‌ی ابزارهای امواج اکوستیک<sup>۲</sup> ساخته می‌شوند. در واقع نوسان کریستال‌های پیزوالکتریک ممکن است به انتشار صدا مربوط باشد که امواج اکوستیک می‌توانند در سراسر توده کریستالی یا در سطح آن انتشار یابند. هر دو نوع انتشار می‌تواند برای ساخت حسگرهای شیمیایی و حساس جرمی استفاده شود. انتشار این امواج درون توده، اساس ابزارهای امواج اکوستیک توده ای<sup>۳</sup> (BAW) هستند. از انتشار امواج در سطح، در ساخت حسگرهای اکوستیک سطحی<sup>۴</sup> (SAW) استفاده می‌شود [۲۲].

## ۲-۲-۲- حسگرهای گرمایی<sup>۵</sup>

گرما یکی از عمومی‌ترین خواص هر واکنش شیمیایی است. بنابراین گرما می‌تواند یک پارامتر فیزیکی ایده آل برای استفاده در حسگرها باشد [۲۴]. این حسگرها، می‌توانند به آسانی به وسیله پوشاندن سطح یک گرماسنج با یک لایه کاتالیکی تهیه شوند. ترمیستورها<sup>۶</sup>، گرماسنج‌های مفیدی هستند که برای ساخت حسگرهای گرمایی قابل استفاده می‌باشند. آن‌ها از یک بدنه نیمه رسانا با هدایت وابسته به دما تشکیل شده‌اند. به عنوان مثال یک حسگر هیدروژن به وسیله‌ی پوشاندن یک ترمیستور با لایه نازکی از پلاتین سیاه ساخته می‌شود. ترمیستورها در اندازه‌ها و اشکال مختلف در

- 
1. Resonance Frequency
  2. Acoustic Waves
  3. Bulk Acoustic Wave Device
  4. Surface Acoustic Wave Sensor
  5. Thermal Sensor
  6. Thermistor

دسترس هستند. رایج‌ترین شکل آن‌ها، گوی‌هایی با قطر ۰/۱ میلی‌متر یا فیلم‌های نازک روی یک لایه می‌باشد. نوع دیگر گرماسنج که در ساخت این حسگرها کاربرد دارد، ترمیستور مقاومتی پلاتینی است که به عنوان یک پلیستور<sup>۱</sup> شناخته می‌شود که در آن یک سیم پیچ نازک پلاتینی درون یک بدنه‌ی سرامیکی قرار می‌گیرد. پلیستورها حساسیت دمایی کمتری از ترمیستورها دارند [۲۲].

هم‌چنین ابزارهای پیروالکترونیک به دلیل دارا بودن حساسیت بالا برای ساخت حسگرهای گرمایی پیشنهاد شده‌اند. نشان داده شده است که این ابزارها قادر به اندازه‌گیری گرمای جذب سطحی تک لایه گاز هستند [۲۴].

## ۲-۲-۳- حسگرهای الکترونیکی<sup>۲</sup>

این حسگرها براساس اندازه‌گیری‌هایی هستند که در آن هیچ فرآیند الکتروشیمیایی‌ای اتفاق نمی‌افتد اما سیگنال در اثر تغییر خواص الکترونیکی افزایش می‌یابد که ناشی از برهم‌کنش با آنالیت است و به چند دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

- حسگرهای اکسید فلزی نیمه رسانا<sup>۳</sup> که بیشتر به عنوان آشکارسازهای فاز گازی استفاده می‌شوند و براساس فرآیندهای ردوکس برگشت‌پذیر اجزای گازی آنالیت است
- حسگرهای نیمه رسانای آلی<sup>۴</sup> که براساس تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار هستند
- حسگرهای الکترولیتی دارای رسانایی<sup>۵</sup>

---

1. Pellistor  
2. Electrical Sensor  
3. Metal Oxide Semiconductor Sensor  
4. Organic Semiconductor Sensor  
5. Electrolytic Conductivity Sensor

• حسگرهای گذردهی الکتریکی<sup>۱</sup> [۱۱]

## ۲-۲-۴- حسگرهای مغناطیسی<sup>۲</sup>

حسگرهای مغناطیسی براساس آنالیز تغییر خواص پارامغناطیسی گازی پایه‌گذاری شده اند [۲۰].

## ۲-۲-۵- حسگرهای نوری<sup>۳</sup>

حسگرهای نوری این دسته حسگرها در زمینه‌هایی کاربرد دارند که در اثر برهم‌کنش بین آنالیت و گیرنده یک سیگنال نوری تولید می‌شود. بسته به نوع حسگر نوری، جذب، انعکاس، لومینسانس، فلئوئورسانس، شکست و اندازه‌گیری می‌شود. پاسخ حسگرهای نوری، بر پایه قانون بیر-لامبرت استوار است [۱۱].

## ۲-۲-۶- حسگرهای الکتروشیمیایی<sup>۴</sup>

ابزارهای الکتروشیمیایی، نتیجه برهم‌کنش الکتروشیمیایی آنالیت و الکتروود را به یک سیگنال مفید تبدیل می‌کنند. چنین برهم‌کنش‌هایی می‌توانند به صورت الکتریکی ایجاد شوند یا ممکن است ناشی از برهم‌کنش‌های خودبخودی در شرایط جریان صفر باشد [۲۰]. یک حسگر الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود حس‌کننده (الکتروود کار) و یک الکتروود مخالف است که با یک لایه نازک الکتروولیت از هم جدا می‌شوند.

بر اساس ماهیت سیگنال الکتریکی ایجاد شده، بیشتر حسگرهای الکتروشیمیایی به سه گروه بزرگ

- 
1. Electric Permittivity Sensor
  2. Magnetic Sensor
  3. Optical Sensor
  4. Electrochemical Sensor

تقسیم می‌شوند: حسگرهای پتانسیومتری براساس اندازه‌گیری ولتاژ سل، حسگرهای آمپرومتری و ولتامتری براساس اندازه‌گیری جریان سل و حسگرهای هدایت سنجی بر اساس اندازه‌گیری هدایت سل [۲۴، ۲۵].

## ۲-۲-۶-۱- حسگرهای پتانسیومتری<sup>۱</sup>

در این حسگرها، اختلاف پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌شود. حسگرهای پتانسیومتری در جریان صفر استفاده می‌شوند و پتانسیل اندازه‌گیری شده وابسته به فعالیت یا غلظت گونه‌های ایجاد شده یا مصرف شده در واکنش است [۲۵]. این اندازه‌گیری‌ها می‌تواند در هر دو فاز مایع و گازی انجام شود [۲۳]. حسگرهای پتانسیومتری به دو دسته تقسیم می‌شوند: دسته اول دستگاه‌های متقارن هستند که شامل الکترودهای یون‌گزینه سنتی می‌باشند [۲۳]. یک pH متر، یکی از رایج‌ترین کاربردهای پتانسیومتری است که در آن اندازه‌گیری یون  $H^+$  انجام می‌شود [۲۵]. دسته دوم دستگاه‌های نامتقارن است. در این دسته از حسگرهای پتانسیومتری یک طرف غشای حساس به گونه مورد نظر، در تماس با یک فاز جامد و طرف دیگر آن در معرض محلول حاوی گونه مورد نظر قرار می‌گیرد. حسگرهای گازی حالت جامد در این دسته قرار می‌گیرند، چون آن‌ها همواره نامتقارن هستند [۲۵]. اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری بر اساس معادله نرنست انجام می‌شود [۲۲]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای حسگرهای پتانسیومتری، آنالیز مقادیر کمی است از جمله تشخیص یون‌های مس و سرب موجود در آب آشامیدنی، تشخیص یون‌های مس موجود در آب دریا و میزان یون‌های کادمیم جذب شده توسط ریشه گیاهان [۲۳].

---

1. Potentiometric Sensor

## ۲-۲-۶-۲- حسگرهای ولتامتری و آمپرومتری<sup>۱</sup>

در این حسگرها، جریان بین الکتروود کار و الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌شود. در یک حسگر ولتامتری، جریان به صورت تابعی از پتانسیل اعمال شده، اندازه‌گیری می‌شود. پتانسیل به صورت مرحله به مرحله و یا به صورت پیوسته تغییر می‌کند. در این حسگرها به منظور اندازه‌گیری جریان به صورت تابعی از پتانسیل که ولتاگرام نامیده می‌شود، سل الکتروشیمیایی شامل سه الکتروود (الکتروود کار، الکتروود کمکی، الکتروود مرجع) می‌باشد. با عبور جریان از سل، ثابت نگه‌داشتن پتانسیل سل سخت است. بنابراین استفاده از الکتروود سوم، اجازه به کار بردن صحیح پتانسیل را می‌دهد و جریان اندازه‌گیری می‌شود [۲۵].

قدیمی‌ترین مثال حسگر آمپرومتری، حسگر اکسیژن کلارک<sup>۲</sup> است که برای اندازه‌گیری اکسیژن در خون استفاده شده است. حسگر آمپرومتری سیگنال جریان تولید می‌کند که طبق قانون فارادی و قوانین انتقال جرم وابسته به غلظت آنالیت است. این نوع حسگر در اشکال مختلف و برای انواع گسترده‌ای از آنالیت‌ها مانند مونوکسیدکربن، اکسیدهای نیتروژن، هیدروژن سولفید، اکسیژن، گلوکز، هیدرازین و غیره ساخته شده است [۲۶]. زمان پاسخ حسگرهای آمپرومتری کوتاه‌تر از حسگرهای پتانسیومتری است. هم‌چنین این حسگرها راحت‌تر از حسگرهای پتانسیومتری مینیاتوری می‌شوند [۲۲].

## ۲-۲-۶-۳- حسگرهای هدایت سنجی<sup>۳</sup>

یک حسگر هدایت سنجی، براساس مواد نیمه رسانا یا رساناست که هدایت آن‌ها در واکنش با

- 
1. Voltammetric and Amperometric Sensor
  2. Clark-Oxygen Sensor
  3. Conductance Sensor



گونه‌های شیمیایی تغییر می‌کند. حسگرهای هدایت سنجی از دو جزء اصلی تشکیل شده اند: الکترودها و یک لایه‌ی حساس. زمانی که لایه حس کننده در تماس با یک آنالیت خاص قرار می‌گیرد، مقاومت بین دو الکترودها حس کننده تغییر می‌کند. زمانی که آنالیت‌های بیشتری به سمت الکترودها حس کننده می‌روند، تغییر مقاومت بیشتر می‌شود. یکی از مهم‌ترین فواید حسگرهای هدایت سنجی، هزینه کم ساخت آنهاست [۲۶].

## ۲-۳-اصلاح الکترودها

تا سال ۱۹۶۰ در فرآیندهای الکتروشیمیایی تنها از الکترودهای فلزی مانند پلاتین، نقره، جیوه و ... و یا غیرفلزات رسانا مانند گرافیت به‌عنوان الکترودها کار استفاده می‌شد. مشکل عمده‌ی این الکترودها (به‌جز جیوه) عدم تکرارپذیری رفتار سطح الکترودها و گزینش‌پذیری ناچیز در واکنش‌های الکتروشیمیایی به‌شمار می‌رود.

امروزه با استفاده از اصلاح‌کننده‌های گوناگون، توانایی متخصصین الکتروشیمی در انتخاب الکترودها مناسب برای بررسی یک فرآیند خاص افزایش یافته است. به دو دلیل از اصلاح‌کننده‌ها استفاده می‌شود:

(۱) کسب اطلاعات پایه‌ای در باره‌ی مکانیسم انتقال الکترون در سطح الکترودها

(۲) تغییر و القای برخی ویژگی‌های الکتروشیمیایی در سطح الکترودها، که الکترودها اصلاح نشده فاقد آنهاست.

ازجمله مزایای اصلاح الکترودها می‌توان به کاهش اضافه ولتاژ فرآیند، بهبود حساسیت، گزینش‌پذیری و پایداری الکترودها اشاره نمود [۲۰].

الکترودهای اصلاح شده<sup>۱</sup> در روش‌های مختلف الکتروشیمی استفاده می‌شوند و اصلاح الکترودها به روش‌های گوناگونی صورت می‌گیرد که در این بخش به اختصار به آن اشاره می‌شود.

## ۲-۳-۱- تک لایه‌های خودسامان‌یافته<sup>۲</sup>

یکی از روش‌های ساخت فیلم‌های فوق‌نازک آلی با ضخامت کنترل شده، تشکیل تک لایه‌ی خودسامان‌یافته (SAMs) در اثر برهم‌کنش‌های شیمیایی قوی بین بستر فلزی و گروه عاملی مولکول آلی انتخاب شده می‌باشد. در این روش تک لایه‌ی نظم‌یافته به‌سادگی با فرورودن سطح تمیز در یک محلول رقیق از گونه‌ی آلی جذب شونده‌ی مورد نظر، در دمای اتاق به‌دست می‌آید.

دو روش برای نشانیدن تک لایه روی یک بستر وجود دارد. در روش اول مولکول‌های آلی جذب-شونده در مرز مشترک هوا و آب گسترده شده و با تماس بستر با این مرز مشترک، به سطح بستر منتقل می‌شوند. جذب در این روش معمولاً ضعیف و از نوع نیروهای بین مولکولی است. در روش دوم (روش خود سامانی)، تشکیل هم‌زمان تک لایه به‌دلیل تماس بستر با محلول یا بخار حاوی مولکول-های جذب‌شونده صورت می‌گیرد. پیوند نسبتاً قوی بین بستر و جذب‌شونده سطحی، برهم‌کنش‌های جانبی و فشردگی منجر به پایداری بالای تک لایه‌ها می‌شود. تک لایه‌های خودسامان‌یافته روی هر الکتروود معمولی به جز کربن شیشه تشکیل می‌شوند [۲۰].

---

1.Modified electrode

2.Self Assembled Monolayers

## ۲-۳-۲- تلفیق سل- ژل<sup>۱</sup> با گونه‌های اصلاح کننده

روش دیگر برای اصلاح الکتروود، شامل تلفیق گونه‌های اصلاحگر با فیلم سل-ژل در دمای پایین می‌باشد. سل ژل روشی مرسوم برای تهیه‌ی مواد سرامیکی است. برای تهیه‌ی این فیلم‌های سرامیکی یک پیش‌سازنده آلکوکسید مثل  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  در شرایط اسیدی یا بازی هیدرولیز شده و در مرحله‌ی بعد مونومرهای هیدروکسیل دار شده متراکم شده و به‌صورت پلیمر درآمده و یک شبکه‌ی سه‌بعدی حاصل می‌شود. سطح متخلخل به‌وجود آمده قابلیت نگهداری اصلاحگر درون خود را دارد و در اثر تماس آنالیت با شبکه برهم‌کنش آنالیت با اصلاحگر برقرار می‌شود [۲۷].

## ۲-۳-۳- الکتروودهای پیش‌تغلیظ کننده<sup>۲</sup>

در این روش عامل پیش‌تغلیظ‌کننده ممکن است به بافت خمیر کربن وارد شود یا به‌صورت فیلم پلیمری با گروه‌های عاملی مانند الکان تیول‌ها باشند که در سطح الکتروود قرار گرفته اند. آنالیت به‌صورت گزینش‌پذیر بین نمونه ولایه‌ی پیش‌تغلیظ‌کننده توزیع شده و در پایان طی روبش آندی یا کاتدی اکسید یا کاهیده می‌شود. تئوری این روش مشابه ولتامتری جریان‌سازی<sup>۳</sup> بوده و در این روش مرحله‌ی تجمع غیرالکتروولیتی و طی یک واکنش شیمیایی یا جذب فیزیکی صورت می‌گیرد [۲۱] و [۲۸].

## ۲-۳-۴- سورفاکتانت‌های یونی

سورفاکتانت‌ها نوع خاصی از مولکول‌های آمفی‌فیلیک (آب‌گریز و آب‌دوست) هستند که می‌توانند

- 
1. Sol- gel encapsulation
  2. Preconcentrating electrodes
  3. Stripping Voltammetry

همزمان روی فصل مشترک جذب شوند و ساختارهای منظمی را در سطح الکتروود یا در محلول تشکیل دهند. به عنوان مثال سورفاکتانت‌های یونی در سطح الکتروود، لایه‌های باردار ایجاد می‌کنند که امکان تجمع ذرات با بار مخالف را در سطح الکتروود مهیا می‌کند. از طرفی سورفاکتانت‌هایی می‌توانند یک لایه‌ی آب‌گریز نرم در سطح الکتروود تشکیل داده و به این ترتیب مولکول‌های آب‌گریز قادر به تجمع در سطح الکتروود هستند.

## ۲-۳-۵- فیلم‌های پلیمری

پلیمرها دسته مهمی از انواع اصلاح‌گرها هستند که به‌طور گسترده در فرآیندهای اصلاح الکتروود استفاده می‌شوند و غالباً به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

- (۱) **پلیمرهای ردوکس:** پلیمرهایی شامل گروه‌های عاملی الکتروفعال هستند که دارای مراکز ردوکس با حالت‌های الکترونی غیرمستقر می‌باشند به طوری که الکترون‌ها در مجرای هدایت الکتريکی میان مراکز اکسیدی و احیایی به صورت خودبه‌خود مبادله شده و هدایت الکتريکی ایجاد می‌کنند. پلی‌وینیل فروسن از این نوع پلیمرهاست [۲۸].
- (۲) **پلیمرهای تبادل یون:** این دسته از پلیمرها با استفاده از یک واکنش تبادل یون براساس برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، که در آن گونه‌ی الکتروفعال به‌عنوان یون همراه عمل می‌کند، استفاده می‌شوند. رایج‌ترین این پلیمرها نافیون است [۲۸].
- (۳) **پلیمرهای کئوردیناسیون:** پلیمرهای کئوردینه‌کننده، دارای گروه‌هایی هستند که قابلیت کئوردینه کردن یون‌های فلزی را دارند. با کمک این پلیمرها می‌توان یون‌های فلزی را

کئوردینه کرده و وارد ساختار پلیمری نمود. پلی(وینیل پیریدین) نمونه‌ای از این پلیمرهاست [۲۸].

۴) **پلیمرهای هادی**<sup>۱</sup>: این دسته از پلیمرها رسانایی بالایی دارند، الکتروفعال بوده و به دلیل توانایی آن‌ها برای تغییر برگشت‌پذیر بین حالت هادی با بار مثبت و عایق خنثی و جای دادن یا راندن گونه‌های منفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله‌ی این پلیمرها می‌توان به پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن اشاره کرد [۲۸].

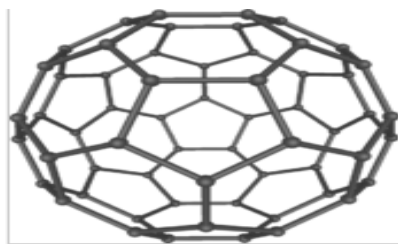
### ۲-۳-۶- اصلاح الکتروود با نانولوله و پلیمر

به تازگی الکتروودهای اصلاح‌شده با نانولوله- الکتروپلیمرها به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند زیرا از اختلاط نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای هادی کامپوزیت جدیدی که دارای خواص هریک از اجزا است، به وجود می‌آید. کامپوزیت به دست آمده، توانایی الکتروکاتالیزی عالی برای شناسایی برخی موکلول‌های بیولوژیکی از خود نشان می‌دهد [۲۹].

### ۲-۳-۶-۱- نانولوله‌های کربنی

تا سال ۱۹۸۵ الماس و گرافیت به عنوان تنها آلوتروپ‌های کربن شناخته شده بودند. در این سال، ساختار جدیدی از کربن به نام مینستر فولورن<sup>۲</sup>، گزارش شد. این ترکیب به نام‌های دیگری مانند باکی-بال<sup>۳</sup> و فولورن C<sub>60</sub> نیز نام‌گذاری شده است. بیش از سی شکل فولورن وجود دارند که به صورت قفس-های کربنی هستند.

- 
1. Conductive polymers
  2. Buckminsterfullerene
  3. Buky Ball

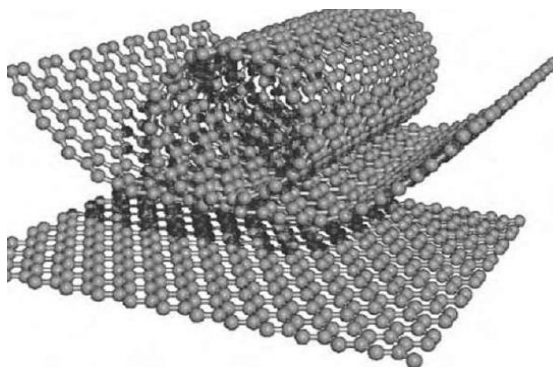


شکل (۱-۲) فولورن [۳۰]

ادامه‌ی تحقیقات بر روی روش‌های مختلف سنتز نانولوله‌ها منجر به کشف نانولوله‌ها در سال

۱۹۹۱ شد [۳۰].

یک نانولوله‌ی کربنی<sup>۱</sup> (CNT) را می‌توان به صورت استوانه‌ای توخالی با ساختاری شبیه شانه‌ی  
عسل در نظر گرفت که از رل شدن ورقه‌های گرافیتی شکل گرفته است [۳۱]. شکل (۲-۲) نشان‌دهنده-  
ی نحوه‌ی تشکیل نانولوله‌ی کربنی است.



شکل (۲-۲) نحوه‌ی تشکیل نانولوله‌ی کربنی [۳۲]

## ۲-۳-۶-۲- انواع نانولوله‌های کربنی

یک نانولوله‌ی کربنی ممکن است شامل یک لوله‌ی گرافیت باشد که نانولوله‌ی کربنی تک دیواره<sup>۱</sup> (SWCNT) شکل (۲-۳الف) نشان‌دهنده‌ی یک نانولوله‌ی کربنی تک جداره است. گاهی نانولوله‌ی کربنی از تعدادی دایره‌هم‌مرکز تشکیل شده که نانولوله‌ی کربنی چنددیواره<sup>۲</sup> (MWCNT) نامیده می‌شود. شکل (۲-۳ب) نشان‌دهنده‌ی نانولوله‌ی کربنی چند دیواره است.



شکل (۲-۳) انواع نانولوله‌های کربنی [۳۳]

قطر نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در حدود  $0.7$  تا  $2$  نانومتر می‌باشد (اندازه‌های بیشتر هم گزارش شده‌است) و طول آن‌ها معمولاً صدها برابر قطرشان است. فاصله‌ی بین استوانه‌های گرافیتی هم‌محور در نانولوله‌های کربنی چنددیواره برابر با  $0.34$  نانومتر است. قطر داخلی نانولوله‌های چنددیواره بین  $1$  تا  $8$  نانومتر و قطر خارجی آن‌ها  $2$  تا  $50$  نانومتر است [۳۱]. هرچه قطر نانولوله‌های کربنی بیشتر باشد، شباهت رفتاری آن به گرافیت بیشتر خواهد بود [۳۴].

---

1. Single Walled Carbon Nanotube

2. Multi Walled Carbon Nanotube

## ۲-۳-۶-۳- خصوصیات نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای خصوصیات منحصر به فردی هستند، از جمله این خصوصیات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) نانولوله‌های کربنی مقاومت بالا و وزن کم دارند. مقاومت آن‌ها صد برابر فولاد است در حالی که تنها یک ششم فولاد وزن دارند. همچنین نانولوله‌های کربنی بسیار انعطاف‌پذیرند که این ویژگی به دلیل طول زیاد آن‌هاست [۳۵].

(۲) نانولوله‌ها هدایت گرمایی و الکتریکی بالایی دارند. هدایت الکتریکی آن‌ها بالاستیک است. یعنی بدون هدر رفتن، انرژی انتقال می‌یابد. از این رو در وسایل الکترونیکی استفاده می‌شوند [۳۱ و ۳۶].

(۳) نانولوله‌ها در بیشتر محیط‌ها، پایداری شیمیایی خوب و قابلیت اصلاح شیمیایی دارند [۳۷]. به‌عنوان مثال به‌دلیل نیروهای ضعیف وان‌دروالسی، نانولوله‌ها به‌راحتی به دیگر مواد نمی‌چسبند که این مشکل با اصلاح نانولوله‌ها حل می‌شود.

## ۲-۳-۶-۴- کاربرد نانولوله‌های کربنی

از جمله کاربردهای نانولوله‌های کربنی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) ذخیره‌ی انرژی در نانولوله‌ها به‌صورت ذخیره‌ی هیدروژن، ذخیره‌ی الکتروشیمیایی لیتیم و خازن‌های الکتروشیمیایی می‌باشد [۳۸ و ۳۹].

(۲) در الکترونیک به‌عنوان ترانزیستورها و ابزارهای منتشرکننده‌ی میدان به‌کار گرفته می‌شود.



شوند [۳۸ و ۴۰].

(۳) به‌عنوان جاذب برای حذف آلودگی‌های آب مورد توجه می‌باشد. بازده جذب برای سرب، ۱ و ۲ دی‌کلروبنزن، فلوراید و دی‌اکسن‌ها در نانولوله‌های کربنی بسیار بیشتر از کربن فعال است [۴۱].

(۴) نانولوله‌ها به‌عنوان ماشین‌های مکانیکی به‌کارگرفته می‌شوند. نانولوله‌ها با ساختارهای مختلف، می‌توانند به‌عنوان محور در ماشین‌ها عمل کنند. ممکن است نانولوله‌های مختلف با یکدیگر چرخ‌دنده بسازند تا حرکت‌های چرخشی مختلفی را انتقال داده یا جهت چرخش حرکتی را تغییر دهند [۲۶].

(۵) نانولوله‌ها برای ساخت آسانسورها یا بالابرهای فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساخت هواپیماها یا سفینه‌های فضایی کوچک‌تر و سبک‌تر که هوا یا فضا را تحمل می‌کنند، با مصرف کمتر انرژی و در نهایت هزینه‌ی کمتر بسیار مهم می‌باشد. همچنین نانولوله‌ها به‌دلیل تحمل درجه حرارت بالا برای حفاظت گرمایی فضاپیما به‌کارگرفته خواهند شد [۲۶].

(۶) نانولوله‌ها در <sup>۱</sup>FED ها (به‌عنوان مثال صفحات نمایشگر مسطح) به‌کاربرده می‌شوند. نانولوله‌های کربنی قادرند در میدان ضعیف از خود الکترون منتشر کنند. ممکن است بتوان از نانولوله‌ها به‌عنوان یک کابل بهره‌گیرند. تعدادی از دانشمندان با انجام این آزمایش پی بردند که این نانولوله‌ها مانند ابررسانا رفتار می‌کنند و الکتریسیته از آن‌ها بدون مقاومت عبور می‌کند. تحقیقات نشان می‌دهد که نانولوله‌ها به‌عنوان ابررسانا و

---

1. Field Emission Devices

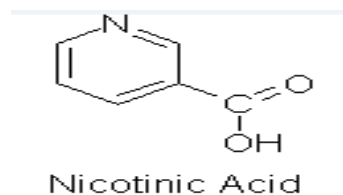
نیمه‌رسانا رفتار می‌کنند که به طول لوله و این که چه ماده‌ای غیر از کربن وارد ساختمان لوله می‌شود، بستگی دارد [۴۲].

۷) از آنجا که نانولوله‌ها استحکام بسیار بالایی دارند، برای تقویت کامپوزیت‌ها مناسب است [۴۲].

۸) برای اصلاح الکترودها در الکتروشیمی می‌توان از نانولوله‌ها استفاده کرد [۴۲].

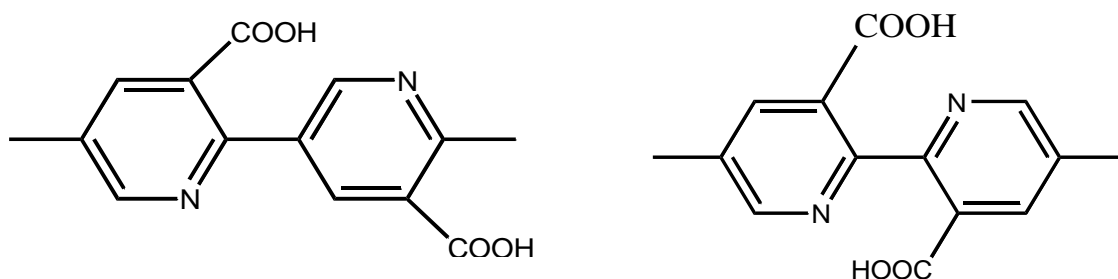
### ۲-۳-۶-۲- نیکوتینیک اسید

نیکوتین اسید (پیریدین ۳-کربوکسیلیک اسید NA) یکی از مشتقات پیریدین<sup>۱</sup> است که در دسته‌ی ویتامین‌های گروه B (ویتامین B<sub>۳</sub> یا نیاسین<sup>۲</sup>) قرار می‌گیرد. این ترکیب در بدن انسان توانایی تبدیل به کوآنزیم<sup>۳</sup> نیکوتین آمید آدنین دی نوکلئوتید<sup>۴</sup> (NAD) و نیکوتین آمید آدنین دی نوکلئوتید فسفات<sup>۵</sup> (NADP) را دارد [۴۳].



شکل (۲-۴) نیکوتینیک اسید [۴۳]

- 
1. Pyridine
  2. Niacine
  3. Coenzyme
  4. Nicotinamide adenine dinucleotide
  5. Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate



شکل (۵-۲) شکل پلیمری نیکوتینیک اسید [۴۳]

در کار تحقیقاتی حاضر، از الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلی(نیکوتینیک اسید) و نانولوله‌های کربنی چندجداره برای اندازه‌گیری هم‌زمان ترکیبات آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین استفاده شده‌است. باتوجه به مطالب بیان شده در این فصل پلیمر مورد بررسی در گروه پلیمرهای رسانا قرار می‌گیرد.



فصل سوم:

بخش تجربی

باتوجه به اهمیت اندازه‌گیری دوپامین، اوریک اسید و آسکوربیک اسید که در بخش‌های (۱-۲-۱)، (۱-۲-۲) و (۱-۳-۲) به آن اشاره شد، اندازه‌گیری صحیح و دقیق این سه ترکیب به صورت هم‌زمان، در نمونه‌های مختلف به‌خصوص نمونه‌های بیولوژیکی از اهمیت زیادی برخوردار است. اندازه‌گیری این سه ترکیب به‌صورت هم‌زمان توسط نیکوتینیک اسید قبلاً انجام شده است [۴۳]. باتوجه به نقش نانولوله‌های کربنی چند جداره در افزایش کارایی الکترودهای اصلاح شده، در این فصل نتایج تجربی حاصل از تهیه، بهینه‌سازی، مشخصه‌یابی و کاربرد تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله‌های کربنی چند دیواره در اندازه‌گیری هم‌زمان آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید ارائه خواهد شد.

### ۱-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه پتانسیو استات ایویم<sup>۱</sup> ساخت کشور هلند انجام شد. در تمام اندازه‌گیری از دستگاه مجهز به سیستم سه الکترودی شامل الکتروده کربن شیشه<sup>۲</sup> اصلاح شده به عنوان الکتروده کار، الکتروده کمکی پلاتین و الکتروده مرجع (Ag/AgCl 3.0M) استفاده شد (همه الکترودهای مورد استفاده در این مطالعه از شرکت آذر الکتروده تهیه شد). همچنین از pH متر مترام<sup>۳</sup> مدل ۷۸۰ مجهز به یک الکتروده ترکیبی برای اندازه‌گیری pH و از ترازوی سارتوریوس<sup>۴</sup> مدل

- 
1. Ivium
  2. Glassy Carbon
  3. Metrohm
  4. Sartorius Analytic

A200S برای توزین استفاده گردید. به منظور همگن‌سازی مخلوط‌ها نیز از دستگاه حمام التراسونیک باندلین<sup>۱</sup> الکترونیک مدل DT510H ساخت کشور آلمان استفاده شد.

### ۳-۲- مواد و محلول‌های مورد استفاده

نام مواد، فرمول شیمیایی و شرکت سازنده در جدول (۳-۱) آورده شده است. همگی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بودند.

✓ برای تهیه محلول بازی نیکوتینیک اسید<sup>۲</sup>-MWCNTs با غلظت ۲/۰ میلی‌مولار نسبت به نیکوتینیک اسید و ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نسبت به MWCNTs، ۱۵/۰ میلی‌گرم نیکوتینیک اسید در ۱/۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد و پس از اضافه کردن ۳/۰ میلی‌گرم MWCNTs با NaOH ۰/۱ مولار به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه به کمک هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد و سپس در حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً همگن شد.

✓ محلول مادر دوپامین با غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار از انحلال ۰/۰۰۴۸ گرم دوپامین هیدروکلراید در بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری به صورت روزانه تهیه شد.

✓ محلول مادر آسکوربیک اسید با غلظت ۱۰۰۰/۰ میکرومولار، از انحلال ۰/۰۱۶۸ گرم آسکوربیک اسید در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی‌لیتری به صورت روزانه تهیه شد.

✓ محلول مادر اوریک اسید با غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار از انحلال ۰/۰۰۴۲ گرم اوریک اسید در بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری به صورت روزانه تهیه شد.

---

1 . Bondeline

2 . Nicotinic acid- Multi Walled Carbon Nanotube

- ✓ محلول NaOH ۰/۱ مولار، از انحلال ۰/۲ گرم NaOH در بالن حجمی ۵۰/۰ میلی لیتر تهیه شد.
- ✓ محلول NaCl ۰/۲۰ مولار، از انحلال ۱/۱۷۰ گرم NaCl در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری تهیه شد. سپس محلول های رقیق تر باغظت های معین از رقیق کردن حجم مشخصی از این محلول با آب مقطر دوبار تقطیر تهیه شد.
- ✓ محلول های بافر فسفاتی در ناحیه  $\text{pH} = ۴/۰ - ۸/۰$ ، از اختلاط حجم های مناسبی از محلول ۰/۰۶۶ مولار دی سدیم هیدروژن فسفات و محلول ۰/۰۶۶ مولار سدیم دی هیدروژن فسفات و تنظیم pH آن ها به کمک pH متر تهیه شدند.
- ✓ محلول بافر استاتی با  $\text{pH} = ۴/۰$  از اختلاط محلول های استیک اسید ۱/۰ مولار و سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار و سپس تنظیم pH محلول با دستگاه pH متر، تهیه شد.
- ✓ محلول بافر سیتراتی با  $\text{pH} = ۴/۰$  از اختلاط محلول های سیتریک اسید ۱/۰ مولار و سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار و سپس تنظیم pH محلول با دستگاه pH متر، تهیه شد.
- ✓ محلول مادر HCl ۱/۰ مولار از محلول غلیظ آن تهیه و سپس محلول ۰/۱۰ مولار از محلول ۱/۰ مولار آن در بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتر تهیه شد.



جدول (۳-۱) مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
مرک <sup>۱</sup>	$C_{21}H_{28}N_6O_{18}P_3$	نیکوتینیک اسید
شرکت زلال	$H_2O$	آب مقطر دیونیزه <sup>۲</sup>
سیگما آلدریچ <sup>۳</sup>	MWCNTs	نانولوله‌های کربنی چند جداره
مرک	$C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$	دوپامین هیدروکلراید
مرک	$C_6H_8O_6$	آسکوربیک اسید
مرک	$C_5H_4N_4O_3$	اوریک اسید
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	سدیم دی هیدروژن فسفات دو آبه
مرک	$Na_2HPO_4 \cdot 5H_2O$	سدیم هیدروژن فسفات پنج آبه
مرک	$CH_3COOH$	استیک اسید
مرک	$C_6H_8O_7$	سیتریک اسید

### ۳-۳- روش تهیه الکترودهای کربن شیشه اصلاح شده

ابتدا الکتروود کربن شیشه عریان روی پارچه مخصوص صیقل که به دوغاب ذرات آلومینا با قطر

- 
1. Merck
  2. Deionized
  3. Sigma Aldrich

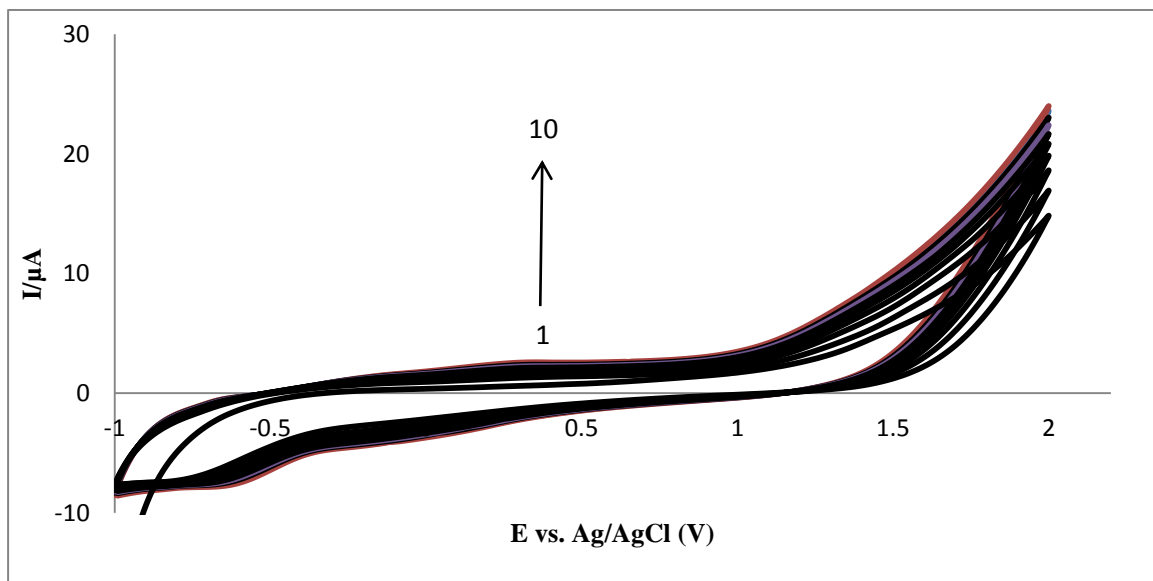
۰/۰۵ میکرومتر آغشته شده بود تا رسیدن به سطح آینه‌ای صیقل داده شد. سپس الکتروود با آب مقطر و اتانول شسته شد تا ذرات آلومینا به طور کامل از سطح الکتروود پاک شود و در دمای محیط خشک گردید.

در مرحله‌ی بعد به منظور انتخاب الکتروود اصلاح شده‌ی مناسب جهت اندازه‌گیری هم‌زمان ترکیبات مورد نظر، الکتروود کربن شیشه به صورت جداگانه به وسیله‌ی نیکوتینیک اسید، نانولوله‌های کربنی چند جداره و نیکوتینیک اسید-نانو لوله‌های کربنی چند جداره اصلاح و برای اندازه‌گیری هم-زمان سه ترکیب AA، DA و UA استفاده شد. لازم به ذکر است که اصلاح الکتروود به روش قطره-گذاری MWCNT و سپس الکتروپلیمریزاسیون نیکوتینیک اسید در سطح آن انجام شد. اندازه‌گیری هم‌زمان AA، DA و UA در سطح الکتروود اصلاح شده با این روش نشان می‌دهد که این روش حساسیت و تکرارپذیری مناسبی ندارد.

### ۳-۳-۱- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید (NC/GCE)

۱۵/۰ میلی‌گرم نیکوتینیک اسید در ۱/۰ میلی‌لیتر اتانول حل و سپس ۹/۰ میلی‌لیتر محلول NaOH ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه به کمک هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد و سپس به کمک حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً هم‌گن شد. محلول به دست آمده به منظور الکتروپلیمریزاسیون نیکوتینیک اسید در سطح الکتروود کربن شیشه، به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت، سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و تعداد ۱۰ سیکل انجام شد. سپس الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شسته و در محلول سود ۰/۱ مولار قرار داده شد و به کمک تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۵ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا به پایداری برسد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به الکتروپلیمریزاسیون نیکوتینیک

اسید در شکل (۱-۳) نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد سیکل‌ها و تشکیل لایه ضخیم‌تری از پلیمر در سطح الکتروود، رسانایی افزایش یافته و در نتیجه شدت جریان ثبت شده افزایش می‌یابد.

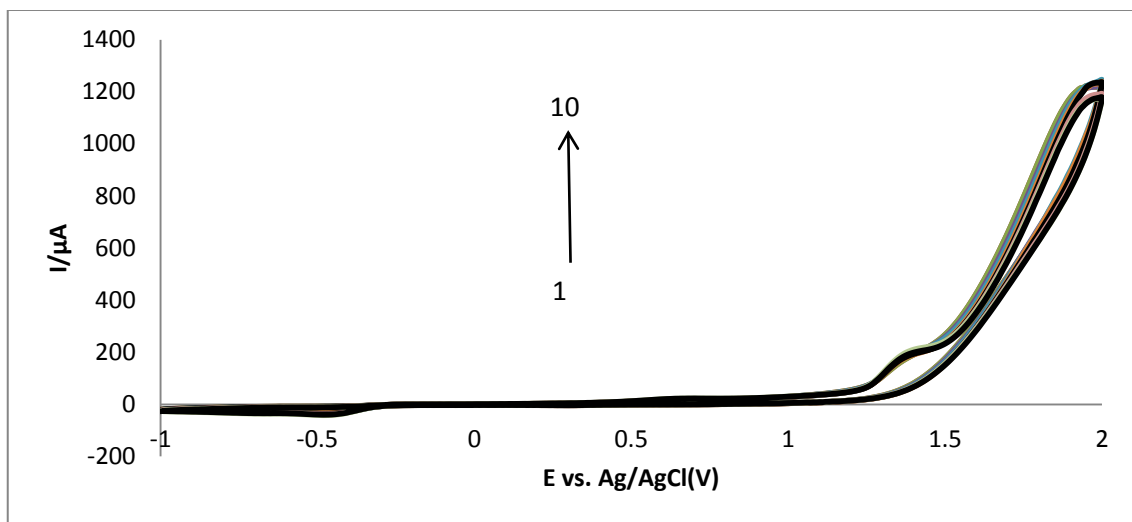


شکل (۱-۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پلیمریزاسیون نیکوتینیک اسید در محلول آبی  $1/50$  میلی‌مولار نیکوتینیک اسید و سود  $0/1$  مولار در بازه‌ی  $-1/0$  تا  $2/0$  ولت (نسبت به الکتروود مرجع  $Ag/AgCl$ ) و سرعت روبش  $100$  میلی‌ولت بر ثانیه برای  $10$  چرخه.

### ۳-۲- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNTs/GCE)

$3/0$  میلی‌گرم MWCNTs به  $10/0$  میلی‌لیتر محلول سود  $0/1$  مولار اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت  $30$  دقیقه به کمک هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد و سپس در حمام التراسونیک به مدت زمان  $30$  دقیقه کاملاً هم‌گن شد. محلول به‌دست آمده به منظور اصلاح در سطح الکتروود کربن شیشه، در سل دستگاه قرار داده شد. اصلاح الکتروود با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌ی  $-1/0$  تا  $2/0$  ولت،

سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و تعداد ۱۰ سیکل انجام شد. سپس الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شسته و در محلول سود ۰/۱ مولار قرار داده شد و به کمک تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۵ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا به پایداری برسد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به اصلاح در سطح الکتروود کربن شیشه با MWCNTs در شکل (۲-۳) نمایش داده شده است. پیک‌های مشاهده شده مربوط به فعالیت الکتروشیمیایی MWCNT عامل‌دار شده می‌باشد.

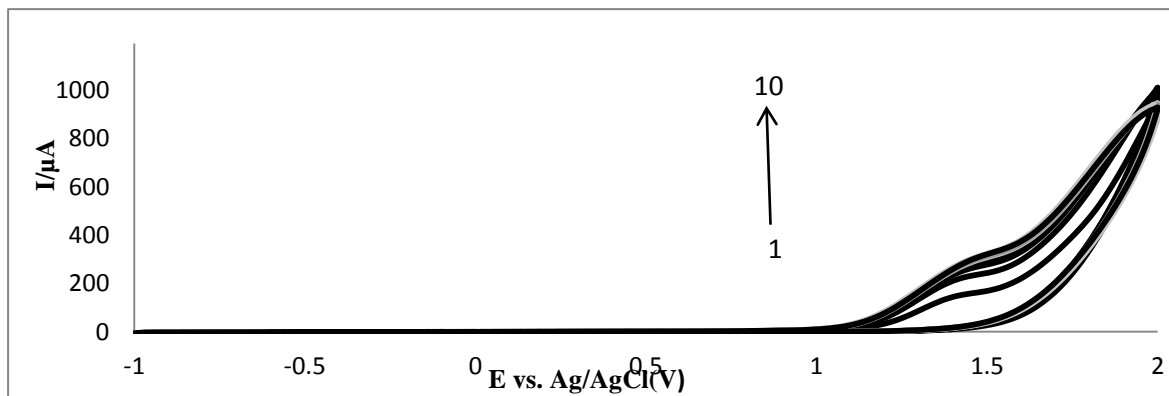


شکل (۲-۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به اصلاح الکتروود با MWCNTs در محلول آبی سود ۰/۱ مولار در بازه‌ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای ۱۰ چرخه.

### ۳-۳-۳- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNTs-NC/GCE)

به منظور اصلاح الکتروود با پلی‌نیکوتینیک اسید و MWCNTs، ابتدا ۱۵/۰ میلی‌گرم نیکوتینیک اسید در ۱/۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد و ۳/۰ میلی‌گرم MWCNTs و ۹/۰ میلی‌لیتر سود ۰/۱ مولار به

آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی همزده شد و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک همگن شد. این مخلوط همگن در سل دستگاه قرار داده شد و به وسیله ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی‌نیکوتینیک اسید نانولوله‌های کربنی چند-جداره روی سطح الکتروود تشکیل شود. پس از تکمیل ۱۰ چرخه، الکتروود با آب مقطر شستشو داده شد و به منظور رسیدن به پایداری در محلول سود ۰/۱ مولار با همان بازه پتانسیل و همان سرعت روبش به تعداد ۵ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای رشد فیلم پلی-نیکوتینیک اسید MWCNTs در سطح الکتروود کربن شیشه در شکل (۳-۳) آمده است. در مقایسه این حالت با الکتروود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید جریان افزایش یافته که می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه پلیمری در سیکل‌های متوالی باشد. مشابه شکل (۳-۲) جریان زیادی داریم که به دلیل حضور MWCNT است.



شکل (۳-۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای رشد فیلم پلی‌نیکوتینیک اسید MWCNTs با حضور ۲/۰ میلی‌مولار نیکوتینیک اسید و ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر MWCNTs در محلول آبی سود ۰/۱ مولار در بازه‌ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای ۱۰ چرخه.

### ۳-۴- مشخصه‌یابی الکتروود

#### ۳-۴-۱- بررسی الکتروپلیمریزاسیون نیکوتینیک اسید در سطح الکتروود GC

شکل (۳-۱) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شده در طول الکتروپلیمریزاسیون نیکوتینیک اسید در سطح الکتروود کربن شیشه در محلول ۰/۱۰ مولار NaOH را نشان می‌دهد. دو پیک اکسیداسیون نیکوتینیک اسید در پتانسیل‌های ۰/۴ و ۱/۳ ولت و دو پیک احیایی در پتانسیل‌های ۰/۴۵- و ۰/۴۵ ولت مشاهده می‌شود. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که هر چهار پیک نیکوتینیک اسید با افزایش تعداد سیکل‌ها افزایش می‌یابد که این امر بیان‌گر تشکیل فیلم پلیمر در سطح الکتروود کربن شیشه است.

#### ۳-۴-۲- مساحت سطح موثر الکتروود اصلاح شده

جهت محاسبه مساحت سطح موثر الکتروود اصلاح شده از محلول پتاسیم هگزاسیانوفرات ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) با غلظت ۲۰/۰ میلی‌مولار و پتاسیم کلراید ۰/۵۰ مولار استفاده شد. در این اندازه‌گیری روش کار به‌صورت زیر بود:

الکتروود اصلاح شده درون محلول پتاسیم هگزاسیانوفرات و پتاسیم کلراید قرار داده شد و با کمک ولتامتری چرخه‌ای ولتاموگرام آن در بازه‌ی ۰/۵۰-۰/۱۰ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و در سرعت روبش‌های ۱۰-۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۴) آمده است. رابطه بین جریان و سرعت روبش به‌صورت زیر می‌باشد [۴۴].

$$I = 2.69 \times 10^5 AC D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} \quad \text{رابطه (۳-۱)}$$

که در آن  $I, A, D, n, C$  و  $v$  به ترتیب عبارتند از: شدت جریان (آمپر)، مساحت سطح الکتروود کار ( $\text{cm}^2$ )، ضریب نفوذ<sup>۱</sup> پتاسیم هگزاسیانوفرات در غلظت ۲۰/۰ میلی مولار ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )، تعداد الکترون های شرکت کننده در واکنش اکسایش و کاهش  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ، غلظت پتاسیم هگزاسیانو فرات در محلول ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) و سرعت روبش (V/s) [۴۴].

با استفاده از رابطه (۳-۱) و شیب منحنی شدت جریان برحسب جذر سرعت روبش ( $2.69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} C$ )، مساحت سطح الکتروود اصلاح شده به صورت زیر محاسبه گردید:

$$A = \text{Slope} / \frac{2}{69} \times 10^5 C D^{1/2} n^{3/2} \quad \text{رابطه (۳-۲)}$$

باتوجه به این که برای پتاسیم هگزاسیانوفرات  $n=1$  و در غلظت ۲۰/۰ میلی مولار پتاسیم هگزا-سیانوفرات  $D = 6/7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  می باشد [۵۵]، مساحت سطح الکتروود مطابق زیر محاسبه گردید:

$$A = 8/30 \times 10^{-3} \div \left[ \left( \frac{2}{69} \times 10^5 \right) \times \left( 20/0 \times 10^{-3} \right) \times \left( 6/7 \times 10^{-6} \right)^{1/2} \right] = 0/059 \quad \text{cm}^2$$

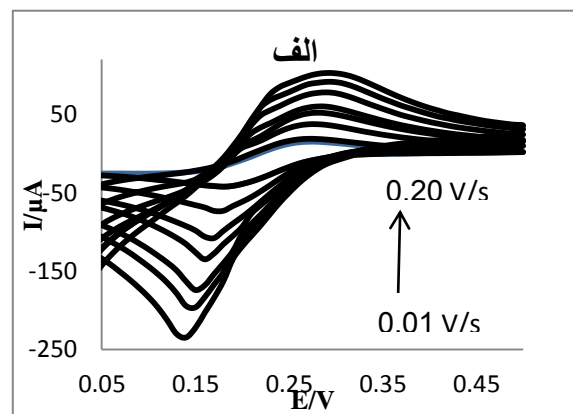
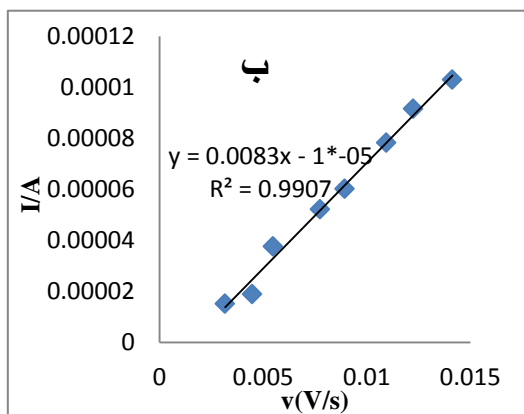
سطح موثر برای الکتروود کربن شیشه عریان (Bare) در شرایط یکسان برابر با  $0/031 \text{ cm}^2$  وهم - چنین برای الکتروود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید مطابق بخش (۳-۳-۱) در شرایط یکسان  $\text{cm}^2$   $0/047$  به دست آمد. بنابراین سطح موثر الکتروود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله های چند جداره نسبت به الکتروود عریان بیشتر است. که این افزایش سطح به دلیل حضور پلیمر در سطح الکتروود اصلاح شده است.

---

1. Diffusion coefficient

جدول (۳-۲) نتایج حاصل از اندازه‌گیری جریان پتاسیم هگزا سیانو فرات در پتانسیل آندی در گستره‌ی سرعت روبش ۰/۱۰ تا ۰/۲۰ ولت بر ثانیه

سرعت روبش (V/s)	سیگنال تجزیه‌ای پتاسیم هگزا سیانو فرات (A)
۰/۱۰	$۱/۵۲ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۲۰	$۱/۸۹ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۳۰	$۳/۷۶ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۶۰	$۵/۲۲ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۸۰	$۶/۰۲ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۱۲۰	$۷/۸۲ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۱۵۰	$۹/۱۶ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۲۰۰	$۱/۰۳ \times ۱۰^{-۴}$



شکل (۳-۴) الف- منحنی سیگنال ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) در سطح الکترود اصلاح شده در سرعت‌های مختلف. ب) منحنی سیگنال ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) بر حسب جذر سرعت روبش در بازه ۰/۱۰-۰/۲۰۰ ولت بر ثانیه در سطح الکترود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید-نانولوله‌های کربنی چند جداره در محدوده پتانسیل ۰/۵۰-۰/۱۰ ولت.

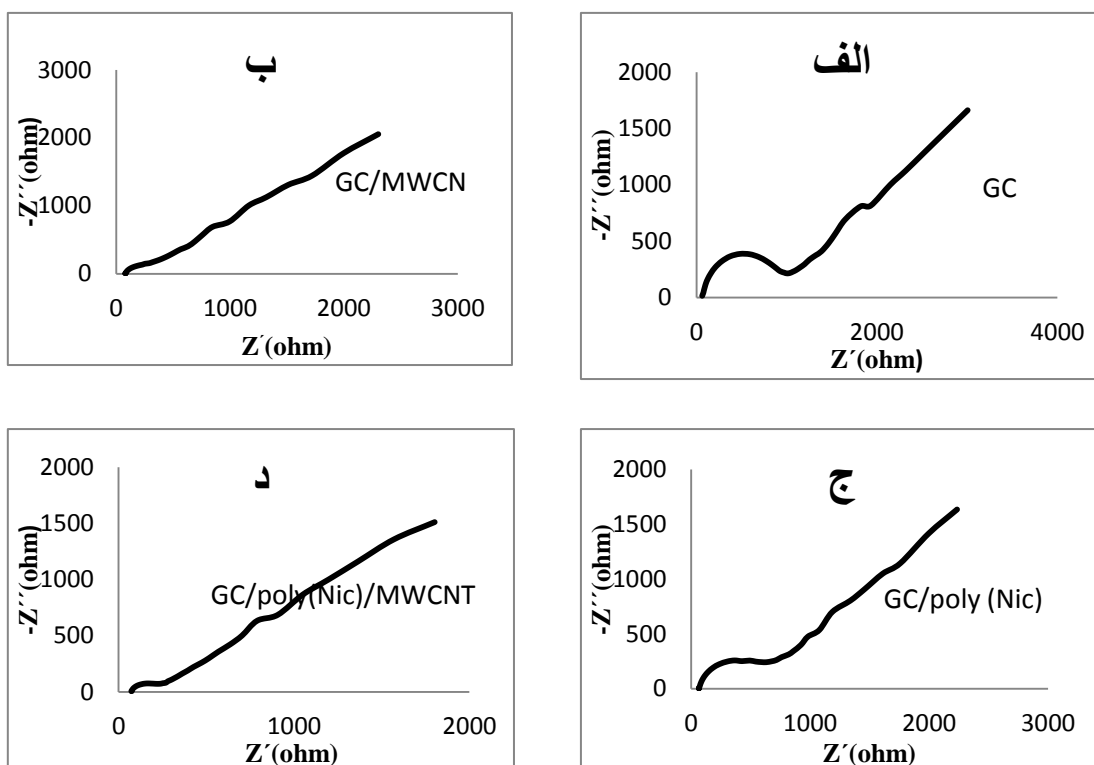


### ۳-۴-۳- مطالعات امپدانس

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> (EIS) یک ابزار مفید برای مشخصه‌یابی فرآیندهای الکتروشیمیایی مرتبط با سطح الکتروود طی اصلاحات مختلف بر روی الکتروود است. به منظور محاسبه مقاومت الکتروود در برابر انتقال الکترون، بررسی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۵/۰ میلی‌مولار  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  و ۰/۱ مولار در محدوده فرکانس ۰/۱-۱۰۰/۰ KHz انجام شد. سپس نمودار  $-Z''$  بر حسب  $Z'$  برای حالت‌های مختلف در شکل (۳-۵) GC، GC/MWCNT، GC/poly(Nic) و GC/poly(Nic)/MWCNT رسم گردید. نیم دایره‌های ابتدای هر منحنی نشان‌دهنده میزان مقاومت الکتروود در برابر انتقال الکتروود است. مقاومت برای GC، GC/MWCNT، GC/poly(Nic) و GC/poly(Nic)/MWCNT به ترتیب ۱/۱۰، ۰/۲۵، ۰/۷۰ و ۰/۱۷  $k\Omega.cm^{-2}$  (باتوجه به روش ارائه شده در منبع [۴۵]) محاسبه شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده حضور MWCNT مقاومت الکتروود را کاهش داده است و الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی-نیکوتینیک اسید-نانولوله‌های کربنی چند جداره کمترین مقاومت را در برابر جریان از خود نشان می‌دهد. بنابراین در این الکتروود فرآیند انتقال الکترون نسبت به سایر حالت‌های بررسی شده در این بخش با سرعت بیشتر انجام می‌گیرد.

---

1. Electrochemical Impadance Espectroscopy



شکل (۳-۵) طیف امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود الف (GC، ب) GC/MWCNT، ج) GC/poly(Nic) و د) GC/poly(Nic)/MWCNT در محلول ۵/۰ میلی-مولار از  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  و ۰/۱ KCl مولار در محدوده فرکانس ۰/۱-۱۰۰/۰ kHz.

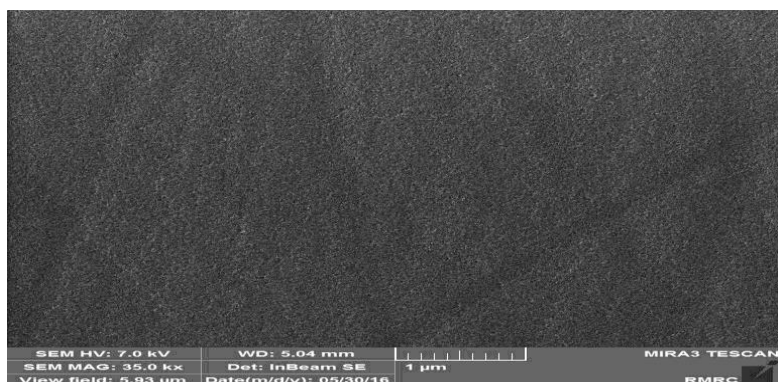
### ۳-۴-۴- بررسی مورفولوژی سطح الکتروود اصلاح شده

به منظور بررسی‌های بیشتر سطح الکتروود، تصاویر SEM از سطح الکتروود اصلاح شده تهیه شد. شکل (۳-۶) تصاویر SEM از سطح الکتروود اصلاح شده مختلف را نشان می‌دهد. شکل (۳-۶) الف - سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند جداره را نشان می‌دهد به دلیل این- که با استفاده از روش الکتروشیمیایی نشان‌دهنده نانولوله‌های کربنی چند جداره انجام شده است غلظت کمی از نانولوله‌ها روی سطح مشاهده می‌شود و پراکندگی به صورت غیر یکنواخت است. شکل (۳-۶) - ب و ج سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با مخلوط نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره را نشان می‌دهد ((شکل ۳-۶) - ج نمایش واضح‌تری از سطح الکتروود را نشان می‌دهد). قسمت ب

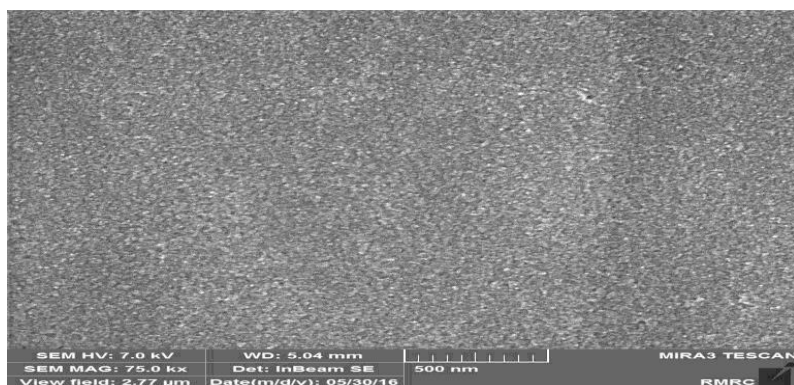
و ج این شکل بیان کننده پخش یکنواخت و ایجاد پوشش کامپوزیتی در هنگام پلیمریزاسیون در سطح الکتروود است که می‌تواند به دلیل حضور پلیمر باشد که علاوه بر افزایش سطح، باعث پخش یکنواخت نانولوله‌ها در سطح الکتروود شده است.



الف



ب



ج

شکل (۳-۶) الف) سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند جداره با بزرگ‌نمایی  $1/0 \mu\text{m}$ ، ب) سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با مخلوط نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره با بزرگ‌نمایی  $1/0 \mu\text{m}$ ، ج) سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با مخلوط نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره با بزرگ‌نمایی  $500 \text{ nm}$ .

### ۳-۵- بررسی ولتامتری اکسایش سه ترکیب آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید در

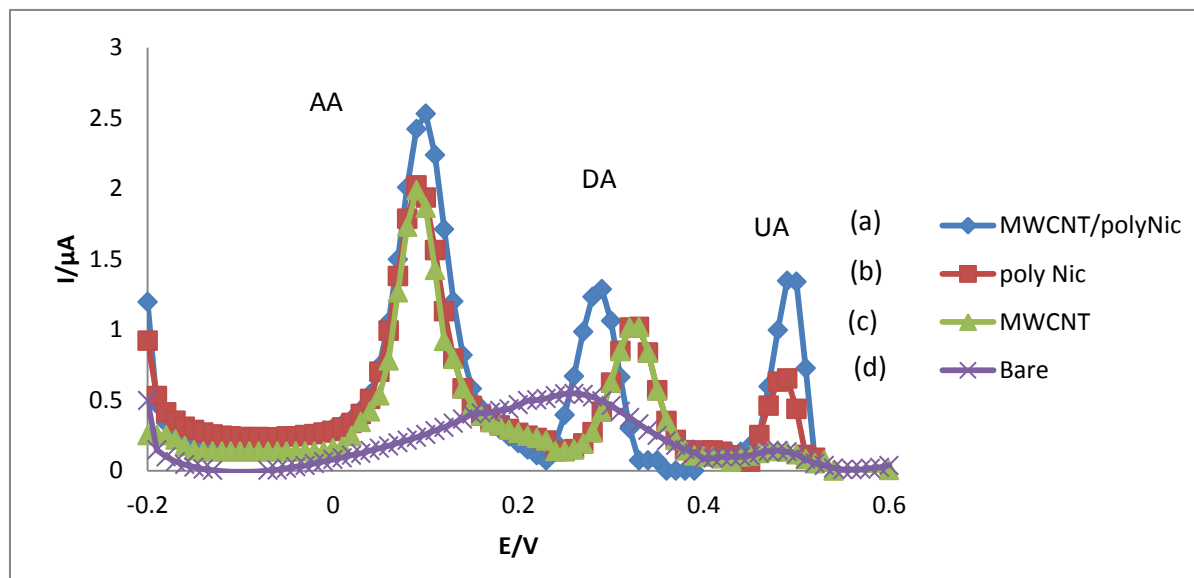
#### سطح الکترودهای اصلاح شده مختلف

هر سه الکتروود آماده شده در بخش (۳-۳)، به منظور پایداری در اندازه‌گیری هم‌زمان سه ترکیب، به نوبت در محلولی حاوی ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با  $\text{pH}=4/0$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم کلراید ۰/۲ مولار که با آب مقطر دیونیزه به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسیده بود، قرار گرفتند و به تعداد ۵ سیکل با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه تحت روبش پتانسیل قرار گرفتند. سپس الکتروود پایدار شده در ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با  $\text{pH}=4/0$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم کلراید ۰/۲ مولار، ۰/۵ میلی‌لیتر دوپامین ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۱/۰ میلی‌لیتر آسکوربیک اسید ۱/۰ میلی‌مولار و ۰/۵ میلی‌لیتر اوریک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، قرار داده شد و به کمک ولتامتری پالس تفاضلی<sup>۱</sup> (DPV) با اعمال پتانسیل در بازه‌ی ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، ولتاموگرام‌های مربوطه به صورت سیگنال‌های تجزیه‌ای (اختلاف سیگنال شاهد و نمونه) ثبت گردید. شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های مربوط به سه آنالیت در سطح الکترودهای مختلف را نشان می‌دهد. در این ولتاموگرام‌ها سه قله در پتانسیل‌های ۰/۱۰، ۰/۳۲ و ۰/۴۶ ولت مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ارتفاع قله‌ها در ولتاموگرام حاصل از الکتروود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره از سایر الکترودهای اصلاح شده و الکتروود اصلاح نشده بیشتر است. بنابراین اندازه‌گیری سه ترکیب آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید در سطح الکتروود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره دارای حساسیت بیشتری بوده و این الکتروود اصلاح شده برای اندازه‌گیری هم‌زمان سه ترکیب فوق انتخاب

---

1. Differential pulse

گردید.



شکل (۳-۷) مقایسه چهار حالت: الکتروود اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره (Nic-) (a) الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید (b) (Nic)، الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) (c) و الکتروود کربن شیشه اصلاح نشده (d) (bare) در محلول حاوی آسکوربیک اسید  $100/0$  میکرومولار، دوپامین  $5/0$  میکرومولار و اوریک اسید  $5/0$  میکرومولار و بافر فسفات با  $\text{pH}=4/0$  در محدوده پتانسیل  $-200$  تا  $600$  میلی‌ولت، سرعت روبش  $50$  میلی‌ولت بر ثانیه، زمان پالس  $50$  میلی‌ثانیه و ارتفاع پالس  $50$  میلی‌ولت.

### ۳-۶- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر حساسیت روش اندازه‌گیری دوپامین،

#### اوریک اسید و آسکوربیک اسید

به منظور فراهم کردن بهترین شرایط و در نتیجه بهترین حد تشخیص، اثر پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی در اندازه‌گیری این سه ترکیب مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفتند. در بررسی تمامی متغیرها از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان<sup>۱</sup> استفاده شد. در این روش تمام

1. One variable at a time optimization

متغیرها به جز یکی ثابت نگه داشته می شود و رفتار سیستم در سطوح مختلف آن متغیر بررسی می شود و برای هر متغیر بهترین سطح که حداکثر پاسخ را دارد، انتخاب می شود. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- pH محلول نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- حجم الکترولیت (NaCl)

۵- نوع الکترولیت پلیمریزاسیون

۶- غلظت MWCNT و نیکوتینیک اسید

۷- تعداد سیکل های پلیمریزاسیون

۸- سرعت اسکن

۹- ارتفاع پالس

برای بهینه سازی متغیرها به صورت زیر عمل شد :

به سل الکتروشیمیایی حجم های معینی از بافر با pH مورد نظر، محلول های آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید با غلظت های مشخص و حجم های معینی از سدیم کلراید اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسید. با قرار گرفتن الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره در محلول و اعمال پتانسیل در محدوده ی ۲۰۰- تا

۶۰۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl)، با سرعت روبش، ارتفاع پالس و زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه، شدت سیگنال DPV برای محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آن‌ها برای هر گونه آنالیت به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. پس از هر بار اندازه‌گیری الکتروود اصلاح شده در بافر مورد نظر قرار گرفته و به تعداد ۵ سیکل در بازه‌ی ۱/۰- تا ۲/۰ ولت با سرعت ۱۰۰ میلی-ولت بر ثانیه با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای مورد روبش قرار گرفت تا اثر حافظه ترکیبات از سطح آن پاک‌سازی شود. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام شد و هر آزمایش نیز سه بار تکرار گردید.

### ۳-۶-۱- بررسی اثر pH

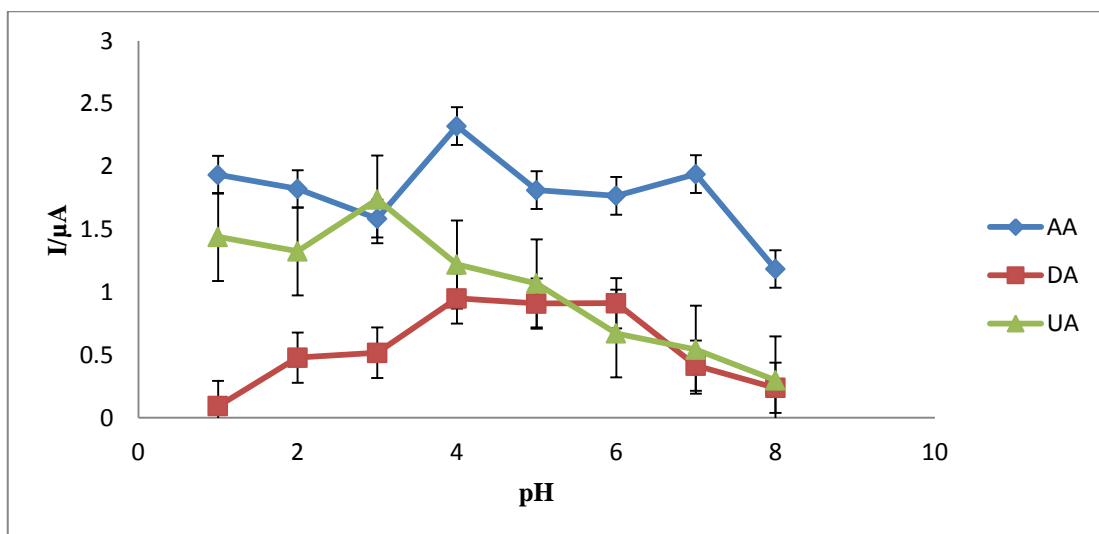
با توجه به تاثیر قابل توجه pH بر سه آنالیت مورد بررسی و هم‌چنین پلیمر مورد استفاده در اصلاح الکتروود، ابتدا اثر pH محیط مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور اثر pH محیط بر شدت جریان، محلول‌های بافر فسفاتی در محدوده ی pH=۱/۰ تا pH=۸/۰ مورد استفاده قرار گرفت. نحوه‌ی کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی، ۱/۰ میلی‌لیتر آسکوربیک اسید (AA) ۱/۰ میلی مولار، ۰/۵ میلی‌لیتر دوپامین (DA) ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۰/۵ میلی لیتر اوریک اسید (UA) ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۰/۵ میلی-لیتر محلول بافر فسفاتی با pH مشخص و ۱/۰ میلی‌لیتر سدیم کلراید ۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. با قرار گرفتن الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره در محلول ولتاموگرام با اعمال پتانسیل در محدوده ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت در ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید. برای محلول شاهد هم به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، آنالیت‌های مورد اندازه‌گیری اضافه نشد و اختلاف سیگنال شاهد و سیگنال محلول

حاوی آنالیت‌ها در پتانسیل پیک آندی مربوط به هر ترکیب به صورت سیگنال تجزیه‌ای، در جدول (۳-۳) و نمودار (۳-۸) گزارش شده است. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد.

جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی pH

pH	سیگنال تجزیه‌ای AA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای DA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای UA (μA)
۱/۰	۱/۹۳	۰/۰۹	۱/۴۴
۲/۰	۱/۸۲	۰/۴۸	۱/۳۲
۳/۰	۱/۵۸	۰/۵۳	۱/۷۴
۴/۰	۲/۳۲	۰/۹۵	۱/۲۲
۵/۰	۱/۸۱	۰/۹۲	۱/۰۷
۶/۰	۱/۷۷	۰/۹۱	۰/۶۷
۷/۰	۱/۹۴	۰/۴۲	۰/۵۴
۸/۰	۱/۱۸	۰/۲۴	۰/۲۹



شکل (۳-۸) بررسی اثر pH بافر فسفاتی در محدوده pH=۱/۰ تا pH=۸/۰ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرو مولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرو مولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.



به نظر می‌رسد برهم کنش آنالیت‌ها با نیکوتینیک اسید از نوع پیوند هیدروژنی بین هیدروژن‌های آنالیت‌ها و اکسیژن گروه اسیدی پلی‌نیکوتینیک اسید و بیشترین در این pH مشاهده می‌شود. بنابراین  $pH=4/0$  به عنوان pH بهینه انتخاب شد. زیرا در این pH سیگنال‌های تجزیه‌ای برای AA و DA بیشترین مقدار خود را دارند و سیگنال تجزیه‌ای UA نیز در این pH قابل ملاحظه است.

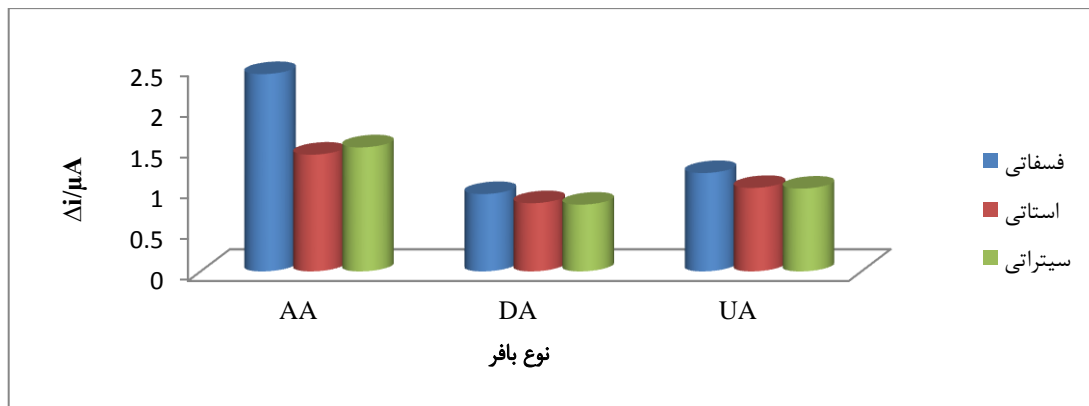
### ۳-۶-۲- بررسی اثر نوع بافر

پس از بررسی اثر pH، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، نوع بافر مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور اکسایش گونه‌های مورد نظر در محلول‌های بافر فسفاتی، استاتی و سیتراتی با  $pH=4/0$  مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی،  $1/0$  میلی‌لیتر آسکوربیک اسید  $1/0$  میلی‌مولار،  $0/5$  میلی‌لیتر اوریک اسید  $100/0$  میکرومولار،  $0/5$  میلی‌لیتر دوپامین  $100/0$  میکرومولار،  $5/0$  میلی‌لیتر محلول از بافر مورد نظر و  $1/0$  میلی‌لیتر سدیم کلراید  $0/2$  مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم  $10/0$  میلی‌لیتر رسید. با قرار گرفتن الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره در محلول ولتاموگرام با اعمال پتانسیل در محدوده  $200-600$  میلی‌ولت در ارتفاع پالس  $50$  میلی‌ولت، زمان پالس  $50$  میلی‌ثانیه و با سرعت روبش  $50$  میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید. برای محلول شاهد هم به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، آنالیت‌های مورد اندازه‌گیری اضافه نشد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد و اختلاف سیگنال شاهد و سیگنال محلول حاوی آنالیت‌ها در پتانسیل پیک آندی مربوط به هر ترکیب به صورت سیگنال تجزیه‌ای، در جدول (۳-۴) و نمودار (۳-۹) گزارش شده است. لازم به توضیح است که با توجه به حضور NaCl غلظت بافر مورد استفاده در قدرت یونی محلول اثری ندارد.

جدول (۳-۴): بررسی اثر نوع بافر

نوع بافر	سیگنال تجزیه‌ای AA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای UA ( $\mu\text{A}$ )
فسفاتی	۲/۴۱	۰/۹۵	۱/۲۱
استاتی	۱/۴۳	۰/۸۴	۱/۰۲
سیتراتی	۱/۵۲	۰/۸۲	۱/۰۲



شکل (۳-۹): بررسی اثر بافرهای فسفاتی، استاتی و سیتراتی در  $\text{pH} = 4.0$  بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید  $100/0$  میکرومولار، دوپامین  $5/0$  میکرومولار و اوریک اسید  $5/0$  میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید  $1/5$  میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره  $0.3$  میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود  $0.1$  مولار سنتز شده طی  $10$  سیکل در محدوده پتانسیل  $200$ - تا  $600$  میلی‌ولت، ارتفاع پالس  $50$  میلی‌ولت، زمان پالس  $50$  میلی‌ثانیه و با سرعت روبش  $50$  میلی‌ولت بر ثانیه.

همان طور که مشاهده می‌شود، بهترین حساسیت در محلول بافر فسفاتی به دست آمده است.

احتمالا در بافرهای استاتی و سیتراتی برهم‌کنش بین یون‌های بافر و آنالیت مانع از برهم‌کنش سطح با آنالیت می‌شود. بنابراین بافر فسفاتی به‌عنوان بافر بهینه در نظر گرفته شد.

### ۳-۶-۳- بررسی اثر حجم بافر

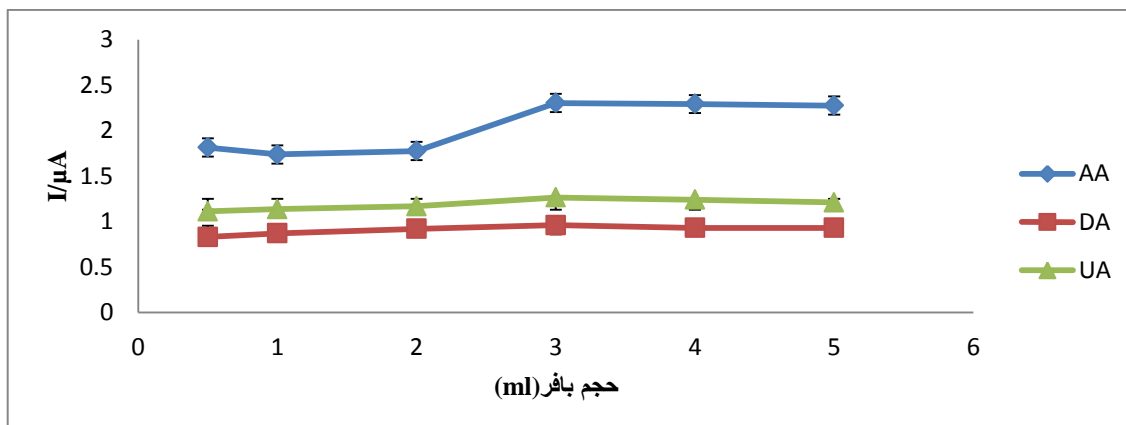
به منظور مشخص شدن اثر گونه‌های بافری‌کننده موجود در بافر فسفاتی بر آنالیت‌ها حجم بافر

مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر حجم بافر، حجم‌های ۵/۰ - ۰/۵ میلی‌لیتر بافر فسفات با pH=۴/۰ مورد استفاده قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی، ۱/۰ میلی‌لیتر آسکوربیک اسید ۱/۰ میلی مولار، ۰/۵ میلی‌لیتر اوریک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۰/۵ میلی‌لیتر دوپامین ۱۰۰/۰ میکرومولار حجم‌های معینی از محلول بافر فسفات و ۱/۰ میلی‌لیتر سدیم کلراید ۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. با قرار گرفتن الکتروود کربن-شیشه‌ای اصلاح شده در محلول ولتاموگرام با اعمال پتانسیل در محدوده ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت در ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید. برای محلول شاهد هم به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، آنالیت‌های مورد اندازه‌گیری اضافه نشد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. اختلاف سیگنال شاهد و سیگنال محلول حاوی آنالیت‌ها در پتانسیل پیک آندی مربوط به هر ترکیب به صورت سیگنال تجزیه‌ای در جدول (۳-۵) و نمودار (۳-۱۰) گزارش شده است.

جدول (۳-۵): بررسی اثر حجم بافر

حجم بافر (ml)	سیگنال تجزیه‌ای AA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای DA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای UA (μA)
۰/۵	۱/۸۱	۱/۱۷	۱/۱۱
۱/۰	۱/۷۴	۱/۲۳	۱/۱۴
۲/۰	۱/۷۷	۱/۲۹	۱/۱۷
۳/۰	۲/۳۰	۱/۳۵	۱/۲۶
۴/۰	۲/۲۹	۱/۳۲	۱/۲۴
۵/۰	۲/۲۷	۱/۳۱	۱/۲۱



شکل (۳-۱۰) بررسی اثر حجم‌های ۵/۰-۰/۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی در pH=۴/۰ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرومولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

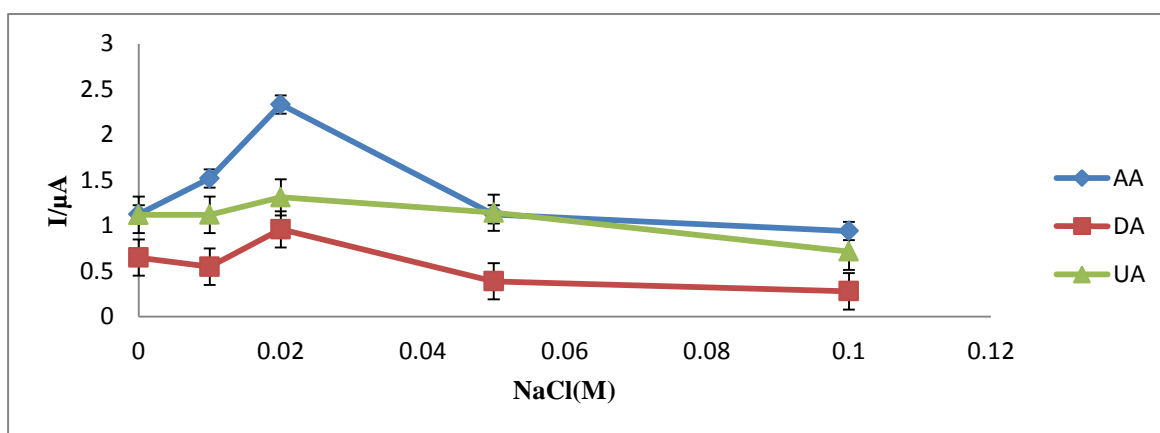
همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییر حجم بافر اثر چندانی بر سیگنال تجزیه‌ای DA و UA ندارد و برای AA بیشترین حساسیت در حجم‌های ۳/۰ میلی‌لیتر به دست آمده است، به دلیل اطمینان از کافی بودن ظرفیت بافری در اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی حجم ۳/۰ میلی‌لیتر به عنوان حجم بهینه بافر در نظر گرفته شد.

### ۳-۶-۴- بررسی اثر غلظت NaCl

با توجه به نقش NaCl در خنثی کردن اثر قدرت یونی، تاثیر غلظت NaCl به عنوان الکتروولیت در تعیین ولتامتری سه ترکیب AA، DA و UA مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور غلظت‌های مختلفی از NaCl در بازه ۰/۱۰-۰/۰۰ مولار مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۵-۴) مورد مطالعه قرار گرفت. در هر بار اندازه‌گیری غلظت مشخص و متفاوتی از NaCl به سل اضافه شد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۶) و نمودار (۳-۱۱) گزارش شده است.

جدول (۳-۶) بررسی اثر غلظت NaCl بر سیگنال‌های تجزیه‌ای

NaCl(M)	سیگنال تجزیه‌ای AA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای UA ( $\mu\text{A}$ )
۰/۰۰	۱/۱۳	۰/۶۵	۱/۱۲
۰/۰۱۰	۱/۱۶	۰/۵۵	۱/۱۲
۰/۰۲۰	۲/۳۷	۰/۹۵	۱/۲۱
۰/۰۵۰	۱/۱۲	۰/۳۹	۱/۱۴
۰/۱۰	۰/۹۴	۰/۲۸	۰/۷۲



شکل (۳-۱۱) نمودار اثر غلظت NaCl در بازه ۰/۰۰ - ۰/۱۰ مولار در بافر فسفات با  $\text{pH} = 4.0$  بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرومولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

باتوجه به نتایج ارائه شده در جدول (۳-۶) و نمودار (۳-۱۱) تا غلظت ۰/۰۲۰ مولار NaCl حساسیت برای هر سه آنالیت افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۲۰ مولار NaCl کاهش حساسیت مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل کم شدن تحرک آنالیت‌ها در محلول غلیظ برای رسیدن به سطح الکتروود باشد. بنابراین غلظت ۰/۰۲۰ مولار NaCl به‌عنوان غلظت بهینه‌ی NaCl

انتخاب شد.

### ۳-۶-۵- بررسی اثر نوع الکترولیت در سنتز پلیمر

برای دستیابی به حساسیت بیشتر اثر نوع الکترولیت در سنتز پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور برای اصلاح الکتروود با پلی نیکوتینیک اسید و MWCNTs به طور جداگانه از الکترولیت‌های اسیدی ( $\text{HNO}_3$ )، بازی ( $\text{NaOH}$ )، و خنثی ( $\text{NaCl}$ )، به صورت زیر استفاده گردید:

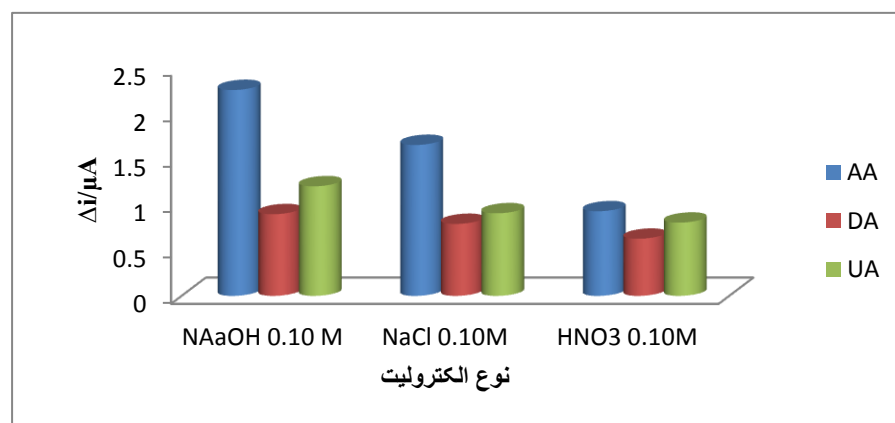
ابتدا در سه ظرف جداگانه ۱۵/۰ میلی گرم نیکوتینیک اسید در ۱/۰ میلی لیتر اتانول حل شد و ۳/۰ میلی گرم MWCNTs و ۹/۰ میلی لیتر محلول‌های ( $\text{HNO}_3$ )، ( $\text{NaOH}$ )، و ( $\text{NaCl}$ ) ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی همزده شد و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک همگن شد. این مخلوط همگن در سل دستگاه قرار داده شد و به وسیله ولتاژمتری چرخه‌ای در بازه ۱/۰- تا ۲/۰ ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی نیکوتینیک اسید نانولوله‌های کربنی چند-جداره روی سطح الکتروود تشکیل شود. سپس الکتروود اصلاح شده حاصل برای اندازه‌گیری سه ترکیب مورد نظر مطابق روش زیر به کار گرفته شد:

به سل الکتروشیمیایی، ۱/۰ میلی لیتر آسکوربیک اسید ۱/۰ میلی مولار، ۰/۵ میلی لیتر اوریک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۰/۵ میلی لیتر دوپامین ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۳/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی با  $\text{pH}=4/0$  و ۱/۰ میلی لیتر سدیم کلراید ۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد. با قرار گرفتن الکتروود کربن شیشه اصلاح شده در محلول، ولتاموگرام با اعمال پتانسیل در محدوده ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی ولت در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. برای محلول شاهد هم به همین طریق عمل شد

با این تفاوت که به محلول شاهد، آنالیت‌های مورد اندازه‌گیری اضافه نشد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. اختلاف سیگنال شاهد و سیگنال محلول حاوی آنالیت‌ها در پتانسیل آندی مربوط به هر ترکیب به صورت سیگنال تجزیه‌ای در جدول (۷-۳) و نمودار (۱۲-۳) گزارش شده است.

جدول (۷-۳) بررسی نوع محلول الکترولیت در سنتز پلیمر

نوع الکترولیت	سیگنال تجزیه‌ای AA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای UA ( $\mu\text{A}$ )
NaOH ۰/۱۰ M	۲/۲۶	۰/۹۶	۱/۲۱
NaCl ۰/۱۰ M	۱/۶۶	۰/۷۹	۰/۹۱
HNO <sub>3</sub> ۰/۱۰ M	۰/۹۳	۰/۶۳	۰/۸۱



شکل (۱۲-۳) بررسی اثر نوع الکترولیت در سنتز پلیمر در بافر فسفات با pH= ۴/۰ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرومولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروکد کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی-ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین حساسیت برای هر سه آنالیت در محیط سنتز بازی مشاهده شده است بنابراین NaOH ۰/۱۰ مولار به عنوان الکترولیت بهینه برای اصلاح الکتروکد در نظر گرفته

شد. زیرا در محیط بازی مخلوط نیکوتینیک اسید و MWCNT بهتر همگن شده و سیگنال زمینه کمترین مقدار را دارد. به نظر می‌رسد در محیط بازی فیلم پلیمری بهتری تشکیل می‌شود.

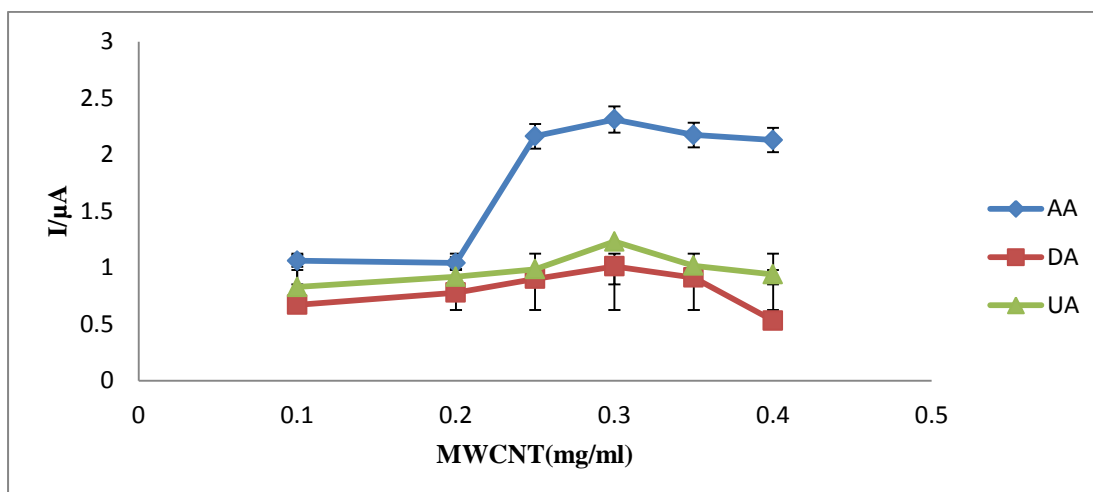
### ۳-۶-۶- بررسی اثر غلظت MWCNT

به منظور بررسی اثر غلظت MWCNT، در اصلاح الکتروود غلظت‌های مختلفی در بازه ۰/۴۰ - ۰/۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از MWCNT در سنتز پلیمر بر روی الکتروود عریان مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح الکتروود مطابق بخش (۳-۳-۳) انجام شد به طوری که در هر بار سنتز پلیمر، غلظت مشخص و متفاوت از MWCNT در سنتز پلیمر مورد استفاده قرار گرفت و روش کار برای اندازه‌گیری سه ترکیب در سطح الکتروود اصلاح شده مطابق روش بخش (۳-۵-۴) انجام شد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۸) و نمودار (۳-۱۳) گزارش شده است.

جدول (۳-۸) بررسی اثر غلظت MWCNT

سیگنال تجزیه‌ای UA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای AA ( $\mu\text{A}$ )	(میلی گرم بر میلی-لیتر) لیتر
۰/۸۳	۰/۶۷	۱/۰۶	۰/۱۰
۰/۹۳	۰/۷۸	۱/۰۴	۰/۲۰
۰/۹۸	۰/۸۴	۲/۱۶	۰/۲۵
۱/۲۳	۰/۹۷	۲/۳۱	۰/۳۰
۱/۰۲	۰/۸۴	۲/۱۷	۰/۳۵
۰/۹۴	۰/۵۳	۲/۱۳	۰/۴۰





شکل (۳-۱۳) نمودار اثر غلظت MWCNT در بازه ۰/۴۰ - ۰/۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر در بافر فسفاتی با pH=۴/۰ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرومولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

با توجه به نتایج به دست آمده از جدول (۳-۸) و نمودار (۳-۱۳)، با افزایش غلظت MWCNT

سیگنال تجزیه‌ای هر سه انالیت تا غلظت ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر افزایش می‌یابد و پس از این غلظت به مقدار کمی کاهش می‌یابد زیرا جریان زمینه افزایش یافته و سطح ناهموارتر می‌شود [۴۹]. بنابراین ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر به عنوان غلظت بهینه MWCNT در نظر گرفته شد.

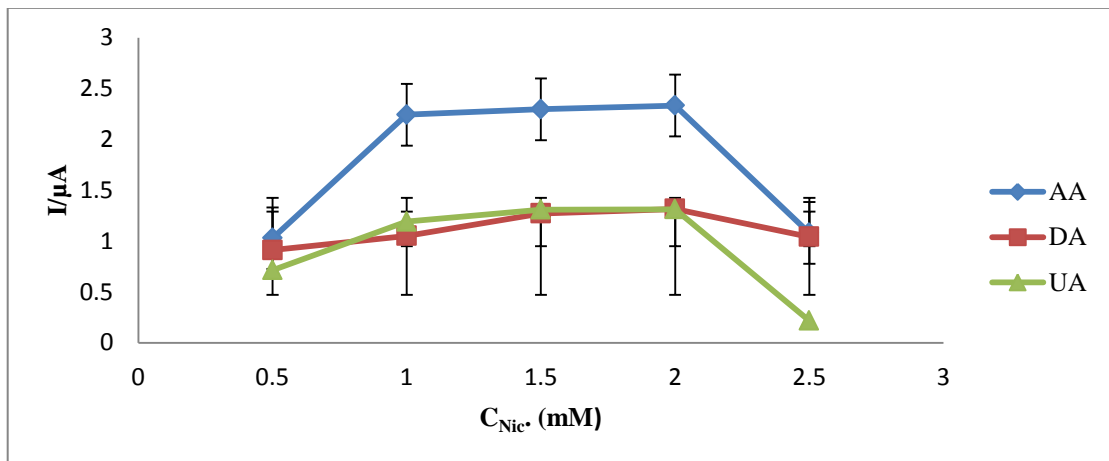
### ۳-۶-۷- بررسی اثر غلظت نیکوتینیک اسید

برای بررسی اثر غلظت نیکوتینیک اسید در مرحله اصلاح الکتروود غلظت های ۰/۵۰ - ۲/۵۰ میلی‌مولار از نیکوتینیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح الکتروود، مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۳-۳) انجام شد و در هر بار سنتز پلیمر در سطح الکتروود عریان، غلظت مشخصی از نیکوتینیک اسید مورد استفاده قرار گرفت. هر اندازه‌گیری سه بار انجام شد. اندازه‌گیری هر سه ترکیب مورد نظر در سطح الکتروود اصلاح شده مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۵-۴) انجام شد.

نتایج حاصل در جدول (۹-۳) و نمودار (۱۴-۳) گزارش شده است.

جدول (۹-۳): بررسی اثر غلظت نیکوتینیک اسید

غلظت نیکوتینیک اسید (میلی مولار)	سیگنال تجزیه‌ای AA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای UA ( $\mu\text{A}$ )
۰/۵۰	۱/۰۳	۰/۹۱	۰/۷۱
۱/۰	۲/۲۴	۱/۰۵	۱/۱۹
۱/۵۰	۲/۲۹	۱/۲۷	۱/۳۱
۲/۰	۲/۳۳	۱/۳۲	۱/۳۱
۲/۵۰	۱/۰۸	۱/۰۴	۰/۲۲



شکل (۱۴-۳) نمودار اثر غلظت نیکوتینیک اسید در بازه ۳۰/۰ - ۰/۵۰ میلی مولار در بافر فسفات با pH= ۴/۰ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرومولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰-۶۰۰ میلی ولت، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.

با توجه به نتایج حاصل از جدول (۹-۳) و نمودار (۱۴-۳)، با افزایش غلظت نیکوتینیک اسید

سیگنال تجزیه‌ای آنالیت‌ها افزایش یافته و در محدوده غلظتی ۱/۰-۲/۰ میکرومولار سیگنال تجزیه‌ای

تقریباً ثابت است و سپس با افزایش غلظت سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد احتمالاً در غلظت‌های بالا فیلم پلیمری مناسبی در سطح الکتروود تشکیل نمی‌شود که کاهش سیگنال را در پی دارد. بنابراین غلظت ۱/۵۰ میلی‌مولار برای نیکوتینیک اسید به‌عنوان غلظت بهینه برای سنتز پلیمر در نظر گرفته شد.

### ۳-۶-۸- بررسی تعداد سیکل‌ها در پلیمریزاسیون

برای بررسی اثر تعداد سیکل‌های ولتامتری چرخه‌ای در سنتز پلیمر، تعداد سیکل‌های مختلفی در بازه ۵-۱۵ سیکل در نظر گرفته شد و هر بار اصلاح الکتروود با تعداد سیکل‌های مشخص و متفاوت مطابق روش کار بخش (۳-۵-۶) انجام و مطابق روش ارائه شده در بخش (۲-۵-۴) مورد مطالعه قرار گرفت. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) و نمودار (۳-۱۵) گزارش شده است.

جدول (۳-۱۰) اثر تعداد سیکل‌های پلیمریزاسیون

تعداد سیکل‌ها	سیگنال تجزیه‌ای AA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای UA ( $\mu\text{A}$ )
۵	۱/۶۳	۰/۹۶	۱/۱۰
۷	۱/۵۹	۱/۳۷	۱/۴۴
۱۰	۲/۲۷	۱/۲۹	۱/۲۶
۱۲	۱/۶۵	۱/۳۴	۱/۲۴
۱۵	۱/۶۰	۱/۲۱	۱/۲۴



شکل (۳-۱۵) نمودار اثر تعداد سیکل‌های پلیمریزاسیون در بازه ۵-۱۵ در بافر فسفاتی با  $\text{pH}=4/0$  بر سیگنال تجزیه-ای محلول آسکوربیک اسید  $100/0$  میکرومولار، دوپامین  $5/0$  میکرومولار و اوریک اسید  $5/0$  میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید  $1/5$  میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره  $0/3$  میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود  $0/1$  مولار سنتز شده در محدوده پتانسیل  $200$ - تا  $600$  میلی‌ولت، ارتفاع پالس  $50$  میلی‌ولت، زمان پالس  $50$  میلی‌ثانیه و با سرعت روبش  $50$  میلی‌ولت بر ثانیه.

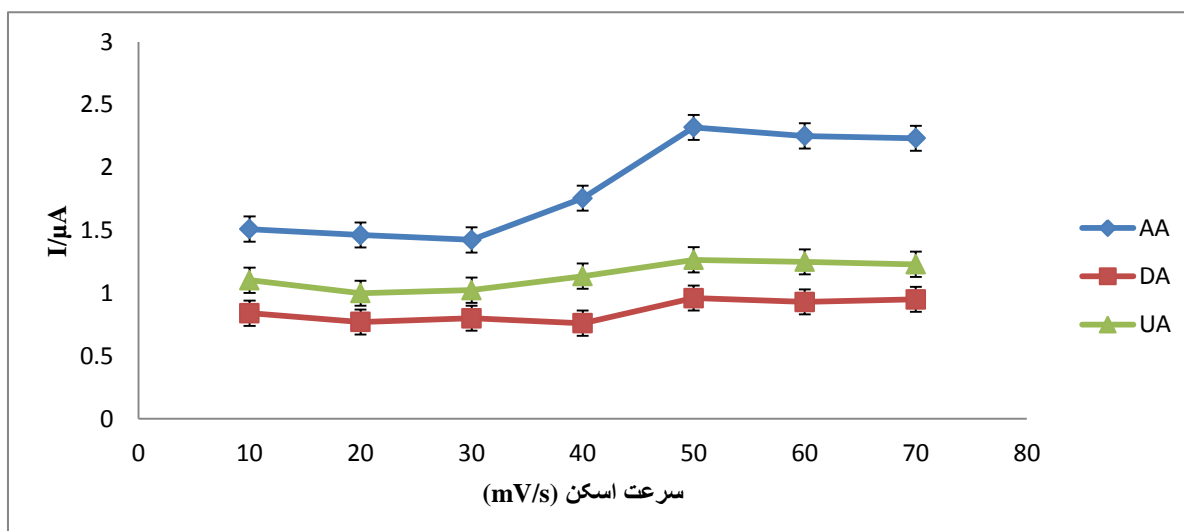
با توجه به نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) و نمودار (۳-۱۵) تعداد سیکل‌های پلیمریزاسیون بیشتر از ۷ اثر چندانی بر حساسیت DA و UA ندارد اما برای AA بیشترین حساسیت در تعداد ۱۰ سیکل پلیمریزاسیون مشاهده می‌شود. بنابراین تعداد ۱۰ سیکل به‌عنوان تعداد سیکل بهینه پلیمریزاسیون انتخاب شد.

### ۳-۶-۹- بررسی اثر سرعت روبش

به‌منظور بررسی اثر سرعت روبش در ولتامتری DPV ترکیبات مورد مطالعه، سرعت روبش در بازه  $70$ - $10$  میلی‌ولت بر ثانیه تغییر داده شد و ولتاموگرام‌های مربوطه مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۵-۴) ثبت گردید. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. نتایج به‌دست آمده در جدول (۳-۱۱) و نمودار (۳-۱۶) گزارش شده است.

جدول (۱۱-۳) بررسی اثر سرعت روبش در ولتامتری DPV

سرعت روبش (mv/s)	سیگنال تجزیه‌ای AA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای DA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای UA (μA)
۱۰	۱/۵۱	۰/۸۴	۱/۱۰
۲۰	۱/۴۶	۰/۷۷	۰/۹۹
۳۰	۱/۴۲	۰/۸۰	۱/۰۲
۴۰	۱/۷۵	۰/۷۶	۱/۱۴
۵۰	۲/۳۲	۰/۹۶	۱/۲۳
۶۰	۲/۲۵	۰/۹۳	۱/۲۵
۷۰	۲/۲۳	۰/۹۵	۱/۲۶



شکل (۳-۱۶) نمودار اثر سرعت روبش ولتامتری DPV در بازه ۱۰ - ۷۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بافر فسفات با ۴/۰ pH بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرومولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرومولار توسط الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت.

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول (۳-۱۱) و نمودار (۳-۱۶)، در سرعت روبش‌های پایین انتقال الکترون با سرعت کمی انجام می‌شود که این امر باعث کاهش حساسیت و پهن شدن پیک‌ها می‌شود. با افزایش سرعت روبش سرعت انتقال الکترون بیشتر می‌شود و پس از سرعت روبش ۵۰

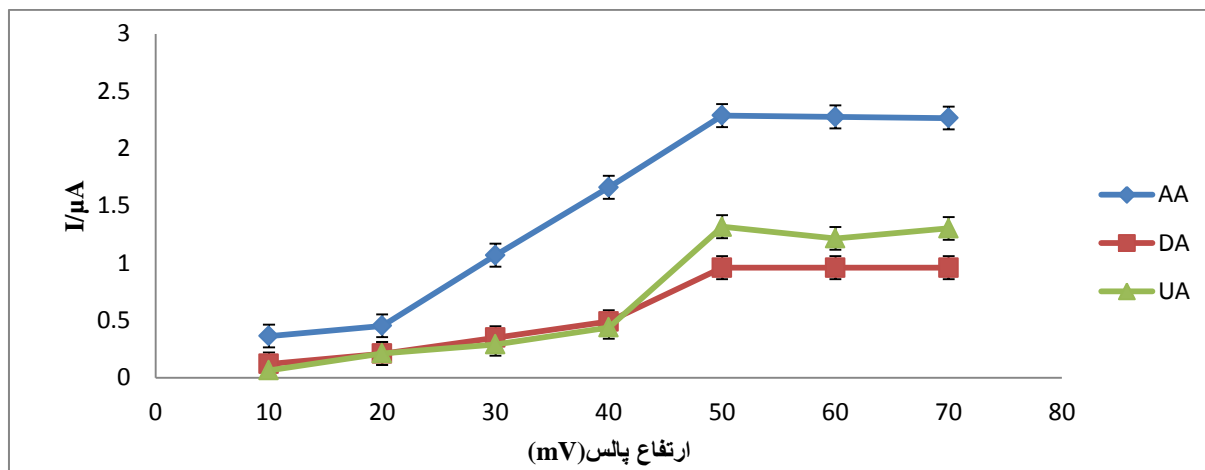
میلی‌ولت بر ثانیه تحت تاثیر انتقال جرم انجام می‌شود و تغییرات سرعت روبش اثری بر سیگنال‌های تجزیه‌ای ندارد. بنابراین سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به‌عنوان سرعت روبش بهینه انتخاب شد.

### ۳-۶-۱۰- بررسی اثر ارتفاع پالس

به‌منظور بررسی اثر ارتفاع پالس در ولتامتری DPV ترکیبات مورد مطالعه، ارتفاع پالس در بازه ۷۰-۱۰ میلی‌ولت تغییر داده شد و ولتاموگرام‌های مربوطه مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۵-۴) ثبت گردید. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. نتایج به‌دست آمده در جدول (۳-۱۲) و نمودار (۳-۱۷) گزارش شده است.

جدول (۳-۱۲) بررسی اثر ارتفاع پالس در ولتامتری DPV

ارتفاع پالس (mv)	سیگنال تجزیه‌ای AA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای DA (μA)	سیگنال تجزیه‌ای UA (μA)
۱۰	۰/۳۶	۰/۱۶	۰/۰۶
۲۰	۰/۴۵	۰/۲۸	۰/۲۱
۳۰	۱/۰۷	۰/۴۷	۰/۲۹
۴۰	۱/۶۶	۰/۶۶	۰/۴۴
۵۰	۲/۲۹	۱/۲۹	۱/۳۲
۶۰	۲/۲۸	۱/۲۹	۱/۲۲
۷۰	۲/۲۸	۱/۲۹	۱/۳۰



شکل (۳-۱۷) نمودار اثر ارتفاع پالس ولتامتری DPV در بازه ۷۰ - ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بافر فسفات با pH= ۴/۰ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار، دوپامین ۵/۰ میکرومولار و اوریک اسید ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

با توجه به نتایج به دست آمده از جدول (۳-۱۲) و نمودار (۳-۱۷)، با افزایش ارتفاع پالس سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و از ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت به بعد سیگنال تجزیه‌ای ثابت می‌ماند. با افزایش ارتفاع پالس سرعت انتقال الکترون افزایش می‌یابد و از ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت به بعد واکنش در سطح الکتروود توسط انتقال جرم کنترل می‌شود و انتقال بار اثری بر سیگنال‌های تجزیه‌ای ندارد. بنابراین ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت به عنوان ارتفاع پالس بهینه انتخاب شد.

### ۳-۷- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر شدت جریان سه ترکیب آسکوربیک، دوپامین و اوریک اسید، در روش DPV شرایط بهینه‌ی زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

- ۱- بافر فسفاتی با  $\text{pH}=4/0$
- ۲- حجم  $3/0$  میلی لیتر بافر
- ۳- سنتز پلیمر در محیط بازی در حضور  $\text{NaOH}$   $0/1$  مولار
- ۴- غلظت  $1/5$  میلی مولار نیکوتینیک اسید
- ۵- غلظت  $0/3$  میلی گرم بر میلی لیتر MWCNT
- ۶- محلول سدیم کلراید  $0/020$  مولار به عنوان الکترولیت
- ۷- تعداد سیکل های سنتز پلیمر  $10$  سیکل
- ۸- سرعت اسکن  $50$  میلی ولت بر ثانیه
- ۹- ارتفاع پالس  $50$  میلی ولت



۳-۸- بررسی تکرار پذیری، تکثیر پذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده با پلی-

### نیکوتینیک اسید- نانولوله‌های کربنی چندجداره

در ساخت یک الکتروود اصلاح شده به منظور اندازه‌گیری‌های کمی، برخی خصوصیات الکتروود از جمله تکرارپذیری<sup>۱</sup> و تکثیرپذیری<sup>۲</sup> پایداری<sup>۳</sup> الکتروود اصلاح شده باید مورد بررسی قرار گیرد که در ادامه به مطالعه این خصوصیات پرداخته می‌شود.

### ۳-۸-۱- بررسی تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده

تکثیرپذیری و تکرارپذیری الکتروود اصلاح شده، دو خصوصیت مهم الکتروودها می‌باشند. منظور از تکرارپذیری حسگر وجود شباهت ساختاری بین الکتروودهایی است که در یک دفعه به همراه همدیگر ساخته می‌شوند و منظور از تکثیرپذیری وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در دفعات جداگانه<sup>۴</sup> ساخته می‌شوند.

تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده با اصلاح الکتروود در چهار روز در شرایط بهینه بررسی شد. الکتروود اصلاح شده در بافر فسفاتی  $\text{pH}=4/0$  قرار گرفته و ولتاموگرام‌های ترکیبات مورد مطالعه به کمک ولتامتری پالس تفاضلی در محدوده  $200-600$  میلی‌ولت، سرعت روبش  $50$  میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس  $50$  میلی‌ولت در محلول‌هایی با غلظت نهایی  $50/0$ ،  $15/0$  و  $10/0$

- 
1. Repeatability
  2. Reproducibility
  3. Stability
  4. Between-run

میکرومولار به ترتیب نسبت به AA، DA و UA ثبت گردید. با هر الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه ۵ اندازه گیری تکراری انجام شد. نتایج حاصل در جدول های (۳-۱۳)، (۳-۱۴) و (۳-۱۵) آمده است.

جدول (۳-۱۳) نتایج حاصل از تکرار پذیری و تکثیر پذیری الکتروود اصلاح شده برای AA ۵۰/۰ میکرومولار

RSD%	سیگنال تجزیه ای AA (μA)						الکتروود
	میانگین	بار پنجم	بار چهارم	بار سوم	بار دوم	بار اول	
۳/۸۵	۱/۰۴±۰/۰۴*	۱/۰۴	۱/۰۹	۱/۰۱	۱/۰۴	۱/۰۱	الکتروود ۱
۱/۹۸	۱/۰۱±۰/۰۲	۱/۰۷	۰/۹۹	۱/۰۲	۰/۹۹	۱/۰۱	الکتروود ۲
۴/۷۶	۱/۰۵±۰/۰۵	۱/۰۸	۱/۰۹	۱/۱۰	۰/۹۹	۱/۰۰	الکتروود ۳
۲/۹۴	۱/۰۲±۰/۰۳	۰/۹۹	۱/۰۶	۱/۰۲	۰/۹۹	۱/۰۵	الکتروود ۴

\*انحراف استاندارد ۵ اندازه گیری تکراری

جدول (۳-۱۴) نتایج حاصل از تکرار پذیری و تکثیر پذیری الکتروود اصلاح شده برای DA ۱۵/۰ میکرومولار

RSD%	سیگنال تجزیه ای DA (μA)						الکتروود
	میانگین	بار پنجم	بار چهارم	بار سوم	بار دوم	بار اول	
۱/۰۰	۳/۵۳±۰/۰۴*	۳/۴۷	۳/۵۲	۳/۵۶	۳/۵۷	۳/۵۵	الکتروود ۱
۰/۷۳	۳/۵۵±۰/۰۳	۳/۵۸	۳/۵۸	۳/۵۶	۳/۵۲	۳/۵۲	الکتروود ۲
۱/۴۸	۳/۵۴±۰/۰۶	۳/۴۷	۳/۵۸	۳/۴۷	۳/۵۸	۳/۵۸	الکتروود ۳
۱/۴۸	۳/۵۴±۰/۰۶	۳/۴۸	۳/۵۸	۳/۵۸	۳/۴۸	۳/۵۸	الکتروود ۴

\*انحراف استاندارد ۵ اندازه گیری تکراری

جدول (۳-۱۵) نتایج حاصل از تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکترواد اصلاح شده برای UA ۱۰/۰ میکرومولار

RSD%	سیگنال تجزیه‌ای UA (μA)						الکترواد
	میانگین	بار پنجم	بار چهارم	بار سوم	بار دوم	بار اول	
۱/۵۳	۲/۰۶±۰/۰۴*	۲/۱۰	۲/۰۶	۲/۰۲	۲/۱۰	۲/۰۳	الکترواد ۱
۰/۳۸	۲/۰۸±۰/۰۱	۲/۰۷	۲/۰۸	۲/۰۶	۲/۰۹	۲/۰۹	الکترواد ۲
۱/۱۴	۲/۰۸±۰/۰۳	۲/۰۹	۲/۰۳	۲/۱۰	۲/۰۹	۲/۱۰	الکترواد ۳
۰/۷۶	۲/۰۹±۰/۰۲	۲/۰۹	۲/۱۰	۲/۱۰	۲/۰۶	۲/۱۰	الکترواد ۴

\*انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنادار بین نتایج گزارش شده، از آزمون تحلیل واریانس<sup>۱</sup> (ANOVA) دو جانبه استفاده گردید. تحلیل واریانس بررسی می‌کند که آیا تفاوت بین میانگین‌ها به گونه‌ای است که است که به کمک خطای تصادفی بتوان آن را توجیه کرد. برای استفاده از این آزمون جدول ANOVA تشکیل داده شد و با انجام محاسبات نتایج زیر حاصل گردید:

جدول (۳-۱۶): جدول ANOVA

منبع تغییرات	مجموع مربعات <sup>۲</sup> (SS)	درجه آزادی <sup>۳</sup> (df)	میانگین مربعات <sup>۴</sup> (MS)
بین نمونه‌های <sup>۵</sup>	$SS_b = n \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$	$K - 1$	$MS_b = \frac{SS_b}{K - 1}$
درون نمونه‌های <sup>۶</sup>	$SS_w = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$N - K$	$MS_w = \frac{SS_w}{N - K}$

1. Analysis of Variance
2. Sum of square
3. Degree of freedom
4. Mean square
5. Between – sample variation
6. Within – sample variation

عبارت‌های  $K$ ،  $n$  و  $N$  به ترتیب نشان دهنده تعداد گروه‌های اندازه‌گیری، تعداد اندازه‌گیری تکراری در هر گروه و تعداد کل اندازه‌گیری‌های تکراری هستند که در این مطالعه به ترتیب برابر با ۴، ۵ و ۲۰ می‌باشند. در این جدول  $x_{ij}$  نماینده زامین اندازه‌گیری روی  $i$  امین گروه است. میانگین گروه‌ها نیز عبارتند از  $\bar{x}_1$ ،  $\bar{x}_2$ ،  $\bar{x}_3$  و  $\bar{x}_4$  و میانگین تمام مقادیر هم گروه شده،  $\bar{x}$  می‌باشد [۴۶].

جدول (۳-۱۷): جدول ANOVA برای AA

F	میانگین مربعات (MS)	درجه آزادی (df)	مجموع مربعات (SS)	منبع تغییرات
۱/۳۰	۰/۰۰۱۷	۳	۰/۰۰۵	بین نمونه‌ای
	۰/۰۰۱۳	۱۶	۰/۰۲۱	درون نمونه‌ای

جدول (۳-۱۸): جدول ANOVA برای DA

F	میانگین مربعات (MS)	درجه آزادی (df)	مجموع مربعات (SS)	منبع تغییرات
۰/۱۵	۰/۰۰۰۴	۳	۰/۰۰۱۲	بین نمونه‌ای
	۰/۰۰۲۶	۱۶	۰/۰۴۱	درون نمونه‌ای

جدول (۳-۱۹): جدول ANOVA برای UA

F	میانگین مربعات (MS)	درجه آزادی (df)	مجموع مربعات (SS)	منبع تغییرات
۱/۰۰	۰/۰۰۰۷	۳	۰/۰۰۲۱	بین نمونه‌ای
	۰/۰۰۰۷	۱۶	۰/۰۱۱	درون نمونه‌ای

آزمون F در سطح اطمینان ۹۵٪ و درجات آزادی ۳ و ۱۶ طبق رابطه زیر به کار برده شد:

$$F_{\text{calculated}} = \frac{MS_b}{MS_w} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

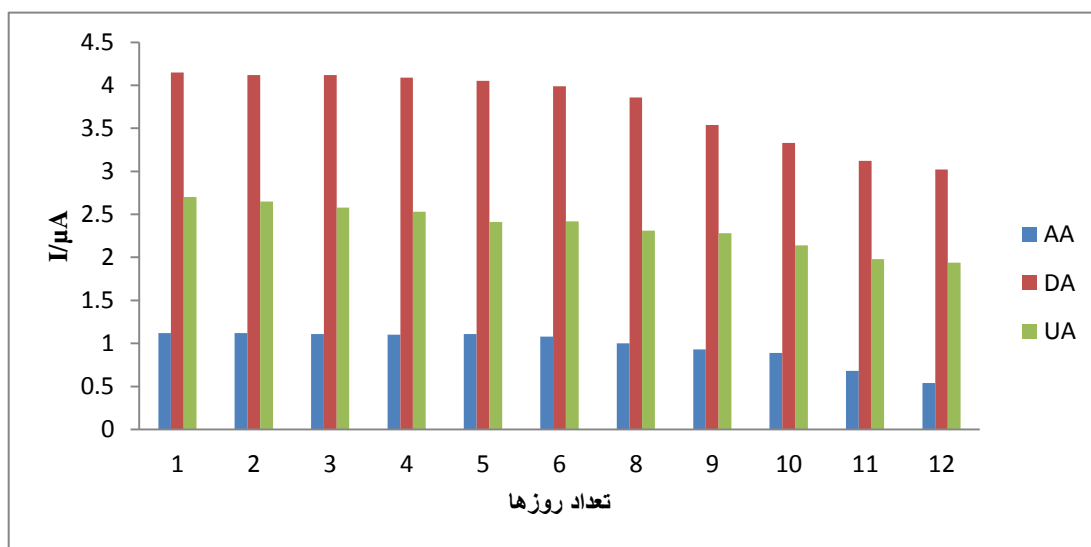
با استفاده از رابطه فوق مقدار F محاسبه شد که نتایج حاصل از آن در جدول‌های (۳-۱۷)، (۳-۱۸) و (۳-۱۹) گزارش شده است و با توجه به مقدار  $F_{\text{table}}$  در سطح اطمینان ۹۵٪ که برابر با ۳/۲۴ می‌باشد، عدم وجود اختلاف معنادار بین واریانس‌های محاسبه شده اثبات شد و این امر نشان می‌دهد الکترودها دارای تکرارپذیری و تکثیرپذیری می‌باشند.

### ۳-۸-۲- بررسی پایداری الکترودها اصلاح شده

منظور از پایداری الکترودها این است که سیگنال تجزیه‌ای ایجاد شده توسط الکترودها اصلاح شده در حضور شاهد و محلول آنالیت با زمان تغییر نکند. برای بررسی پایداری الکترودها اصلاح شده، اصلاح الکترودها و اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای سه آنالیت در شرایط بهینه انجام شد. سپس الکترودها اصلاح شده در محلول سود ۰/۱ مولار نگهداری و در روزهای متوالی برای غلظت‌های ۱۰۰/۰، ۱۵/۰ و ۱۵/۰ میکرومولار AA، DA و UA سیگنال تجزیه‌ای آنالیت‌ها ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در مدت ۹ روز تنها ۱۷ درصد کاهش یافته و ۸۳ درصد از فعالیت الکترودها اصلاح شده با پلی‌نیکوتینیک اسید-نانو لوله‌های کربنی چند جداره باقی می‌ماند. بنابراین این الکترودها از پایداری نسبی خوبی برخوردار است.

جدول (۳-۲۰) نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود

تعداد روزها	سیگنال تجزیه‌ای AA ( $\mu A$ )	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu A$ )	سیگنال تجزیه‌ای UA ( $\mu A$ )
۱	۱/۱۲	۴/۱۵	۲/۷۰
۲	۱/۱۲	۴/۱۲	۲/۶۵
۳	۱/۱۱	۴/۱۲	۲/۵۸
۴	۱/۱۰	۴/۰۹	۲/۵۳
۵	۱/۱۱	۴/۰۵	۲/۴۱
۶	۱/۰۸	۳/۹۹	۲/۴۲
۸	۱/۰۰	۳/۸۶	۲/۳۱
۹	۰/۹۳	۳/۵۴	۲/۲۸
۱۰	۰/۸۹	۳/۳۳	۲/۱۴
۱۱	۰/۶۸	۳/۱۲	۱/۹۸
۱۲	۰/۵۴	۳/۰۲	۱/۹۴



شکل (۳-۱۸) بررسی پایداری الکتروود درون محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید پس از ۱۲ روز متوالی

۳-۹- بررسی رفتار الکتروشیمیایی آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید در سطح

الکتروود اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله‌های کربنی چندجداره

جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید در سطح الکتروود اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله‌های کربنی چندجداره، تحقیق بر روی اثر pH و سرعت روبش بر سیگنال تجزیه‌ای آنالیت‌ها به وسیله ولتامتری چرخه‌ای و نیز بررسی‌های کروماتوگرافی انجام شد.

### ۳-۹-۱- بررسی اثر pH

به منظور مطالعه اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی آنالیت‌ها، ابتدا الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه تهیه شد. سپس pH بافر فسفاتی در بازه ۸/۰-۳/۰ تغییر داده شد و سیگنال مربوط به محلول-های ۴۰/۰ میکرومولار دوپامین، ۴۰/۰ میکرومولار اوریک اسید و ۱۰۰/۰ میکرومولار آسکوربیک اسید به کمک ولتامتری چرخه‌ای در بازه پتانسیل ۱۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت شد. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۲۱) و شکل‌های (۳-۱۹)، (۳-۲۰) و (۳-۲۱) آمده است.

رابطه بین پتانسیل و pH در دمای ۲۵°C برای یک واکنش اکسایش - کاهش نوعی مانند واکنش (۳-۱) با استفاده از معادله نرنست (رابطه (۳-۴)) به دست می‌آید:

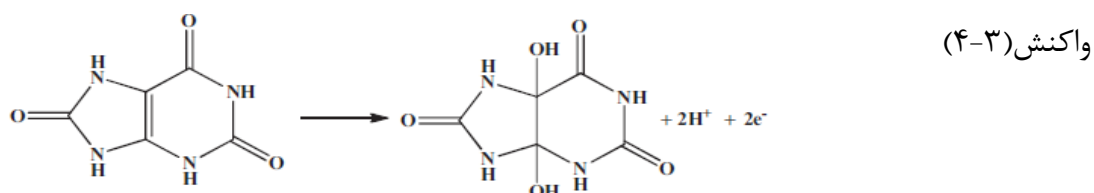
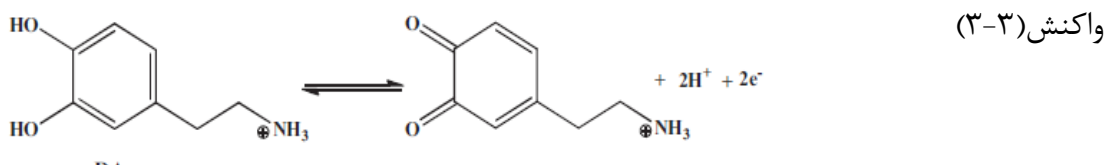
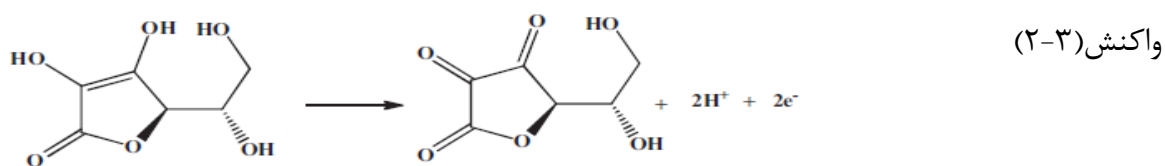


$$E = E^0_{\frac{ox}{Red}} - \frac{0/0591}{n} \log \frac{[Red]^b}{[ox]^a [H^+]^m} \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

$$E = E^0_{\frac{ox}{Red}} - \frac{0/0591}{n} \log \frac{[Red]^b}{[ox]^a} - m \times \frac{0/0591}{n} pH$$

در این رابطه  $E^0$ ،  $a$ ،  $b$ ،  $n$  و  $m$  به ترتیب عبارتند از: پتانسیل استاندارد (V)، ضرایب استوکیومتری گونه اکسایش یافته، ضرایب استوکیومتری گونه کاهش یافته، تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش و ضرایب استوکیومتری هیدروژن شرکت کننده در واکنش. غلظت محلول‌ها در معادله فوق مول بر لیتر (مولار) می‌باشد.

واکنش‌های (۲-۳)، (۳-۳) و (۴-۳) به ترتیب اکسایش آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید را نشان می‌دهد [۴۷]:



همان‌گونه که در شکل (۳-۱۹)، (۳-۲۰) و (۳-۲۱) مشاهده می‌شود، معادله رگرسیون خطی برای



سه ترکیب فوق در گستره pH ۳/۰ تا ۸/۰ به صورت‌های زیر محاسبه گردید:

$$AA: E_{pa} = 0.2651 - 0.0246 \text{ pH} \quad R^2 = 0.9968$$

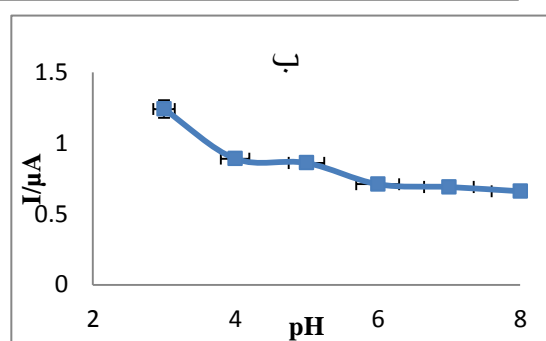
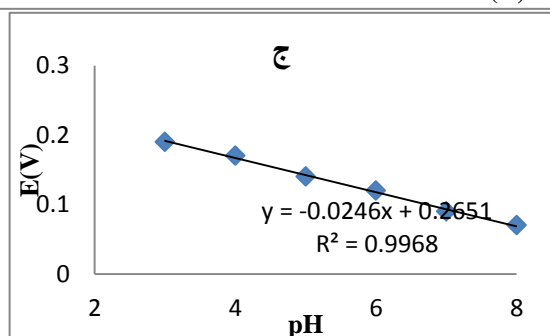
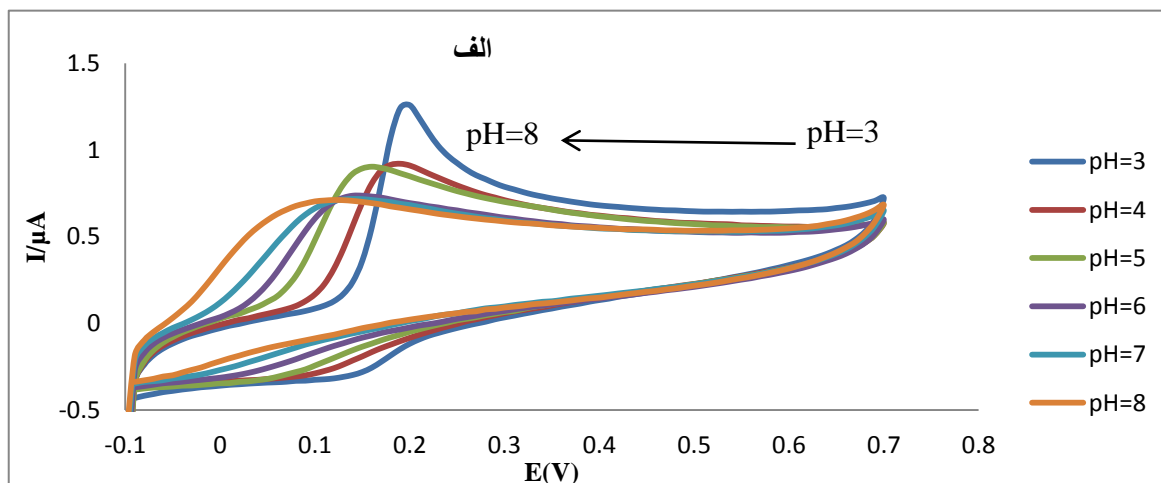
$$DA: E_{pa} = 0.5750 - 0.0549 \text{ pH} \quad R^2 = 0.9949$$

$$UA: E_{pa} = 0.6466 - 0.0603 \text{ pH} \quad R^2 = 0.9914$$

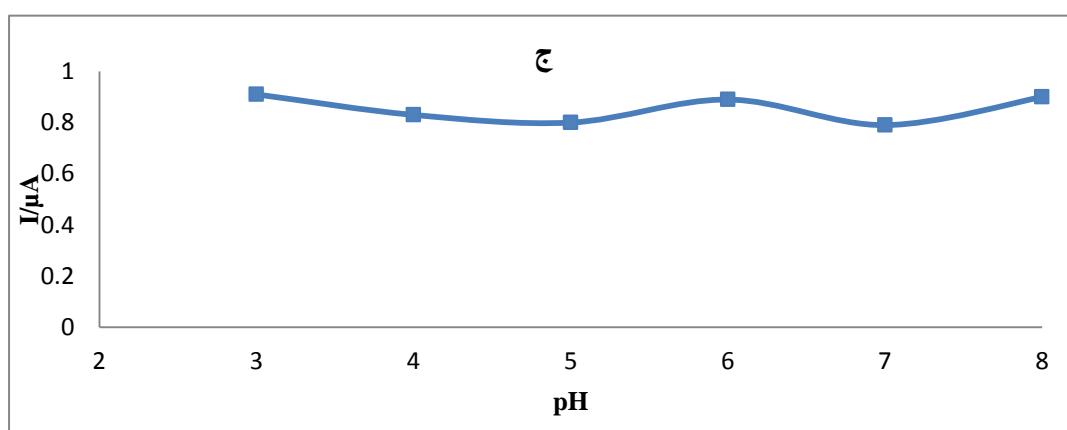
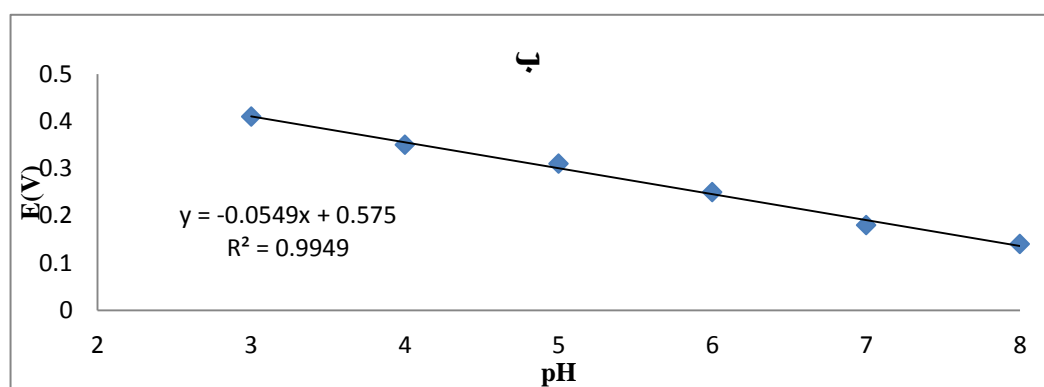
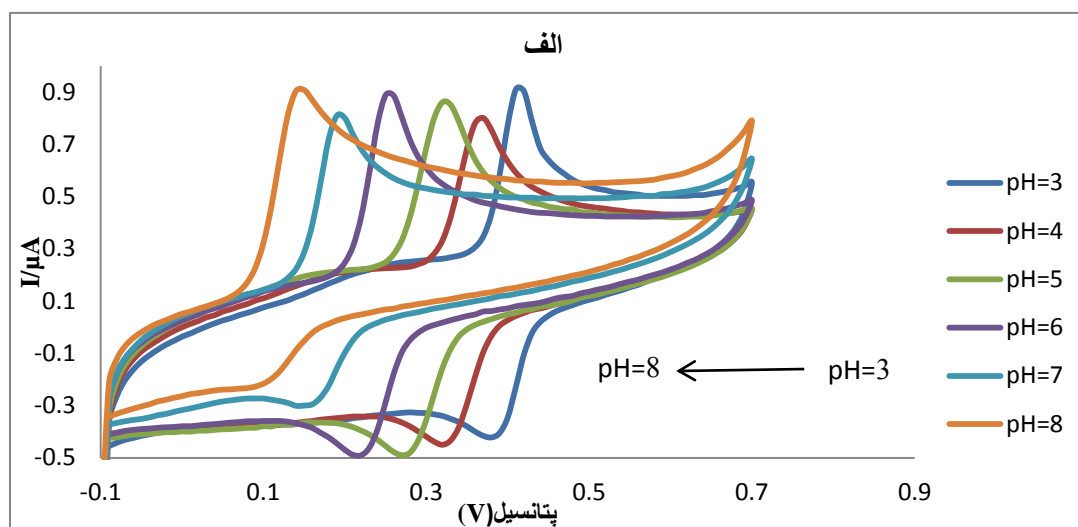
شیب معادله برای AA، برابر با ۰/۰۲۴۶ V/pH برای DA و ۰/۰۵۴۹ V/pH و برای UA ۰/۰۶۰۳ می‌باشد. به‌آمده است که بر اساس معادله نرنست تعداد الکترون و پروتون در واکنش اکسایش و کاهش برای AA تعداد پروتون‌ها تقریباً نصف الکترون‌ها و برای DA و UA برابر است. به‌طور کلی نتایج نشان می‌دهد که واکنش اکسایش و کاهش برای AA فرآیندی با انتقال ۲ الکترون و ۱ پروتون [۴۳] و DA و UA الکتروود اصلاح شده فرآیندی با انتقال ۲ الکترون و ۲ پروتون و مطابق واکنش‌های (۲-۳)، (۳-۳) و (۴-۳) می‌باشد [۱۴]. همان‌گونه که در شکل‌های (۱۹-۳)، (۲۰-۳) و (۳-۳) (۲۱) مشاهده می‌شود، با افزایش pH پتانسیل پیک آندی هر سه آنالیت ( $E_{pa}$ ) به‌صورت خطی به‌سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود. زیرا با افزایش pH غلظت  $H^+$  در محیط کاهش می‌یابد و واکنش به-سمت اکسایش بیشتر هر سه آنالیت جابه‌جا می‌شود و در نتیجه پتانسیل کاهش می‌یابد.

جدول (۳-۲۱) نتایج حاصل از بررسی اثر pH با ولتامتری چرخه‌ای

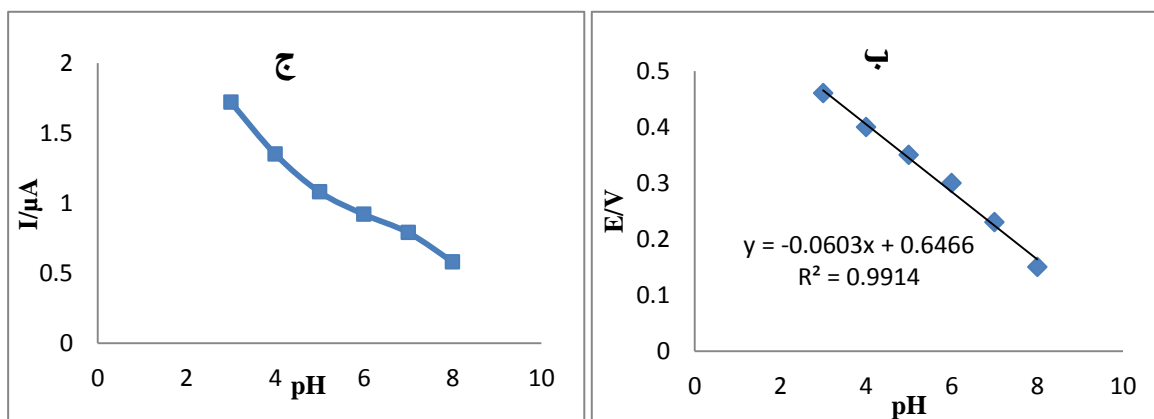
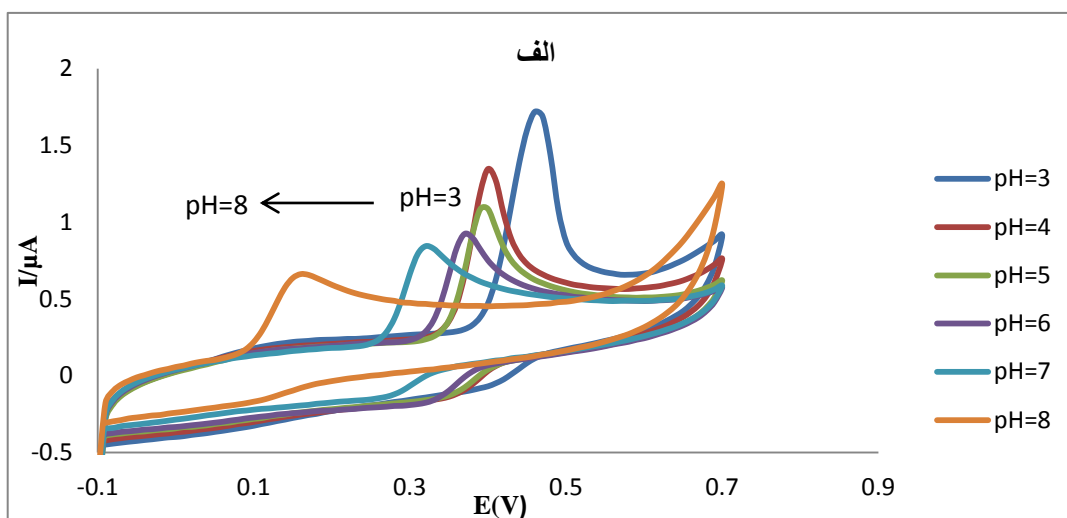
pH بافر فسفاتی	سیگنال تجزیه-ای آسکوربیک (μA)	پیک آندی آسکوربیک (V)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)	پیک آندی دوپامین (V)	سیگنال تجزیه-ای اوریک اسید (μA)	پیک آندی اوریک اسید (V)
۳/۰	۱/۴۲	۰/۱۸	۰/۹۱	۰/۴۱	۱/۷۲	۰/۴۶
۴/۰	۰/۸۸	۰/۱۷	۰/۷۸	۰/۳۶	۱/۳۵	۰/۴۰
۵/۰	۰/۸۶	۰/۱۴	۰/۸۶	۰/۳۲	۱/۰۸	۰/۳۹
۶/۰	۰/۷۰	۰/۱۲	۰/۹۲	۰/۲۵	۰/۹۲	۰/۳۷
۷/۰	۰/۶۹	۰/۱۱	۰/۸۱	۰/۱۹	۰/۶۳	۰/۳۱
۸/۰	۰/۶۹	۰/۰۹	۰/۹۰	۰/۱۴	۰/۶۳	۰/۱۵



شکل (۳-۱۹) الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱۰۰/۰ میکرومولار آسکوربیک اسید و بافر فسفاتی در بازه pH ۳/۰ تا ۸/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره (ب) نمودار پتانسیل بر حسب pH (ج) نمودار سیگنال تجزیه‌ای محلول آسکوربیک اسید ۱۰۰/۰ میکرومولار بر حسب pH در بازه پتانسیل ۱۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.



شکل (۳-۲۰) الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۴۰٪ میکرومولار دوپامین و بافر فسفات‌ی در بازه pH ۳/۰ تا ۸/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره (ب) نمودار پتانسیل بر حسب pH (ج) نمودار سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۴۰٪ میکرومولار بر حسب pH در بازه پتانسیل -۱۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.



شکل (۳-۲۱) الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۴۰/۰ میکرومولار اوریک اسید و بافر فسفات‌ی در بازه pH ۳/۰ تا ۸/۰ توسط الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره (ب) نمودار پتانسیل بر حسب pH (ج) نمودار سیگنال تجزیه‌ای محلول اوریک اسید ۴۰/۰ میکرومولار بر حسب pH در بازه پتانسیل ۱۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

### ۳-۹-۲- بررسی‌های کرونوآمپرومتری

به منظور مطالعه بیشتر بر روی رفتار الکتروشیمیایی دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید الکترود در شرایط بهینه اصلاح شد و به کمک کرونو آمپرومتری و معادله کاترل نمودار شدت جریان

بر حسب ( $t^{-1/2}$ ) ضریب نفوذ هر سه آنالیت محاسبه گردید. به این منظور کروماتوگراف محلول آسکوربیک اسید با غلظت‌های ۰/۰، ۶۰/۰، ۸۰/۰، ۹۰/۰ و ۱۰۰/۰ میکرومولار، محلول دوپامین با غلظت‌های ۱۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۵۰/۰ میکرومولار و محلول اوریک اسید با غلظت‌های ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰ و ۳۰/۰ میکرومولار در بافر فسفاتی pH=۴/۰ در پتانسیل ۰/۳۰، ۰/۷۰ و ۰/۵۰ ولت به ترتیب برای آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین و مدت زمان ۲۰ ثانیه ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل‌های (۳-۲۲)، (۳-۲۳) و (۳-۲۴) آمده است. رابطه کاترل (۳-۵) رابطه بین شدت جریان و زمان را بیان می‌کند.

$$I = \frac{nFAD^{1/2} C}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

در این رابطه  $n$ ،  $F$ ،  $A$ ،  $D$ ،  $C$  و  $t$  به ترتیب عبارتند از: تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش اکسایش و کاهش، عدد فارادی، مساحت سطح الکتروود اصلاح شده ( $\text{cm}^2$ )، ضریب نفوذ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )، غلظت آنالیت ( $\text{mmol/Lit}$ ) و زمان  $(s)$  [۴۷]

با استفاده از معادله کاترل و شیب نمودار  $I - t^{-1/2}$  شکل‌های (۳-۲۲)، (۳-۲۳) و (۳-۲۴) ضریب نفوذ سه آنالیت از رابطه (۳-۶) محاسبه شد.

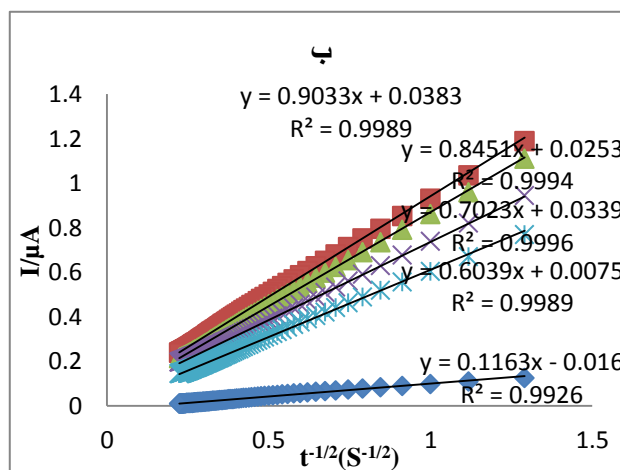
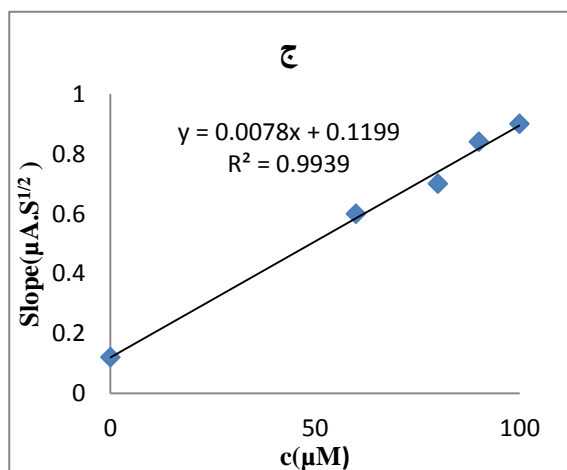
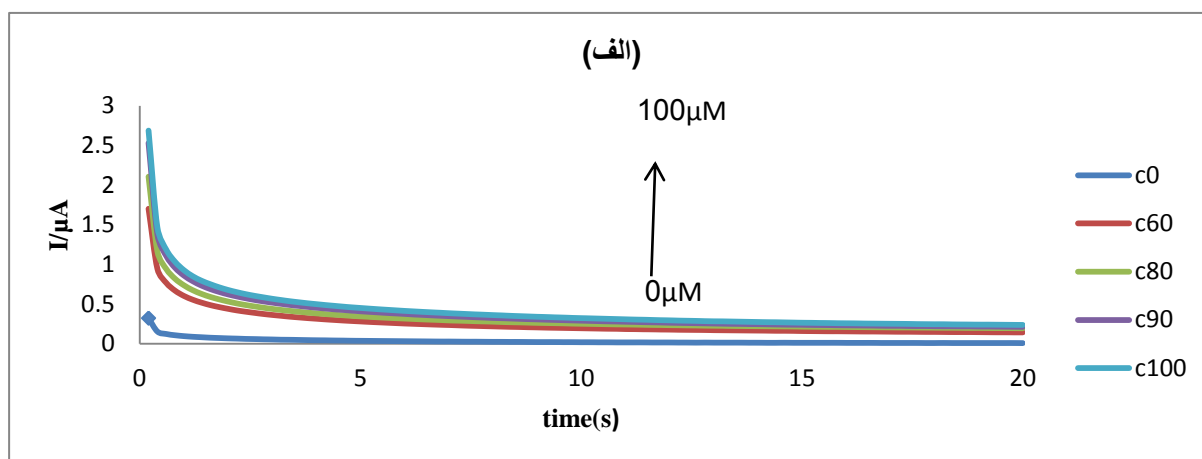
$$\text{slope} = \frac{nFCAD^{1/2}}{\pi^{1/2}} \rightarrow D = \sqrt{\frac{\text{slope} \times \pi^{1/2}}{nFA}} \quad \text{رابطه (۳-۶)}$$

با توجه به این که برای هر سه آنالیت  $n=2$ ،  $F$ ،  $A$  و  $\pi$  به ترتیب ۹۶۴۸۵، ۰/۰۵۹۴، ۳/۱۴ است ضریب نفوذ برای  $DA$ ،  $AA$  و  $UA$  به صورت زیر محاسبه شد:

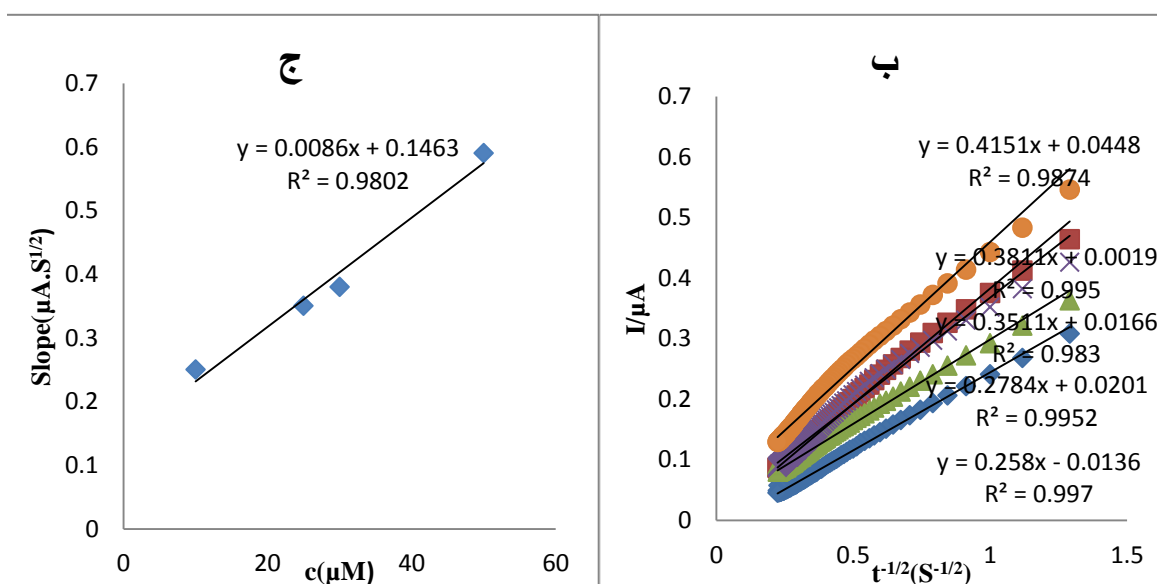
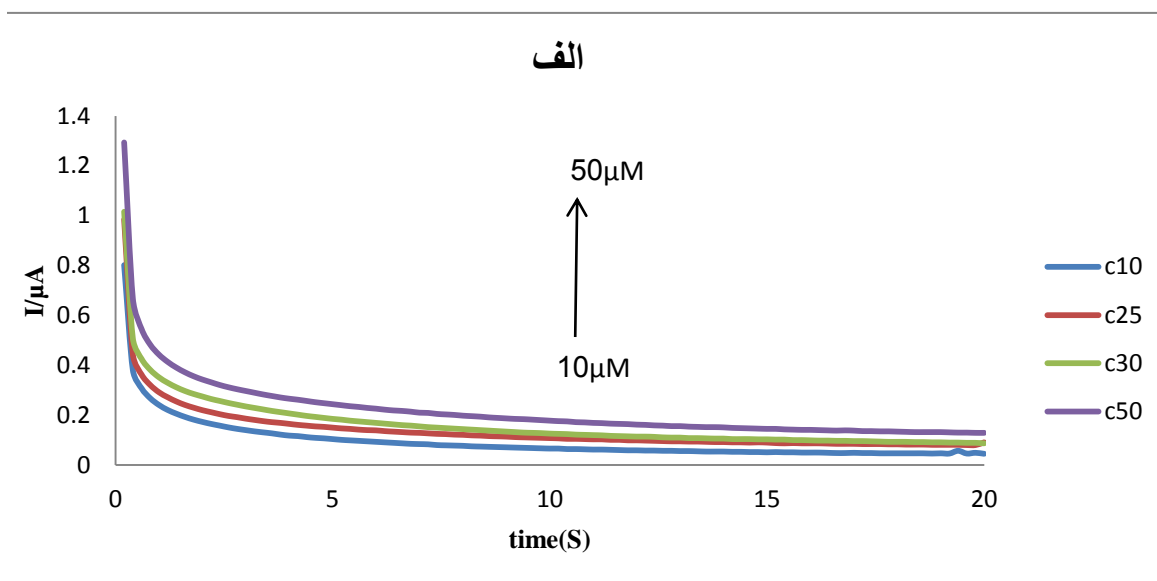
$$D_{AA}^{1/2} = (0.0078)(3/14)^{1/2} / 2(96485)(0.0594) = 1/20 \times 10^{-6} \rightarrow D_{AA} = 1/20 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{DA}^{1/2} = (0.0086)(3/14)^{1/2} / 2(96485)(0.0594) = 1/32 \times 10^{-6} \rightarrow D_{DA} = 1/32 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

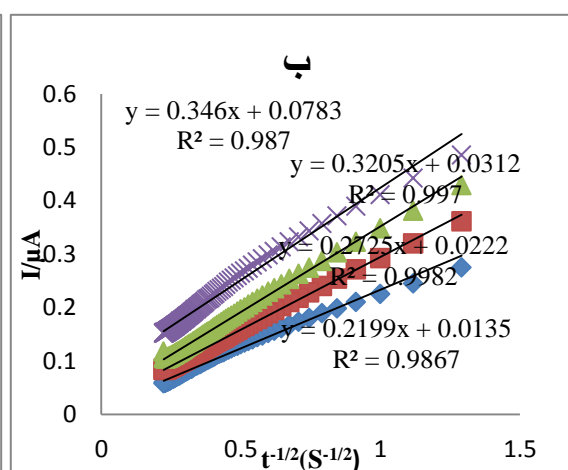
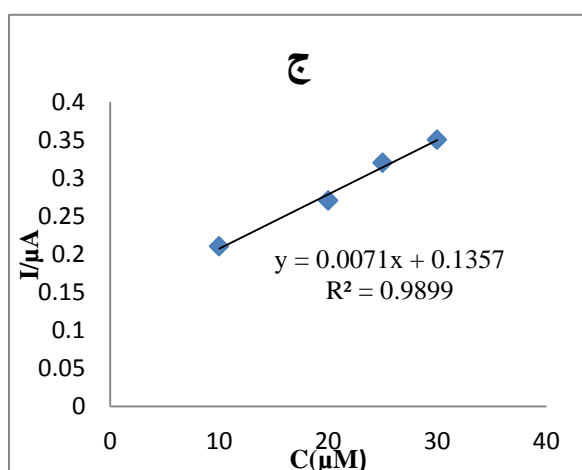
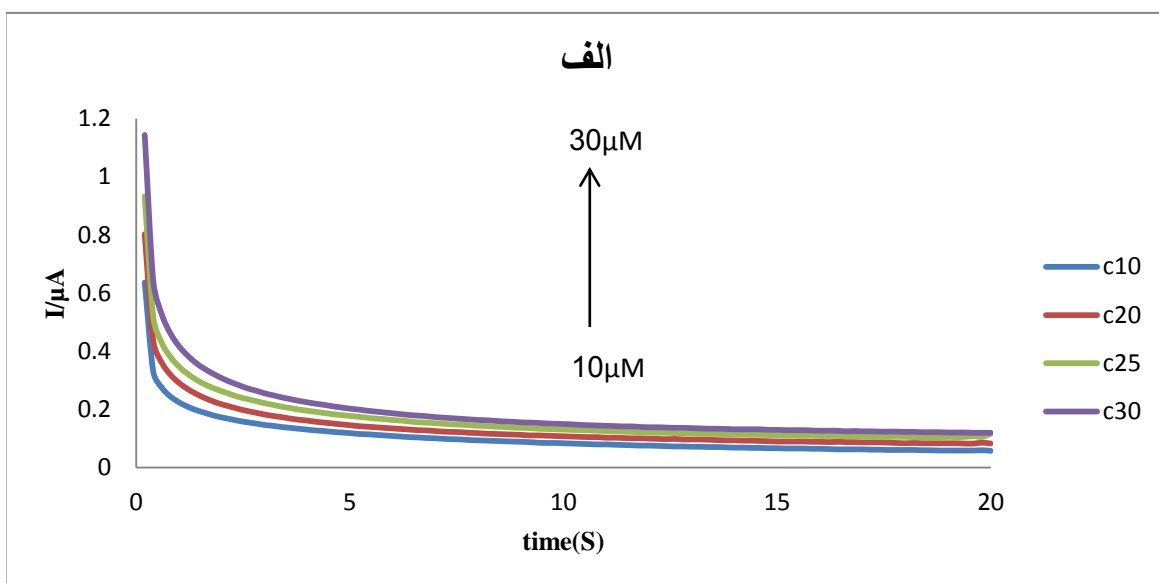
$$D_{UA}^{1/2} = (0.0071)(3/14)^{1/2} / 2(96485)(0.0594) = 1/11 \times 10^{-6} \rightarrow D_{UA} = 1/11 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



شکل (۳-۲۲) - الف) کرونو آمپروگرام‌های محلول AA با غلظت‌های ۰/۰، ۶۰/۰، ۸۰/۰، ۹۰/۰ و ۱۰۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی با pH=۴/۰ توسط الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چندجداره در پتانسیل ۰/۳ ولت و زمان ۲۰ ثانیه ب) نمودار جریان بر حسب  $t^{-1/2}$  ج) نمودار شیب (منحنی جریان بر حسب  $t^{-1/2}$ ) بر حسب غلظت AA.



شکل (۳-۲۳) - الف) کرونو آمپروگرام‌های محلول DA با غلظت‌های ۱۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۵۰/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌ی با pH=۴/۰ توسط الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چندجداره در پتانسیل ۰/۵ ولت و زمان ۲۰ ثانیه ب) نمودار جریان بر حسب  $t^{-1/2}$  (ج) نمودار شیب (منحنی جریان بر حسب  $t^{-1/2}$ ) بر حسب غلظت DA.



شکل (۳-۲۴) الف) کرونو آمپر و گرام های محلول UA با غلظت های ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰ و ۳۰/۰ میکرومولار و بافر فسفات با pH=۴/۰ توسط الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید و نانولوله های کربنی چند جداره در پتانسیل ۰/۷ ولت و زمان ۲۰ ثانیه ب) نمودار جریان بر حسب  $t^{-1/2}$  ج) نمودار شیب (منحنی جریان بر حسب  $t^{-1/2}$ ) بر حسب غلظت UA.

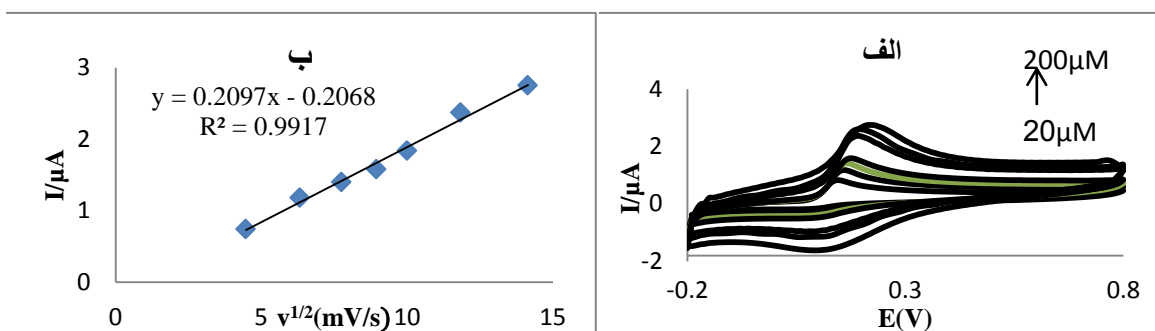


### ۳-۹-۳- بررسی اثر سرعت روبش

برای بررسی اثر سرعت روبش بر رفتار الکتروشیمیایی DA، AA و UA ابتدا الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه تهیه شد. سپس در سرعت‌های روبش ۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال برای DA، AA و UA به ترتیب با غلظت‌های ۴۰/۰، ۳۰/۰ و ۱۰۰/۰ میکرومولار به کمک ولتامتری چرخه‌ای در بازه پتانسیل ۲۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول‌های (۲۳-۳)، (۲۴-۳) و (۲۵-۳) و شکل‌های (۲۵-۳)، (۲۶-۳) و (۲۷-۳) آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود رابطه جریان با جذر سرعت روبش خطی بوده و معادله رگرسیون خطی در گستره ۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای AA به صورت  $I_{pa} = -0.2068 + 0.2097 v^{1/2}$ ، در گستره ۱۰ تا ۴۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای DA به صورت  $I_{pa} = -0.1733 + 0.1284 v^{1/2}$ ، در گستره ۱۰ تا ۱۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای UA به صورت  $I_{pa} = -0.4074 + 0.2198 v^{1/2}$ ، محاسبه شد. بنابراین واکنش به‌وسیله فرآیند نفوذ کنترل می‌شود.

جدول (۲۲-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه‌ای بر روی AA

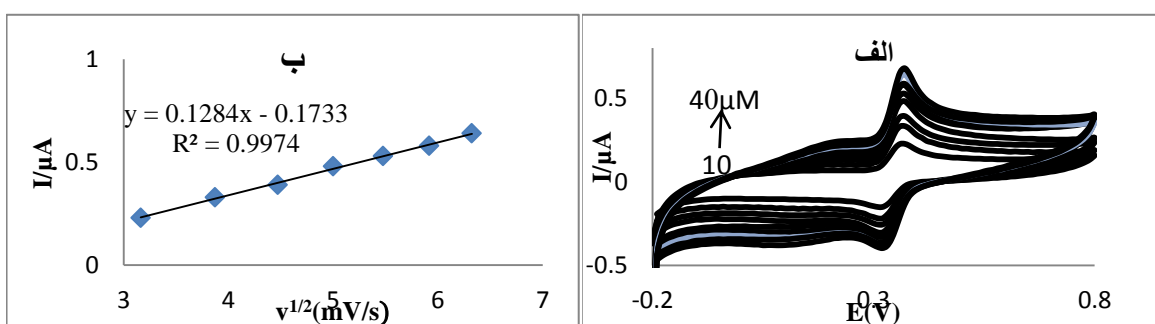
سرعت روبش (mV/s)	سیگنال تجزیه‌ای AA (μA)	پتانسیل پیک آندی AA (v)
۲۰	۰/۷۴	۰/۱۳
۴۰	۱/۱۸	۰/۱۶
۶۰	۱/۴۰	۰/۱۶
۸۰	۱/۵۸	۰/۱۷
۱۰۰	۱/۸۴	۰/۱۸
۱۴۰	۲/۳۷	۰/۱۹
۲۰۰	۲/۷۵	۰/۲۱



شکل (۳-۲۵) الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول AA ۱۰۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی pH=۴/۰ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی‌نیکوتینیک اسید-نانو لوله‌های کربنی چند جداره در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل -۰/۸۰ - ۰/۲۰ ولت ب) نمودار جریان برحسب جذر سرعت روبش

جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه‌ای بر روی DA

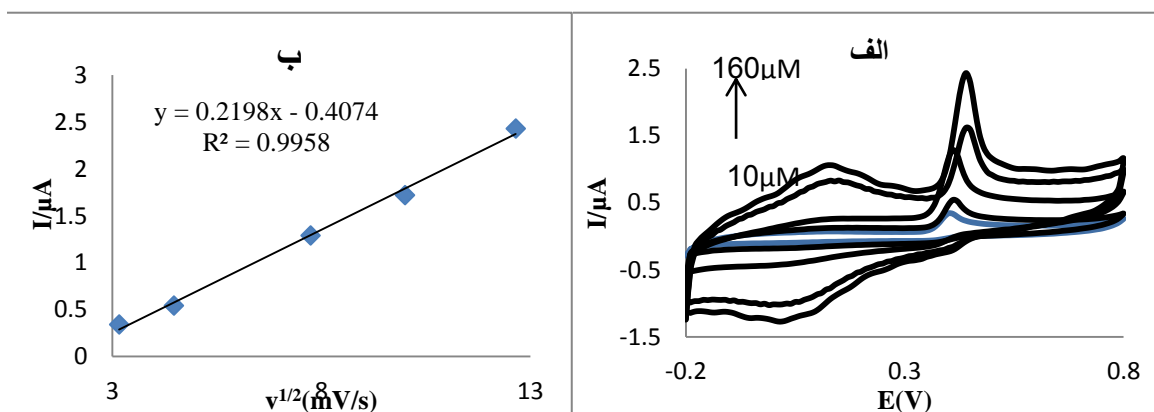
پتانسیل پیک آندی DA (v)	سیگنال تجزیه‌ای DA ( $\mu\text{A}$ )	سرعت روبش (mV/s)
۰/۳۵	۰/۲۳	۱۰
۰/۳۵	۰/۳۳	۱۵
۰/۳۶	۰/۳۹	۲۰
۰/۳۶	۰/۴۸	۲۵
۰/۳۶	۰/۵۳	۳۰
۰/۳۷	۰/۵۹	۳۵
۰/۳۷	۰/۶۴	۴۰



شکل (۳-۲۶) الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول DA ۴۰/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی pH=۴/۰ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی‌نیکوتینیک اسید-نانو لوله‌های کربنی چند جداره در گستره سرعت روبش ۱۰ تا ۴۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل -۰/۸۰ - ۰/۲۰ ولت ب) نمودار جریان برحسب جذر سرعت روبش

جدول (۳-۲۴) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه‌ای بر روی UA

سرعت روبش (mV/s)	سیگنال تجزیه‌ای UA (μA)	پتانسیل پیک آندی UA (V)
۱۰	۰/۳۴	۰/۴۰
۲۰	۰/۵۴	۰/۴۱
۶۰	۱/۲۹	۰/۴۲
۱۰۰	۱/۷۲	۰/۴۵
۱۶۰	۲/۴۳	۰/۴۵



شکل (۳-۲۷) الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول UA ۳۰/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌ی pH=۴/۰ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی‌نیکوتینیک اسید-نانو لوله‌های کربنی چند جداره در گستره سرعت روبش ۱۰ تا ۱۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل -۰/۸۰ - ۰/۲۰ ولت ب) نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش.

رابطه پتانسیل پیک آندی یا کاتدی با سرعت روبش از رابطه (۳-۷) به دست می‌آید [۴۸].

$$E(V) = E_0' + \frac{0.78RT}{(1-\alpha)nF} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left[ \frac{D^{1/2}}{k_0} \right] + \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \ln \left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \right) + \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \ln v \quad \text{رابطه (۳-۷)}$$

در این رابطه  $E_0'$  پتانسیل فرمال (V)، R ثابت گازها ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )، T دما بر حسب (K)،  $\alpha$  ضریب انتقال بار، n تعداد الکترون‌های منتقل شده، F عدد فارادی، D ضریب نفوذ

$k_0$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)، ثابت سرعت انتقال الکترون (cm.s<sup>-1</sup>)،  $v$  سرعت روبش (V/s)، و  $E_p$  پتانسیل پیک آندی یا کاتدی (V) است.

با استفاده از رابطه (۷-۳) و شیب منحنی  $E$  بر حسب  $\ln v$ ،  $\alpha$  از رابطه (۸-۳) محاسبه می‌شود.

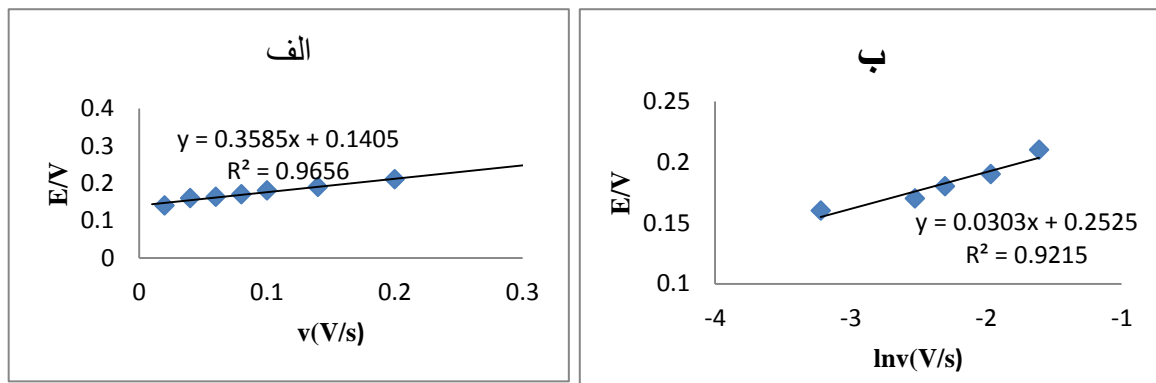
$$\text{Slope} = \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \rightarrow \alpha = 1 - \frac{RT}{2nF \times \text{slope}} \quad \text{رابطه (۸-۳)}$$

باتوجه به این‌که برای هر سه آنالیت  $n=2$  است و با استفاده از شیب شکل‌های (۳-۲۸) تا (۳-۳۰)،  $\alpha$  به صورت زیر محاسبه گردید.

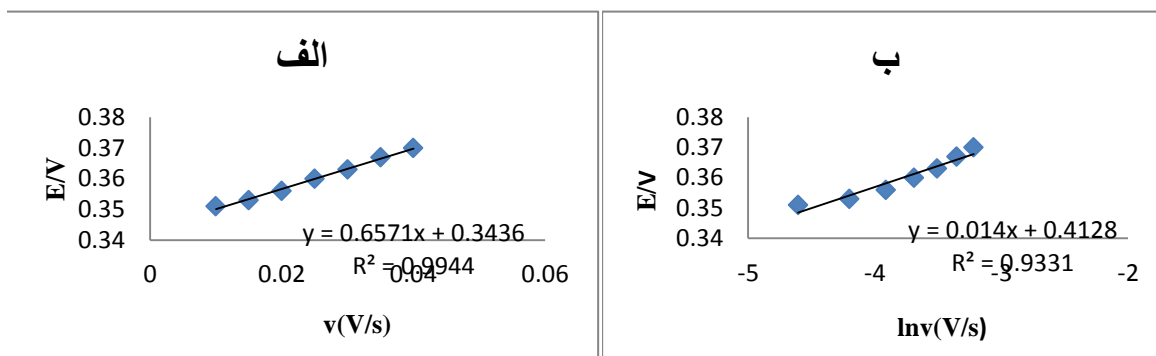
$$\alpha_{AA} = 1 - \left[ \frac{(8/314 \times 298/2)}{(2 \times 2 \times 96485 \times 0.3030)} \right] = 0.79$$

$$\alpha_{DA} = 1 - \left[ \frac{(8/314 \times 298/2)}{(2 \times 2 \times 96485 \times 0.114)} \right] = 0.54$$

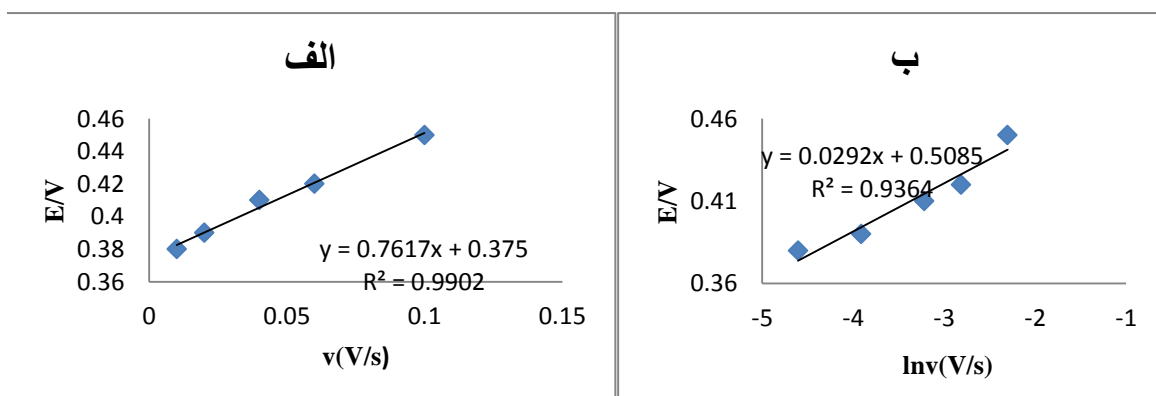
$$\alpha_{UA} = 1 - \left[ \frac{(8/314 \times 298/2)}{(2 \times 2 \times 96485 \times 0.292)} \right] = 0.78$$



شکل (۳-۲۸) الف) نمودار پتانسیل پیک آندی AA بر حسب سرعت روبش ولتاموگرام چرخه‌ای ب) نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در محلول ۳۰/۰ میلی‌مولار و بافر فسفات‌ی pH=۴/۰ در گستره روبش ۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل ۲۰۰-۸۰۰ میلی‌ولت.



شکل (۳-۲۹) - الف) نمودار پتانسیل پیک آندی DA بر حسب سرعت روبش ولتاموگرام چرخه‌ای ب) نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در محلول ۳۰/۰ میلی‌مولار و بافر فسفاتی در pH=۴/۰ در گستره روبش ۱۰ تا ۴۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل ۲۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت.



شکل (۳-۳۰) - الف) نمودار پتانسیل پیک آندی UA بر حسب سرعت روبش ولتاموگرام چرخه‌ای ب) نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در محلول ۳۰/۰ میلی‌مولار و بافر فسفاتی در pH=۴/۰ در گستره روبش ۱۰ تا ۱۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل ۲۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت.

### ۳-۱۰- رسم منحنی کالیبراسیون

کالیبراسیون مهم‌ترین مرحله در توسعه روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ی مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی روش باتوجه به دامنه‌ی خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها باتوجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج است. بررسی منحنی کالیبراسیون در چهار حالت با هدف نمایش عدم برهم‌کنش آنالیت‌های حاضر در محلول مورد بررسی انجام شد. به این منظور به چهار شکل زیر عمل شد:

**حالت اول:** به سل الکتروشیمیایی ۰/۳ میلی‌لیتر بافر فسفاتی  $\text{pH}=4/0$  و ۱/۰ میلی‌لیتر سدیم کلرید ۰/۲ مولار افزوده شد. سپس ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول‌های استاندارد حاوی آنالیت‌ها به صورتی اضافه شد که غلظت نهایی AA، DA و UA به ترتیب در گستره‌های غلظتی ۱۴۰/۰-۱/۰، ۷۰/۰-۰/۲۵ و ۶۰/۰-۰/۲۵ میکرومولار تغییر کند و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. برای تهیه محلول شاهد هم به طریق مشابه عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آنالیت‌ها اضافه نشدند. شدت جریان شاهد و نمونه در محدوده‌ی پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت با استفاده از روش DPV با سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه ثبت و اختلاف جریان در پتانسیل پیک آندی مربوط به هر آنالیت به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۲۵) و (۳-۲۶)، (۳-۲۷) و نمودارهای (۳-۳۱) و (۳-۳۲)، (۳-۳۳) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه برای آسکوربیک اسید در گستره‌ی غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار، برای دوپامین در گستره‌ی غلظتی ۵۰/۰-۱/۰ میکرومولار و برای اوریک اسید در گستره‌ی غلظتی ۴۵/۰-۱/۰ میکرومولار بین غلظت و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. شکل (۳-۳۴) ولتاموگرام کالیبراسیون AA، DA و UA در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-

۲۰/۰، ۱/۰-۵۰/۰ و ۱/۰-۴۰/۰ میکرومولار را نشان می‌دهد.

با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون برای ترکیبات مورد نظر به صورت زیر به دست آمد: برای آسکوربیک اسید در گستره غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار، برای دوپامین در گستره غلظتی ۱/۰-۵۰/۰ میکرومولار و برای اوریک اسید در گستره غلظتی ۱/۰-۴۵/۰ میکرومولار به صورت زیر محاسبه شد:

$$\Delta i_{AA} = 0.0256 C_{AA} - 0.3160 \quad R^2 = 0.9923$$

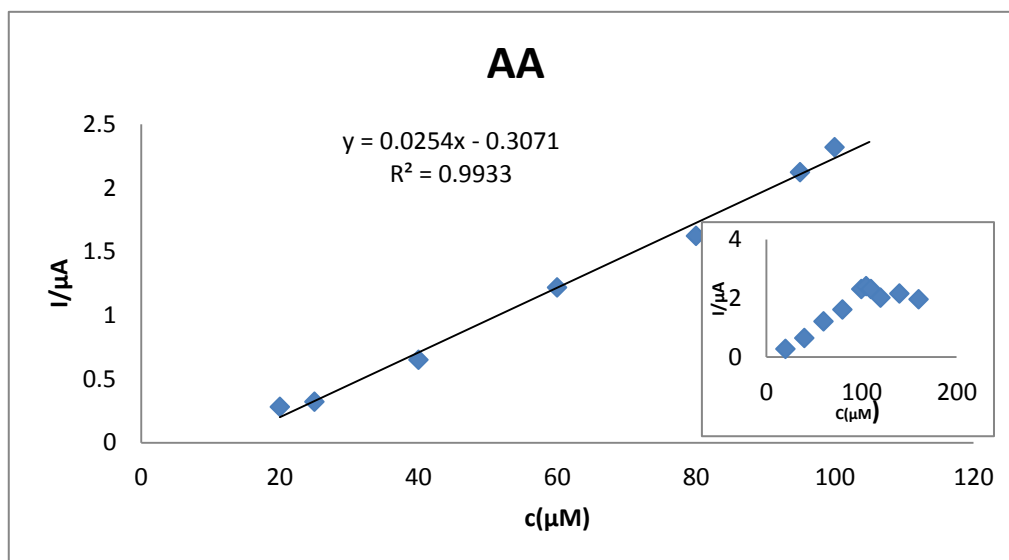
$$\Delta i_{DA} = 0.2199 C_{DA} + 0.2189 \quad R^2 = 0.9991$$

$$\Delta i_{UA} = 0.1829 C_{UA} + 0.2557 \quad R^2 = 0.9984$$

در این معادلات  $\Delta i$  اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد (سیگنال تجزیه‌ای) بر حسب  $\mu A$ ،  $C_{DA}$ ،  $C_{UA}$  و  $C_{AA}$  به ترتیب غلظت آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید بر حسب میکرومولار می‌باشند.

جدول (۳-۲۵) نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار AA

سیگنال تجزیه‌ای (μA) در پتانسیل پیک آندی ۰/۱۰ ولت	غلظت AA (μM)
۰/۲۸	۲۰/۰
۰/۳۲	۲۵/۰
۰/۶۵	۴۰/۰
۱/۲۲	۶۰/۰
۱/۶۲	۸۰/۰
۲/۱۲	۹۵/۰
۲/۴۱	۱۰۰/۰
۲/۳۹	۱۰۵/۰
۲/۳۱	۱۱۰/۰
۲/۱۶	۱۲۰/۰
۲/۲۱	۱۴۰/۰

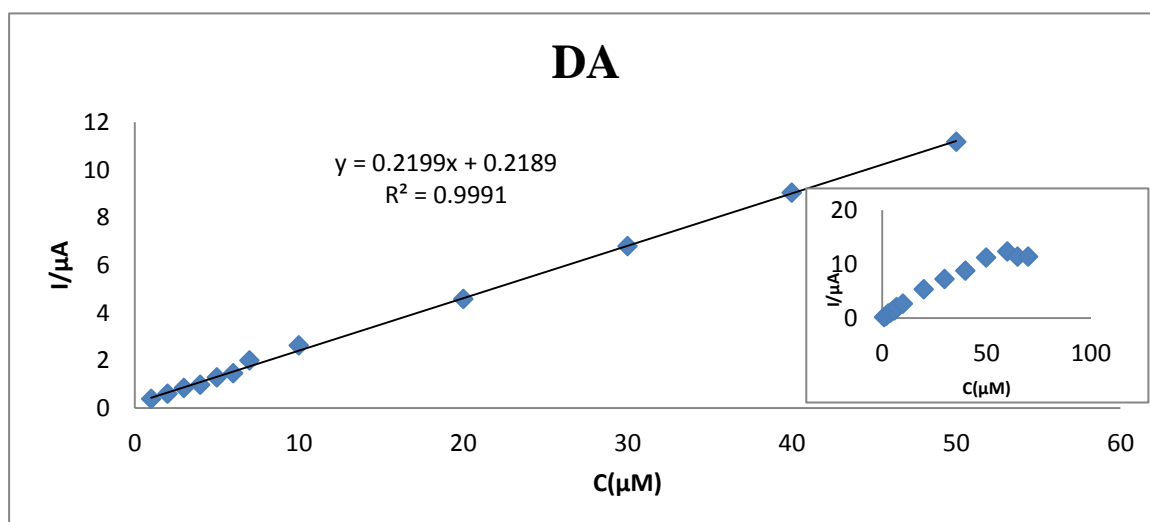


شکل (۳-۳۱) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار AA



جدول (۳-۲۶) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۶۵/۰ میکرومولار DA

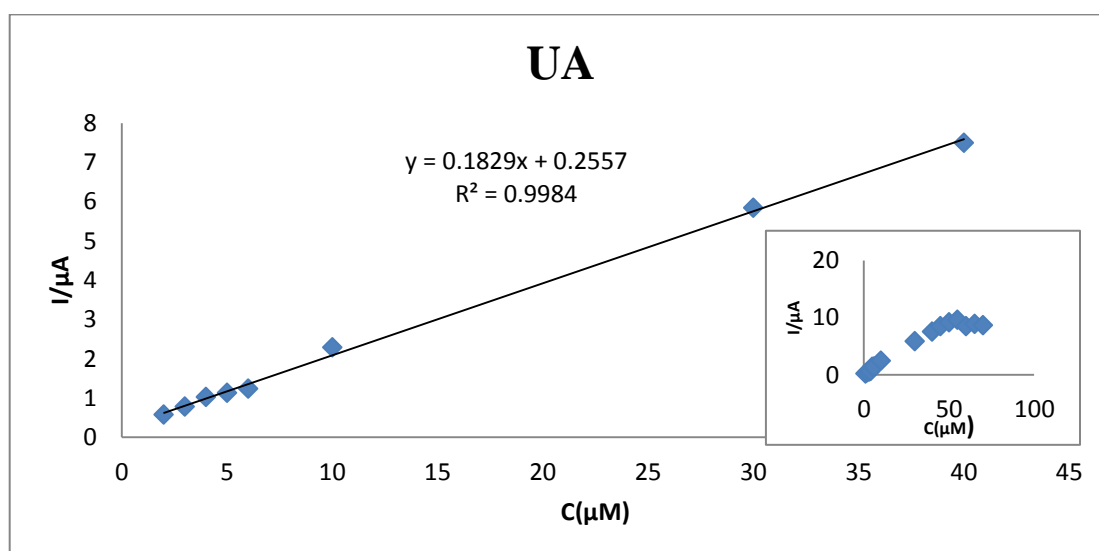
سیگنال تجزیه‌ای (μA) در پتانسیل پیک آندی ۰/۳۲ ولت	غلظت DA (μM)
۰/۳۸	۱/۰
۰/۶۰	۲/۰
۰/۸۴	۳/۰
۰/۹۸	۴/۰
۱/۲۹	۵/۰
۱/۴۶	۶/۰
۲/۰۰	۷/۰
۲/۴۳	۱۰/۰
۴/۵۸	۲۰/۰
۶/۸۰	۳۰/۰
۹/۰۴	۴۰/۰
۱۱/۱۷	۵۰/۰
۱۲/۲۹	۶۰/۰
۱۱/۳۶	۶۵/۰



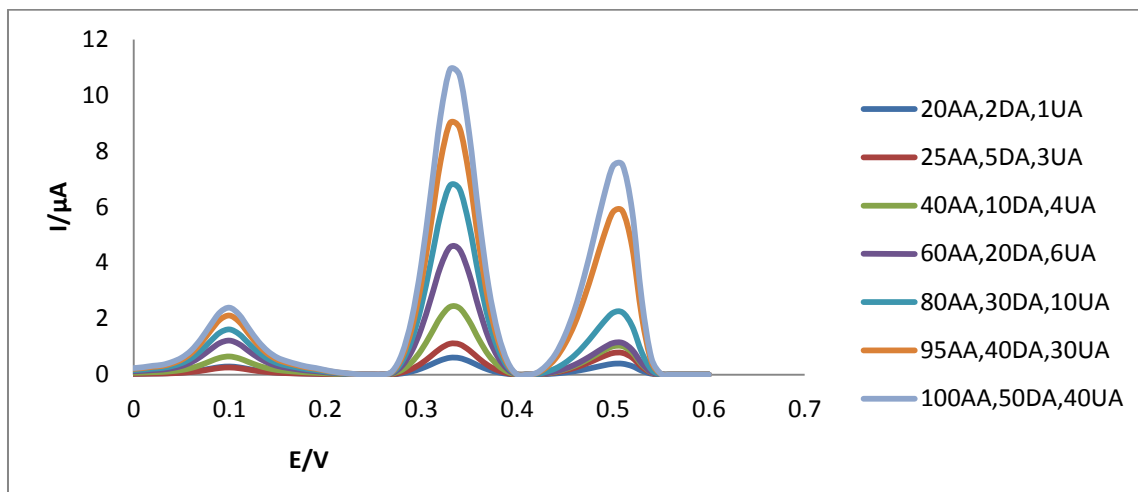
شکل (۳-۳۲) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۶۵/۰ میکرومولار DA

جدول (۳-۲۷) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۶۰/۰ میکرومولار UA

سیگنال تجزیه‌ای (μA) در پتانسیل پیک آندی ۰/۴۶ ولت	غلظت UA (μM)
۰/۳۹	۱/۰
۰/۵۷	۲/۰
۰/۷۸	۳/۰
۱/۰۲	۴/۰
۱/۱۳	۶/۰
۲/۲۳	۱۰/۰
۵/۸۴	۳۰/۰
۷/۵۰	۴۰/۰
۸/۴۶	۴۵/۰
۹/۱۴	۵۰/۰
۹/۶۰	۵۵/۰
۸/۴۶	۶۰/۰



شکل (۳-۳۳) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۶۰/۰ میکرومولار UA



شکل (۳-۳۴) ولتاموگرام کالیبراسیون AA، DA و UA در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰، ۵۰/۰-۱۰/۰ و ۴۰/۰-۱/۰ میکرومولار در بافر فسفاتی با pH=۴/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

**حالت دوم:** به سل الکتروشیمیایی ۳/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۴/۰ و ۱/۰ میلی‌لیتر سدیم کلرید ۰/۲ مولار افزوده شد. سپس ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول‌های استاندارد حاوی آنالیت‌ها به صورتی اضافه شد غلظت نهایی UA ۱۰/۰ میکرومولار و غلظت نهایی AA و DA به ترتیب در گستره‌های غلظتی ۱۱۰/۰-۲۰/۰ و ۵۰/۰-۱/۰ میکرومولار تغییر کند و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. برای تهیه محلول شاهد هم به طریق مشابه عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آنالیت‌ها وارد نشدند. شدت جریان شاهد و نمونه در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت ثبت و اختلاف جریان در پتانسیل پیک آندی مربوط به هر آنالیت به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۲۶) و (۳-۲۷) و نمودارهای (۳-۳۵) و (۳-۳۶) آمده است. شکل (۳-۳۷) ولتاموگرام کالیبراسیون AA و DA در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰، ۵۰/۰-۱۰/۰ و میکرومولار و UA با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌-

دهد که در شرایط بهینه رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و برای آسکوربیک اسید در گستره‌ی غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار و برای دوپامین در گستره‌ی غلظتی ۵۰/۰-۱/۰ میکرومولار، رابطه خطی بین غلظت و سیگنال تجزیه‌ای وجود دارد. با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون برای ترکیبات مورد نظر به صورت زیر به دست آمده است: برای آسکوربیک اسید در گستره غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار و برای دوپامین در گستره غلظتی ۵۰/۰-۱/۰ میکرومولار به صورت زیر محاسبه شد:

$$\Delta i_{AA} = 0.0266 C_{AA} - 0.3337 \quad R^2 = 0.9912$$

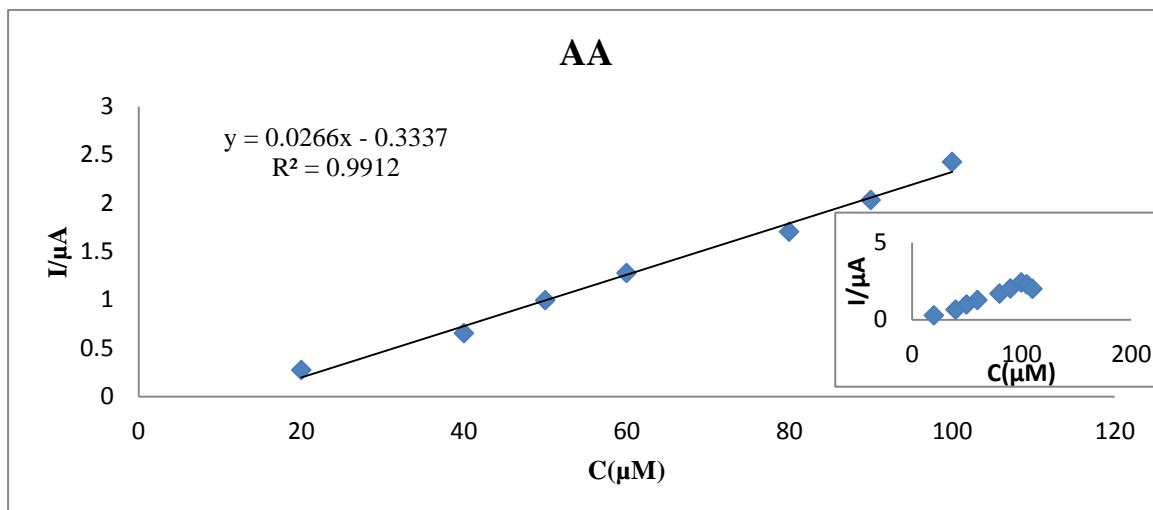
$$\Delta i_{DA} = 0.2115 C_{DA} + 0.4746 \quad R^2 = 0.9990$$

محاسبه شد. در این معادلات  $\Delta i$  اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد (سیگنال تجزیه‌ای) برحسب

$\mu A$ ،  $C_{AA}$  و  $C_{DA}$  به ترتیب غلظت آسکوربیک اسید و دوپامین برحسب میکرومولار می‌باشند.

جدول (۳-۲۶) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۱۰/۰ میکرو مولار AA

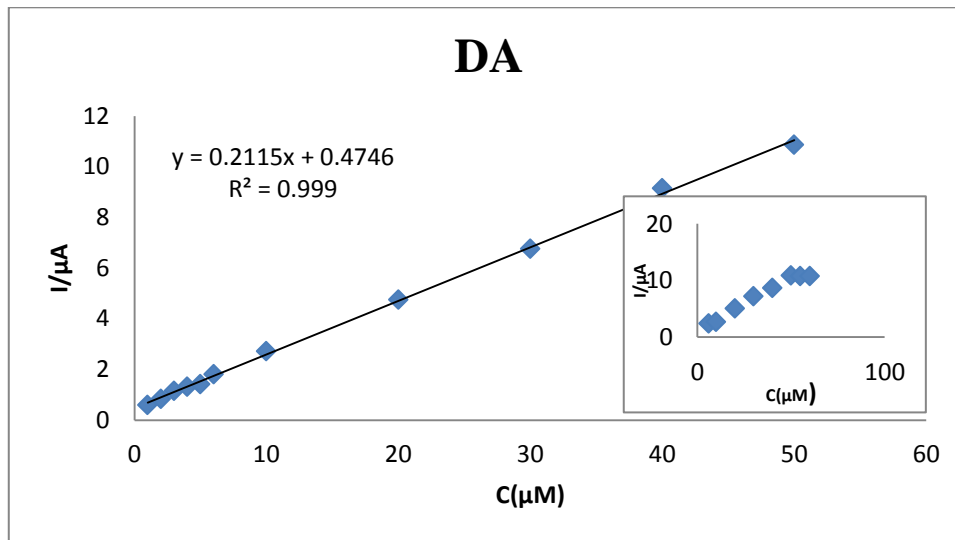
غلظت AA ( $\mu M$ )	سیگنال تجزیه‌ای ( $\mu A$ ) در پتانسیل پیک آندی ۰/۱۰ ولت
۲۰/۰	۰/۲۷
۴۰/۰	۰/۶۵
۵۰/۰	۰/۹۹
۶۰/۰	۱/۲۸
۸۰/۰	۱/۷۰
۹۰/۰	۲/۰۳
۱۰۰/۰	۲/۴۹
۱۰۵/۰	۲/۲۹
۱۱۰/۰	۲/۰۲



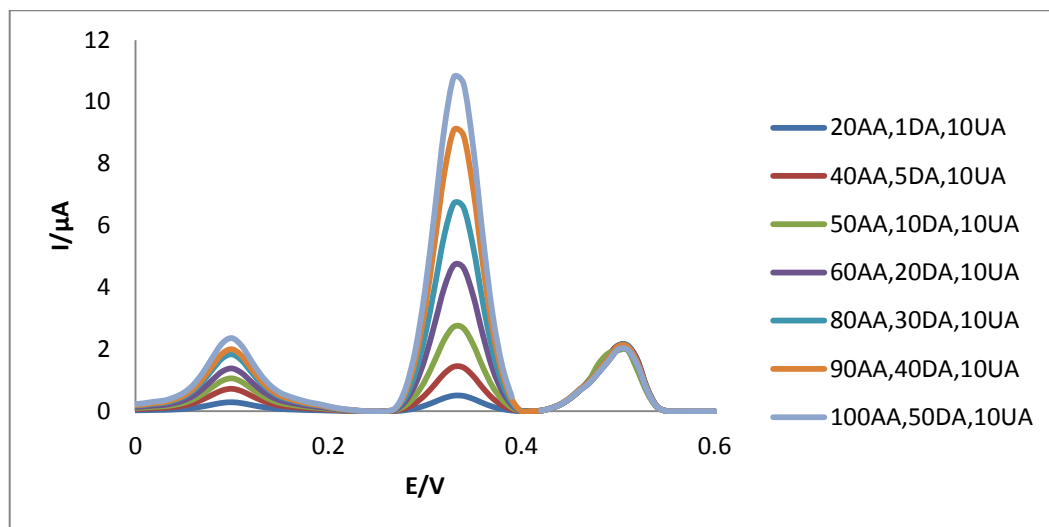
شکل (۳-۳) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۱۰/۰ میکرو مولار AA

جدول (۳-۲۷) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون غلظتی ۱/۰ تا ۵۵/۰ میکرو مولار DA

سیگنال تجزیه‌ای (μA) در پتانسیل پیک آندی ۰/۳۲ ولت	غلظت DA (μM)
۰/۵۳	۱/۰
۰/۸۴	۲/۰
۱/۱۵	۳/۰
۱/۳۱	۴/۰
۱/۴۲	۵/۰
۱/۸۱	۶/۰
۲/۷۲	۱۰/۰
۴/۷۵	۲۰/۰
۶/۷۶	۳۰/۰
۹/۱۵	۴۰/۰
۱۰/۸۷	۵۰/۰
۱۰/۸۰	۵۵/۰



شکل (۳-۳۶) نمودار منحنی کالیبراسیون غلظتی ۱/۰ تا ۵۰/۰ میکرو مولار DA



شکل (۳-۳۷) ولتاموگرام کالیبراسیون AA و DA در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰، ۵۰/۰-۱/۰ میکرومولار و UA با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در بافر فسفاتی با pH= ۴/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

حالت سوم: به سل الکتروشیمیایی ۰/۳ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۴/۰ و ۱/۰ میلی لیتر سدیم کلرید ۰/۲ مولار افزوده شد. سپس ۵/۰ میلی لیتر از محلول های استاندارد حاوی آنالیت ها به صورتی اضافه گردید که غلظت نهایی DA ۱۰/۰ میکرومولار و غلظت نهایی AA و UA به ترتیب در گستره های غلظتی ۱۱۰/۰-۲۰/۰ و ۵۵/۰-۱/۰ میکرومولار تغییر کند و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسید. برای تهیه محلول شاهد هم به طریق مشابه عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آنالیت ها وارد نشدند. شدت جریان شاهد و نمونه در محدوده ی پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی-ولت ثبت و اختلاف جریان در پتانسیل پیک آندی مربوط به هر آنالیت به عنوان سیگنال تجزیه ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج حاصل در جدول های (۳-۲۸) و (۳-۲۹) و نمودارهای (۳-۳۸) و (۳-۳۹) آمده است. شکل (۳-۴۰) ولتاموگرام کالیبراسیون AA و UA در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰، ۴۰/۰-۱/۰ و میکرومولار و DA با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که در شرایط بهینه رابطه خطی بین سیگنال تجزیه ای اندازه گیری شده و برای آسکوربیک اسید در گستره ی غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار و اوریک اسید در گستره ی غلظتی ۴۵/۰-۱/۰ میکرومولار رابطه خطی بین غلظت و سیگنال تجزیه ای وجود دارد. با پردازش داده ها به روش حداقل مربعات، معادله ی رگرسیون برای ترکیبات مورد نظر به صورت زیر به دست آمده است: برای آسکوربیک اسید در گستره غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار و برای اوریک اسید در گستره غلظتی ۴۵/۰-۱/۰ میکرومولار به صورت زیر محاسبه شد:

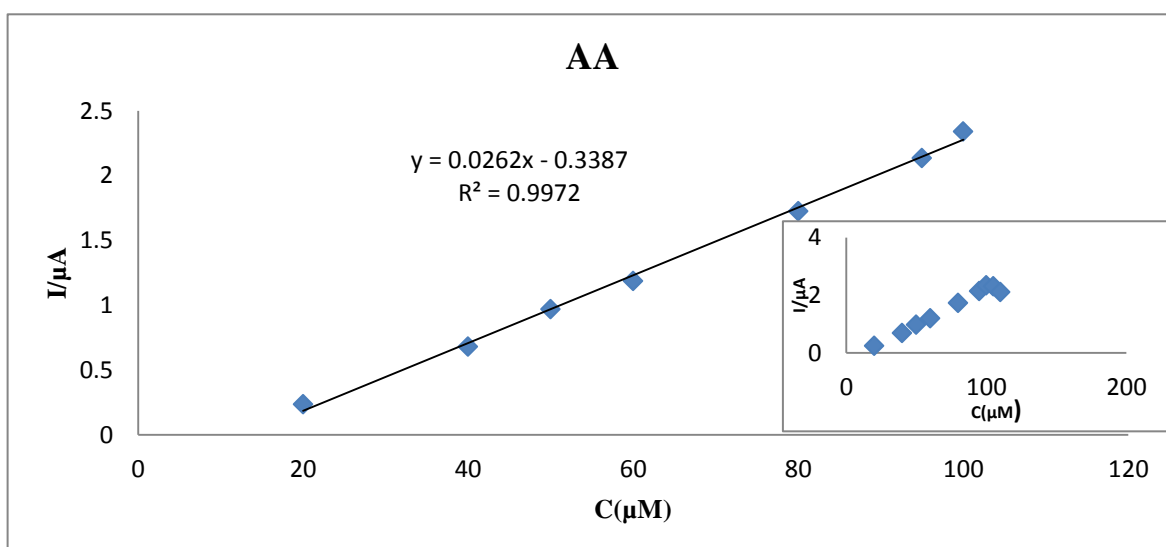
$$\Delta i_{AA} = 0.0262 C_{AA} - 0.3387 \quad R^2 = 0.9973$$

$$\Delta i_{UA} = 0.1933 C_{UA} + 0.2753 \quad R^2 = 0.9997$$

در این معادلات  $\Delta i$  اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد (سیگنال تجزیه ای) بر حسب  $\mu A$ ، و  $C_{AA}$  و  $C_{UA}$  به ترتیب غلظت آسکوربیک اسید و اوریک اسید بر حسب میکرومولار می باشند.

جدول (۳-۲۸) نتایج حاصل از کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۰۵/۰ میکرومولار AA

سیگنال تجزیه‌ای (μA) در پتانسیل پیک آندی ۰/۱۰ ولت	غلظت AA (μM)
۰/۲۴	۲۰/۰
۰/۶۸	۴۰/۰
۰/۹۷	۵۰/۰
۱/۱۹	۶۰/۰
۱/۷۲	۸۰/۰
۲/۱۳	۹۵/۰
۲/۳۴	۱۰۰/۰
۲/۲۹	۱۰۵/۰

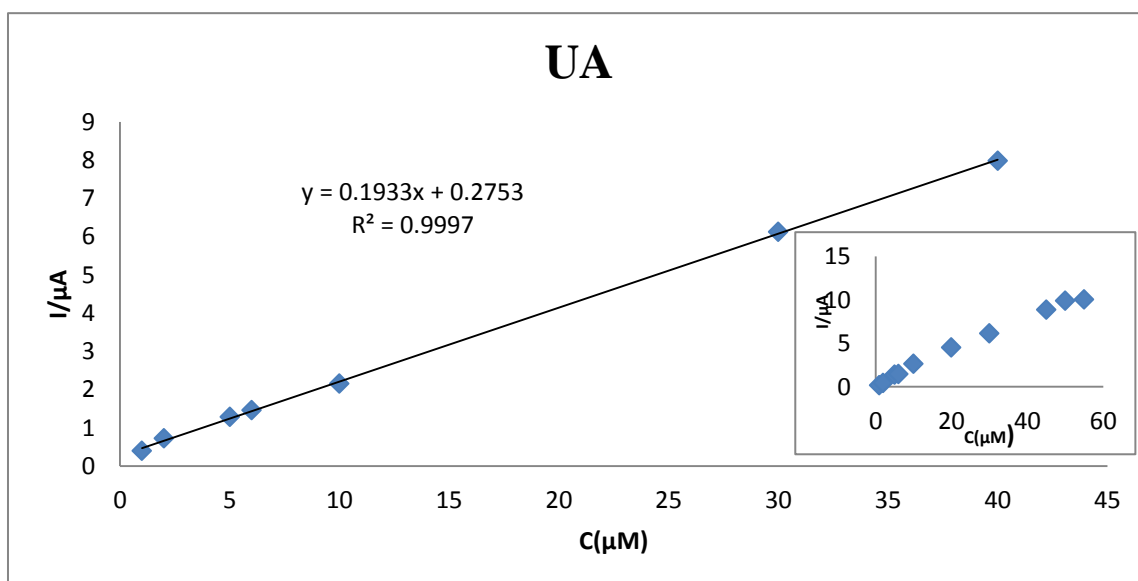


شکل (۳-۳۸) نمودار کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۲۰/۰ تا ۱۰۵/۰ میکرومولار AA

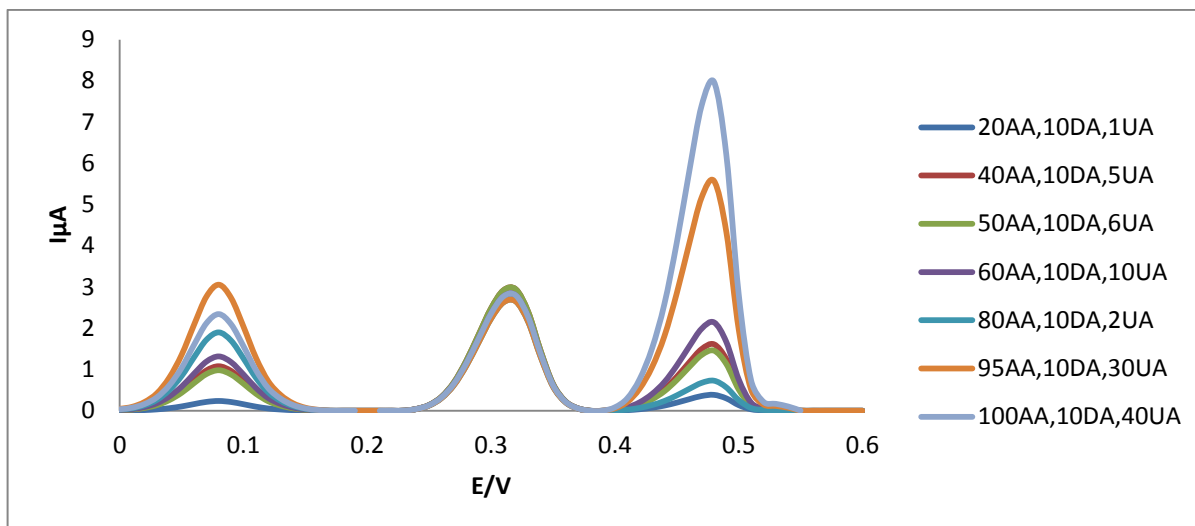


جدول (۳-۲۹) نتایج حاصل از بررسی‌های کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۵۵/۰ میکرومولار UA

سیگنال تجزیه‌ای در پتانسیل پیک آندی ۰/۴۶ ولت (μA)	غلظت UA (μM)
۰/۳۹	۱/۰
۰/۷۲	۲/۰
۱/۲۸	۵/۰
۱/۴۶	۶/۰
۲/۱۵	۱۰/۰
۶/۱۲	۳۰/۰
۷/۹۶	۴۰/۰
۹/۸۸	۵۰/۰
۱۰/۰۵	۵۵/۰



شکل (۳-۳۹) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۵۵/۰ میکرومولار UA



شکل (۳-۴۰) ولتاموگرام کالیبراسیون AA و UA در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰، ۴۰/۰-۱/۰ میکرومولار و DA با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در بافر فسفاتی با pH=۴/۰ توسط الکتروکد کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

**حالت چهارم** به سل الکتروشیمیایی ۳/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۴/۰ و ۱/۰ میلی‌لیتر سدیم کلرید ۰/۲ مولار افزوده شد. سپس ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول‌های استاندارد حاوی آنالیت‌ها به صورتی اضافه شد که غلظت نهایی AA ۴۰/۰ میکرومولار و غلظت نهایی DA و UA به ترتیب در گستره‌های غلظتی ۱/۰-۵۰/۰ و ۱/۰-۴۵/۰ میکرومولار تغییر کند و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. برای تهیه محلول شاهد هم به طریق مشابه عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آنالیت‌ها وارد نشدند. شدت جریان شاهد و نمونه در محدوده پتانسیل ۶۰۰-۲۰۰ میلی‌ولت ثبت و اختلاف جریان در پتانسیل پیک آندی مربوط به هر آنالیت به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۳۰) و (۳-۳۱) و نمودارهای (۳-۴۱) و (۳-۴۲) آمده است. شکل (۳-۴۳) ولتاموگرام کالیبراسیون AA و DA در محدوده غلظتی ۱/۰-۵۰/۰، ۴۰/۰-۱/۰ میکرومولار و AA با غلظت ۴۰/۰ میکرومولار را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و برای دوپامین در گستره‌ی

غلظتی ۱/۰-۵۰/۰ میکرومولار و اوریک اسید در گستره‌ی غلظتی ۱/۰-۴۵/۰ میکرومولار رابطه خطی بین غلظت و سیگنال تجزیه‌ای وجود دارد. با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون برای ترکیبات مورد نظر به صورت زیر به دست آمده است: برای دوپامین در گستره غلظتی ۱/۰-۵۰/۰ میکرومولار و برای اوریک اسید در گستره غلظتی ۱/۰-۴۵/۰ میکرومولار به صورت زیر محاسبه شد:

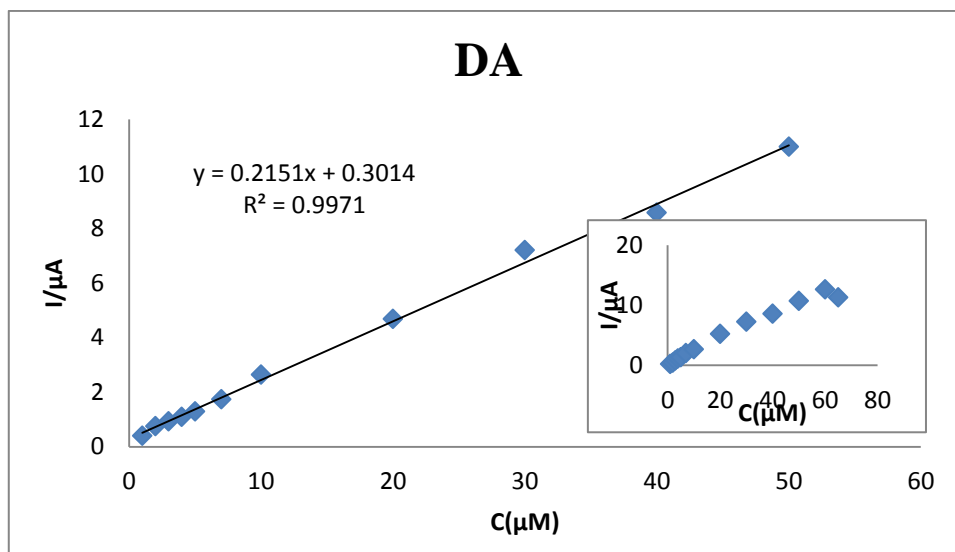
$$\Delta i_{DA} = 0.2151 C_{DA} + 0.3014 \quad R^2=0.9971$$

$$\Delta i_{UA} = 0.1115 C_{UA} + 0.1984 \quad R^2=0.9988$$

که در آن  $\Delta i$  اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد (سیگنال تجزیه‌ای) برحسب  $\mu A$ ،  $C_{DA}$  و  $C_{UA}$  به ترتیب غلظت دوپامین و اوریک اسید برحسب میکرومولار می‌باشند.

جدول (۳-۳۰) نتایج حاصل از کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۵۰/۰ میکرومولار DA

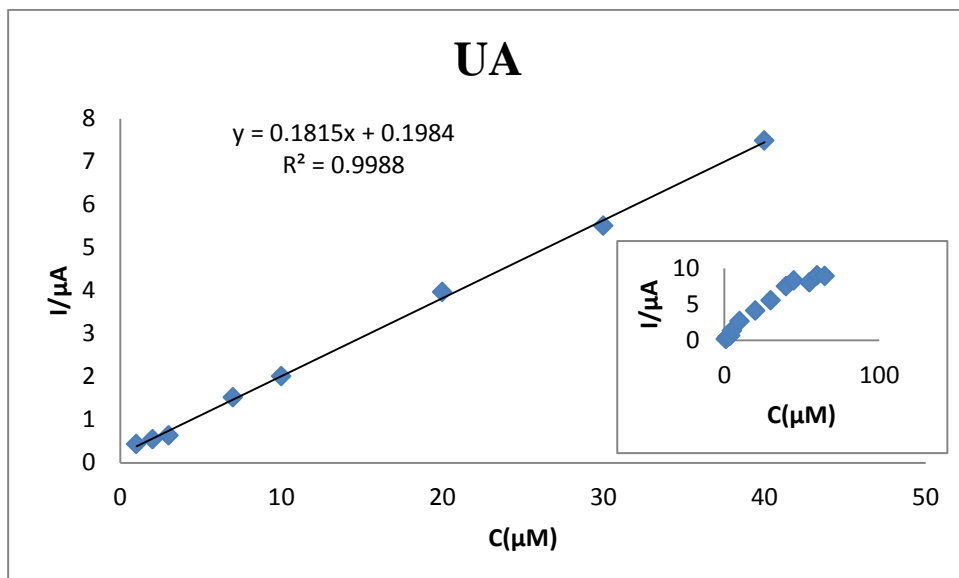
غلظت DA ( $\mu M$ )	سیگنال تجزیه‌ای ( $\mu A$ )
۱/۰	۰/۴۳
۲/۰	۰/۷۵
۳/۰	۰/۹۳
۴/۰	۱/۰۹
۵/۰	۱/۲۹
۷/۰	۱/۷۴
۱۰/۰	۲/۶۴
۲۰/۰	۴/۶۸
۳۰/۰	۷/۲۱
۴۰/۰	۸/۵۸
۵۰/۰	۱۰/۶۸
۵۵/۰	۱۱/۵۱
۶۰/۰	۱۲/۶۱



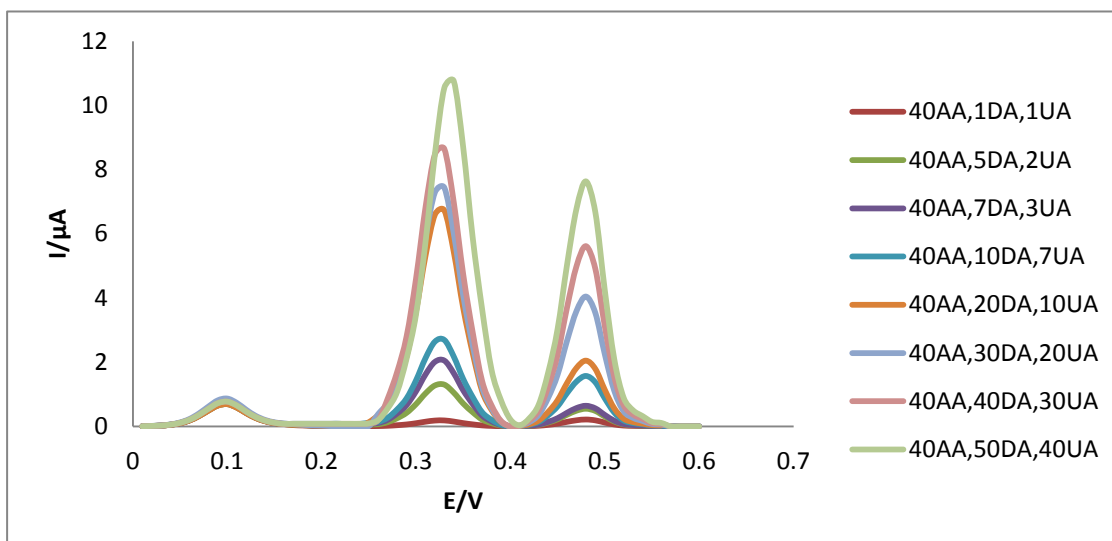
شکل (۳-۴) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۵۰/۰ میکرو مولار DA

جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۴۰/۰ میکرو مولار UA

سیگنال تجزیه‌ای (μA)	غلظت UA (μM)
۰/۴۳	۱/۰
۰/۵۴	۲/۰
۰/۶۳	۳/۰
۱/۵۲	۷/۰
۲/۰۱	۱۰/۰
۳/۹۷	۲۰/۰
۵/۵۱	۳۰/۰
۷/۴۹	۴۰/۰
۸/۲۷	۴۵/۰
۸/۰۰	۵۵/۰
۸/۸۱	۶۰/۰



شکل (۳-۴۲) نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۴۰/۰ میکرومولار برای UA



شکل (۳-۴۳) ولتاموگرام کالیبراسیون DA و UA در محدوده غلظتی ۱/۰-۴۰/۰، ۱/۰-۵۰/۰ میکرومولار و AA با غلظت ۴۰/۰ میکرومولار در بافر فسفاتنی با pH= ۴/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نیکوتینیک اسید ۱/۵ میکرومولار و نانولوله‌های کربنی چند جداره ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در محلول سود ۰/۱ مولار سنتز شده طی ۱۰ سیکل در محدوده پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه، زمان پالس ۵۰ میلی‌ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

### ۱۱-۳- دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت، سه غلظت از هر آنالیت در ابتدا، انتها و میانه منحنی کالیبراسیون انتخاب گردید و ۵ اندازه‌گیری تکراری برای هر غلظت در شرایط بهینه انجام شد و سیگنال‌های تجزیه‌ای ثبت گردید. با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس میانگین ( $\bar{x}$ ) و انحراف استاندارد (S) اندازه‌گیری‌های تکراری روی هر غلظت محاسبه گردید.

برای محاسبه دقت روش از انحراف استاندارد نسبی<sup>۱</sup> رابطه (۹-۳) و برای بررسی صحت روش از آزمون t مطابق رابطه (۱۰-۳) استفاده شد.

$$\text{RSD}\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{رابطه (۹-۳)}$$

$$t = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{S} \right| \times \sqrt{N} \quad \text{رابطه (۱۰-۳)}$$

مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۵ اندازه‌گیری تکراری ۲/۷۸ می‌باشد. بررسی آزمون t نشان می‌دهد که بین مقدار آنالیت اندازه‌گیری شده و مقدار واقعی موجود در محلول اختلاف معنا-داری وجود نداشته و روش خطای سیستماتیک ندارد. مقادیر RSD محاسبه شده و آزمون t نشان دهنده دقت و صحت خوب روش است. نتایج حاصل در جدول‌های (۳۲-۳)، (۳۳-۳) و (۳۴-۳) قابل مشاهده است.

---

1. Relative standard deviation

جدول (۳-۳۳) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای AA

t	RSD%	مقدار آسکوربیک اسید اندازه‌گیری شده ( $\mu\text{M}$ )	مقدار آسکوربیک اسید موجود ( $\mu\text{M}$ )
۱/۲۰	۱/۴	$30.5 \pm 0.4^*$	۳۰/۰
۱/۵۱	۱/۶	$50.6 \pm 0.8$	۵۰/۰
۰/۶۴	۰/۱	$80.0 \pm 0.1$	۸۰/۰

\* مقدار میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۳۲) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای DA

t	RSD%	مقدار دوپامین اندازه‌گیری شده ( $\mu\text{M}$ )	مقدار دوپامین موجود ( $\mu\text{M}$ )
۲/۲۰	۱/۰	$10.1 \pm 0.1^*$	۱۰/۰
۱/۱۰	۰/۴	$25.1 \pm 0.2$	۲۵/۰
۲/۲۰	۰/۵	$40.2 \pm 0.2$	۴۰/۰

\* مقدار میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۳۴) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای UA

t	RSD%	مقدار اوریک اسید اندازه‌گیری شده ( $\mu\text{M}$ )	مقدار اوریک اسید موجود ( $\mu\text{M}$ )
۲/۲۰	۲/۰	$9.8 \pm 0.2^*$	۱۰/۰
۲/۲۰	۰/۵	$19.9 \pm 0.1$	۲۰/۰
۰/۰۰	۰/۷	$30.0 \pm 0.2$	۳۰/۰

\* مقدار میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری

### ۳-۱۲- حد تشخیص روش<sup>۱</sup>

حد تشخیص تئوری یک روش را می‌توان از رابطه (۳-۱۱) محاسبه کرد:

$$\text{LOD} = \frac{3S_{bl}}{m} \quad \text{رابطه (۳-۱۱)}$$

در رابطه فوق  $S_{bl}$  انحراف استاندارد سیگنال شاهد و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون می‌باشد. با توجه به انحراف استاندارد به دست آمده برای شاهد از ۵ اندازه‌گیری تکراری و شیب منحنی کالیبراسیون مقدار حد تشخیص برای AA، DA و UA به صورت زیر محاسبه شد:

$$\text{L.O.D}_{AA} = (3 \times 0.04) \div 0.256 = 4.68 \quad \mu\text{M}$$

$$\text{L.O.D}_{DA} = (3 \times 0.06) \div 0.2199 = 0.82 \quad \mu\text{M}$$

$$\text{L.O.D}_{UA} = (3 \times 0.03) \div 0.1829 = 0.49 \quad \mu\text{M}$$

### ۳-۱۳- بررسی اثر مزاحمت‌ها

یکی از مهم‌ترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه‌ای بررسی مزاحمت احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن در تجزیه نمونه‌های حقیقی است. برای تعیین میزان گزینش‌پذیری روش، اثر گونه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و غلظت مجاز این گونه‌ها در حضور سه ترکیب دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید مشخص شد. بدین منظور محلول‌های آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید به ترتیب با غلظت‌های ۱۰/۰، ۲/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد و با استفاده از الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه، اندازه‌گیری سه ترکیب در این محلول

---

1. Detection limit



پنج بار تکرار گردید و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل ثبت شد. سپس میانگین ( $\bar{x}$ ) و انحراف استاندارد (s) سیگنال‌های تجزیه‌ای در غیاب گونه‌های مزاحم محاسبه گردید. برای بررسی مزاحمت‌های احتمالی، سیگنال تجزیه‌ای با استفاده از الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه، در محلول‌های آبی حاوی آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید به ترتیب با غلظت‌های ۱۰/۰، ۲/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر (معادل ۶۰/۰، ۱۰/۰ و ۱۰/۰ میکرومولار) و گونه مورد نظر با غلظت  $10^4 \times 1/0$  میلی‌گرم بر لیتر ثبت شد. اگر سیگنال تجزیه‌ای حاصل، در محدوده  $\bar{x} \pm 3s$  قرار بگیرد، به این معناست که گونه مورد نظر در این غلظت مزاحم نمی‌باشد. در غیر این صورت غلظت گونه مورد نظر مرتب کاهش می‌یابد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول‌های (۳-۳۵)، (۳-۳۶) و (۳-۳۷) آورده شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که حضور بیشتر ترکیبات معدنی و بیولوژیکی مورد مطالعه مزاحمتی در اندازه‌گیری سه ترکیب فوق ندارد. تنها مورد مزاحمت در غلظت برابر با DA و UA، ویتامین B<sub>۱</sub> است. با توجه به این که ویتامین B<sub>۱</sub> در محدوده مورد نظر از DPV سیگنال مشخصی ندارد مزاحمت از نوع آنالیت است.

جدول (۳-۳۵) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری محلول‌های ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر AA

گونه مورد بررسی به عنوان مزاحم	غلظت گونه مزاحم نسبت به آسکوربیک اسید (w/w)
فروکتوز، گلوکز، سیتریک اسید، $\text{Ca}^{2+}$ , EDTA, $\text{Li}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$	۱۰۰۰
ساکارز	۵۰۰
$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$	۴۰۰
اوره	۳۰۰
$\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	۲۰۰
تارتاریک اسید، $\text{NH}_4^+$ , $\text{F}^-$ , $\text{K}^+$	۱۰۰
$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{ClO}_3^-$ ویتامین B <sub>۱</sub>	۵۰

جدول (۳-۳۶) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری محلول‌های ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر DA

گونه مورد بررسی به عنوان مزاحم	غلظت گونه مزاحم نسبت به دوپامین (w/w)
فروکتوز، ساکارز، EDTA, Li <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	۵۰۰۰
Ca <sup>2+</sup>	۴۰۰۰
تارتاریک اسید	۲۵۰۰
Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	۲۰۰۰
اوره	۱۵۰۰
گلوکز	۱۲۵۰
Ba <sup>2+</sup>	۱۰۰۰
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> ,	۵۰۰
سیتریک اسید، CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Mn <sup>2+</sup>	۲۵۰
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	۵۰
ویتامین B <sub>۱</sub>	۱

جدول (۳-۳۷) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری محلول‌های ۱۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر UA

گونه مورد بررسی به عنوان مزاحم	غلظت گونه مزاحم نسبت به اوریک اسید (w/w)
فروکتوز، ساکارز، $\text{Ca}^{2+}$ ، گلوکز، سیتریک اسید، $\text{Li}^+$ ، $\text{NO}_3^-$	۵۰۰۰
EDTA	۴۰۰۰
$\text{Mg}^{2+}$ ، $\text{SO}_4^{2-}$	۲۰۰۰
$\text{Ba}^{2+}$ ، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	۱۰۰۰
اوره، $\text{NH}_4^+$ ، F، $\text{K}^+$	۵۰۰
$\text{ClO}_3^-$ ، $\text{Mn}^+$	۲۵۰
$\text{CO}_3^{2-}$	۱۰۰
تارتاریک اسید	۵۰
ویتامین B <sub>۱</sub>	۱

## ۳-۱۴- کاربرد روش در اندازه‌گیری دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید در نمونه-

### های حقیقی

به منظور بررسی کارایی الکتروود اصلاح شده‌ی پیشنهادی برای اندازه‌گیری دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید در نمونه‌های حقیقی، نمونه‌های آب شهر و سرم خون و ادرار مورد استفاده قرار گرفت.

به‌منظور اندازه‌گیری سه ترکیب AA، DA و UA در آب شهر شاهرود از روش افزایش استاندارد<sup>۱</sup> استفاده شد. روش کار به‌این صورت بود که ابتدا محلول مادر استاندارد هر سه گونه تهیه شد و میزان مشخصی از این محلول مادر به گونه‌ای که مجموع حجم‌های اضافه شده برای سه آنالیت ۲/۰ میلی-لیتر باشد، سل الکتروشیمیایی اضافه گردید. سپس ۳/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۴/۰ و ۱/۰ میلی-لیتر محلول NaCl با غلظت ۰/۲ مولار به آن اضافه گردید و به‌وسیله آب شهر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. الکتروود اصلاح شده درون محلول‌های تهیه شده قرار گرفت و به کمک ولتامتری پالس تفاضلی در بازه‌ی پتانسیل ۲۰۰/۰- تا ۶۰۰/۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای سه ترکیب اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار و سیگنال تجزیه‌ای برحسب غلظت استاندارد آنالیت‌ها رسم شد. سپس با استفاده از برون‌یابی غلظت آنالیت‌ها در نمونه مجهول (محلولی که غلظت استاندارد در آن ۰/۰ میکرومولار است) به‌دست آمد و دقت، صحت و درصد بازیابی محاسبه گردید. t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ بار تکرار ۴/۳۰ می‌باشد. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۳۸)، (۳-۳۹) و (۳-۴۰) آمده است.

---

1. Standard addition

جدول (۳۸-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری آسکوربیک اسید در آب شهر

درصد بازایی	t	RSD%	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	مقدار آسکوربیک اسید استاندارد اضافه شده (μM)
-	-	-	<LOD	۰/۰
۹۹/۳	۰/۹۹	۱/۰	۲۹/۸±۰/۳*	۳۰/۰
۱۰۰/۸	۲/۲۶	۰/۶	۵۰/۴±۰/۳	۵۰/۰
۹۹/۸	۰/۶۰	۰/۴	۶۹/۹±۰/۳	۷۰/۰
۱۰۰/۵	۲/۱۲	۰/۴	۹۰/۵±۰/۴	۹۰/۰

\* میانگین ± انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳۹-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در آب شهر

درصد بازایی	t	RSD %	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	مقدار دوپامین استاندارد اضافه شده (μM)
-	-	-	<LOD	۰/۰
۱۰۵/۴	۱/۶۰	۴/۷	۱۰/۵±۰/۵*	۱۰/۰
۱۰۲/۶	۱/۷۰	۲/۵	۲۰/۵±۰/۵	۲۰/۰
۱۰۳/۳	۲/۳۶	۲/۳	۳۰/۹±۰/۷	۳۰/۰
۱۰۰/۴	۰/۶۷	۱/۰	۴۰/۱±۰/۴	۴۰/۰

\* میانگین ± انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۴) نتایج حاصل از اندازه‌گیری اوریک اسید در آب شهر

مقدار اوریک اسید استاندارد اضافه شده ( $\mu\text{M}$ )	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	RSD%	t	درصد بازیابی
۰/۰	<LOD	-	-	-
۷/۰	$7.0 \pm 0.1^*$	۲/۰	۰/۱۸	۹۹/۸
۱۵/۰	$15.0 \pm 0.3$	۲/۰	۰/۰۰	۱۰۰/۰
۲۵/۰	$25.3 \pm 0.4$	۱/۶	۱/۱۷	۱۰۱/۱
۳۵/۰	$35.0 \pm 0.4$	۱/۰	۰/۰۰	۱۰۰/۰

\* میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

برای اندازه‌گیری AA, DA و UA در سرم خون ابتدا جهت آماده‌سازی به ۱/۰ میلی‌لیتر از سرم خون ۰/۶ میلی‌لیتر استونیتریل افزوده و با آب مقطر به حجم ۱۰/۰ رسانده شد. محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا پروتئین زدایی انجام گیرد. سپس از محلول رویی آن ۲/۰ میلی‌لیتر به سل الکترو شیمیایی منتقل و ۳/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با  $\text{pH} = 4.0$  و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول  $\text{NaCl}$  ۰/۲ مولار و مقادیر مشخصی از آنالیت‌ها به آن اضافه گردید و به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. الکتروود اصلاح شده درون محلول‌های تهیه شده قرار گرفته و به کمک ولتامتری پالس تفاضلی در بازه‌ی پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای سه ترکیب اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار و سیگنال تجزیه‌ای برحسب غلظت استاندارد آنالیت‌ها رسم شد. سپس با استفاده از برون‌یابی

غلظت آنالیت‌ها در نمونه مجهول (محلولی که غلظت استاندارد در آن ۰/۰ میکرومولار است). به‌دست آمد و دقت و صحت و درصد بازیابی محاسبه گردید. t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ بار تکرار ۴/۳۰ می‌باشد. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۴۱)، (۳-۴۲) و (۳-۴۳) آمده است.

جدول (۳-۴۱) نتایج حاصل از اندازه‌گیری آسکوربیک اسید در سرم خون

درصد بازیابی	t	RSD%	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	مقدار آسکوربیک اسید استاندارد اضافه شده (μM)
-	-	-	<LOD	۰/۰
۹۹/۳	۳/۴۰	۰/۴	۲۹/۸±۰/۱*	۳۰/۰
۹۹/۴	۲/۶۰	۰/۴	۴۹/۷±۰/۲	۵۰/۰
۹۹/۱	۲/۶۰	۰/۶	۶۹/۴±۰/۴	۷۰/۰

\*میانگین ± انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۴۲) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در سرم خون

درصد بازیابی	t	RSD%	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	مقدار دوپامین استاندارد اضافه شده (μM)
-	-	-	<LOD	۰/۰
۱۰۵/۰	۲/۱۲	۳/۸	۱۰/۵±۰/۴*	۱۰/۰
۹۹/۵	۰/۴۲	۲/۰	۱۹/۹±۰/۴	۲۰/۰
۱۰۱/۷	۴/۲۵	۰/۶	۳۰/۵±۰/۲	۳۰/۰

\*میانگین ± انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری



جدول (۳-۴۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری اوریک اسید در سرم خون

مقدار اوریک اسید استاندارد اضافه شده ( $\mu\text{M}$ )	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	RSD%	t	درصد بازیابی
۰/۰	<LOD	-	-	-
۱۰/۰	$9/6 \pm 0/3^*$	۳/۱	۲/۲۷	۹۶/۰
۲۰/۰	$20/8 \pm 0/4$	۱/۹	۳/۴۰	۱۰۴/۰
۳۰/۰	$30/1 \pm 0/3$	۱/۰	۰/۵۷	۱۰۰/۳

\* میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

برای اندازه‌گیری AA، DA و UA در ادرار ابتدا جهت آماده‌سازی، ۱/۰ میلی‌لیتر از ادرار با آب مقطر به حجم ۱۰/۰ رسانده شده و محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس از محلول رویی آن ۲/۰ میلی‌لیتر به سل الکترو شیمیایی منتقل و ۳/۰ میلی‌لیتر بافر فسفات با pH= ۴/۰ و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول NaCl ۰/۲ مولار و مقادیر مشخصی از آنالیت‌ها به آن اضافه گردید و به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. الکتروود اصلاح شده درون محلول‌های تهیه شده قرار گرفته و به کمک ولتامتری پالس تفاضلی در بازه‌ی پتانسیل ۲۰۰- تا ۶۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای سه ترکیب اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار و سیگنال تجزیه‌ای برحسب غلظت استاندارد آنالیت‌ها رسم شد. سپس با استفاده از برون‌یابی غلظت آنالیت‌ها در نمونه مجهول (محلولی که غلظت استاندارد در آن ۰/۰ میکرومولار است) به دست آمد و دقت، صحت و درصد بازیابی محاسبه گردید. t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ بار تکرار ۴/۳۰ می‌باشد. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۴۴)، (۳-۴۵) و (۳-۴۶) آمده است.

جدول (۳-۴۴) نتایج حاصل از اندازه‌گیری آسکوربیک اسید در ادرار

درصد بازیابی	t	RSD%	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	مقدار آسکوربیک اسید استاندارد اضافه شده ( $\mu\text{M}$ )
-	-	-	<LOD	۰/۰
۹۹/۷	۰/۸۵	۰/۷	۲۹/۹ $\pm$ ۰/۲*	۳۰/۰
۱۰۰/۸	۲/۲۷	۰/۶	۵۰/۴ $\pm$ ۰/۳	۵۰/۰
۱۰۰/۰	۰/۰۰	۰/۴۲	۷۰/۰ $\pm$ ۰/۳	۷۰/۰
۱۰۰/۳	۲/۱۲	۰/۴۴	۹۰/۴ $\pm$ ۰/۴	۹۰/۰

\* میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۴۵) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در ادرار

درصد بازیابی	t	RSD%	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	مقدار دوپامین استاندارد اضافه شده ( $\mu\text{M}$ )
-	-	-	<LOD	۰/۰
۱۰۲/۰	۱/۷۰	۱/۲	۱۰/۲ $\pm$ ۰/۲*	۱۰/۰
۱۰۱/۰	۱/۷۰	۱/۰	۲۰/۲ $\pm$ ۰/۲	۲۰/۰
۱۰۱/۰	۱/۷۰	۱/۰	۳۰/۳ $\pm$ ۰/۳	۳۰/۰
۱۰۰/۰	۰/۰۰	۰/۷۵	۴۰/۰ $\pm$ ۰/۳	۴۰/۰

\* میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۴۶) نتایج حاصل از اندازه‌گیری اوریک اسید در ادرار

درصد بازیابی	t	RSD%	مقدار اندازه‌گیری شده (میانگین سه بار تکرار)	مقدار اوریک اسید استاندارد اضافه شده ( $\mu\text{M}$ )
-	-	-	<LOD	۰/۰
۱۰۲/۸	۱/۷۰	۲/۸	۷/۲ $\pm$ ۰/۲*	۷/۰
۹۸/۷	۱/۳۳	۲/۰	۱۴/۸ $\pm$ ۰/۳	۱۵/۰
۱۰۰/۴	۰/۵۷	۱/۲	۲۵/۱ $\pm$ ۰/۳	۲۵/۰
۱۰۰/۳	۱/۷۰	۰/۲۸	۳۵/۱ $\pm$ ۰/۱	۳۵/۰

\* میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد سه بار اندازه‌گیری تکراری

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های حقیقی آب شهر شاهرود، سرم خون و ادرار که در جدول‌های (۳-۳۸) تا (۳-۴۶) آمده‌است، نشان می‌دهد که این روش قادر به اندازه‌گیری هر سه ترکیب دوپامین، آسکوربیک اسید و اوریک اسید در بافت‌های مختلف با دقت و صحت خوب می‌باشد.



## فصل چہارم:

### بحث و نتیجہ گیری

در این تحقیق اندازه گیری ولتامتری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین در سطح الکتروود کربن- شیشه اصلاح شده با پلی نیکوتینیک اسید- نانولوله های کربنی چند دیواره به صورت همزمان انجام شد.

#### ۴-۱-۱-۱-۱-۱-۴ ارقام شایستگی

نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون در جدول های (۲۶-۳) تا (۳۳-۳) نشان می دهد که در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار AA بین غلظت AA و سیگنال اندازه گیری شده، محدوده غلظتی ۱/۰-۵۰/۰ میکرومولار DA بین غلظت DA و سیگنال اندازه گیری شده، و محدوده غلظتی ۱/۰-۴۰/۰ میکرومولار UA بین غلظت UA و سیگنال اندازه گیری شده رابطه خطی وجود دارد. معادلات منحنی های کالیبراسیون مربوطه و مقادیر ضریب هم بستگی در بخش (۱۰-۳) آمده است. مقدار انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری تکراری و نتایج حاصل از آزمون t در غلظت های مختلف AA، DA و UA نشان داده شده در جدول های (۳۴-۳)، (۳۵-۳) و (۳۶-۳) بیانگر دقت و صحت خوب روش است. مقدار حد تشخیص برای AA، DA و UA به ترتیب ۴/۶۸، ۰/۸۲ و ۰/۴۹ میکرومولار به دست آمد.

همچنین نتایج نشان داده شده در جدول های (۳۷-۳)، (۳۸-۳) و (۳۹-۳) بیانگر این است که بیشتر کاتیون ها و آنیون ها و ترکیبات بیولوژیکی در اندازه گیری همزمان AA، DA و UA مزاحم نیستند و روش گزینش پذیری بالایی دارد.

#### ۴-۱-۲-۱-۴ تجزیه نمونه های حقیقی

کاربرد این روش در آنالیز نمونه های حقیقی با اندازه گیری همزمان AA، DA و UA در نمونه های آب شهر، سرم خون و ادرار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده که در جدول های (۴۰-۳) تا

(۳-۴۸) آمده است نشان می‌دهد که این روش قادر به اندازه‌گیری هم‌زمان AA، DA و UA در بافت-های مختلف با دقت و صحت خوبی می‌باشد.

#### ۳-۱-۴- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌ها

در این بخش روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان AA، DA و UA با برخی روش‌های دیگر که اندازه‌گیری مشابه انجام داده‌اند، مقایسه شده است. روش‌های مورد مقایسه در جدول (۱-۴) آمده است. روش پیشنهادی از تمامی روش‌ها ساده‌تر و سریع‌تر است. حدتشخیص آن از روش‌های ارائه شده در مراجع [۱۰، ۱۷، ۳۲، ۱۳، ۱۶] پایین‌تر است. هم‌چنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های مورد استفاده در مراجع [۱۲] و [۱۳] دارای دامنه خطی بهتری است.

جدول (۱-۴) مقایسه روش‌های مشابه که اندازه‌گیری هم‌زمان انجام داده‌اند با روش ارائه شده در این مطالعه

روش اندازه‌گیری	حدتشخیص DA	حدتشخیص AA	حدتشخیص UA	ناحیه خطی DA	ناحیه خطی AA	ناحیه خطی UA	مرجع
الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی‌وینیل الکل	۱/۴۰	۷/۶۰	۰/۶۰	۲/۰-۷۰/۰	۱۰/۰-۲۵۰/۰	۲/۰-۵۰/۰	[۱۰]
الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با ایوانز <sup>۱</sup> آبی	۰/۲۵	۰/۳۰	۲/۰	۱/۰-۱۰/۰	۵/۰-۱۰۵/۰	۳۰/۰-۱۱۰/۰	[۱۲]
الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با الیاف کربنی	۰/۴۰۰	۲/۰	۰/۲۰	۰/۰۰۴-۵/۶۰	۲/۰-۶۴/۰	۰/۸۰-۱۶/۸۰	[۱۳]
الکتروود کربن-	۰/۰۳	۰/۱۵	۰/۰۵	۰/۰۳-۸/۱۳	۰/۱۵-۳۴/۴	۰/۰۵-۱۱/۸۵	[۱۴]

1. Evans Blue

							شیشه اصلاح شده با گرافن و نانو ذرات پلاتین
[۱۵]	۴/۰-۳۰/۰	۴۰/۰-۳۵۰۰/۰	۰/۸۰-۸۰/۰	۰/۰۴	۳/۰	۰/۰۱	الکتروود کربن- شیشه اصلاح شده با سدیم دی دوسیل سولفات و نانولوله‌های چند جداره کربنی
[۱۶]	۲/۰-۴۵/۰	۵۰/۰-۱۲۰۰/۰	۱/۰-۲۴/۰	۲/۰	۵۰/۰	۱/۰	الکتروود کربن- شیشه اصلاح شده با چیتوسان و گرافن
[۱۷]	۰/۵۰-۲۰۰/۰	۱۰۰/۰-۴۰۰۰/۰	-۲۰۰/۰ ۰/۵۰	۰/۱۷	۲۰/۰	۰/۱۰	الکتروود کربن- شیشه اصلاح شده با گرافن و نانو ذرات پالادیوم و چیتوسان
[۳۲]	-۸۰۰/۰۰ ۱۰/۰	۱۰/۰-۸۰۰/۰	-۸۰۰/۰ ۱۰/۰	۸/۲۰	۹/۶۰	۵/۴۰	الکتروود کربن- شیشه اصلاح شده با نانوذرات نقره و گرافن
[۳۳]	۲/۰-۲۰۰/۰	۵۰/۰-۴۰۰۰/۰	۰/۵۰-۱۶۰/۰	۰/۷۰	۱۵/۰	۰/۲۰	الکتروود کربن- شیشه اصلاح شده با نانوذرات پالادیوم و الیاف کربنی
روش پیشنهادی	۱/۰-۴۰/۰	۲۰/۰-۱۰۰/۰	۱/۰-۵۰/۰	۰/۴۹	۴/۶۸	۰/۸۲	الکتروود کربن- شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چندجداره و پلی‌نیکوتینیک اسید



#### ۴-۱-۴- نتیجه‌گیری

برای اولین بار سه ترکیب آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی با استفاده از الکتروود کربن-شیشه اصلاح شده با پلی‌نیکوتینیک اسید و نانولوله‌های کربنی چند جداره به صورت هم‌زمان اندازه‌گیری شد. حدتشخیص آن از روش‌های ارائه شده در مراجع [۱۰، ۳۲، ۳۳، ۱۶] پایین‌تر است. هم‌چنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های مورد استفاده در مراجع [۱۳، ۱۶، ۱۲] دارای دامنه خطی بهتری است.

#### ۴-۱-۵- آینده‌نگری

۱- اندازه‌گیری هم‌زمان با داروها و ترکیبات دیگر مانند فولیک اسید و استامینوفن با استفاده از روش پیشنهادی

۲- بالا بردن حساسیت با به‌کاربردن پلیمرهای دیگر به صورت کوپلیمر

- [1]. Palanisamy, S., Ku, S., & Chen, S. M. (2013). Dopamine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide and palladium nanoparticles composite. **Microchimica Acta**, 180(11-12), 1037-1042.
- [2]. Du, J., Yue, R., Ren, F., Yao, Z., Jiang, F., Yang, P., & Du, Y. (2014). Novel graphene flowers modified carbon fibers for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Biosensors and Bioelectronics**, 53, 220-224.
- [3]. Lian, Q., He, Z., He, Q., Luo, A., Yan, K., Zhang, D., Zhou, X. (2014). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on tryptophan functionalized graphene. **Analytica chimica acta**, 823, 32-39.
- [4]. Tao, Y., Lin, Y., Ren, J., & Qu, X. (2013). A dual fluorometric and colorimetric sensor for dopamine based on BSA-stabilized Au nanoclusters. **Biosensors and Bioelectronics**, 42, 41-46.
- [5]. Liu, M., Chen, Q., Lai, C., Zhang, Y., Deng, J., Li, H., & Yao, S. (2013). A double signal amplification platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen based on a nanocomposite of ferrocene thiolate stabilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Au nanoparticles with graphene sheet. **Biosensors and Bioelectronics**, 48, 75-81.
- [6]. Lee, S. K., & Kader, A. A. (2000). Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. **Postharvest biology and technology**, 20(3), 207-220.
- [7]. Abdelwahab, A. A., & Shim, Y. B. (2015). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and folic acid based on activated graphene/MWCNT nanocomposite loaded Au nanoclusters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 221, 659-665.
- [8]. Habibi, B., Jahanbakhshi, M., & Pournaghi-Azar, M. H. (2011). Differential pulse voltammetric simultaneous determination of acetaminophen and ascorbic acid using single-walled carbon nanotube-modified carbon-ceramic electrode. **Analytical Biochemistry**, 411(2), 167-175.
- [9]. Wu, D., Lu, H. F., Xie, H., Wu, J., Wang, C. M., & Zhang, Q. L. (2015). Uricase-stimulated etching of silver nanoprisms for highly selective and sensitive colorimetric

detection of uric acid in human serum. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 221, 1433-1440.

[10]. Wadhwa, A., Inaba, S., & Johnson, R. J. (2015). Uric Acid and Hypertension: Is There Really a Link. In *Chronic Kidney Disease and Hypertension* (pp. 119-128). Springer New York.

[11]. Ganesh, P. S., & Swamy, B. K. (2015). Simultaneous electroanalysis of norepinephrine, ascorbic acid and uric acid using poly (glutamic acid) modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 752, 17-24.

[12]. Sun, C. L., Lee, H. H., Yang, J. M., & Wu, C. C. (2011). The simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using graphene/size-selected Pt nanocomposites. **Biosensors and Bioelectronics**, 26(8), 3450-3455.

[13]. Manjunatha, J. G., Kumara Swamy, B. E., Deraman, M., & Mamatha, G. P. (2013). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid at poly (aniline blue) modified carbon paste electrode: a cyclic voltammetric study

[14]. Wang, X., Wu, M., Tang, W., Zhu, Y., Wang, L., Wang, Q, Fang, Y. (2013). Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a palladium nanoparticle/graphene/chitosan modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 695, 10-16.

[15]. Zhang, J., Zhu, Z., Zhu, J., Li, K., & Hua, S. (2014). Selective determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at SDS-MWCNTs modified glassy carbon electrode. **International Journal of electrochemical science**, 9(3), 1264-1272.

[16]. Molaakbari, E., Mostafavi, A., & Beitollahi, H. (2015). Simultaneous electrochemical determination of dopamine, melatonin, methionine and caffeine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 208, 195-203.

[17]. Hulanicki, A., Glab, S., & Ingman, F. O. L. K. E. (1991). Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, 63(9), 1247-1250.

[۱۸]. مهرجردی. ح، ۱۳۸۷، رساله دکتری "بهبود گزینش پذیری و حساسیت پاسخ حسگرهای

الکتروشیمیایی با استفاده از نانولوله‌های کربنی، میانجی‌های انتقال الکترون و تبادل گرهای یون: کاربرد در اندازه‌گیری برخی ترکیبات دارویی و بیولوژیکی" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف.

[19]. Gründler, P. (2007). **Chemical sensors: an introduction for scientists and**

**engineers.** Springer Science & Business Media. Brln.

[20]. Janata, J., Josowicz, M., Vanýsek, P., & DeVaney, D. M. (1998). Chemical sensors. **Analytical Chemistry**, 70(12), 179-208.

[۲۱]. سلطان پناه س، (۱۳۸۶)، پایان نامه ارشد: "ساخت و تعیین خصوصیات حسگرهای نوری برای اندازه‌گیری مقادیر کم مس (II) با استفاده از یک لیگاند جدید و اندازه‌گیری مقادیر کم سیانید با استفاده از واکنشگر کریستال ویولت"، دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

[22]. J.X. Zhang, K. Hoshino (2013) "Molecular sensors and Nanodevices: Principles, Designs and Applications in Biomedical Engineering" William Andrew, United states of America, pp. 169-239.

[23]. Stetter, J. R., Penrose, W. R., & Yao, S. (2003). Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS. **Journal of the Electrochemical Society**, 150(2), S11-S16.

[۲۴]. وانگ. ج، (۱۳۸۹) "الکتروشیمی تجزیه‌ای" ترجمه م. گلابی، م. مجیدی، انتشارات دانشگاه تبریز، تبریز، ص ۳۶.

[۲۵]. حاجی زاده لجبینی. س، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد "اصلاح الکتروود با پلیمرهای هادی" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

[26]. Wang, Y. (2011). Simultaneous determination of uric acid, xanthine and hypoxanthine at poly (pyrocatechol violet)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite film modified electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 88(2), 614-621.

[27]. Iijima, S. (1991). Synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, 354(6348), 56-58.

[28]. Li, Y., Ravaioli, U., & Rotkin, S. V. (2006). Metal-semiconductor transition and Fermi velocity renormalization in metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, 73(3), 035415.

[29]. Guz, A. N., Rushchitsky, J. J., & Guz, I. A. (2007). Establishing fundamentals of the mechanics of nanocomposites. **International Applied Mechanics**, 43(3), 247-271.

[30]. Roco, M. C., Williams, R. S., & Alivisatos, P. (1999). Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. **National science and technology council arlingtonva.**

[31]. Scherer, C. (2005). Magnetic Fluids Bibliography(2001-2004). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 289, 486-533.

[32]. Chen, R. S., Huang, W. H., Tong, H., Wang, Z. L., & Cheng, J. K. (2003).

Carbon fiber nanoelectrodes modified by single-walled carbon nanotubes. **Analytical chemistry**, 75(22), 6341-6345.

[۳۳]. گزمه. ا، محمدی. ی، سلیمانی. م، (۱۳۸۵) "تکنولوژی نانولوله‌های کربنی (تولید، تخلیص، عاملی‌سازی و کاربردها)" انتشارات اندیشه ظهور.

[34]. Rao, C. N. R., & Govindaraj, A. (2008). Nanotubes and nanowires, RSC Nanoscience & Nanotechnology Series. Pp537.

[35]. Dresselhaus, M. S., & Endo, M. (2001). Relation of carbon nanotubes to other carbon materials. In **Carbon nanotubes** (pp. 11-28). Springer Berlin Heidelberg.

[36]. Lu, C., Chung, Y. L., & Chang, K. F. (2005). Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. **Water research**, 39(6), 1183-1189.

[37]. Ratner, M. A., & Ratner, D. (2003). Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea. Prentice Hall Professional.

[38]. Thomas, T., et al., (2011) Graphite oxide bulk modified carbon paste electrode for selective detection of dopamine: Avoltammetric study. **Journal of Electrochemical chemistry**, 659, 113-119.

[39]. Zare. Hamid R \*, Rajabzade. N. h, Nasirizadeh. N, Mazloun Ardakani. M. (2006). Voltammetric studies of an oracet blue modified glassy carbon electrode and its application for the simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 589, 60–69

[۴۰]. ج. ان. میلر و ج. سی. میلر، (۱۳۸۳) "آمار و کمومتریکس برای شیمی تجزیه"، ترجمه م. گلابی، چاپ سوم، انتشارات دانشگاه تبریز، تبریز.

[41]. Prathap, M. A., & Srivastava, R. (2013). Tailoring properties of polyaniline for simultaneous determination of a quaternary mixture of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 177, 239-250.

[42]. Chamjangali, M. A., Goudarzi, N., Bagherian, G., & Reskety, A. A. (2015). Development of a new electrochemical sensor for verapamil based on multi-walled carbon nanotube immobilized on glassy carbon electrode. **Measurement**, 71, 23-30.

[43]. Kaur, B., Pandiyan, T., Satpati, B., & Srivastava, R. (2013). Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan with silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide modified electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 111, 97-106.

[44]. Yan, J., Liu, S., Zhang, Z., He, G., Zhou, P., Liang, H., ... & Jiang, H. (2013). Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on graphene anchored with Pd–Pt nanoparticles. **Colloids and Surfaces B:**

**Biointerfaces**, 111, 392-397.

[45]. Han, D., Han, T., Shan, C., Ivaska, A., & Niu, L. (2010). Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid with Chitosan-Graphene Modified Electrode. **Electroanalysis**, 22(17-18).

[46] Liu, Y., Huang, J., Hou, H., & You, T. (2008). Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid with electrospun carbon nanofibers modified electrode. **Electrochemistry Communications**, 10(10), 1431-1434.

[47]. Lin, L., Chen, J., Yao, H., Chen, Y., Zheng, Y., & Lin, X. (2008). Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at poly (Evans Blue) modified glassy carbon electrode. **Bioelectrochemistry**, 73(1), 11-17.

[۴۸]. فرشیدیان فر.الف، دلیر. ح، شایان. س، (۱۳۸۷) "سنتز، خواص مکانیکی و کاربردهای نانولوله های کربنی" چاپ اول، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

[۴۹]. کوهستانی. ح، پایان نامه ارشد (۱۳۹۲) "بررسی کارایی الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمرهای هادی به عنوان یک حسگر ولتامتری در اندازه گیری کادمیم به عنوان آلاینده های زیست محیطی" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

[50]. LIN. X, ZHU. X, (2009). Eletropolymerization of Niacinamide for Fabrication of Electrochemical Sensor: Simultaneous Determination of Dopamine, Uric Acid and Ascorbic Acid. **Chinese Journal of Chemistry**, 27, 1103–1109

## **Abstract**

The performance of glassy carbon electrode (GCE) coated with poly(nicotinic acid) – multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composite was investigated in the simultaneous determination of Ascorbic acid (AA), Dopamine (DA) and Uric acid (UA) using voltammetry. The presence of MWCNT and polynicotinic acid improves the sensitivity and reproducibility of the electrode. The effect of several parameters including pH, volume and type of buffer, type of electrolyte, number of cycles polymerization, concentration of nicotinic acid and MWCNTs, scan rate and pulse amplitude on the electrochemical determination of the analytical were studied and optimized. The linear dynamic range of the proposed method were 1.0 – 50.0  $\mu\text{M}$ , 20.0 – 100.0  $\mu\text{M}$  and 1.0 – 40.0  $\mu\text{M}$  for DA, AA and UA, respectively under optimum conditions. Also the detection limits of 0.82  $\mu\text{M}$ , 4.68  $\mu\text{M}$  and 0.49  $\mu\text{M}$  were obtained for DA, AA and UA, respectively. The effects of interfering ions were studied and it was found that sensor has least of interference from most of the common ions due to selective interaction of the modifier functionalities with AA, DA and UA. The response of the electrode remained constant for at least 9 days successive operation. Finally the proposed method was successfully applied for determination of DA, AA and UA in biological samples of blood serum and urine.

**Keywords :** Modified electrode, PolyNicotinic acid, Ascorbic acid, Dopamine, Uric acid and Multi walled carbon nanotubes



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemistry**

**MSc thesis in Analytical Chemistry**

**Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, uric acid and  
dopamine on polynicotinic acid-MWCNT modified GC electrode**

**By: Fatemeh Kheirabadi**

Supervisors:

**Dr. Fatemeh Masdarolomoor**

**Dr. Mansour Arab Chamjangali**

September 2016