بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی تجزیه

رساله جهت اخذ درجه دکتری

طراحی و تعیین خصوصیت حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه الکترودهای اصلاح شده برای اندازه گیری ولتامتری برخی از ترکیبات دارویی

نگارنده:

حسن دانشی نژاد

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر ناصر گودرزی

فروردین ۱۳۹۷

شماره: ۱۷۶۴ د.ش
تاریخ: ۹۷/۲/۱۸
ویرایش:

باسمه تعالی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

پیوست شماره ۲

دانشکده : شیمی

گروه :

رساله دکتری آقای حسن دانشی نژاد

عنوان: طراحی و تعیین خصوصیت حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه الکترودهای اصلاح شده برای اندازه گیری ولتامتری برخی از ترکیبات دارویی

در تاریخ ۹۷/۰۱/۲۲ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی رساله دکتری ارزیابی گردید و با درجه **عالی** مورد پذیرش قرار گرفت.

اساتید راهنما	امضاء	اساتید مشاور	امضاء
نام و نام خانوادگی: دکتر منصور عرب چم جنگلی	[signature]	نام و نام خانوادگی: دکتر ناصر گودرزی	[signature]

اساتید داور	امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء
نام و نام خانوادگی: دکتر قدمعلی باقریان	[signature]	نام و نام خانوادگی: دکتر علی کیوانلو	[signature]
نام و نام خانوادگی: دکتر فاطمه مصدرالامور	[signature]		
نام و نام خانوادگی: دکتر علیرضا اصغری	[signature]		

سپاس و ستایش خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، زرفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید. ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است.

به استوارترین تکیه گاهم، پدرم.

مادرم، سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت.

همسرم، که در سایه همیاری و همدلی او به این منظور نائل شدم.

با تشکر از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که در کمال سعه صدر از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند و همچنین از جناب آقای دکتر ناصر گودرزی که زحمت مشاوره این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید.

همچنین از خانواده ام که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت های همه جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی و نیز رساله درسی را به نحو احسن به اتمام برسانم؛ سپاسگزاری نمایم.

همچنین از تمامی دوستان عزیزم در آزمایشگاه شیمی تجزیه و کارکنان دانشکده شیمی کمال تشکر و قدردانی را دارم.

باشد که این کوچکترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

تعهد نامه

اینجانب **حسن دانشی نژاد** دانشجوی دوره **دکتری** رشته **شیمی تجزیه** دانشکده **شیمی** دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله **طراحی و تعیین خصوصیت حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه الکترودهای اصلاح شده برای اندازه گیری ولتامتری برخی از ترکیبات دارویی** تحت راهنمائی **دکتر منصورعرب 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 صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایح 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 صنعتی 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

امروزه اصلاح سطح الکترودها با لایه نازک پلیمری به روش ساده و سریع الکتروپلیمریزاسیون مورد توجه محققان شیمی تجزیه می‌باشد. لایه پلیمری در سطح الکترود دارای مزایایی همچون پایداری فیزیکی، تجدید پذیری، یکنواختی، چسبندگی قوی در سطح الکترود و خواص الکتروکاتالیزوری می-باشد. از این رو مقالات زیادی در زمینه اصلاح الکترودها با لایه پلیمرهای مختلف و کاربرد الکتروشیمیایی آنها چاپ شده است. در این پایان نامه کاربرد الکتروشیمیایی پلیمرهای سولوکروم سیاه تی، اریوکروم سیاه تی و هیدروکسی نفتول آبی به عنوان اصلاح‌کننده مناسب در سنسورهای ولتامتری مورد بررسی قرار گرفته است.

در بخش اول، الکترود کربن شیشه‌ای با لایه نازک پلیمر سولوکروم سیاه تی اصلاح و برای اندازه-گیری همزمان استامینوفن و دوپامین به‌صورت گزینش پذیر و حساس به‌کار برده شد. بدین منظور آماده سازی و رفتار الکتروشیمیایی پلیمر سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی نشان داد که اصلاح سطح الکترود با لایه نازک پلیمری، فعالیت الکتروکاتالیزوری بسیار خوبی در اکسایش دوپامین و استامینوفن ایجاد می‌کند. الکترود اصلاح شده به عنوان حسگر ولتامتری حساس برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین بدون مزاحمت آسکوربیک اسید و اوریک اسید استفاده شد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص برای دوپامین و استامینوفن به ترتیب ۰/۰۹۲ و ۰/۱۴۲ میکرومولار به‌دست آمد. حسگر پیشنهادی به طور موفقیت آمیز در آنالیز نمونه‌های دارویی و بیولوژیکی به‌کار برده شد.

در بخش دوم، یک حسگر ولتامتری حساس و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری همزمان کتکول، رزورسینول و هیدروکینون توسعه یافت. حسگر به آسانی با نشاندن الکتروشیمیایی لایه نازک پلیمر اریوکروم سیاه تی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای تهیه شد. اکسایش الکتروشیمیایی کتکول، رزورسینول و هیدروکینون در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با لایه پلیمری اریوکروم سیاه تی بوسیله روش ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. حد تشخیص برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به ترتیب ۰/۲۰، ۰/۱۱ و ۰/۶۰ میکرومولار به‌دست آمد. الکترود اصلاح شده برای اندازه‌گیری همزمان سه ایزومر دی هیدروکسی بنزن در نمونه‌های آب با نتایج رضایت‌بخش به‌کار برده شد.

در بخش سوم، تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و لایه پلیمر هیدروکسی نفتول آبی و کاربرد آن برای اندازه‌گیری همزمان دیکلوفناک و استامینوفن با روش ولتامتری

پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. ما برای اولین بار اصلاح الکترود کربن شیشه‌ای را با پلیمر هیدروکسی نفتول آبی و رفتار الکتروشیمیایی الکترود کربن شیشه‌اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی را گزارش داده‌ایم. اکسایش گونه‌های دیکلوفناک و استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. حسگر الکتروشیمیایی پیشنهادی رفتار الکتروکاتالیزوری بسیار خوبی در برابر اکسایش دو آنالیت ذکر شده دارد و بدین ترتیب برای اندازه‌گیری ولتامتری همزمان دیکلوفناک و استامینوفن بوسیله روش ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد. تحت شرایط بهینه آزمایش، حد تشخیص برای دیکلوفناک و استامینوفن به ترتیب ۰/۳۱ و ۰/۱۹ میکرومولار می‌باشد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری همزمان دیکلوفناک و استامینوفن در نمونه‌های دارویی و بیولوژیکی به‌کار برده شد.

در بخش چهارم، یک حسگر بر پایه الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمر هیدروکسی نفتول آبی برای اندازه‌گیری همزمان سه ایزومر دی هیدروکسی بنزن توسعه یافت. آماده سازی و رفتار الکتروشیمیایی حسگر به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که این حسگر الکتروشیمیایی جدید فعالیت الکتروکاتالیزوری بسیار خوبی در برابر اکسایش این سه ایزومر دارد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به ترتیب ۰/۲۴، ۰/۲۴ و ۰/۲۶ میکرومولار به‌دست آمد. حسگر پیشنهادی برای تجزیه نمونه‌های متفاوت آب مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی:

الکترود اصلاح شده، دوپامین، استامینوفن، دیکلوفناک، هیدروکینون، کتول، رزورسینول، هیدروکسی نفتول آبی.

مقالات مستخرج از این رساله که در مجلات ISI، علمی پژوهشی و همایش ارائه شده است:

1- H. Daneshinejad, M. A. Chamjangali, N. Goudarzi and A Roudbari, Application of a thin film of poly(solochrome black T) as a redox mediator for the electro-catalytic simultaneous determination of dopamine and acetaminophen in the pharmaceutical and biological samples, Materials Science and Engineering C 58 (2016) 532–540.

2- H. Daneshinejad, M. Arab Chamjangali, N. Goudarzi, and A. H. Amin, Modification of glassy carbon electrode with poly(hydroxynaphthol blue)/multi-walled carbon nanotubes composite and construction a new voltammetric sensor for the simultaneous determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol,

3- M. A. Chamjangali, H. Daneshinejad and N. Goudarzi, A voltammetric sensor based on poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers, Journal of Applied Chemistry (2018).

4- H. Daneshinejad, M. A. Chamjangali, and N. Goudarzi, A novel voltammetric sensor based on Poly(hydroxynaphthol blue)/ multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers, The 24thICS Seminar of Analytical Chemistry, 30 August-1 September 2017, Azarbaijan Shahid Madani University.

5- H. Daneshinejad, M. A. Chamjangali, and N. Goudarzi, Electrochemical behavior of a glassy carbon electrode modified with Poly (hydroxynaphthol_blue) and its application for simultaneous determination of diclofenac and acetaminophen, The 24thICS Seminar of Analytical Chemistry, 30 August-1 September 2017, Azarbaijan Shahid Madani University.

فهرست مطالب:

۱-مقدمه ۲

۱-۱- حسگرها و انواع آنها ۳

۱-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی ۴

۱-۲-۱ الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی ۶

۱-۲-۲- روش‌های تهیه الکترودهای اصلاح‌شده شیمیایی ۷

۱-۲-۲-۱- جذب سطحی به صورت شیمیایی ۷

۱-۲-۲-۲- پیوند کووالانسی ۸

۱-۲-۲-۳- لایه‌های بسپاری ۸

۱-۲-۲-۴- الکترودهای ترکیبی ۹

۱-۳-کاربرد الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی ۹

۱-۴-الکتروکاتالیزورها ۱۰

۱-۴-۱- کاتالیزورهای تسریع کننده انتقال الکترون ۱۰

۱-۴-۱-۱- نانو ذرات فلزی ۱۰

۱-۴-۱-۲-نانو لوله‌های کربنی ۱۱

۱-۴-۲- واسطه‌های انتقال الکترون ۱۲

۱-۵- الکترودهای اصلاح شده با پلیمرهای رسانا ۱۳

۱-۵-۱- تهیه‌ی پلیمرهای رسانا ۱۴

۱-۵-۱-۱- تهیه‌ی شیمیایی پلیمرهای رسانا ۱۴

۱-۵-۱-۲- تهیه الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا ۱۵

۱-۶- روش‌های متداول الکتروشیمی ۱۶

۱-۶-۱- ولتامتری ۱۷

۱-۶-۱-۱- ولتامتری چرخه‌ای ۱۷

۱-۶-۱-۲- روش ولتامتری پالس تفاضلی ۱۸

۱-۶-۲- کرنوآمپرومتری ۲۰

۱-۶-۳- اسپکتروسکوپی امپدانس (IS) ۲۱
۱-۶-۴- محاسبه‌ی پوشش سطحی (Γ) ۲۳
۱-۶-۵- محاسبه ثابت سرعت واکنش کاتالیستی ($k'h$) ۲۴
۱-۷- معرفی و اهمیت مواد بیولوژیکی بررسی‌شده در این پایان نامه ۲۵
۱-۷-۱- استامینوفن ۲۵
۱-۷-۲- دوپامین ۲۶
۱-۷-۳- دیکلوفناک سدیم ۲۷
۱-۷-۴- ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن ۲۷
۱-۷-۵- مروری بر کارهای انجام شده ۲۸
۱-۷-۵-۱- اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین ۲۸
۱-۷-۵-۲- اندازه‌گیری همزمان دیکلوفناک و استامینوفن ۲۹
۱-۷-۵-۳- اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن ۳۱
فصل دوم- بخش تجربی ۳۶
۲- مقدمه ۳۷
۲-۱-دستگاه‌ها و تجهیزات ۳۷
۲-۲- مواد شیمیایی ۳۸
۲-۳- محلولهای مورد نیاز ۳۹
۲-۴-الکترود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین ۴۰
۲-۴-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر سولوکروم (poly(SBT)/GCE) ۴۲
۲-۴-۲- بررسی الکتروپلیمریزاسیون سولوکروم سیاه تی ۴۳
۲-۴-۳- مشخصه‌یابی الکترود اصلاح شده ۴۳
۲-۴-۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح الکترود ۴۴
۲-۴-۳-۲- اسپکتروسکوپی امپدانس ۴۴

۲-۴-۳-۳- اندازه‌گیری مساحت سطح الکترود اصلاح شده و مقایسه آن با الکترود برهنه کربن شیشه-ای ۴۵
۲-۴-۳-۴- تخمین غلظت پلیمر در سطح الکترود کربن شیشه‌ای ۴۶
۲-۴-۴- *بررسی رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن و دوپامین در سطح الکترود اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی*... *۴۸*
۲-۴-۵- *بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه آندی دوپامین و استامینوفن*............ *۵۰*
۲-۴-۵-۱- بررسی غلظت سولوکروم سیاه تی ۵۱
۲-۴-۵-۲- بررسی محیط سنتز پلیمر ۵۳
۲-۴-۵-۳- بررسی تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر.. ۵٤
۲-۴-۵-۴- بررسی اثر pH بر اکسایش دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده ۵٦
۲-۴-۵-۵- بررسی اثر نوع بافر بر دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن ۵۸
۲-۴-۵-۶- بررسی اثر حجم بافر ۵۹
۲-۴-۵-۷- بررسی ارتفاع پالس ٦۱
۲-۴-۵-۸- بررسی سرعت روبش ٦۲
۲-۴-۶- *شرایط بهینه*... *۶۳*
۲-۴-۷- *تعیین ضریب نفوذ آنالیت‌ها به روش کرونوآمپرومتری دوپله‌ای*................................. *۶۴*
۲-۴-۸- *منحنی کالیبراسیون*.. *۶۶*
۲-۴-۹- *دقت، صحت و حد تشخیص*.. *۷۰*
۲-۴-۱۰-*بررسی پایداری الکترود اصلاح شده با لایه پلیمری سولوکروم سیاه تی*.......................... *۷۱*
۲-۴-۱۱-*تکرارپذیری و تکثیرپذیری*... *۷۱*
۲-۴-۱۲-*بررسی اثر مزاحمت‌ها*.. *۷۲*
۲-۴-۱۳-*آنالیز نمونه‌های حقیقی*... *۷۳*
۲-۴-۱۳-۱-نمونه قرص استامینوفن ۷٤
۲-۴-۱۳-۲-نمونه آمپول دوپامین ۷۵

۲-۴-۱۳-۳-نمونه سرم خون ۷۶
۲-۴-۱۳-۴-نمونه آب شهر ۷۷
۲-۴-۱۴-نتیجه‌گیری ۷۸
۲-۵- الکترود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی‌هیدروکسی بنزن ۸۰
۲-۵-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه تی (poly(EBT)/GCE)...... ۸۰
۲-۵-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ایزومرهای دیهیدروکسی بنزن در سطح الکترود اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه تی........ ۸۱
۲-۵-۳- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه اکسایشی مشتقات دی‌هیدروکسی بنزن ۸۲
۲-۵-۳-۱- بررسی اثر pH بر اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ۸۳
۲-۵-۳-۲- بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان دماغه آندی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ۸۶
۲-۵-۳-۳- بررسی اثر حجم بافر ۸۷
۲-۵-۳-۴- بررسی ارتفاع پالس ۸۹
۲-۵-۳-۵- بررسی سرعت روبش........ ۹۰
۲-۵-۴- شرایط بهینه ۹۱
۲-۵-۵- بررسی اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به روش کرونوآمپرومتری ۹۲
۲-۵-۶- منحنی کالیبراسیون ۹۵
۲-۵-۷- دقت، صحت و حد تشخیص........ ۹۹
۲-۵-۸- تکرارپذیری و تکثیرپذیری........ ۱۰۰
۲-۵-۹- بررسی اثر مزاحمت‌ها........ ۱۰۱
۲-۵-۱۰-آنالیز نمونه‌های حقیقی........ ۱۰۲
۲-۵-۱۱-نتیجه‌گیری ۱۰۳

۲-۶-الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم...... ۱۰۵
۲-۶-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی (poly(HNB)/MWCNTs/GCE)...... ۱۰۶
۲-۶-۲- الکتروپلیمریزاسیون هیدروکسی نفتول آبی...... ۱۰۷
۲-۶-۳- مشخصه‌یابی الکترود اصلاح شده...... ۱۰۸
۲-۶-۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح poly(HNB)/MWCNTs/GCE ۱۰۸
۲-۶-۳-۲- اسپکتروسکوپی امپدانس ۱۰۹
۲-۶-۳-۳- مساحت سطح الکترود اصلاح شده ۱۱۱
۲-۶-۳-۴- غلظت فیلم پلیمری در سطح الکترود کربن شیشه‌ای ۱۱۱
۲-۶-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود اصلاح شده با نانولولههای کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی...... ۱۱۳
۲-۶-۵- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه آندی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم ۱۱۶
۲-۶-۵-۱- حلال پخش کننده، غلظت و حجم قطره نانولوله‌های کربنی...... ۱۱۷
۲-۶-۵-۲- بررسی غلظت هیدروکسی نفتول آبی ۱۲۰
۲-۶-۵-۳- بررسی محیط سنتز پلیمر ۱۲۱
۲-۶-۵-۴- بررسی تعداد چرخههای تشکیل پلیمر ۱۲۳
۲-۶-۵-۵- بررسی اثر pH بر جریان اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم...... ۱۲۵
۲-۶-۵-۶- بررسی اثر نوع بافر بر دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم...... ۱۲۷
۲-۶-۵-۷- بررسی اثر حجم بافر ۱۲۸
۲-۶-۵-۸- بررسی ارتفاع پالس ۱۳۰
۲-۶-۵-۹- بررسی سرعت روبش ۱۳۱
۲-۶-۶- شرایط بهینه...... ۱۳۲
۲-۶-۷- بررسی اکسایش الکتروکاتالیزوری استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به روش کرونوآمپرومتری

۱۳۳

۲-۶-۸- منحنی کالیبراسیون ۱۳۵

۲-۶-۹- دقت، صحت و حد تشخیص ۱۳۸

۲-۶-۱۰- بررسی پایداری الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی ۱۳۹

۲-۶-۱۱- تکرارپذیری و تکثیرپذیری ۱۳۹

۲-۶-۱۲- بررسی اثر مزاحمت‌ها ۱۴۰

۲-۶-۱۳- آنالیز نمونه‌های حقیقی ۱۴۲

۲-۶-۱۳-۱- نمونه قرص استامینوفن ۱٤۲

۲-۶-۱۳-۲- نمونه قرص دیکلوفناک سدیم ۱٤۳

۲-۶-۱۳-۳- نمونه آمپول دیکلوفناک سدیم ۱٤٤

۲-۶-۱۳-۴- نمونه سرم خون ۱٤٥

۲-۶-۱۴- نتیجه‌گیری ۱۴۶

۲-۷- الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ۱۴۸

۲-۷-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی (poly(HNB)/MWCNTs/GCE) ۱۴۸

۲-۷-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی ۱۴۹

۲-۷-۳- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ۱۵۰

۲-۷-۳-۱- بررسی اثر pH بر شدت جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح poly(HNB)/MWCNTs/GCE ۱٥۲

۲-۷-۳-۲- بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان دماغه آندی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ۱٥٤

۲-۷-۳-۳- بررسی اثر حجم بافر ۱۵۵
۲-۷-۳-۴- بررسی ارتفاع پالس ۱۵۷
۲-۷-۳-۵- بررسی سرعت روبش ۱۵۸
۲-۷-۴- شرایط بهینه ۱۵۹
۲-۷-۵- بررسی اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به روش کرونوآمپرومتری ۱۶۰
۲-۷-۶- منحنی کالیبراسیون ۱۶۳
۲-۷-۷- دقت، صحت و حد تشخیص ۱۶۷
۲-۷-۸- تکرارپذیری و تکثیرپذیری ۱۶۸
۲-۷-۹- بررسی اثر مزاحمت‌ها ۱۶۹
۲-۷-۱۰-آنالیز نمونه‌های حقیقی ۱۷۰
۲-۷-۱۱-نتیجه‌گیری ۱۷۱
فصل سوم- نتیجه‌گیری و آینده‌نگری ۱۷۳

فهرست اشکال

شکل ۱-۱)- الف) ساختار نانو لوله کربنی تک دیواره، ب)ساختار نانو لوله کربنی چند دیواره..۱۲

شکل ۱-۲)- مبادله الکترون بین الکترود و گونه مورد نظر توسط واسطه انتقال الکترون. ۱۳

شکل ۱-۳) -پروفیلهای پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای [۴۰]..۱۷

شکل ۱-۴)- ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرایند برگشت‌پذیر [۴۰]..۱۸

شکل ۱-۵)- نمودار پتانسیل-زمان برای پالس پلاروگرافی تفاضل..۱۹

شکل ۱-۶)- ولتاموگرام جریان پتانسیل برای پلاروگرافی پالس تفاضلی..۱۹

شکل ۱-۷)- مدار معادل برای یک سل الکتروشیمیایی [۴۱]..۲۳

شکل ۱-۸)- ساختار مولکولی استامینوفن..۲۶

شکل ۱-۹)- ساختار مولکولی دوپامین..۲۶

شکل ۱-۱۰)- ساختار مولکولی دیکلوفناک سدیم..۲۷

شکل ۱-۱۱)- ساختار مولکولی الف: کتکول، ب: هیدروکینون و پ: رزورسینول. ۲۸

شکل ۲-۱)- ساختار سولوکروم سیاه تی. ۴۲

شکل (۲-۲)- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی مولار سولوکروم سیاه تی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..۴۳

شکل (۲-۳)- تصاویرSEM الف) GCE و ب) POLY(EBT)/GCE..۴۴

شکل (۲-۴)- نمودار نایکونیست مربوط به الکترود کربن شیشه برهنه و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی. نمایش طرح نموداری مدار معادل..۴۵

شکل (۲-۵)- (الف) ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی در بافر فسفاتی در سرعت روبش‌های مختلف: (الف تا ث) سرعت روبش ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۱۷۵ و ۲۰۰ میلی ولت برثـانیه (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب سرعت روبش..۴۷

شکل ۲-۶)- ولتاموگرام پالس تفاضلی (الف) و چرخه‌ای (ب) مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای برهنه (_ _ _) و الکترود کربن شیشه با اعمال ۲۵ چرخه در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار (----) و الکترود کربن شیشه

اصلاح شده با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی (ـــ) در حضور ۱۰/۰ میکرومولار دوپامین و استامینوفن در بافر فسفاتی PH = ۶/۰ سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری چرخه‌ای و ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی.......... ۴۹

شکل (۲-۷)- واکنش الکتروکاتالیزوری پلیمر سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای (الف) و واکنش اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین (ب) و استامینوفن (پ).......... ۵۰

شکل ۲-۸)- اثر غلظت سولوکروم سیاه تی. شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلیولت بر ثانیه، شرایط سنتز: محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، تعداد ۲۵ چرخه و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.......... ۵۳

شکل ۲-۹)- اثر محیط تشکیل پلیمر سولوکروم سیاه تی. شرایط: دوپامین و استامینوفن و با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلیولت بر ثانیه، شرایط سنتز:۱/۰ میلی مولار سولوکروم سیاه تی، تعداد ۲۵ چرخه و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.......... ۵۴

شکل (۲-۱۰)- اثر تعداد چرخه تشکیل پلیمر سولوکروم سیاه تی. شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلیولت بر ثانیه شرایط سنتز: محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، غلظت ۱/۰ میلی مولار سولوکروم سیاه تی و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.......... ۵۵

شکل ۲-۱۱)- اثر PH بر پتانسیل اکسایش دوپامین و استامینوفن (الف) و بر شدت جریان آندی دوپامین و استامینوفن (ب). شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلیولت بر ثانیه.......... ۵۷

شکل (۲-۱۲)- بررسی نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.......... ۵۹

شکل ۲-۱۳)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.......... ۶۰

شکل (۲-۱۴)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.......... ۶۲

شکل ۲-۱۵)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.......... ۶۳

شکل ۲-۱۶)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی در محلول بافر فسفات PH=۶/۰ حاوی

غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰، ت) ۳۰/۰ و ث) ۴۰/۰ میکرومولار دوپامین، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به-دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها. ۶۵

شکل ۲-۱۷)- کرنوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی در محلول بافر فسفات PH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰، ت) ۳۰/۰ و ث) ۴۰/۰ میکرومولار استامینوفن، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ بهدست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها ۶۶

شکل ۲-۱۸)- الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی دوپامین در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه در حضور ۱/۰ میکرومولار استامینوفن، غلظت‌های دوپامین (۸-۱) ۱/۰، ۳/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی استامینوفن در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سیاه اریوکروم در حضور ۱/۰ میکرومولار دوپامین، غلظت‌های استامینوفن (۸-۱) ۱/۱۰۰، ۳/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت ۶۸

شکل ۲-۱۹)- ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون برای استامینوفن و دوپامین در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی-ولت ۶۹

شکل ۲-۲۰)- ولتاموگرام پالس تفاضلی (الف) و چرخهای (ب) مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای برهنه، کربن شیشه اصلاح شده در محلول سدیم هیدروکسید و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی در حضور ۲۰ میکرومولار هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در بافر فسفاتی PH= ۵/۰ سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت. ۸۲

شکل ۲-۲۱)- ولتاموگرام‌های هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در PHهای مختلف بافر فسفاتی (الف)، تغییرات پتانسیل اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول نسبت به تغییرات PH (ب) و اثر PH بر شدت جریان اکسایش هیدروکینون، کتکول و رزورسینول (پ). شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۸۵

شکل ۲-۲۲)- بررسی نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول. با غلظت ۱۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت. ۸۷

شکل ۲-۲۳)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت. ۸۸

شکل (۲-۲۴)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی-ولت بر ثانیه. ۹۰

شکل ۲-۲۵)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۷۰ میلیولت، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت. ۹۱

شکل ۲-۲۶)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با اریوکروم سیاه در محلول بافر فسفات PH=۵/۰ حاوی غلظت-های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰ و ت) ۳۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها. ۹۳

شکل ۲-۲۷)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با اریوکروم سیاه در محلول بافر فسفات PH=۵/۰ حاوی غلظت-های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰ و ت) ۳۰/۰ میکرومولار کتکول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام-ها. ۹۴

شکل ۲-۲۸)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با سیاه اریوکروم در محلول بافر فسفات PH=۵/۰ حاوی غلظت-های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۵/۰، پ) ۳۰/۰ و ت) ۴۵/۰ میکرومولار رزورسینول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-}$

$^{1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها. ۹۴

شکل ۲-۲۹)- ولتاموگرام پالس تفاضلی هیدروکینون در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه در حضور ۱۰/۰ میکرومولار کتکول و رزورسینول، غلظت‌های هیدروکینون ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ میکرومولار ، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی-ولت. ۹۶

شکل (۲-۳۰)- ولتاموگرام پالس تفاضلی کتکول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و رزورسینول، غلظت‌های کتکول ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ میکرومولار ، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت. ۹۶

شکل ۲-۳۱)- ولتاموگرام پالس تفاضلی رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و کتکول، غلظت‌های رزورسینول ۵/۰۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ میکرومولار ، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی-ولت. ۹۷

شکل ۲-۳۲)- ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلیولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت. ۹۸

شکل ۲-۳۳)- ساختار شیمیایی هیدروکسی نفتول آبی. ۱۰۶

شکل ۲-۳۳)- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱/۰ میلی مولار هیدروکسی نفتول آبی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و ب) ولتاموگرام محلول ۱/۰ میلی‌مولار هیدروکسی نفتول آبی و ولتاموگرام بعد از ۲۵ چرخه در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه. ۱۰۸

شکل ۲-۳۵)-تصاویر SEM الف) GCE، ب) POLY(HNB)/GCE و پ) POLY(HNB)/MWCNTS/GCE ۱۰۹

شکل (۲-۳۶)- نمودار نایکونیست مربوط به GCE، POLY(HNB)/GCE و POLY(HNB)/MWCNTS/GCE ۱۱۰

شکل ۲-۳۷)- (الف) ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در بافر فسفاتی در سرعت روبش‌های مختلف: (الف تا ث) سرعت روبش ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی ولت برثـانیه (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب سرعت روبش. ۱۱۲

شکل ۲-۳۸)- الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی مربوط به GCE، MWCNTS/GCE، MWCNTS/GCE با ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید، POLY(HNB)/GCE و POLY(HNB)/MWCNTS/GCE و ب) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به GCE، POLY(HNB)/GCE و POLY(HNB)/MWCNTS/GCE در حضور ۱۰/۰ میکرومولار استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در بافر فسفاتی ۶/۰ = PH سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه. ۱۱۵
شکل (۲-۳۹)- مکانیسم الکتروکاتالیزوری لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی. ۱۱۵
شکل ۲-۴۰)- اثر غلظت هیدروکسی نفتول آبی بر سیگنال تجزیه‌ای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۲۱
شکل ۲-۴۱)- اثر محیط تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول آبی (الف) و اثر غلظت محلول سدیم هیدروکسید (ب). شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۲۳
شکل ۲-۴۲)- اثر تعداد چرخه تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه شرایط اصلاح الکترود: ۱/۰ میلی‌مولار HNB در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید، ۲۵ چرخه با سرعت روبش ۱۰۰ میلیولت بر ثانیه. ۱۲۴
شکل ۲-۴۳)- الف) ولتاموگرامهای چرخهای در بافر فسفاتی با PHهای مختلف (۳/۰ تا ۸/۰)، ب) نمودار تغییرات پتانسیل دماغه اکسایشی نسبت به تغییرات PH و پ) اثر PH بر شدت جریان اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی و ۱۰۰ میلی‌ولت برثانیه برای ولتامتری چرخه‌ای. ۱۲۶
شکل ۲-۴۴)- بررسی نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۲۸
شکل ۲-۴۵)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۲۹
شکل ۲-۴۶)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۳۰

شکل ۲-۴۷)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت.................... ۱۳۲
شکل ۲-۴۸)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفات PH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار استامینوفن، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها................ ۱۳۴
شکل ۲-۴۹)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفات PH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار دیکلوفناک سدیم، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها................ ۱۳۴
شکل ۲-۵۰)- الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی استامینوفن در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۵/۰ میکرومولار دیکلوفناک سدیم، غلظت‌های استامینوفن (۶-۱) ۰/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۵/۰ میکرومولار استامینوفن ، غلظت‌های دیکلوفناک سدیم (۶-۱) ۰/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت.۱۳۶
شکل ۲-۵۱)- ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت................ ۱۳۷
شکل ۲-۵۲)- ولتاموگرام چرخه‌ای (الف) و پالس تفاضلی (ب) مربوط به الکترودهای کربن شیشه‌ای برهنه، کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، در حضور ۲۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در بافر فسفاتی PH= ۶/۰ سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری چرخه ای و ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی با ارتفاع پالس ۵۰ میلی ثانیه................ ۱۵۱

شکل ۲-۵۳)- اثر PH بر شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول. شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۳

شکل ۲-۵۴)- بررسی اثر نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۵

شکل ۲-۵۵)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۶

شکل ۲-۵۶)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۸

شکل ۲-۵۷)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰ میکرومولار، بافر PH=۵/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت. ۱۵۹

شکل ۲-۵۸)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفاتی PH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها. ۱۶۱

شکل ۲-۵۹)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفاتی PH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار کتکول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها. ۱۶۲

شکل ۲-۶۰)- کرونوآمپروگرامهای الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفاتی PH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار رزورسینول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - T^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $T^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها. ۱۶۲

شکل ۲-۶۱)- ولتاموگرام پالس تفاضلی هیدروکینون در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۱۰/۰ میکرومولار کتکول و رزورسینول، غلظت‌های هیدروکینون ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت. ۱۶۴

شکل ۲-۶۲)- ولتاموگرام پالس تفاضلی کتکول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و رزورسینول، غلظت‌های کتکول ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار ، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت. ۱۶۴

شکل ۲-۶۳)- ولتاموگرام پالس تفاضلی رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و کتکول، غلظت‌های رزورسینول ۵/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰، ۴۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار ، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت. ۱۶۵

شکل ۲-۶۴)- ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، بافر PH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت. ۱۶۶

فهرست جداول

جدول (۲-۱)- مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی.. ۳۸

جدول ۲-۲)- نتایج حاصل از بررسی غلظت پلیمر در سطح الکترود.. ۴۷

جدول ۲-۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت سولوکروم سیاه تی... ۵۲

جدول ۲-۴) نتایج حاصل از بررسی محیط تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول آبی.. ۵۴

جدول (۲-۵)- نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه تشکیل پلیمر سولوکروم تی... ۵۵

جدول ۲-۶)- نتایج حاصل از بررسی PH.. ۵۷

جدول ۲-۷)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر... ۵۹

جدول (۲-۸)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر. ۶۰

جدول (۲-۹)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.. ۶۱

جدول (۲-۱۰)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش.. ۶۳

جدول ۲-۱۱)- دادههای مربوط به منحنی کالیبراسیون... ۶۹

جدول (۲-۱۲)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.. ۷۰

جدول (۲-۱۳)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین.................. ۷۲

جدول (۲-۱۴)- تحلیل واریانس دادههای مربوط به اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی.. ۷۲

جدول ۲-۱۵)- بررسی مزاحمت برخی گونه‌ها در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین.......................... ۷۳

جدول ۲-۱۶)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن در نمونه قرص استامینوفن ۳۲۵ (N=۳)................. ۷۵

جدول ۲-۱۷)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری دوپامین در نمونه آمپول دوپامین هیدروکلرید (N=۳)................ ۷۶
جدول ۲-۱۸)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دوپامین در نمونه سرم خون (N=۳)...................... ۷۷
جدول (۲-۱۹)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دوپامین در نمونه آب شهر (N=۴)......................... ۷۸
جدول ۲-۲۰)- مقایسهٔ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری مختلف......... ۷۹
جدول ۲-۲۱)- نتایج حاصل از بررسی PH... ۸۵
جدول ۲-۲۲)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.. ۸۷
جدول (۲-۲۳)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر.. ۸۸
جدول ۲-۲۴)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.. ۸۹
جدول ۲-۲۵)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش.. ۹۱
جدول ۲-۲۶)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون.. ۹۷
جدول (۲-۲۷)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.. ۹۹
جدول ۲-۲۸)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و کتکول.. ۱۰۰
جدول ۲-۲۹)- تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری همزمان ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و کتکول توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی............................ ۱۰۰
جدول ۲-۳۰)- بررسی مزاحمت برخی گونه‌ها در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ۱۰۲
جدول (۲-۳۱)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در نمونه حقیقی (N=۳)..۱۰۳
جدول ۲-۳۲)- مقایسهٔ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی الکترودهای اصلاح شده مختلف.............................. ۱۰۴
جدول ۲-۳۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت پلیمر در سطح الکترود... ۱۱۲
جدول ۲-۳۴)- نتایج حاصل از بررسی غلظت نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حلال DMF................................... ۱۱۸
جدول ۲-۳۵)- نتایج حاصل از بررسی حجم قطره نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حلال DMF............................. ۱۱۹
جدول ۲-۳۶)- نتایج حاصل از بررسی غلظت هیدروکسی نفتول آبی.. ۱۲۰
جدول ۲-۳۷) نتایج حاصل از بررسی محیط تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول آبی... ۱۲۳
جدول ۲-۳۸)- نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول آبی.. ۱۲۴
جدول ۲-۳۹)- نتایج حاصل از بررسی PH.. ۱۲۶

جدول ۲-۴۰)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر... ۱۲۸
جدول ۲-۴۱)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر... ۱۲۹
جدول ۲-۴۲)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.. ۱۳۰
جدول ۲-۴۳)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش... ۱۳۱
جدول ۲-۴۴)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون.. ۱۳۷
جدول ۲-۴۵)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.. ۱۳۸
جدول ۲-۴۶)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم... ۱۴۰
جدول ۲-۴۷)- تحلیل واریانس دادههای مربوط به اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی... ۱۴۰
جدول ۲-۴۷)- بررسی مزاحمت برخی گونهها در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم................... ۱۴۱
جدول ۲-۴۸)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن در نمونه قرص استامینوفن ۳۲۵ (N=۳)................ ۱۴۳
جدول ۲-۴۹)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری دیکلوفناک سدیم در نمونه قرص (N=۳)............................ ۱۴۴
جدول ۲-۵۰)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دیکلوفناک در نمونه آمپول (N=۳).................. ۱۴۵
جدول ۲-۵۱)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دیکلوفناک در نمونه سرم خون (N=۳)............... ۱۴۶
جدول ۲-۵۲)- مقایسۀ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی روش‌های مختلف تجزیه‌ای................................. ۱۴۷
جدول ۲-۵۳)- نتایج حاصل از بررسی PH... ۱۵۳
جدول ۲-۵۴)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر... ۱۵۴
جدول ۲-۵۵)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر... ۱۵۵
جدول ۲-۵۶)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.. ۱۵۷
جدول ۲-۵۷)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش... ۱۵۹
جدول ۲-۵۸)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون.. ۱۶۵
جدول ۲-۵۹)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.. ۱۶۷
جدول ۲-۶۰)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان ۲۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و کتکول.. ۱۶۸
جدول ۲-۶۱)- تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری همزمان ۲۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و

کتکول توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی. ۱۶۸
جدول ۲-۶۲)- بررسی مزاحمت برخی گونه‌ها در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ۱۷۰
جدول ۲-۶۳)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در نمونه حقیقی (N=۳).... ۱۷۰
جدول ۲-۶۴)- مقایسهٔ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی الکترودهای اصلاح شده مختلف.................................. ۱۷۲

فصل اول- مقدمه و تئوری

۱ – مقدمه

با افزایش دانش بشر در زمینه‌های پزشکی و بهداشت، نیاز به روش‌های اندازه‌گیری دقیق‌تر نیز افزایش می‌یابد. اندازه‌گیری حساس و انتخابی اکثر ترکیبات، مهم‌ترین دغدغه‌ی محققین علمی و حتی بسیاری از شاخه‌های صنعتی است. یکی از مهم‌ترین مشکلات شیمی تجزیه، گزینش‌پذیری، به‌ویژه در غلظت‌های پائین گونه‌های موردنظر و در حضور گونه‌های مزاحم است. در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های الکتروتجزیه‌ای در محیط زیست، داروسازی و برنامه‌های کاربردی بالینی افزایش یافته است. در حال حاضر روش‌های الکتروتجزیه‌ای می‌توانند هر دو اطلاعات کمی و کیفی را ارائه دهند. هم چنین حد تشخیص بسیار کم آن‌ها نسبت به روش‌های اسپکتروسکوپی و کروماتوگرافی، محدوده‌ی دینامیکی خطی بزرگ، گزینش‌پذیری خوب و همچنین آماده‌سازی نمونه، به‌راحتی انجام می‌شود. گزینش‌پذیری بالا حتی در مقادیر بسیار کم، با پیشرفت قابل توجهی در دستگاه‌های تجزیه‌ای مانند کروماتوگرافی گازی[۱]، کروماتوگرافی مایع[۲] با کارایی بالا، اسپکتروسکوپی جرمی[۳] و اسپکتروسکوپی جذب اتمی[۴]، حاصل‌شده است، اما به دلیل هزینه‌ی بالای تکنیک‌های دستگاهی، استفاده از آن‌ها به آزمایشگاه‌های خاصی محدود شده است. استفاده از حسگرهای الکتروشیمیایی به خاطر نحوه عملکرد ساده، اندازه‌گیری سریع و دور از تأثیر عوامل مزاحم موجود در نمونه مورد اندازه‌گیری، عدم تخریب نمونه حین آنالیز و فراهم ساختن امکان ردیابی گونه در محیط واکنش (با بافت پیچیده) بسیار مطلوب می‌باشد [۱].

اندازه‌گیری الکتروشیمیایی را برای هر ترکیبی که در سطح الکترود اکسید و یا کاهش می‌یابد، می‌توان اعمال کرد. هنگامی‌که در یک روش الکتروتجزیه‌ای نیاز به تشخیص غلظت گونه در محدوده‌ی کم مثل نانوگرم باشد، به‌ویژه هنگامی‌که گونه در ماتریس‌های پیچیده، مانند نمونه‌های محیطی یا مایعات بیولوژیکی وجود دارد، الکترود جامد برهنه معمولاً در سطح حساسیت مورد نیاز دارای تشخیص

---
[1]Gas Chromatography
[2] Liquid Chromatography
[3] Mass Spectroscopy
[4] Atomic Absorbtion Spectrometry

نیست. ازاین‌رو با اصلاح شیمیایی سطح الکترود می‌توان حساسیت و گزینش‌پذیری را افزایش داد.

۱-۱- حسگرها[۱] و انواع آن‌ها

اندازه‌گیری گونه‌های مهم شیمیایی و زیستی یکی از هدف‌های اساسی علوم تجزیه‌ای از گذشته تاکنون بوده است. از آنجایی که در بسیاری از موارد گونه مورد نظر در محیط‌های بسیار پیچیده وجود دارد، لذا نیاز به روش‌هایی است که بدون نیاز به مراحل وقت‌گیر و هزینه‌بر جداسازی، گونه مورد نظر را به صورت بسیار انتخابی[۲] نیز اندازه‌گیری کنند، ضمن اینکه از حساسیت[۳] برخوردار باشند. حسگرها، ابزارهایی هستند که در چند دهه اخیر مورد توجه دانشمندان تجزیه قرار گرفته‌اند.

حسگرهای شیمیایی و یا زیست شیمیایی از یک مبدل پوشیده شده با لایه‌ای از ماده تشخیص دهنده شیمیایی یا زیستی ساخته شده‌اند. لایه مورد اشاره با گونه مورد نظر واکنش داده و تغییرات ناشی از این برهم‌کنش توسط مبدل به پاسخ‌های کمی الکتریکی، نوری، جرم و یا حرارتی تبدیل می‌شوند.

به طور کلی حسگرهای شیمیایی بر اساس نوع انرژی که منتقل می‌کنند به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

- حسگرهای الکتریکی
- حسگرهای نوری
- حسگرهای گرمایی

---

۱ Sensor

۲ Selective

۳ Sensitivity

- حسگرهای جرمی

در این میان حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل درجه‌ی بالای حساسیت و گزینش‌پذیری مطلوب دارای اهمیت خاصی هستند. این نوع حسگرها بسیار کاربردی بوده و اندازه‌گیری غلظت گونه‌های مختلف نظیر مایعات و مواد جامد حل‌شده را به‌سادگی امکان‌پذیر می‌سازند. حسگرهای الکتروشیمیایی دسته مهمی از حسگرهای شیمیایی می‌باشند که در ساختار آن‌ها یک الکترود به عنوان مبدل مورد استفاده قرار می‌گیرد و در نتیجه یک برهم‌کنش الکتروشیمیایی، پاسخی الکتریکی متناسب با غلظت گونه مورد نظر تولید می‌کنند. زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی نیز زیرمجموعه‌ای از حسگرهای الکتروشیمایی هستند که حاوی یک معرف زیست‌ویژه تثبیت‌شده روی سطح الکترود می‌باشند و فرایند تشخیص زیستی را به یک پاسخ الکتروشیمیایی تبدیل می‌کنند [۲].

۱-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی

از نظر تاریخی قدیمی‌ترین حسگر الکتروشیمیایی به دهه ۱۹۵۰ برمی‌گردد و مربوط به حسگرهای گازی است که در اندازه‌گیری اکسیژن موجود در هوا استفاده می‌شد. پس از آن و در اواسط دهه ۱۹۸۰ حسگرهای الکتروشیمیایی در ابعاد بسیار کوچک جهت شناسایی و اندازه‌گیری گازهای سمی مختلف با حساسیت و گزینش‌پذیری بالا طراحی شدند [۳]. گرچه بسیاری از حسگرهای الکتروشیمیایی از لحاظ ظاهری مشابه یکدیگر هستند، اما عملکرد آن‌ها اساساً متفاوت است. در نتیجه می‌توان کارایی این حسگرها را بر اساس عواملی چون گزینش‌پذیری، حساسیت، زمان پاسخ و طول عمر حسگر طبقه‌بندی کرد.

به‌طورکلی حسگرهای الکتروشیمیایی از طریق واکنش اکسایش-کاهش[1] گونه موردنظر روی سطح الکترود و تولید علامت الکتریکی متناسب با غلظت گونه آنالیت عمل می‌کنند. یک حسگر

[1] Redox

الکتروشیمیایی نوعی، شامل یک الکترود حسگر (الکترود کار) و یک الکترود مقابل است که به‌وسیله لایه نازکی از الکترولیت از یکدیگر جداشده‌اند. گونه موردنظر پس از آنکه به سطح الکترود می‌رسد، طی مکانیسمی اکسایشی-کاهشی وارد واکنش اکسایش-کاهش شده و یک علامت الکتریکی تولید می‌شود که با غلظت گونه متناسب است. به‌وسیله یک مقاومت خارجی که الکترودها را به هم متصل می‌کند، جریانی متناسب با غلظت گونه بین الکترود کار و مقابل جریان می‌یابد. این جریان می‌تواند به‌منظور تعیین غلظت گونه مورد اندازه‌گیری قرار گیرد. در حسگری که برای کار به یک ولتاژ خارجی نیاز دارد، داشتن پتانسیلی ثابت و پایدار در الکترود حسگر از اهمیت زیادی برخوردار است.

به‌منظور بهبود کارایی حسگرها حضور یک الکترود مرجع الزامی است. الکترود مرجع در داخل محلول الکترولیت و بسیار نزدیک به الکترود کار قرار داده می‌شود و وظیفه آن این است که پتانسیلی را که به الکترود کار اعمال می‌شود، ثابت نگه دارد. در حالت ایده‌آل هیچ جریان خالصی بین الکترود کار و الکترود مرجع عبور نمی‌کند. درنهایت علامت الکتریکی تولیدشده در اثر انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش روی سطح الکترود کار که متناسب با غلظت گونه موردنظر است، اندازه‌گیری می‌شود.

به‌طورکلی و بر اساس مطالب عنوان‌شده، حسگرهای الکتروشیمیایی را می‌توان به چهار دسته کلی زیر طبقه‌بندی کرد:

۱) حسگرهای پتانسیومتری

۲) حسگرهای آمپرومتری

۳) مبدل‌های رسانایی سنجی

۴) حسگرهای مبتنی بر ترانزیستورهای اثر میدان

در حسگرهای الکتروشیمیایی برای تسهیل انجام یک واکنش الکتروشیمیایی و در نتیجه بهبود پاسخ تجزیه ای از اصلاحگرها استفاده می‌کنند. اصلاحگرها در حقیقت عنصر اصلی و کلیدی حسگرها بوده و اینکه یک حسگر به چه گونه‌ای پاسخ دهد (همان گزینش‌پذیری حسگر)، به خصوصیات اصلاحگر بستگی دارد. به طور کلی هر الکترودی که ساختار مولکولی سطح آن به نحوی اصلاح شده باشد که

باعث بهبود پاسخ‌های الکتروتجزیه‌ای شود را می‌توان جزء حسگرهای الکتروشیمیایی دانست. یک الکترود اصلاح شده با قرار دادن یک ماده انتخابی در سطح الکترود به منظور تغییر و بهبود بعضی از ویژگی‌های آن الکترود ساخته می‌شود.

۱-۲-۱- الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی[۱]

از نظر تاریخی، کار در زمینه‌ی الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی از سال ۱۹۷۴ با اتصال کووالانسی مشتقاتی از سیلیسیم به مواد مختلف توسط گروه موری[۲] آغاز شد [۴]. از آن پس، مواد گوناگونی شامل گروه‌های ردوکس، لیگاند، حد واسطه‌های مبادله کننده‌ی الکترون و ترکیبات دارای مرکز کایرال، به صورت‌های مختلف بر سطح الکترودها تثبیت شدند [۵]. برای تهیه‌ی الکترودهای اصلاح شده از روش‌هایی مانند پیوند کووالانسی [۶]، جذب سطحی شیمیایی [۷]، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی جهت تثبیت فیلم پلیمری [۸]، تثبیت آنزیم [۹]، تشکیل تک لایه‌ی خود انباشته[۳] [۱۰]، ساخت چند سازه‌ها[۴] [۱۱]، تثبیت نانوذرات [۱۲] و غیره استفاده می‌شود.

هر الکترودی را که ساختار سطح آن بتواند به گونه‌ای تغییر کند که باعث بهبود در پاسخ‌های ولتامتری، آمپرومتری و سایر روش‌های الکتروشیمیایی گردد، الکترود اصلاح شده می‌گویند [۱۳]. اغلب تهیه‌ی این نوع الکترودها با اصلاح سطح الکترود به منظور دستیابی به الکترودی با هدف خاص صورت می‌گیرد، به گونه‌ای که خواص الکترود حاصل، با خواص قبلی آن متفاوت بوده و بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه‌ای را رفع نماید.

در اثر پوشاندن انتخابی مواد مناسب می‌توان به خواص مطلوبی نظیر توانایی الکتروکاتالیزی، عاری بودن از اثرات جذب سطحی، خواص ویژه‌ی نوری و گزینش‌پذیری جهت اندازه‌گیری گونه‌ی

---

۱ Chemically modified electrodes

۲ Mury

۳ Self-assembled monolayer

۴ Composites

آزمایشی مورد نظر دست یافت [۱۴] که در این راستا از ترکیبات مختلف به عنوان اصلاح‌گر استفاده می‌شود.

۱-۲-۲- روش‌های تهیه الکترودهای اصلاح‌شده شیمیایی

الکترودها معمولاً به چهار طریق جذب سطحی به روش شیمیایی[۱]، پیوند کووالانسی[۲]، لایه‌های پلیمری[۳] و ترکیبی[۴] اصلاح می‌شوند [۱۵-۱۷].

۱-۲-۲-۱-جذب سطحی به صورت شیمیایی

در این روش ماده اصلاح‌کننده بوسیله نیروهای والانسی شبیه نیروهای بین ملکولی که در تشکیل ترکیبات شیمیایی عمل می‌کنند، روی سطح الکترود به صورت برگشت‌ناپذیر جذب می‌شود. معمولاً طی این روش یک پوشش تک‌لایه (یا ناقص‌تر) به وجود می‌آید. ملکول‌های فاقد توانایی تشکیل نیروهای والانسی را نیز می‌توان با استفاده از فرایند خودآرایی[۵] روی سطوح الکترودی قرار داد. در صورتیکه جذب اصلاح‌کننده به خوبی صورت گرفته باشد، لایه پایدار و یکنواختی تشکیل می‌شود. ازجمله ساده‌ترین روش‌ها، تشکیل تک‌لایه‌های خودآرایی‌شده روی سطح طلا می‌باشد. این تک‌لایه‌ها به سهولت با قرار دادن الکترود طلا در محلولهای ترکیبات تیول‌دار(SH-) به وجود می‌آیند. مهمترین مزیتی که میتوان برای این روش ذکر کرد، سادگی تهیه آن نسبت به سایر الکترودهای اصلاح‌شده شیمیایی است.

---

[۱] Chemisorption
[۲] Covalent binding
[۳] Polymer coating
[۴] Composite
[۵] Self-assembly

۱-۲-۲-۲- پیوند کووالانسی

با این روش میتوان مواد اصلاح‌کننده را با اتصال قویتری نسبت به روش جذب سطحی روی سطح الکترود تثبیت کرد. گونه مورد نظر با پیوند کووالانسی به گروه‌های موجود یا تشکیل شده روی سطح متصل می‌شود، که به این گروه‌های سطحی عامل پیونددهنده[۱] می‌گویند. مشتقات گروه‌های عاملی موجود در سطح الکترود با استفاده از روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی در یک محیط مناسب ایجاد می‌شوند. سطوح کربنی، به دلیل داشتن گروه‌های عاملی متنوع، بازده بسیار زیاد برای ایجاد پیوندهای کووالانسی و امکان اتصال گروه‌های مختلف، کاربردهای وسیعی پیدا کرده‌اند.

۱-۲-۲-۳- لایه‌های بسپاری

در این روش پوسته‌های بسپاری هادی و غیر هادی توسط جذب شیمیایی یا الکتروشیمیایی و به علت حلالیت کم آنها (در محلولهایی در تماس با الکترود) به خوبی روی سطح الکترود نگه‌داشته می‌شوند. پوسته بسپاری میتواند آلی، آلی- فلزی و یا معدنی باشد. این بسپارها یا از قبل حاوی مواد اصلاح‌کننده شیمیایی بوده و یا اینکه مواد شیمیایی طی مراحل بعد (مرحله عامل‌دار کردن) درون ساختار پوسته بسپاری قرار می‌گیرند. از آنجایی که لایه‌های بسپاری ضخیم‌تر از موارد قبلی (جذب سطحی و پیوند کووالانسی) هستند لذا می‌توانند هزاران تک‌لایه از مواد اصلاح‌کننده را درون ساختار خود جای دهند. لایه‌های بسپاری را می‌توان با قراردادن الکترود در محلول بسپار[۲] یا تکپار[۳] روی سطح الکترود تشکیل داد.

---

[۱] Binding agent

[۲] polymer

[۳] Monomer

۱-۲-۲-۴- الکترودهای ترکیبی

در این روش، ماده اصلاح‌کننده به سادگی با مواد بافت الکترود مخلوط می‌شود. به عنوان مثال می‌توان الکترودهای خمیر کربن[۱] را نام برد که در آنها ماده اصلاح‌کننده با پودر گرافیت و روغن معدنی به روش فیزیکی مخلوط می‌شود. نمونه‌های دیگر از این نوع، بافت‌های الکترودی نظیر الکترود کربن سرامیکی[۲]، الکترودهای کربن مایع یونی[۳]، زئولیت‌ها[۴]، خاک‌های رس[۵] و الک‌های مولکولی[۶] که حاوی ماده اصلاح‌کننده می‌باشند را نام برد [۱۸-۲۵].

۱-۳- کاربرد الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی

الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی در زمینه‌های مختلفی از جمله سنتز پلیمرهای فعال الکتروشیمیایی، مطالعات اساسی الکتروکاتالیز، سینتیک انتقال الکترون و نفوذ در غشای الکتروکرومیک (ایجاد خواص نوری در اثر تغییر پتانسیل) و فوتوالکتروشیمی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در الکتروشیمی تجزیه‌ای از این الکترودها برای مقاصدی نظیر الکتروکاتالیز[۷][۲۶]، پیش‌تغلیظ[۸] [۲۷]، مایع یا سد غشایی[۹][۲۸]، ساخت ریزالکترودها[۱۰] [۲۹] و رهاسازی الکتریکی[۱۱] [۳۰] استفاده می‌شود.

---

[۱] Carbon paste electrodes
[۲] Carbon ceramic electrodes
[۳] Carbon ionic liquid electrodes
[۴] Zeolites
[۵] Clays
[۶] Molecular sieves
[6] Electrocatalysis
[7] Preconcentration
[8] Membrane barrier
[9] Micro-electrodes
[10] Electro releasing

۱-۴- الکتروکاتالیزورها

خاصیت الکتروکاتالیزوری یکی از ویژگیهای بارز الکترودهای اصلاح‌شده شیمیایی است که مدنظر دانشمندان الکتروشیمی تجزیه قرار گرفته است. این ویژگی در یک الکترود اصلاح‌شده شیمیایی باعث کاهش پتانسیل مازاد و یا افزایش جریان احیایی یا اکسایشی گونه الکتروفعال میشود [۳۱]. با مروری بر مطالعات انجام گرفته در این زمینه میتوان گفت که الکتروکاتالیزورها به دو صورت کاتالیزورهای تسریع کننده انتقال الکترون[۱] و واسطه‌های انتقال الکترون[۲] بر واکنش‌های الکتروشیمیایی تأثیر میگذارند، که در ادامه به شرح آنها پرداخته خواهد شد.

۱-۴-۱- کاتالیزورهای تسریع کننده انتقال الکترون

با تثبیت اصلاح کننده روی سطح الکترود خواص الکترود به گونه‌ای تغییر می‌کند که فعالیت الکتروشیمیایی سطح الکترود نسبت به مبادله الکترون بین گونه الکتروفعال و الکترود افزایش می‌یابد. از جمله این اصلاح‌کننده‌ها میتوان به نانوذرات فلزی، نانولوله‌های کربنی[۳]، نانو صفحات گرافیتی[۴] و الکترودهای نانوحفره فلزی اشاره کرد.

۱-۴-۱-۱- نانو ذرات فلزی

نانوذرات فلزی به دلیل خواص الکترونی، نوری، مغناطیسی و کاتالیزوری منحصر به فردی که دارند، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف نظیر الکترونیک، اپتیک، نانوحسگرها، پیل سوختی و

---
۱ Electron transfer accelerator
۲ Mediators
۳ Carbon nanotubes
۴ Graphite nanosheet

الکتروکاتالیزوری پیدا کرده‌اند [۳۲]. نانو ذرات فلزی را می‌توان با استفاده از روش‌های فیزیکی و شیمیایی در اندازه‌های متنوع تهیه نمود.

نانو ذرات فلزی بنا به دلایل زیر نقش اساسی در زمینه الکتروشیمی ایفا می‌کنند[۳۳]:

۱- نسبت مساحت سطح به حجم زیادی در مقایسه با حالت معمول دارند. بنابراین سطح فعال الکتروشیمی بیشتری را روی سطح الکترود بوجود می‌آورند که باعث افزایش حساسیت در آنالیز می‌گردد.

۲- باعث افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکترود و در نتیجه پاسخ الکتروشیمیایی سریع می‌گردد.

۳- می‌توان مجموعه نانوذرات روی سطح الکترود را نظیر آرایه‌ای از نانوالکترودها در نظر گرفت که منجر به کاهش حدتشخیص می‌شود.

۴- مولکول‌های زیستی نظیر آنزیم‌های اکسایش و کاهش را می‌توان با آن‌ها تلفیق و مبادله الکترون آن‌ها را تسهیل نمود.

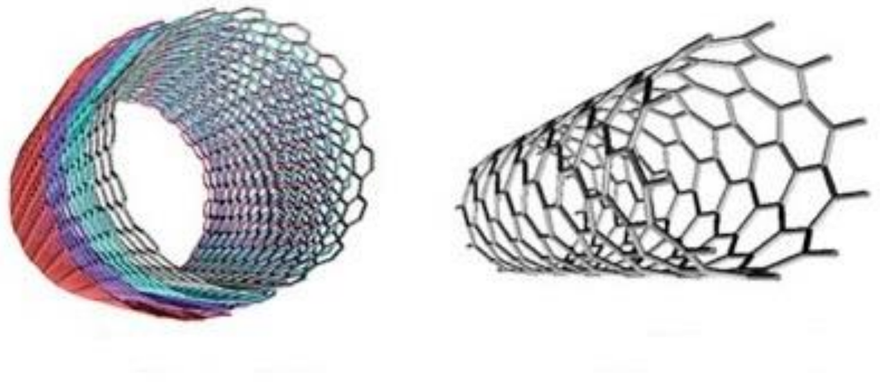
۱-۴-۱-۲- نانو لوله‌های کربنی

نانو لوله‌های کربنی اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط ایجمیا[۱] در شرکت NEC[۲] ژاپن کشف شد. ساختار آن به شکل استوانه‌های توخالی می‌باشد که دیواره‌های این استوانه را اتم‌های کربن تشکیل داده‌اند. نحوه‌ی استقرار اتم‌ها و پیوند بین آن‌ها در این دیواره‌ها دقیقاً شبیه به ساختار اتمی لایه‌های گرافیت می‌باشد به عبارت دیگر دیواره‌ی نانو لوله‌های کربنی عبارت است از شش ضلعی‌های منظم و پیوسته کربنی. با توجه به این تعریف از نظر تئوری می‌توان گفت که نانو لوله‌های کربنی از لوله شدن

[1] Ijmia.
[2] National Exhibition Company

و پیچش صفحات گرافیت تولید می‌شوند [۳۴].

نانولوله‌های کربنی دو نوع دارند، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNT) که تنها از یک لوله گرافیتی و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) که از چندین لوله متحدالمرکز گرافیتی تشکیل شده‌اند (شکل ۱-۱)). نانولوله‌های کربنی نسبت به سایر مواد کربنی نظیر کربن شیشه‌ای، گرافیت و الماس به کار رفته در الکتروشیمی از نظر ویژگی‌های ساختاری و الکترونی برتری دارند. ویژگی‌های منحصر به فرد نانو لوله‌های کربنی باعث گسترش کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف الکتروشیمی مثل الکتروکاتالیزوری، مبادله الکترون مستقیم پروتئین‌ها و ساخت حسگرهای شیمیایی و زیستی شده‌اند.



ب الف

شکل ۱-۱)- الف) ساختار نانو لوله کربنی تک دیواره، ب)ساختار نانو لوله کربنی چند دیواره.

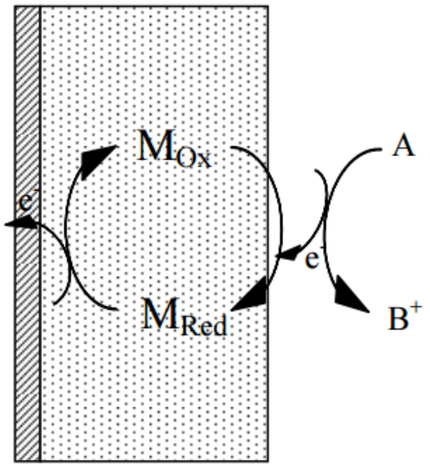
نانولوله‌های کربنی از نظر الکتروشیمیایی تقریبا بی‌اثر می‌باشند و خود در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کنند. ولی آن‌ها از نظر الکترونی، شبکه‌ای را فراهم می‌کنند که باعث تسریع فرایند مبادله الکترون بین گونه الکتروفعال و الکترود می‌شود [۳۵].

۱-۴-۲- واسطه‌های انتقال الکترون

این نوع الکتروکاتالیزورها به عنوان واسطه انتقال الکترون بین گونه الکتروفعال و سطح الکترود

عمل می‌کنند [۳۱]. شکل (۱-۲) یک مثال نوعی از فرایند الکتروکاتالیزوری درحضور واسطه انتقال الکترون (M) را نشان می‌دهد. واسطه اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر با پتانسیل استاندارد E_{ox}/E_{red} روی سطح الکترود تثبیت می‌شود و واکنش برگشت‌ناپذیر $A \rightarrow B^+ + e$ را کاتالیز می‌کند [۱۶]. این شیوه کاتالیزوری نه تنها انتخابی و حساس بوده بلکه سریع و قابل استفاده مجدد نیز می‌باشد.

هگزاسیانوفرات‌های فلزات[۱] واسطه، پلی‌اکسومتالات‌ها[۲]، پورفیرین‌ها[۳]، فتالوسیانین‌ها[۴]، بنزوکینون-ها[۵] و برخی از پلیمرهای رسانا مثال‌های بسیار معروف واسطه‌های انتقال الکترون می‌باشند [۳۱،۳۶]. امروزه پلیمرهای رسانا به عنوان اصلاح‌کننده‌های سطح الکترود کاربرد فراوانی دارند، این اصلاح‌کننده‌ها باعث افزایش سطح و به عنوان واسطه های انتقال الکترون عمل می‌کنند.



شکل ۱-۲)- مبادله الکترون بین الکترود و گونه مورد نظر توسط واسطه انتقال الکترون.

۱-۵- الکترودهای اصلاح شده با پلیمرهای رسانا

---

۱ Metal Hexacyanoferrates
۲ Polyoxometaltes
۳ Porphyrins
۴ Phtalcyanine
۵ Benzoquinone

در سالهای اخیر تهیه پلیمرهای رسانا با پیوندهای دوگانه مزدوج توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این پلیمرها شامل پلیمرهای معدنی از قبیل پلی سولفونیتریل، ترکیبات آلی فلزی مانند فتالوسیانینها و پلیمرهای رسانای آلی از قبیل پلی پیرول ، پلی‌تیوفن، پلی آنیلین و غیره می‌باشند. شرط اساسی جهت هدایت الکتریکی در پلیمرهای رسانا، وجود تعداد زیادی پیوند دو گانه مزدوج می‌باشد، هدایت به‌وسیله کمبود یا افزایش الکترون در زنجیر پلی مزدوج حاصل می‌گردد که به آن دوپه شدن[1] می‌گویند. در واقع پلیمرهای دارای زنجیر مزدوج را می‌توان به کمک فرآیند دوپه شدن بوسیلهٔ یک مادهٔ دهنده یا پذیرنده الکترون به یک رسانا تبدیل نمود.

۱-۵-۱- تهیه‌ی پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا را می‌توان با روش‌های مختلف سنتز کرد. که از بین آن‌ها مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها پلیمریزاسیون شیمیایی و یا الکتروشیمیایی می‌باشد.

روشی که بیش از همه کاربرد دارد، بر پایه‌ی جفت شدن اکسایشی است. در جفت شدن اکسایشی، ابتدا اکسایش مونومرها یک رادیکال-کاتیون[2] پدید می‌آورد و در پی آن با جفت شدن این دو رادیکال-کاتیون به دست آمده، یک دی کاتیون به دست می‌آید و تکرار آن به تولید پلیمر دلخواه می‌انجامد. این کار را می‌توان با پلیمریزاسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی انجام داد.

۱-۵-۱-۱- تهیه‌ی شیمیایی پلیمرهای رسانا

پلیمریزاسیون شیمیایی، تکنیکی فراگیر برای تهیه‌ی مقادیر زیاد پلیمرهای رسانا است. سنتز شیمیایی را می‌توان در محلولی اسیدی که شامل مونومر و یک اکسنده است انجام داد. فرآیند استاندارد برای ساختن پلیمرهای رسانا، با فرآیند شیمیایی ابداع شده توسط دانشجوی شیراکاوا[3] اختلاف زیادی

---

[1] Dopping
[2] Radical Cation
[3] Shyrakava.

ندارد. به عنوان مثال پلیمریزاسیون استیلن در داخل ظرف شیشه‌ای که با یک کاتالیزور شیمیایی پوشیده شده، انجام می‌شود و در خلال ورود گاز استیلن به داخل ظرف یک فیلم چسبنده روی شیشه شروع به رشد می‌کند که در عرض پنج دقیقه یک لایه پلی استیلن دوپه شده به ضخامت یک ورقه کاغذ، جدار داخلی ظرف را می‌پوشاند. سپس این لایه پلیمری توسط عامل دوپه کننده نظیر محلول ید به صورت مثبت یا با محلول فلز سدیم در جیوه به صورت منفی دوپه می‌شود. پلیمرهایی که با روش شیمیایی تهیه می‌گردند به صورت پودر بسیار ریز با رسانندگی پایین می‌باشند. مطالعه شکل شناختی[۱] این نمونه‌ها نشان می‌دهد که علی رغم فشرده بودن پودر، تخلخل بین ذرات بسیار زیاد است [۳۷].

۱-۵-۱-۲- تهیه الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا

سنتز الکتروشیمیایی، ترجیحاً یک روش عمومی جهت تشکیل پلیمرهای رسانای الکتریکی می‌باشد. برخی از مزیت‌های این روش نسبت به روش شیمیایی عبارتند از نیاز به زمان کمتر، سادگی انجام آن، عدم نیاز به اکسنده شیمیایی و همچنین انجام انتخابی تر عمل اکسایش. همچنین یکی از امتیازهای دیگر پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی این است که در دمای اتاق قابل انجام بوده و با تغییر میزان پتانسیل یا جریان اعمالی، ضخامت فیلم پلیمری قابل کنترل می‌باشد. رفتار فیلم‌های حاصل از الکتروپلیمریزاسیون[۲] می‌تواند با شرایط پلیمریزاسیون یعنی نوع الکترولیت حامل (از نظر ماهیت و غلظت آنیون به کار رفته به عنوان دوپه کننده)، حلال، غلظت مونومر، پتانسیل یا جریان اعمال شده و مدت زمان اعمال پتانسیل یا جریان (مقدار بار عبوری در حین تشکیل فیلم) و سرعت روبش پتانسیل کنترل شود [۳۷].

تشکیل پلیمرهای رسانا یک فرآیند همگن است و هر چند شباهت‌هایی با رسوب دادن فلز در سطح الکترود دارد (چون شامل مرحله هسته زایی و مکانیسم رشد یکسان هستند) اما اختلاف عمده‌ی آن‌ها

---

[1] Morphology.
[۲] Electropolymerization

در این حقیقت است که گونه‌های باردار اولیه در رشد زنجیر پلیمر، ابتدا باید به وسیله‌ی اکسایش مونومر در سطح آند تولید گردند. در نتیجه این عمل ممکن است واکنش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی زیادی به همراه آن رخ دهند و سبب افزایش پیچیدگی در مکانیسم واکنش الکتروپلیمریزاسیون گردند [۳۷].

یکی از روش‌های الکتروشیمیایی، اکسایش الکتروشیمیایی مونومرها به شکل رادیکال-کاتیون می-باشد که به دنبال آن جفت شدن رادیکال-کاتیون‌ها انجام می‌شود، به طوری که تکرار این عمل منجر به تشکیل پلیمر می‌گردد.

۱-۶- روش‌های متداول الکتروشیمی

الکتروشیمی شامل تکنیک‌های متفاوتی می‌باشد که هر کدام از این تکنیک‌ها کاربردهای خاصی را دارا می‌باشند. تکنیک‌های پتانسیومتری، آمپرومتری، کولومتری، ولتامتری، کرونوپتانسیومتری، کرونوآمپرومتری و الکترولیز ازجمله مهم‌ترین روش‌هایی هستند که در علم الکتروشیمی کاربردهای گسترده‌تری را نسبت به سایر روش‌ها دارا می‌باشند. روش‌های تجزیه‌ی الکتروشیمیایی را می‌توان در دو دسته‌ی کلی ایستا[۱] و پویا[۲] جای داد: در روش‌های ایستا اختلاف پتانسیل در شدت جریان صفر اندازه‌گیری می‌شود. از این‌رو سیستم در حال تعادل است. در روش‌های پویا سیستم در حالت تعادل نیست و تغییرات جریان اندازه‌گیری می‌شود. تغییر پتانسیل الکترود از پتانسیل تعادل موجب پیدایش واکنش الکتروشیمیایی در سطح مشترک الکترود-محلول و بروز جریانی می‌شود که بسته به شکل هندسی و جنس الکترود به کار رفته و نیز نمایش تغییرات جریان برحسب زمان یا پتانسیل اعمال شده، روش‌های گوناگونی را به وجود می‌آورد که هر کدام ویژگی خاص خود را دارند [۳۸]. در حالت کلی تمام این روش‌ها را پتانسیواستاتی می‌نامند؛ زیرا در تمام آن‌ها پتانسیل الکترود کار در طول زمان ثابت می‌باشد.

---
۱ Static techniques
۲ Dynamic techniques

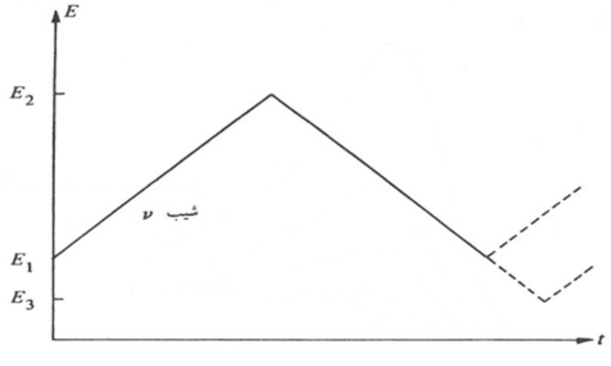
۱-۶-۱- ولتامتری

ولتامتری شامل گروهی از روش‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای است که از اعمال پتانسیلی متغیر با آهنگ ثابت در طول زمان به یک الکترود و ثبت جریان حاصل برحسب پتانسیل الکترود به وجود می‌آید. در روش ولتامتری از سیستم سه الکترودی استفاده می‌شود. ولتامتری جهت اهداف مختلف در شیمی تجزیه به‌کار برده می‌شود. یکی از کاربردهای مهم آن شناسایی کیفی یک مجهول می‌باشد. روش ولتامتری بسیار متنوع است که در زیر به دو نوع از آن‌ها اشاره می‌شود.

۱-۶-۱-۱- ولتامتری چرخه‌ای

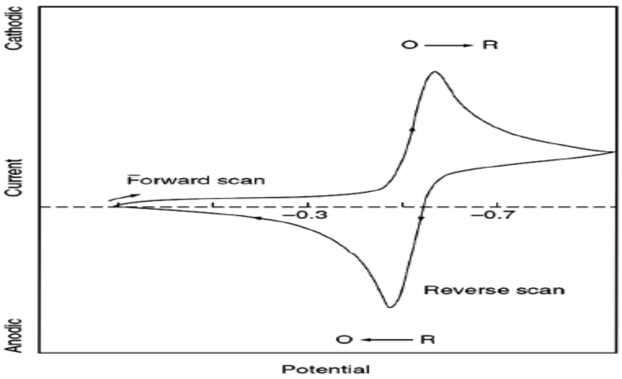
روش ولتامتری چرخه‌ای، یکی از بهترین شیوه‌ها در زمینه بررسی مکانیسم واکنش‌ها بر پایه روبش پتانسیل[1] است. ولتامتری چرخه‌ای به دلیل این قابلیت‌ها تقریباً همیشه به عنوان یک روش مفید برای سیستم‌هایی که اولین بار مطالعه می‌شوند، به‌کار برده می‌شود [۳۹].

در روش ولتامتری چرخه‌ای پتانسیل از مقدار اولیه‌ی E_1 به E_2 روبش می‌شود و سپس مطابق شکل (۱-۳) جهت اعمال پتانسیل تا مقدار E_1 یا E_3 عکس می‌شود. پاسخ ولتامتری چرخه‌ای برای یک زوج برگشت‌پذیر در شکل (۱-۴) نشان داده شده است [۳۹].



شکل ۱-۳) -پروفیل‌های پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای [۴۰].

---
[1] Potential sweep



شکل ۱-۴)- ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرایند برگشت‌پذیر [۴۰].

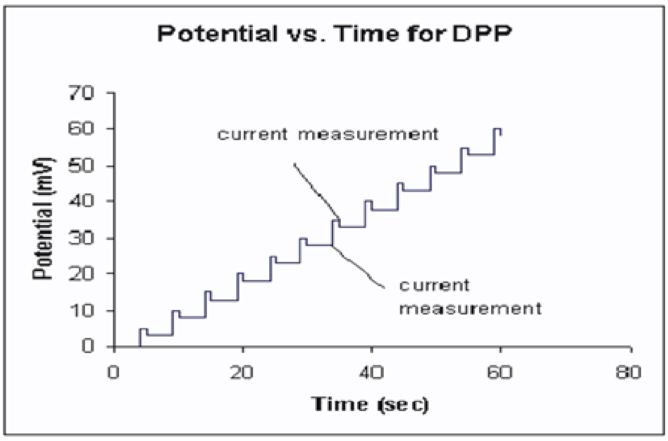
در این روش، برای تعیین مکانیسم واکنش‌ها، محدوده روبش پتانسیل و نیز جهت و سرعت آن را تغییر می‌دهند و از روی تاثیر آن بر شکل ولتاموگرام[1] و پارامترهای وابسته به آن، به مکانیزم فرایند الکترودی پی می‌برند [۳۹].

۱-۶-۱-۲- روش ولتامتری پالس تفاضلی

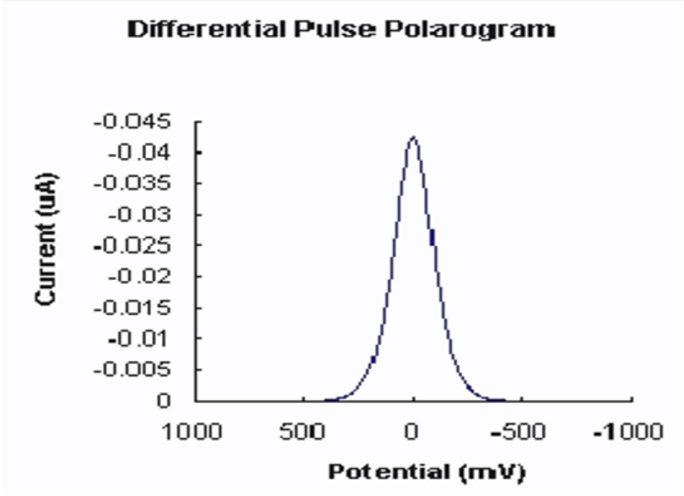
ولتامتری با روبش خطی پتانسیل[2] که با علامت اختصاری (L.S.V) مشخص می‌شود، روشی است که در آن، پتانسیل شیب‌داری را به الکترود ساکن شناور در محلول ساکن اعمال می‌کنند و تغییرات جریان حاصل را نسبت به پتانسیل الکترود ثبت می‌نمایند. منحنی به‌دست آمده ولتاموگرام روبش خطی و یا در حالت کلی ولتاموگرام نامیده می‌شود که شکل دماغه‌ی نامتقارنی دارد. در این روش که جزء روش‌های پتانسیواستاتی است از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می‌شود و بسته به جهت روبش پتانسیل، فرایند الکترودی و جریان وابسته به آن ممکن است ماهیت آندی یا کاتدی داشته باشد. همچنین ممکن است برای افزایش حساسیت روش، پالس‌هایی را روی پتانسیل شیب‌دار سوار کنند (شکل ۱-۵)). از شدت جریان قبل از اعمال پالس و پایان عمر پالس نمونه‌برداری می‌شود و تغییرات

---
[1] Voltamogram
[2] Linear sweep voltammetry

تفاضل این دو جریان برحسب پتانسیل شیب‌دار اعمال‌شده به الکترود، ثبت می‌گردد شکل (۱-۶). قبل از رخ دادن هرگونه واکنش فاراده‌ای، این اختلاف جریان مقدار اندکی دارد تا اینکه پتانسیل به مقداری می‌رسد که گونه می‌تواند در واکنش فاراده‌ای شرکت کند. هر چه اختلاف شدت جریان قبل و بعد از اعمال پتانسیل بیشتر باشد، نشان دهنده‌ی مقدار حداکثری واکنش گونه‌ی الکتروفعال است. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی به‌صورت دماغه ظاهر می‌شود و ارتفاع و شکل دماغه برای استخراج اطلاعات کمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش‌ها علاوه بر اینکه برای مقاصد تجزیه‌ای مناسب‌اند، در اندازه‌گیری سینتیکی نیز کاربرد دارند. ولی چون اندازه‌گیری جریان ۵۰ میلی‌ثانیه پس از اعمال پتانسیل جام می‌شود، این روش‌ها فقط برای سینتیک‌های کند مناسب‌اند [۴۰].یل انجام می‌شود، این روش‌ها



شکل ۱-۵)- نمودار پتانسیل-زمان برای پالس پلاروگرافی تفاضل.



شکل ۱-۶)- ولتاموگرام جریان پتانسیل برای پلاروگرافی پالس تفاضلی.

۱-۶-۲- کرنوآمپرومتری[1]

در این روش پله پتانسیل را به الکترود کار اعمال نموده و تغییرات جریان را در طول زمان اندازه می‌گیرند. ارتفاع پله پتانسیل معمولاً طوری انتخاب می‌شود که جریان اندازه‌گیری شده، ماهیت جریان انتشار حد را داشته باشد. در این روش از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می‌شود و اعمال پله پتانسیل ثابت با استفاده از یک پتانسیواستا انجام می‌گیرد. الکترودهای کار مورد استفاده در کرنوآمپرومتری شامل الکترودهای جامد و الکترود کروی قطره جیوه آویزان است[۴۰]. چنانچه فرض شود واکنش الکترودی به‌وسیله معادله‌ی زیر توصیف شود و در ابتدای آزمایش فقط گونه O در محلول وجود داشته باشد:

$$O + ne \leftrightarrow R$$ معادله (۱-۱)

آنگاه برنامه پتانسیل به الکترود کار اعمال می‌شود. E_1 طوری انتخاب می‌شود که O کاهش نیابد یا در واقع هیچ واکنش الکترودی اتفاق نیفتد. در زمان بعد از $t = ۰$ پتانسیل در یک لحظه به مقدار جدید E_2 تغییر داده می‌شود تا سرعت کاهش O با انتشار کنترل گردد. طی چنین آزمایشی، رابطه‌ی جریان-زمان را می‌توان از روی برش‌های غلظت-زمان به‌دست آمده دریافت نمود. با توجه به این‌که غلظت سطحی O در پتانسیل حد، برابر صفر است گرادیان غلظتی در مجاورت سطح الکترود برقرار می‌شود. منطقه‌ای که در آن، محلول از O تهی می‌گردد، به‌عنوان لایه‌ی انتشار شناخته شده و ضخامت آن با σ نمایش داده می‌شود. گرادیان غلظتی ابتدا شیب تندی دارد و لایه انتشار نازک است. با گذشت زمان، لایه‌ی انتشار گسترش می‌یابد و درنتیجه گرادیان غلظتی کاهش می‌یابد. باید توجه داشت که در این روش به دلیل بی‌حرکت بودن الکترود و محلول، شار ترکیب الکترولیز شونده در اثر گسترش ضخامت لایه‌ی انتشار باگذشت زمان کاهش می‌یابد که به‌صورت کاهش جریان ظاهر می‌شود. درصورتی‌که شدت

[1] Chronoamperometry

جریان اندازه‌گیری شده ماهیت انتشاری داشته باشد، تغییرات آن در طول زمان از معادله‌ی کاترل[1] پیروی می‌کند.

$$I= nFAD^{½}C_{b}\pi^{-½}t^{-½}$$ معادله (۱-۲)

این معادله وابستگی شدت‌جریان را در هر لحظه به غلظت ترکیب آزمایشی، C_b، نشان می‌دهد. بااین‌حال از کرنوآمپرومتری به‌عنوان یک روش تجزیه‌ای استفاده نمی‌شود و معمولاً با رسم نمودار تغییرات $i\text{-}t^{-½}$، که به‌صورت خط راستی با عرض از مبدأ برابر صفر و شیب $nFAD^{½}C_{b}\pi^{-½}$ ظاهر می‌شود، ضریب انتشار D از روی شیب تعیین می‌کنند همچنین از کرنوآمپرومتری برای اندازه‌گیری ضریب انتشار گونه‌های فعال یا مساحت الکترود استفاده می‌شود [۴۰].

۱-۶-۳- اسپکتروسکوپی امپدانس[2](IS)

اسپکتروسکوپی امپدانس تکنیکی مؤثر جهت بررسی خصوصیات الکترودهای اصلاح شده می‌باشد. امپدانس مقاومت پیچیده‌ای است که به هنگام عبور جریان از یک مدار ایجاد شده است. تبدیلات الکتروشیمیایی انجام گرفته در سطح مشترک الکترود- محلول می‌تواند با استفاده از اجزای مدار معادل الکتریکی که به طیف امپدانس تجربی مربوط می‌شود، مدل سازی شود. آنچه که به ویژه برای مدل سازی پدیده‌های سطح مشترک مفید است، مدل مدار معادل الکتریکی راندلس و ارشلر[3] می‌باشد.

اسپکتروسکوپی امپدانس، متضمن اعمال یک ولتاژ سینوسی با دامنه کوچک به پیل الکتروشیمیایی و اندازه گیری جریان است. طیف‌های امپدانس حاصل، موسوم به نمودار نایکوئیست[4]، به وابستگی عدد مجازی به عدد حقیقی مربوط می‌شود و در برگیرنده‌ی اطلاعات وسیع درباره سطح مشترک باردار واکنش انتقال الکترون می‌باشد.

---

1 Cottrell Equation
2 Impedance spectroscopy
۳ Randless and Ershler
4 Nyquist

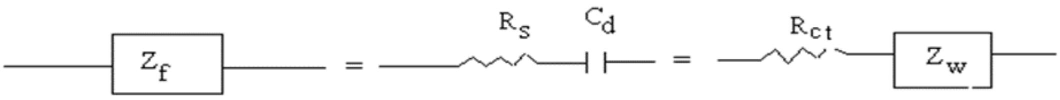
نمودارهای نایکوئیست معمولاً شامل یک نیم دایره‌ی قرار گرفته روی محور است که در ادامه به یک خط مستقیم وصل می‌شود. قسمت نیم دایره (مشاهده شده در فرکانس‌های بالا) به فرآیند محدود شده با انتقال الکترون مربوط می‌شود، در حالی که خط مستقیم (مختص محدوده فرکانس‌های پایین) نشان دهنده فرایند محدود شده با انتشار می‌باشد. چنین طیف‌هایی می‌توانند برای استخراج سینتیک انتقال الکترون و ویژگی-های انتشار مفید باشند.

در حالت فرآیندهای با انتقال الکترون بسیار سریع، طیف امپدانس فقط شامل قسمت خطی است، در حالی که در فرآیندهای با انتقال الکترون بسیار کند، طیف با یک منطقه نیم دایره‌ای بزرگ مشخص می‌شود. قطر نیم دایره، برابر با محور Z_{re}، نماینده مقدار مقاومت انتقال بار (R_S) می‌باشد [۴۱]. هر چه قطر نیم دایره بیشتر، مقاومت انتقال الکترون بیشتر است. مزیت دیگر این تکنیک آن است که می‌توان اطلاعات مقاومتی و خازنی که جز ماهیت هر سیستم الکتروشیمیایی است، را به دست آورد و بر مبنای آن راجع به پدیده‌های الکتروشیمیایی که بر سطح الکترود انجام می‌پذیرند به بحث و بررسی پرداخت. مثلاً خوردگی فلزات و تعیین مکانیزم واکنش‌هایی که مسئول خوردگی هستند با این تکنیک امکان پذیر است. همچنین این امکان وجود دارد که بتوان راجع به ماهیت انتقال بار و جرم در فصل مشترک الکترود/محلول نیز مطالعه کرد و اگر الکترود یک نیمه هادی باشد، نوع آن را تعیین نمود.

اساس کار این روش اعمال پتانسیل به سل الکتروشیمیایی و دریافت پاسخ به شکل جریان می‌باشد. اما باید توجه داشت که هر سل الکتروشیمیایی در واقع مجموعه‌ای از مقاومت‌ها (مقاومت محلول، مقاومت پوشش روی الکترود و...) و خازن‌ها (خازن دو لایه الکتریکی و...) می‌باشد. بنابراین پتانسیل اعمال شده و جریان حاصل، در مدار توزیع می‌گردد و تکنیک امپدانس این توانایی را دارد که مدار معادل را تعیین کرده و هر یک از عناصر آن را مورد ارزیابی قرار دهد.

از مدار معادل برای نشان دادن اینکه چگونه مقاومت‌ها و خازن‌ها به یکدیگر متصل هستند و یک شبکه الکتریکی را بوجود می‌آورند، استفاده می‌شود. برای نمایش مدار معادل در ساده ترین حالت می‌توان شکل (۱-۷) را در نظر گرفت که شامل یک مقاومت اهمی برای محلول (R_s)، یک مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و خازن

دوگانه الکتریکی (C_d) است [۴۱].



شکل ۱-۷)- مدار معادل برای یک سل الکتروشیمیایی [۴۱].

در شکل (۱-۷)، R_s مقاومت محلول، C_d خازن دولایه الکتریکی، Z_f فرکانس اعمالی به دستگاه، R_{tc} مقاومت انتقال بار و Z_w امپدانس واربرگ[۱] می‌باشد.

اسپکتروسکوپی امپدانس در محدوده فرکانسی ۱۰mHz -۱۰۰kHz انجام می‌پذیرد. برای اندازه‌گیری امپدانس لازم است که پتانسیل مستقیم (DC) نیز به سل اعمال شود، این پتانسیل برابر پتانسیلی است که در آن واکنش‌ها و پدیده‌های الکتروشیمیایی مورد نظر انجام می‌شوند.

۱-۶-۴- محاسبه‌ی پوشش سطحی (Γ)

برای به‌دست‌آوردن پوشش سطحی (Γ) می‌توان از رابطه شارپ[۲] [۴۲] برای گونه‌های تثبیت‌شده در سطح الکترود اصلاح‌شده استفاده کرد.

$$I_p=n^2F^2A\Gamma v/4RT \qquad \text{(۱-۳ معادله)}$$

در این معادله R ثابت عمومی گازها ($R=8.314J/molK$)، F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵C/mol)، T دما برحسب کلوین، υ سرعت روبش پتانسیل برحسب $V.s^{-1}$، n تعداد الکترون مبادله شده، I_p جریان دماغه، A مساحت سطح الکترود (cm^2) و Γ غلظت پوشش سطحی ($mol.cm^{-2}$) می‌باشند. بدین منظور از شیب خط I_p نسبت به v ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اصلاح‌شده Γ تعیین می‌شود.

---
۱ Warburg
2 Sharp

۱-۶-۵- محاسبه ثابت سرعت واکنش کاتالیستی ($k'h$)

در کاتالیز شیمیایی گونه توسط روش کرونوآمپرومتری یک مدل ارائه شده‌ی اصلاح شیمیایی براساس فرضیه زیر انجام می‌گیرد:

معادله ۱-۴) $P+e \leftrightarrow Q$

معادله (۱-۵) $Q+A \leftrightarrow P+B$

که در آن واکنش Q+A مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش فرض می‌شود. جریان به‌دست‌آمده به‌عنوان جمع جریان دو مرحله مکانیسم می‌باشد.

معادله ۱-۶) $i = i_o + i_c$

برای محاسبه k'_h به‌وسیله کرونوآمپرومتری از روش گالوس استفاده شد. k'_h ثابت سرعت کاتالیزی بین گونه موردنظر و اصلاح‌گر می‌باشد.

معادله ۱-۷) $I_C/I_L=\gamma^{1/2}[\pi^{1/2}\mathrm{erf}(\gamma^{1/2})+\exp(-\gamma)/\gamma^{1/2}]$

ازآنجاکه I_C جریان کاتالیزوری بین گونه موردنظر و اصلاح‌گر و I_L جریان مربوط به اصلاح‌گر بدون گونه موردنظر می‌باشد و $\gamma=kC_bt$ (که C_b غلظت گونه در محلول) نشانه تابع خطا می‌باشد. در مواردی که γ بزرگ‌تر از ۲ باشد تابع خطا مساوی ۱ است و معادله بالا به معادله پایین تبدیل می‌شود.

معادله ۱-۸) $I_C/I_L=\pi^{1/2}\gamma^{1/2}=\pi^{1/2}(kC_bt)^{1/2}$

بر اساس شیب نمودار I_C/I_L نسبت به $t^{1/2}$ می‌توان ثابت سرعت الکتروکاتالیزوری را محاسبه کرد [۴۳].

۱-۷- معرفی و اهمیت مواد بیولوژیکی مورد بررسی در این پایان نامه

برای اندازه‌گیری مواد بیولوژیکی تاکنون روش‌های متنوعی گزارش شده است. در این میان روش‌های مبتنی بر استفاده از حسگرهای الکتروشیمیایی دارای مزایایی مانند حساسیت بهتر،گزینش-پذیری بالاتر، تکرارپذیری بیشتر، سرعت بالاتر و قیمت کمتر می‌باشند. علاوه بر این‌ها حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه الکترودهای اصلاح‌شده می‌توانند علامت‌های تجزیه‌ای الکتروشیمیایی چند گونه موجود در محلول را از هم جدا کرده و شرایط اندازه‌گیری همزمان این گونه‌ها را فراهم آورند، به‌طوری‌که در سطح الکترودهای معمولی پاسخ الکتروشیمیایی این گونه‌ها در پتانسیل‌های نزدیک به هم قرار گرفته و علامت‌های تجزیه‌ای آن‌ها با یکدیگر همپوشانی دارند. در ادامه به معرفی گونه‌های بیولوژیکی بررسی شده در این تحقیق پرداخته و اهمیت انـدازه‌گیری آن‌ها بیان می‌شود. همچنین روش‌های مختلفی که برای اندازه‌گیری این گونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، معرفی می‌شوند. در میان روش‌های مختلف برای اندازه‌گیری این مواد، روش‌های الکتروشیمیایی انجام‌شده به‌وسیله الکترودهای اصلاح‌شده با

۱-۷-۱- استامینوفن[۱]

استامینوفن یا ۴-هیدروکسی استانیلید، (شکل ۱-۸)) و یا پاراستامول[۲] یک مسکن غیرمخدر است که در موارد دردهای خفیف تا متوسط نظیر سردرد، دندان‌درد، درد خفیف استئوآرتریت (آرتروز[۳]) و دردهای ناشی از جراحی‌های کوچک کاربرد دارد. استامینوفن همچنین تب را کاهش می‌دهد. مصرف زیاد استامینوفن میتواند موجب آسیب کبد شود، در بعضی کشورها این دارو شایع‌ترین علت آسیب حاد

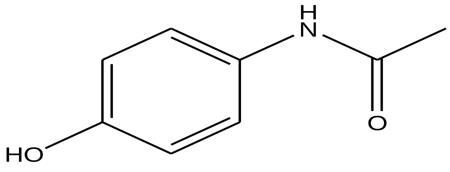
---

[۱] Acetaminophen

[۲] Paracetamol

[۳] Artoroz

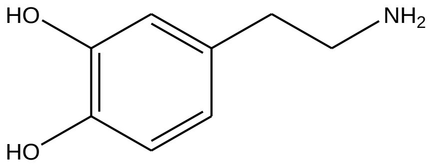
کبدی است. استامینوفن یکی از شایعترین داروهایی است که اوردوز می‌شود. این دارو بدون نسخه پزشک قابل دسترس است [۴۴].



شکل ۱-۸)- ساختار مولکولی استامینوفن.

۱-۷-۲- دوپامین[۱]

دوپامین (شکل ۱-۹)) یکی از مهمترین انتقال دهنده های عصبی است که متعلق به گروه کتکول-آمین‌ها می‌باشد. دوپامین نقش مهمی در اعصاب مرکزی، کلیه‌ها، سیستم‌های هورمونی و رگ‌های خونی دارد. این دارو در درمان پارکینسون[۲] و اسکیزوفرنی موثر است [۴۵]. دوپامین روی همه فرایندهای مغز مانند کنترل حرکتی، پاسخ‌های احساسی و توانایی احساس درد و لذت، تاثیر می‌گذارد. اختلال در حد نرمال این دارو ممکن است باعث بیماری‌های جدی مثل پارکینسون شود [۴۶].



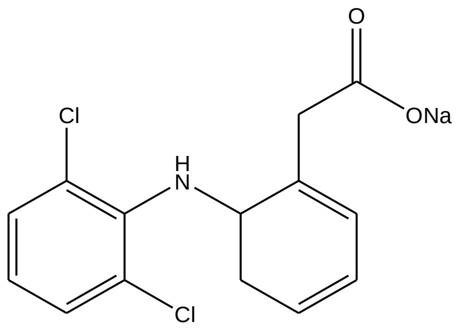
شکل ۱-۹)- ساختار مولکولی دوپامین.

۱ Dopamine

۲ Parkinson

۱-۷-۳- دیکلوفناک سدیم[۱]

دیکلوفناک سدیم یا سدیم ارتو (۶،۲- دی کلرو آنیلین) فنیل استات (شکل (۱-۱۰))، به عنوان داروی ضد التهابی می‌باشد که در بدن، تولید موادی که باعث التهاب می‌شوند را مهار می‌کند. از دیکلوفناک در کنترل علائم آرتریت یا التهاب مفصلی مانند روماتیسم مفصلی، آرتروز، اسپوندیلیت انکیلوزان، کشیدگی‌های رباط، کوبیدگی‌های عضلانی، نقرس، میگرن، درد دندان، دردهای قاعدگی، کمردرد و دردهای بعد از جراحی استفاده می‌شود. دیکلوفناک درد را از بین برده و التهاب را کاهش میدهد.



شکل ۱-۱۰)- ساختار مولکولی دیکلوفناک سدیم.

۱-۷-۴- ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن

کتکول[۲]، هیدروکینون[۳] و رزورسینول[۴] (شکل (۱-۱۱)) ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن می‌باشند. این ایزومرها به عنوان حد واسط‌های سنتز، پایدارکننده‌های نوری، لوازم آرایشی، آفت‌کش‌ها و برخی از داروها مانند ایزوپرنالین و بربرین کاربرد دارند. ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن برای انسان و محیط زیست سمی و به عنوان یک آلاینده مهم محیط زیست می‌باشند. این ایزومرها دارای خواص و ساختار

---

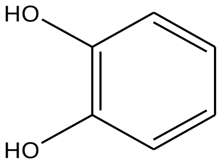
۱ Sodium diclofenac

۲ Catechol

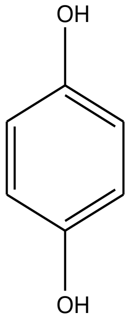
۳ Hydroquinone

۴ Resorcinol

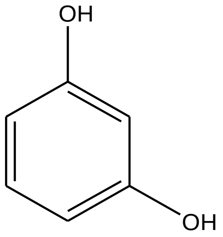
مشابه و اغلب به صورت همزمان در نمونه‌های محیطی وجود دارند، لذا اندازه‌گیری همزمان آن‌ها اهمیت زیادی دارد [۴۷].



الف



ب



پ

شکل ۱-۱۱)- ساختار مولکولی الف: کتکول، ب: هیدروکینون و پ: رزورسینول.

۱-۷-۵- مروری بر کارهای انجام شده

۱-۷-۵-۱- اندازه‌گیری هم‌زمان استامینوفن و دوپامین

تا کنون اندازه‌گیری هم‌زمان استامینوفن و دوپامین به روش‌های مختلفی انجام گرفته اند که از آن جمله می‌توان به روش‌های کروماتوگرافی [۵۰-۴۸] ، اسپکتروفتومتری[۱] [۵۱، ۵۲]، اسپکترومتری جرمی[۲] [۵۳]، اسپکتروفلوریمتری[۳] [۵۴] و روش‌های الکتروشیمیایی [۵۷-۵۵] اشاره کرد. در این بخش خلاصه‌ای از کارهای انجام شده به روش الکتروشیمیایی آورده شده است.

در سال ۲۰۰۸ کومار[۴] و همکارانش استامینوفن را در حضور دوپامین با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی بر سطح الکترود اصلاح شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم و فیلم پلیمری اسید زرد[۵] اندازه-گیری کردند. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه $۱/۲\times۱۰^{-۵}$ تا $۱/۲\times۱۰^{-۴}$ مولار گزارش

---

۱ Spectrophotometry
۲ Mass spectrometry
۳ spectro-fluorimetry
4 Kumar
۵ Poly(acid yellow 9)

شده است [۵۵].

قلیوند و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی استامینوفن و دوپامین را هم‌زمان اندازه‌گیری کردند. در این روش از الکترود طلا اصلاح شده با فیلم پلی پیرول و آسزوفلوکسین[1] به عنوان الکترود کار استفاده شد. ناحیهٔ خطی و حدّ تشخیص روش به ترتیب ۱/۰ تا ۳۰/۰ میکرومولار و ۰/۰۵ میکرومولار برای دوپامین و ۰/۲۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار و ۰/۰۸ میکرومولار برای استامینوفن گزارش شده است [۵۶].

سان[2] و همکارانش در سال ۲۰۱۳ از طریق ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی به‌طور هم‌زمان استامینوفن، دوپامین و تریپتوفان را در ترکیبات دارویی تعیین مقدار کردند. در این تحقیق ابتدا سطح الکترود خمیر کربن توسط فیلم پلیمری نیوکوکسین[3] به روش الکتروپلیمریزاسیون اصلاح گردید و برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن، دوپامین و تریپتوفان استفاده شده است. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون ۰/۷ تا ۲۰۰ میکرومولار برای دوپامین و ۱/۵ تا ۱۲۰ میکرومولار برای استامینوفن و و حد تشخیص ۰/۲ و ۰/۳ میکرومولار، به ترتیب برای دوپامین و استامینوفن به دست آمده است [۵۷].

۱-۷-۵-۲- اندازه‌گیری هم‌زمان دیکلوفناک و استامینوفن

تا کنون روش‌های مختلف تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری هم‌زمان دیکلوفناک و استامینوفن انجام گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به روش‌های کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی[4]، کروماتوگرافی لایه نازک با کارایی بالا[5]، الکتروفورز[6]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا فاز معکوس[7]، کروماتوگرافی مایع با کارایی

---

[1] Polypyrrole/aszophloxine film
[2] Sun
[3] New coccine
[4] Supercritical fluid chromatography
[5] High performance thin layer chromatography
[6] Electrophoresis
[7] Reverse phase high performance liquid chromatographic

بالا[1] و اسپکتروفوتومتری اشاره کرد.

در سال ۱۹۹۸ پاتیل[2] و همکارانش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم را درفرم‌های مختلف دارویی با روش کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی تعیین مقدار کردند. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه این روش ۰/۳۰ تا ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، و حد تشخیص ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برای استامینوفن و ۰/۲۰ تا ۱۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، و حد تشخیص ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برای دیکلوفناک سدیم گزارش شده است [۵۸].

دای[3] و همکارانش در سال ۲۰۰۶ با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک با کارایی بالا میزان استامینوفن و دیکلوفناک را در ترکیبات دارویی تعیین مقدار کردند. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه ۳۰۰/۰ تا ۲۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای استامینوفن و ۳۰/۰ تا ۸۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای دیکلوفناک به دست آمد [۵۹].

سولانجی[4] و همکارانش در سال ۲۰۱۰ با استفاده از روش الکتروفورز میزان استامینوفن و دیکلوفناک را در ترکیبات دارویی و خون انسان تعیین مقدار کردند. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه ۵/۰ تا ۱۲۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر و حد تشخیص ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای استامینوفن و ۱/۰ تا ۱۲۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر و حد تشخیص ۰/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای دیکلوفناک به دست آمده است [۶۰].

گوراه[5] و همکارانش در سال ۲۰۱۱ با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا میزان استامینوفن، دیکلوفناک سدیم و کلرزوکسازون[6] را در ترکیبات دارویی تعیین مقدار کردند. در این کار تحقیقاتی از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا فاز معکوس برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن،

[1] High performance thin layer chromatography
[2] Patil
[3] Dighe
[4] Solangi
[5] Gowramma
[6] Chlorzoxazone

دیکلوفناک استفاده شده است. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون ۵۰/۰ تا ۱۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای استامینوفن و کلرزوکسازون و ۵/۰ تا ۱۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای دیکلوفناک به دست آمده است [۶۱].

در سال ۲۰۱۲ میتون[۱] و همکارانش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم را در قرص با روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا تعیین مقدار کردند. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه این روش ۳۰/۰ تا ۹۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر برای استامینوفن و ۶/۰ تا ۱۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر برای دیکلوفناک سدیم گزارش شده است [۶۲].

در سال ۲۰۱۲ پانمدرا[۲] و همکارانش استامینوفن و دیکلوفناک را در فرم قرص ترکیبی با روش اسپکتروفتومتری تعیین مقدار کردند. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه این روش ۲/۰ تا ۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، و حد تشخیص ۰/۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر برای استامینوفن و ۴/۰ تا ۴۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، و حد تشخیص ۰/۲۲۰ میلی‌گرم بر لیتر برای دیکلوفناک گزارش شده است [۶۳].

۱-۷-۵-۳- اندازه‌گیری هم‌زمان ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن

تا کنون ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن به روش‌های مختلفی تعیین مقدار شده‌اند که از آن جمله می‌توان به روش‌های کروماتوگرافی [۶۴]، اسپکتروفوتومتری [۶۵] و روش‌های الکتروشیمیایی اشاره نمود. اصلاح الکترود در بین روش‌های الکتروشیمیایی مرسوم است و چندین نوع الکترود اصلاح شده که اصلاح‌گرهای الکتروفعال متفاوتی در سطح آن تثبیت شده‌اند برای اکسایش ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن به‌کار رفته است [۶۶-۷۹]. در این بخش خلاصه‌ای از کارهای انجام شده با الکترودهای اصلاح‌شده بیان شده است.

[۱] Mithun

[۲] Phaneemdra

در سال ۲۰۰۵ دینگ[1] و همکارانش با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی مشتقات دی هیدروکسی بنزن را تعیین مقدار کردند. در این روش از الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چنددیواره به عنوان الکترود کار استفاده شد. ناحیهٔ خطی و حدّ تشخیص به ترتیب ۲/۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار و ۰/۶ میکرومولار برای هیدروکینون و کتکول و نیز ۵/۰ تا ۸۰/۰ میکرومولار و ۱/۰ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۶۶].

در سال ۲۰۰۷ ونگ[2] و همکارانش با استفاده از روش ولتامتری، ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن را به‌طور هم‌زمان تعیین مقدار کردند. در این روش ابتدا الکترود کربن شیشه‌ای توسط نانو لوله‌های کربنی تک دیواره اصلاح و به عنوان الکترود کار استفاده شده است. ناحیهٔ خطی ۰/۴ تا ۱۰/۰ میکرومولار برای سه ترکیب و حد تشخیص ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۶ میکرومولار به‌ترتیب برای کتکول، هیدروکینون و رزورسینول گزارش شده است [۶۷].

دونگ[3] و همکارانش در سال ۲۰۰۸ یک حسگر بر پایه ولتامتری جهت اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن از طریق اصلاح الکترود کربن شیشه با نانولوله‌های کربنی دوپه شده با نیتروژن ارائه دادند. الکترود ساخته شده یک فعالیت الکتروکاتالیتیکی ایده‌آل جهت اکسیداسیون ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن نشان داده است. ناحیهٔ خطی و حدّ تشخیص به ترتیب ۱۰/۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار و ۱/۲۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۲۰/۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار و ۲/۷۱ میکرومولار برای کتکول، و ۵۰/۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار و ۵/۶۴ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۶۸].

ژانگ[4] و همکارانش در سال ۲۰۰۹ ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن را به کمک آرایه‌های چند الکترودی[5] اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره با استفاده از سیستم آمپرومتری اندازه‌گیری کردند. ناحیهٔ خطی و حدّ تشخیص به ترتیب ۱/۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار و ۰/۳ و ۰/۲ میکرومولار برای

---

[1] Ding
[2] Wang
[3] Dong
[4] Zhang
[5] Multielectrode array

هیدروکینون و کتکول و ۶/۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار و ۰/۶ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۶۹].

ین[۱] و همکارانش در سال ۲۰۱۱ کتکول، رزورسینول و هیدروکینون را با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی، بر روی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن و چیتوسان اندازه‌گیری کردند. ناحیه خطی ۱/۰ تا ۴۰۰، ۱/۰ تا ۳۰۰ و ۱/۰ تا ۵۵۰ میکرومولار به ترتیب برای کتکول، هیدروکینون و رزورسینول و حدّ تشخیص ۰/۷۵ میکرومولار گزارش شده است [۷۰].

کجینگ[۲] و همکارانش در سال ۲۰۱۲ هیدروکینون، کتکول و رزورسینول را با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی، به کمک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن-کبالت هگزاسیانوفرات[۳]، اندازه‌گیری کردند. ناحیه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۱/۰ تا ۱۵۰ میکرومولار و ۰/۲۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۱/۰ تا ۲۰۰ میکرومولار و ۰/۲۱ میکرومولار برای کتکول و ۳/۵ تا ۲۵۰ میکرومولار و ۰/۳۵ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۱].

در سال ۲۰۰۹ ونگ[۴] و همکارانش با استفاده از روش ولتامتری، با استفاده از الکترود اصلاح شده با نانوذرات طلا و نانولوله‌های کربنی و پلی -۳-آمینو-۵-مرکاپتو-۴،۲،۱-تریازول ایزومرهای دی-هیدروکسی بنزن را تعیین مقدار کردند. ناحیه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۷/۲ تا ۳۹۱ میکرومولار و ۰/۳۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۳/۶ تا ۱۸۳ میکرومولار و ۰/۲۴ میکرومولار برای کتکول و ۸/۴ تا ۳۹۸ میکرومولار و ۰/۶۰ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۲].

در سال ۲۰۱۰ ما[۵] و همکارانش هیدروکینون، کتکول و رزورسینول را با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی، به کمک الکترود خمیرکربن اصلاح شده با ترکیب گرافن و مایع یونی[۶]، اندازه‌گیری

---

۱ Yin

۲ Kejing

۳ Graphene/Cobalt Hexacyanoferrate

۴ Wang

۵ Ma

۶ Ionic liquid

کردند ناحیه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۱۰/۰ تا ۴۰۰ میکرومولار و ۱/۸۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۱۰/۰ تا ۳۰۰ میکرومولار و ۰/۷۴ میکرومولار برای کتکول و ۱/۰ تا ۱۷۰ میکرومولار و ۰/۳۶ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۳].

ژو[1] و همکارانش در سال ۲۰۱۴ هیدروکینون، کتکول و رزورسینول را با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی اندازه‌گیری کردند. در این روش ابتدا الکترود کربن شیشه‌ای توسط نانو شاخ کربنی تک دیواره[2] اصلاح و به عنوان الکترود کار استفاده شده است. ناحیه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۰/۵ تا ۱۰۰ میکرومولار و ۰/۱۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۰/۵ تا ۱۰۰ میکرومولار و ۰/۲۰ میکرومولار برای کتکول و ۱/۰ تا ۱۰۰ میکرومولار و ۰/۵۰ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۴].

در سال ۲۰۱۴ وی[3] و همکارانش با استفاده از روش ولتامتری با الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با چند لایه نافیون[4]-نانولوله‌های دکربنی چنددیواره-کربن دات[5]-نانولوله‌های کربنی چنددیواره، ایزومرهای دی‌هیدروکسی بنزن را تعیین مقدار کردند. ناحیه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۱/۰ تا ۲۰۰ میکرومولار و ۰/۶۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۴/۰ تا ۲۰۰ میکرومولار و ۰/۶۰ میکرومولار برای کتکول و ۱/۰ تا ۴۰۰ میکرومولار و ۱/۰ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۵].

کویی[6] و همکارانش در سال ۲۰۱۴ هیدروکینون، کتکول و رزورسینول را با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی، به کمک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره، اندازه‌گیری کردند. ناحیه خطی روش ۲۰/۰ تا ۱۴۰ میکرومولار برای هر سه ترکیب و حد تشخیص ۱/۰، ۱/۳ و ۴/۷ میکرومولار ببه ترتیب برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول گزارش شده است [۷۶].

---

۱ Zhu

۲ Single-walled carbon nanohorn

۳ wei

۴ Nafion

۵ Carbon dot

۶ Cui

لیو[۱] و همکارانش در سال ۲۰۱۴ هیدروکینون، کتکول و رزورسینول را با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی، به کمک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره، اندازه‌گیری کردند. ناحیه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۰/۹ تا ۳۶۰ میکرومولار و ۰/۲۷ میکرومولار برای هیدروکینون، ۳/۳ تا ۸۱۰ میکرومولار و ۱/۰ میکرومولار برای کتکول و ۴/۳ تا ۹۰۰ میکرومولار و ۱/۱ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۷].

در سال ۲۰۱۴ یانگ[۲] و همکارانش ابتدا گرافن اکساید را با هگزادسیل تری متیل آمونیوم برماید[۳] عامل‌دار شده و از ترکیب آن با نانو لوله‌های کربنی برای اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای استفاده شده است. در این روش از الکترود اصلاح شده به عنوان الکترود کار برای اندازه‌گیری همزمان مشتقات دی‌هیدروکسی بنزن استفاده شد. ناحیه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۰/۱ تا ۲۰۰ میکرومولار و ۰/۰۳ میکرومولار برای هیدروکینون، ۰/۱ تا ۴۰۰ میکرومولار و ۰/۰۱ میکرومولار برای کتکول و ۱/۰ تا ۱۰۰ میکرومولار و ۰/۲ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۸].

وی[۴] و همکارانش در سال ۲۰۱۶ هیدروکینون، کتکول و رزورسینول را با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی، به کمک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با ایمیدازولیوم مایع یونی[۵]، اندازه‌گیری کردند. ناحیه خطی روش ۰/۹ تا ۱۵۰ میکرومولار و حد تشخیص ۰/۱۵ میکرومولار برای هیدروکینون، ۰/۱۰ میکرومولار برای کتکول و ۰/۳۶ میکرومولار برای رزورسینول گزارش شده است [۷۹].

در این پایان‌نامه، الکترود کربن شیشه‌ای با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی به روش الکتروپلیمریزاسیون اصلاح گردید و برای اولین بار به عنوان حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین استفاده شد. در بخش دیگر، الکترود کربن شیشه‌ای با فیلم پلیمری

---

۱ Liu

۲ Yang

۳ Hexadecyl trimethyl ammonium bromide

۴ Wei

۵ Imidazolium

اریوکروم سیاه تی اصلاح و برای اولین بار به عنوان حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن مورد بررسی قرار گرفت. در بخش دیگر این پایان‌نامه، حسگر ولتامتری جدید بر پایه اصلاح الکترود کربن شیشه‌ای با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی مورد مطالعه قرار گرفت. تا کنون گزارشی مبنی بر استفاده از لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان اصلاح‌کننده سطح الکترود در منابع علمی ارائه نشده است.

فصل دوم- بخش تجربی

۲ – مقدمه

در این فصل ابتدا دستگاه ها و مواد شیمیایی استفاده شده معرفی می‌گردد. سپس تهیه‌ی محلول‌ها و روش اندازه‌گیری پارامترهای مختلف بیان می‌شود. در نهایت تهیه الکترود و کاربرد الکترود در اندازه-گیری نمونه حقیقی بیان می‌شود.

۲-۱- دستگاه‌ها و تجهیزات

در این تحقیق اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات ایویوم[۱] (مدل کامپکت استیت[۲])، ساخت کشور هلند و مجهز به سل سه الکترودی انجام شده است. در سیستم سه الکترودی شامل الکترود مرجع نقره/نقره کلرید (اشباع)، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده به عنوان الکترود کار استفاده شده است. تمامی الکترودها ساخت شرکت آذر الکترود ایران می‌باشند. از pH متر متراُهم[۳] مدل ۷۸۰ مجهز به یک الکترود مرکب شیشه-کالومل برای تنظیم pH و ترازوی تجزیه‌ای سارتریوس[۴] مدل A200S برای توزین استفاده گردید. دستگاه فراصوت باندلین-سونورکس دیجیتک[۵] مدل DT510H، ساخت کشور آلمان به‌منظور پخش کردن نانو لوله‌های

---

۱ Ivium

۲ Compactstat

۳ Metrohm

۴ Sartorius analytic

۵ Bandelin- Sonorex Digitec

کربن چند دیواره استفاده قرار گرفت. جهت بررسی سطح الکترودهای اصلاح شده از میکروسکوپ‌های الکترون روبشی تسکن[1] مدل VEGA II ساخت کشور جمهوری چک و هیتاچی مدل S4160 ساخت کشور ژاپن به ترتیب برای بررسی فیلم پلیمری سیاه سولوکروم تی و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی استفاده شد.

۲-۲- مواد شیمیایی

در این تحقیق، برای تهیه‌ی محلول‌های مورد نیاز و ساخت الکترودها، کلیه واکنشگرها و مواد مورد استفاده با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های تولید کننده معتبر خریداری شدند، درجدول ۲-۱)- مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی خلاصه شده است.

جدول ۲-۱)- مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی.

نام ماده	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
دوپامین هیدروکلرید	>۹۸	$C_8H_{11}NO_2$-HCl	مرک[2]
استامینوفن	>۹۹	$C_8H_9NO_2$	مرک
هیدروکسی نفتول آبی	>۹۹	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{11}S_3$	مرک
اریوکروم سیاه تی	>۹۹	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	مرک
سدیم دیکلوفناک	۹۹	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	سیگما آلدریچ[3]
کتکول	>۹۹	$C_6H_6O_2$	مرک
هیدروکینون	>۹۹	$C_6H_6O_2$	مرک
رزورسینول	۹۹	$C_6H_6O_2$	مرک
نانو لوله‌های کربنی چند دیواره	>۹۵	---	موسسه تحقیقات آمریکا[4]
دی پتاسیم هیدروژن فسفات	۹۹	K_2HPO_4	مرک
پتاسیم دی هیدروژن فسفات	۹۹	KH_2PO_4	مرک
پتاسیم هگزاسیانو فرات	>۹۹	$K_3Fe(CN)_6$	مرک
پتاسیم هگزاسیانوفریت	>۹۹	$K_4Fe(CN)_6$	مرک
پتاسیم نیترات	>۹۹	KNO_3	مرک
پتاسیم کلرید	۹۹	KCl	مرک

---
۱ Tescan
۲ Merck
۳ Sigma aldrich
۴ US Research

دی‌کلرومتان	>۹۹	CH_2Cl_2	مرک
اتانول	۹۶	CH_3OH	مرک
سدیم هیدروکسید	۹۷	NaOH	مرک
پودر آلومینا	--	Al_2O_3	مرک
فسفریک اسید	۸۵	H_3PO_4	مرک
سولفوریک اسید	۹۸	H_2SO_4	مرک
اوریک اسید	۹۹	$C_5H_4N_4O_3$	مرک
متانول	۹۹	CH_3OH	مرک
پتاسیم هیدروژن فتالات	۹۹/۹	$C_8H_5KO_4$	مرک
تری سدیم سیترات	۹۹	$C_6H_5Na_3O_7$	مرک
دی متیل فرمامید	۹۹	C_3H_7NO	مرک

۲-۳-   محلول‌های مورد نیاز

بررسی‌ها در محلول بافر، به عنوان الکترولیت حامل و تنظیم کننده pH محیط (جهت کار در pH کنترل شده)، انجام گردید. برای تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر دیونایز استفاده گردید. محلول‌های ساخته شده عبارتند از:

محلول بافر فسفات[۱] در pHهای مختلف (pH= ۲/۰-۸/۰)، از مخلوط کردن محلول‌های ۰/۰۶۷ مولار پتاسیم دی هیدروژن فسفات، دی پتاسیم هیدروژن فسفات و فسفریک اسید تهیه و تنظیم pH محلول‌های بافر تهیه شده توسط دستگاه pHمتر تهیه گردید.

محلول بافر سیتراتی (pH= ۵/۰-۶/۰) از مخلوط کردن سدیم سیترات ۰/۲۰ مولار و محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱۰ مولار تهیه و تنظیم pH محلول‌های بافر تهیه شده توسط دستگاه pHمتر تهیه گردید.

محلول بافر فتالاتی (pH= ۵/۰-۶/۰) از مخلوط کردن محلول ۰/۱۰ مولار پتاسیم هیدروژن فتالات و محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱۰ مولار تهیه و تنظیم pH محلول‌های بافر تهیه شده توسط

[۱] Phosphate buffer

دستگاه pHمتر تهیه گردید.

محلول مادر $1/0\times10^{-3}$ مولار کتکول از حل کردن ۰/۰۱۱۰ گرم کتکول در یک بالن حجمی صد میلی‌لیتری در آب مقطر روزانه تهیه گردید.

محلول مادر $1/0\times10^{-3}$ مولار هیدروکینون روزانه از حل کردن ۰/۰۱۱۰ گرم هیدروکینون در آب‌مقطر در یک بالن حجمی صد میلی‌لیتری به طور روزانه تهیه گردید.

محلول مادر $1/0\times10^{-3}$ مولار رزورسینول از حل کردن ۰/۰۱۱۰ گرم رزورسینول در آب‌مقطر در یک بالن حجمی صد میلی‌لیتری روزانه تهیه گردید.

محلول مادر $1/0\times10^{-3}$ مولار استامینوفن از حل کردن ۰/۰۱۵۱ گرم استامینوفن در یک بالن حجمی صد میلی‌لیتری در آب مقطر به طور روزانه تهیّه گردید.

محلول مادر $1/0\times10^{-3}$ مولار دیکلوفناک سدیم از حل کردن ۰/۰۳۱۸ گرم دیکلوفناک سدیم در آب‌مقطر در یک بالن حجمی صد میلی‌لیتری به طور روزانه تهیّه گردید.

محلول مادر $1/0\times10^{-3}$ مولار دوپامین هیدروکلرید از حل کردن ۰/۰۱۸۹ گرم دوپامین هیدروکلرید در آب‌مقطر در یک بالن حجمی صد میلی‌لیتری به طور روزانه تهیّه گردید.

تعلیق نانو لوله‌های کربنی در حلال‌های پخش کننده دی متیل فرمامید، از توزیع ۳/۰ میلی گرم نانو لوله کربنی چند دیواره در ۱۰/۰ میلی لیتر از دی متیل فرمامید پس از قرار دادن در حمام اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه به دست آمد.

۲-۴- الکترود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی[۱] به

[۱] Solochrom Black T

عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین

یکی از راه‌های عمومی برای تثبیت یک اصلاح کننده در سطح، پوشش دادن سطح الکترودها با یک فیلم پلیمری مناسب می‌باشد [۳۶]. الکترودهای اصلاح شدهٔ پلیمری اغلب از نشاندن پلیمر حل شده در محلول در روی سطح و سپس تبخیر حلال و یا از طریق الکتروپلیمریزاسیون در حضور مونومر حل شده، حاصل می‌شوند. این روش کنترل دقیق ضخامت فیلم پلیمری در سطح الکترود را ممکن ساخته است. استفاده از الکترودهای پوشیده شده با پلیمرهای الکتروفعال باعث افزایش حساسیت و گزینش‌پذیری مناسب می‌گردند. ترکیبات آزو بزرگترین گروه رنگ‌های آلی را تشکیل می‌دهند. این رنگ‌ها کاربردهای زیادی در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری [۸۰] و آنالیزهای شیمیایی دارند [۸۱]. اکسایش و کاهش این ترکیبات نقش مهمی را در سیستم‌های بیولوژیکی ایفاء می‌کنند [۸۲]. امروزه گزارشاتی مبنی بر استفاده از این ترکیبات برای اصلاح سطح الکترودها ارائه شده است. پلیمرهای مختلفی از ترکیبات آزو به عنوان اصلاح‌کننده سطح الکترود همچون پلیمر برموکروزول ارغوانی[۱] [۸۳]، پلیمر پیروکتکول بنفش[۲] [۸۴]، پلیمر رودامین بی[۳] [۸۵] و پلیمر متیل قرمز[۴] [۸۶] گزارش شده است. سولوکروم سیاه تی یک ترکیب آزو می‌باشد. ساختار این ترکیب در شکل ۲-۱ نشان داده شده است. پلیمر سولوکروم سیاه تی به عنوان پلیمر الکتروفعال به‌دلیل پایداری الکتروشیمیایی بالا و خواص الکتروشیمیایی مناسب برای اصلاح سطح کربن شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفته است[۸۷-۸۸]. در این تحقیق الکترود کربن شیشه‌ای (GCE) با لایه پلیمری سولوکروم سیاه تی (poly(SBT)) به روش الکتروپلیمریزاسیون اصلاح گردید و برای اولین بار برای اندازه‌گیری همزمان دوپامین و استامینوفن

---

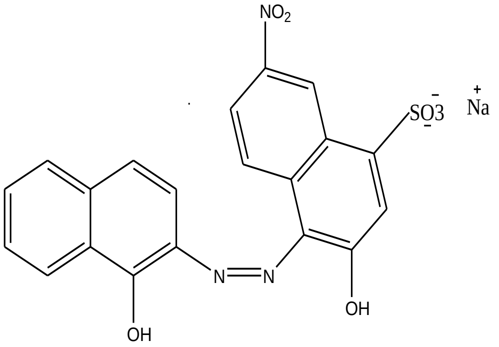
۱ poly(bromocresol purple)

۲ poly(pyrocatechol violet)

۳ poly(Rhodamine B)

۴ poly(methyl red)

مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲-۱)- ساختار سولوکروم سیاه تی.

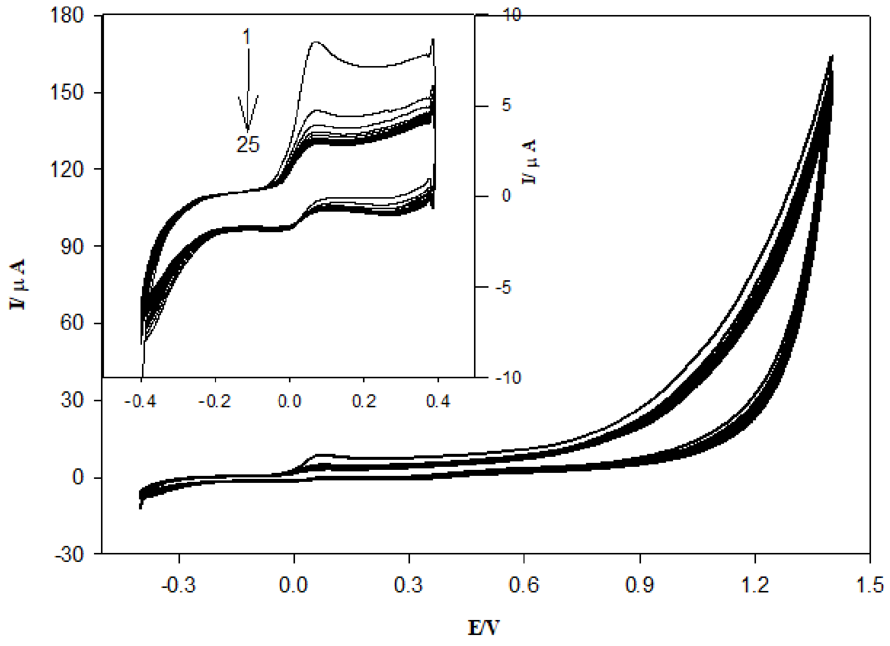
۲-۴-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی (poly(SBT)/GCE)

از مهم‌ترین شرایط برای تشکیل یکنواخت لایه پلیمری بر روی سطح الکترود، صاف و آیینه‌ای بودن این سطوح است. بدین منظور، الکترود کربن شیشه‌ای بر روی پارچه مخصوص که با محلول سوسپانسیون آلومینا با اندازه ۰/۰۵ میکرومتر آغشته شده بود تا آیینه‌ای شدن سطح، جلا داده و با آب مقطر شستشو داده شد. بعد از این مرحله، برای برطرف کردن ذرات آلومینای روی سطح که از طریق فیزیکی جذب شده بودند، الکترود در مخلوط آب مقطر و اتانول (۵۰/۵۰) وارد شده و به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. جهت تمیز کردن کامل سطح از ترکیبات جذب شده به‌صورت شیمیایی، اکسایش الکتروشیمیایی سطح کربن شیشه‌ای در روبش آندی و حذف اکسیدهای سطحی در روبش کاتدی در یک محیط اسیدی (سولفوریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر) از طریق ولتامتری چرخه‌ای طی ۲۵ چرخه در محدوده ۰/۴- تا ۱/۴+ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/نقره کلرید با سرعت ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. در نهایت الکترود به سل حاوی محلول ۱/۰ میلی‌مولار سولوکروم سیاه تی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید منتقل شد و الکتروپلیمریزاسیون با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای طی ۲۵ چرخه در محدوده ۰/۴- تا ۱/۴+ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/نقره کلرید با سرعت ۱۰۰ میلی‌ولت

بر ثانیه انجام شد. سپس الکترود از محلول خارج شده و با آب مقطر شسته‌شو داده شد و در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نگهداری شد.

۲-۴-۲- بررسی الکتروپلیمریزاسیون سولوکروم سیاه تی

شکل (۲-۲) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱/۰ میلی‌مولار سولوکروم سیاه تی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴+ ولت با ۲۵ چرخه‌ی متوالی بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود یک دماغه اکسایش در ۰/۰۶+ ولت در چرخه اول دیده می‌شود که مربوط به واکنش اکسایش گروه‌های هیدروکسی مونومر سولوکروم سیاه تی می‌باشد. در چرخه‌های بعدی، این دماغه بتدریج با افزایش چرخه‌های الکتروپلیمریزاسیون کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند تشکیل لایه نازک پلیمری در سطح الکترود کربن شیشه‌ای باشد [۸۷-۸۸].

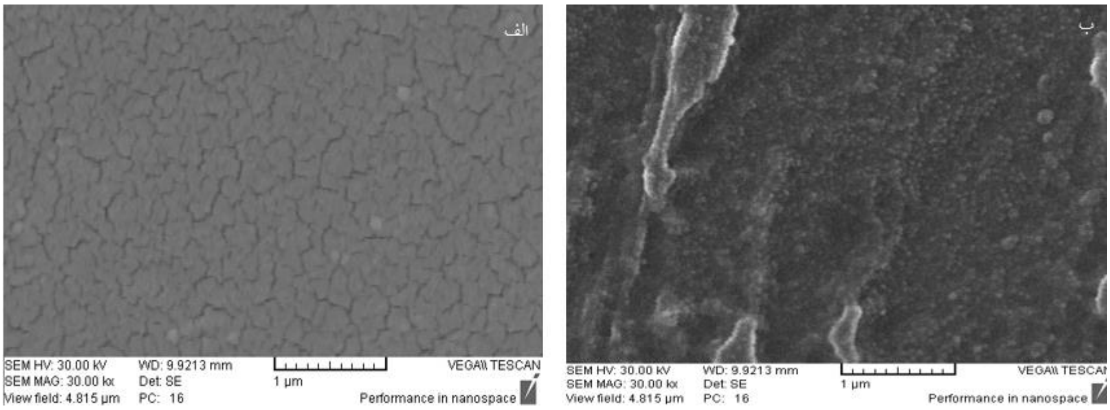


شکل (۲-۲)- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی مولار سولوکروم سیاه تی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

۲-۴-۳-مشخصه‌یابی الکترود اصلاح شده

۲-۴-۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح الکترود

برای بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح الکترود با اصلاح سطح الکترود توسط لایه نازک پلیمری سولوکروم سیاه تی، تصویر سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با لایه نازک پلیمری سولوکروم سیاه تی و کربن شیشه‌ای برهنه (GCE) به روش تصویربرداری میکروسکوپ روبش الکترونی[1] (SEM) ثبت گردید.



شکل (۲-۳)- تصاویر SEM الف) GCE و ب) poly(EBT)/GCE.

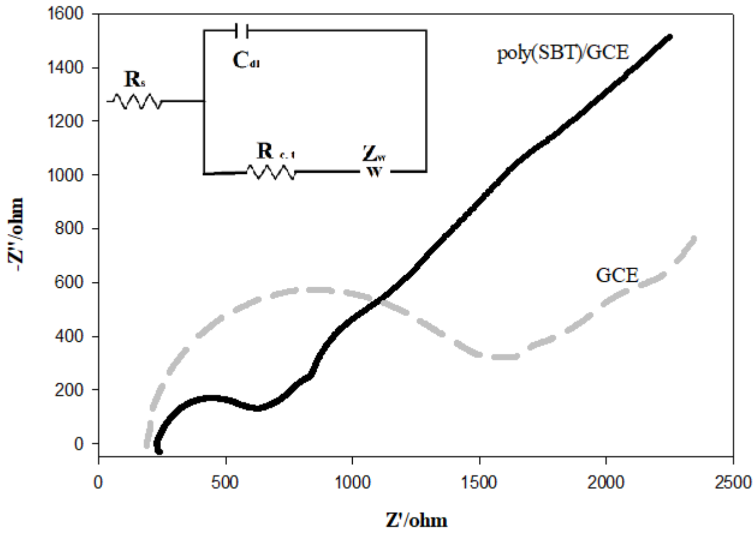
همان‌طور که در شکل (۲-۳) مشاهده می‌شود سطح الکترود برهنه کربن شیشه‌ای پس از الکتروپلیمریزاسیون سولوکروم سیاه تی به‌طور یکنواخت پوشانده شده است.

۲-۴-۳-۲- اسپکتروسکوپی امپدانس

به منظور تعیین میزان مقاومت انتقال بار بین واکنشگر و سطح الکترود، آزمایش‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و از فرکانس‌های زیاد (۱۰۰KHz) به کم (۰/۱Hz) در محلول ۵/۰ میلی مولار $K_3Fe(CN)_6$/ $K_4Fe(CN)_6$ در ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید انجام شد.

---
[1] Scanning electron microscopy

شکل (۲-۴)، نمودارهای نایکوئست مربوط به الکترودهای کربن شیشه‌ای و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی را نشان می‌دهد. قطر نیم دایره نشان دهنده مقاومت انتقال بار (Rct) می‌باشد [۴۱]. تفاوت واضحی بین قطرهای نیم دایره در فرکانس‌های بالا دیده می‌شود. مقدار مقاومت انتقال بار زوج $K_3Fe(CN)_6$/ $K_4Fe(CN)_6$ روی الکترود برهنه کربن شیشه‌ای(۱۴۰۰ اهم) بیشتر از الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی (۳۹۵ اهم) می‌باشد، که نشان‌دهنده افزایش سرعت انتقال الکترون با اصلاح سطح الکترود می‌باشد. کاهش میزان مقاومت انتقال بار در سطح الکترود اصلاح شده نسبت به الکترود برهنه را میتوان به خاصیت الکتروکاتالیزوری فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود نسبت داد.



شکل (۲-۴)- نمودار نایکونیست مربوط به الکترود کربن شیشه برهنه و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی. نمایش طرح نموداری مدار معادل.

۲-۴-۳-۳- اندازه‌گیری مساحت سطح الکترود اصلاح شده و مقایسه آن با الکترود برهنه کربن شیشه‌ای

سطح واقعی الکترود کار یکی از پارامترهایی است که به طور مستقیم روی جریان حاصل از یک واکنش الکترودی اثر می‌گذارد. برای به دست آوردن سطح مؤثر و فعال الکترود، ولتامتری چرخه‌ای

محلول ۴/۰ میلی‌مولار پتاسیم فری سیانید $K_3Fe(CN)_6$ در سرعت روبش‌های مختلف در محدوده ۵۰-۳۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید. با استفاده از روابط موجود برای جریان دماغه، مساحت سطح فعال الکترود کار با بکارگیری معادله راندلز- سویک[1] (معادله (۲-۱))تعیین شد. در این معادله I_{pa} جریان دماغه آندی، n تعداد الکترون، A مساحت سطح الکترود،

D_R ضریب نفوذ، C_R غلظت در توده محلول و v سرعت روبش می‌باشند.

$$I_{pa} = (۲/٦٨٧ \times ۱۰^{۵})n^{۳/۲}AD_R^{۱/۲}C_R v^{۱/۲}$$ معادله (۲-۱)

از شیب خط نمودار I_{pa} بر حسب $v^{۱/۲}$ برای اندازه‌گیری مساحت سطح الکترود استفاده شد. شیب نمودار تغییرات جریان بر حسب جذر سرعت روبش برابر با $۹/۰\times۱۰^{-۵}$ به‌دست آمد. اندازه گیری سطح مؤثر الکترود با استفاده از این معادله نشان داد که سطح مؤثر الکترود در حضور اصلاح‌کننده پلیمر سولوکروم سیاه تی ۰/۰۶۷ سانتیمتر مربع می‌باشد. بررسی مشابهی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه انجام شد که طی آن شیب نمودار تغییرات جریان بر حسب جذر سرعت روبش برابر با ۴×۱۰^{-۵} به‌دست آمد. از این‌رو با استفاده از معادله مساحت سطح موثرالکترود کربن شیشه برابر با $۰/۰۳۰\ cm^2$ محاسبه شد. نتایج به‌دست آمده نشان دهنده افزایش دوبرابری در مساحت سطح الکتروفعال الکترود اصلاح شده می‌باشد.

۲-۴-۳-۴- تخمین غلظت پلیمر در سطح الکترود کربن شیشه‌ای

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمر سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای، پس از تهیه الکترود طبق روش شرح داده شده در بخش (۲-۴-۱)، الکترود در سل الکتروشیمیای حاوی ۱۰/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۶/۰ قرار داده شد و در سرعت‌های روبش مختلف در گستره ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیلی ۰/۲- تا ۰/۴ ولت، ولتاموگرام

[1] Randles-sevcik.

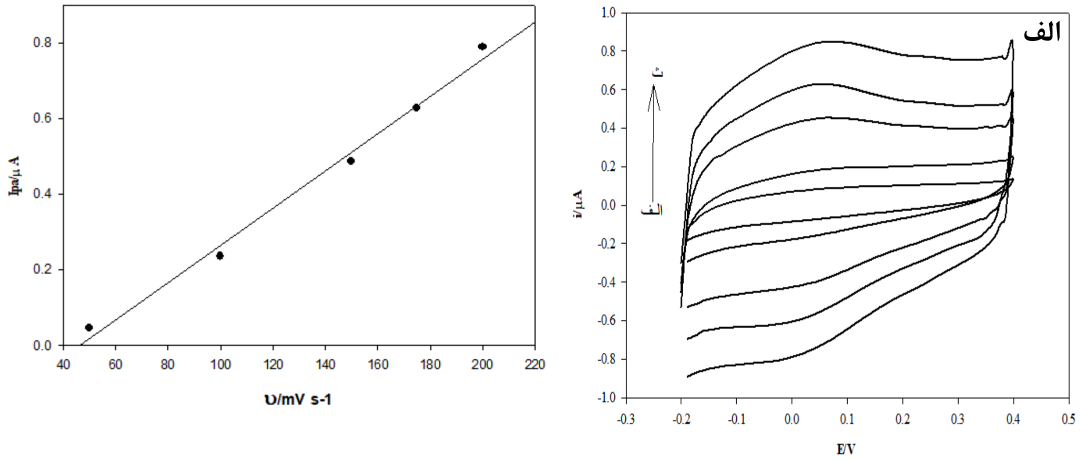
چرخه‌ای ثبت شد.

شکل (۲-۵) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده را در بافر فسفاتی نشان می‌دهد. ولتاموگرام‌ها دو دماغه اکسایشی و کاهشی را نشان می‌دهند. این رفتار نشان‌دهنده الکتروفعال بودن پلیمر سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای می‌باشد . با افزایش سرعت روبش شدت جریان دماغه آندی به صورت خطی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده فرایند انتقال الکترون تحت کنترل واکنش سطحی می‌باشد.

$$i_{pa}(\mu A) = ۰/۰۰۵\ \upsilon\ (mV\ s^{-1}) - ۰/۲۳۰ \qquad (R^2 = ۰/۹۹۰۶)$$ معادله ۲-۲)

جدول ۲-۲)- نتایج حاصل از بررسی غلظت پلیمر در سطح الکترود.

υ (mV s^{-1})	i_{pa} (μA)	i_{pc} (μA)
۵۰	۰/۰۴۶	۰/۰۴۲
۱۰۰	۰/۲۳۵	۰/۲۳۱
۱۵۰	۰/۴۸۷	۰/۴۸۴
۱۷۵	۰/۶۲۷	۰/۶۲۱
۲۰۰	۰/۷۹۰	۰/۷۸۹



شکل (۲-۵)- (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی در بافر فسفاتی در سرعت روبش‌های مختلف: (الف تا ث) سرعت روبش ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۱۷۵ و ۲۰۰ میلی ولت برثانیه (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب سرعت روبش.

همانطور که در شکل (۲-۵) مشاهده می‌شود، نسبت شدت جریان آندی به شدت جریان کاتدی (i_{pa}/i_{pc}) تقریبا برابر یک است. از طرفی اختلاف پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) برابر با ۳۳/۰ میلی‌ولت بوده و با افزایش سرعت روبش ثابت باقی مانده است. این نتایج بیان‌کننده برگشت پذیر بودن رفتار فیلم تثبیت شده پلیمر سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود می‌باشد [۹۰]. با توجه به رفتار برگشت‌پذیری فیلم پلیمری، ΔE_p در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نزدیک به 2.3RT/nF می‌باشد، بنابراین تعداد الکترون‌های انتقال یافته در این واکنش الکترودی برابر با ۲ (n=۱/۷۹) در نظر گرفته شد.

برای تعیین غلظت سطح گونه‌های فعال در یک واکنش کنترل شده با فرآیندهای سطحی از معادله (۱-۳) استفاده می‌شود.

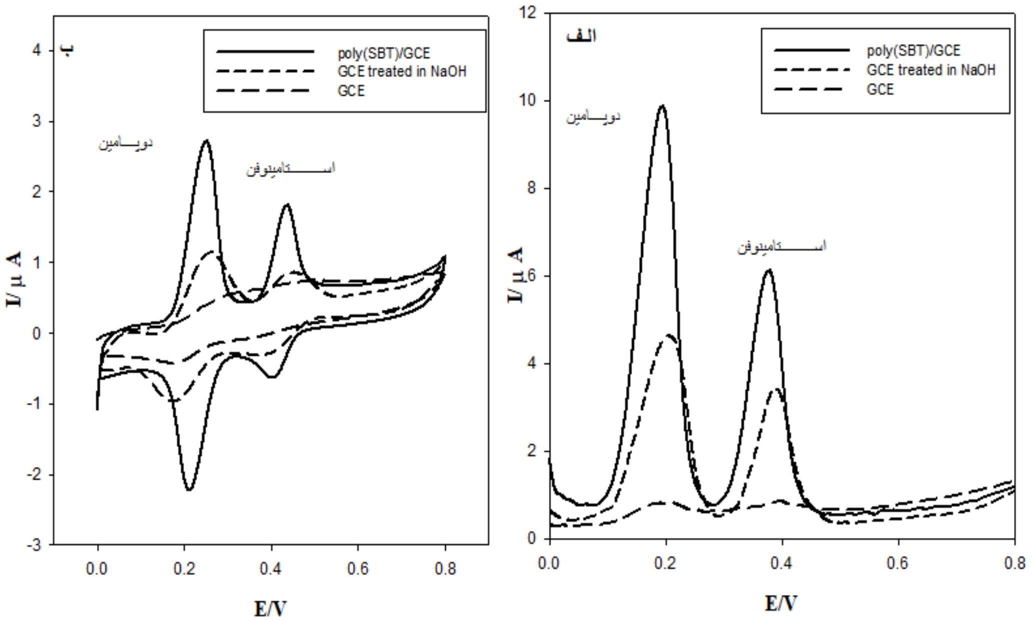
معادله (۱-۳) $$I_p=n^2F^2A\Gamma v/4RT$$

در این معادله R ثابت عمومی گازها (R=8.314J/molK)، F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵C/mol)، T دما برحسب کلوین، υ سرعت روبش پتانسیل برحسب $V.s^{-1}$، n تعداد الکترون مبادله شده، I_p جریان دماغه بر حسب آمپر، A مساحت سطح الکترود (۰/۰۶۷ cm^2) و Γ غلظت پوشش سطحی ($mol.cm^{-2}$) می‌باشند.

با توجه به رابطه (۱-۳) شیب خط شدت جریان دماغه آندی نسبت به سرعت روبش برابر با ۰/۰۰۵ میلی‌ولت بر ثانیه می‌باشد. بنابراین غلظت فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای $^{-۸}$۱۰× ۲/۰ مول بر سانتی‌متر مربع به دست آمد.

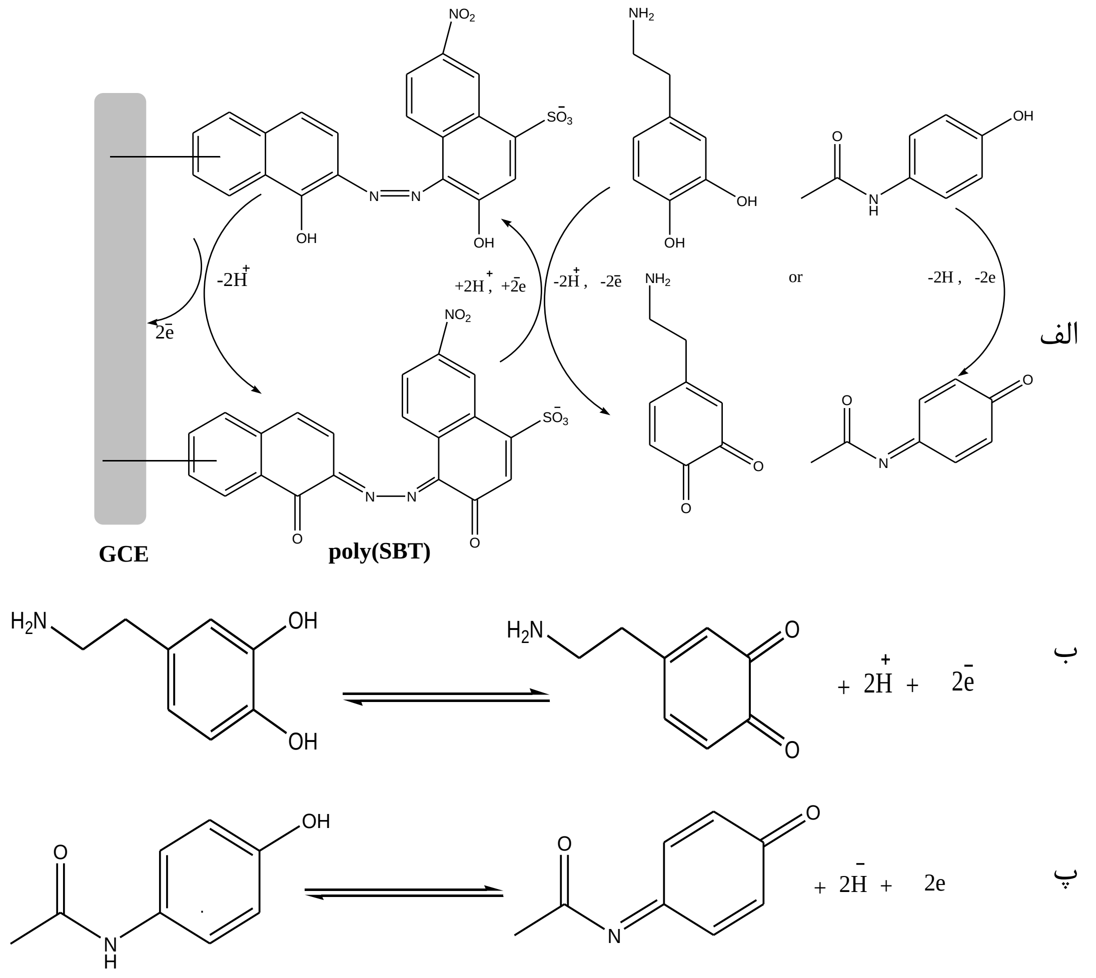
۲-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن و دوپامین در سطح الکترود اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی

شکل (۲-۶) ولتاموگرام چرخه‌ای و پالس تفاضلی مربوط به الکترود کربن شیشه اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی و الکترود کربن شیشه برهنه در حضور ۱۰/۰ میکرومولار از استامینوفن و دوپامین را نشان می‌دهد. دو دماغه اکسایشی در ۰/۱۹ و ۰/۳۸ ولت به ترتیب مربوط اکسایش دوپامین و استامینوفن می‌باشد. همانطور که در شکل (۲-۶) مشاهده می‌شود، دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود کربن شیشه برهنه با حساسیت بسیار کمتری نسبت به اکترودهای کربن شیشه‌ای با اعمال ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی مشاهده می‌شود. افزایش در جریان اکسایشی و جابه‌جایی در پتانسیل دماغه‌های آندی دوپامین و استامینوفن را می‌توان به افزایش سطح موثر الکترود و خاصیت الکتروکاتالیزوری فیلم پلیمری موجود در سطح الکترود نسبت داد. مکانیسم الکتروکاتالیزوری پلیمر سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود و اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود در شکل (۲-۷) نشان داده شده است.



شکل ۲-۶)- ولتاموگرام پالس تفاضلی (الف) و چرخه‌ای (ب) مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای برهنه (_ _ _) و الکترود کربن شیشه با اعمال ۲۵ چرخه در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار (----) و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی (__) در حضور ۱۰/۰ میکرومولار دوپامین و استامینوفن

در بافر فسفاتی ۶/۰ = pH سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری چرخه‌ای و ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی.



شکل (۲-۷)- واکنش الکتروکاتالیزوری پلیمر سولوکروم سیاه تی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای (الف) و واکنش اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین (ب) و استامینوفن (پ).

۲-۴-۵-بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه آندی دوپامین و استامینوفن

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص متغیرهای مؤثر بر

بزرگی جریان دماغه آندی دوپامین و استامینوفن مورد بررسی قرار گرفتند. در بررسی متغیرهای مؤثر، از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده گردید. در این روش همهٔ متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شود و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود.

پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند عبارت‌اند از: غلظت مونومر، تعداد چرخه تشکیل پلیمر، pH، نوع بافر، حجم بافر، ارتفاع پالس و سرعت روبش.

برای بهینه‌سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد: به سل الکتروشیمیایی ۸ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول دوپامین با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار اضافه شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلول به روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در دامنه ۰/۰ تا ۰/۸ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبت گردید . برای محلول شاهد همانند روش فوق عمل شد، با این تفاوت که به محلول شاهد دوپامین و استامینوفن اضافه نگردید. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت سیگنال در پتانسیل های ۰/۱۹ و ۰/۳۸ ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گرفت.

۲-۴-۵-۱- بررسی غلظت سولوکروم سیاه تی

برای بررسی اثر غلظت سولوکروم سیاه تی بر شدت جریان، غظتهای ۰/۰۱ تا ۲/۰ میلی‌مولار مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

الکترود کربن شیشه‌ای درون محلول سولوکروم سیاه تی با غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۲/۰ میلی‌مولار قرار گرفته و به کمک ولتامتری چرخه‌ای تعداد ۲۵ چرخه در دامنه‌ی ۴۰۰- تا ۱۴۰۰ میلی‌ولت در

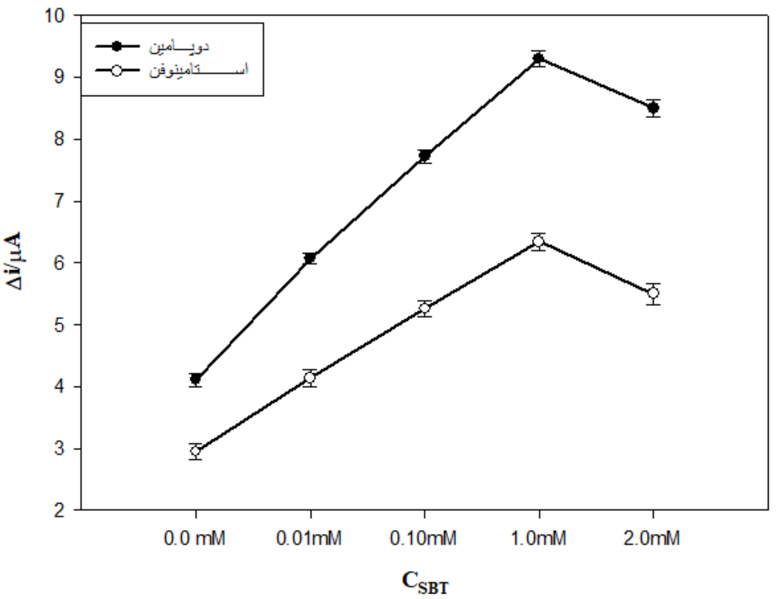
محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نسبت به الکترود مرجع (Ag/AgCl) و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بـر ثانیـه ثبت گردید تا الکترود کـربن شیشـه‌ای اصـلاح شـده بـا پلیمر سولوکروم سیاه تی بـه روش الکتروپلیمریزاسیون تهیه شود. سپس به سل الکتروشیمیایی حاوی ۸ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول دوپامین با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار منتقل شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلـول فـوق و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سـرعت ۵۰ میلـی ولـت بـر ثانیـه در دامنـه ۰/۰ تا ۰/۸ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبـت گردیـد.

همانطور که در شکل (۲-۸) مشاهده می‌شود تا غلظت ۱/۰ میلی‌مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش و سپس کاهش می‌یابد، زیرا پوشش سطح با افزایش غلظت سیاه اریوکروم تا ۱/۰ میلـی مـولار افـزایش یافتـه است و درغلظت‌های بالاتر از ۱/۰ میلی‌مولار، به دلیل افزایش ضخامت فیلم پلیمری در سطح الکترود جریان تجزیه‌ای شروع بـه کـاهش مـی‌کنـد. بنـابراین، غلظت ۱/۰ میلی‌مولار به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شـد .

جدول ۲-۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت سولوکروم سیاه تی.

سیگنال تجزیه‌ای استامینوفن (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (µA)*	غلظت مونومر (mM)
۲/۹۵	۴/۱۱	۰/۰۰
۴/۱۴	۶/۰۷	۰/۰۱
۵/۲۶	۷/۷۲	۰/۱۰
۵/۸۶	۸/۳۲	۱/۰۰
۵/۵۰	۷/۹۶	۲/۰۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۸)- اثر غلظت سولوکروم سیاه تی. شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، شرایط سنتز: محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، تعداد ۲۵ چرخه و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

۲-۴-۵-۲- بررسی محیط سنتز پلیمر

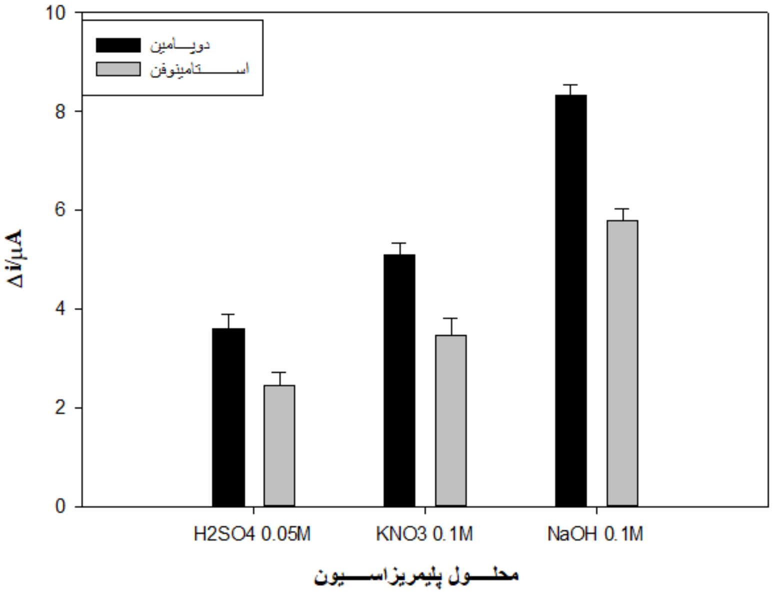
الکتروپلیمریزاسیون سولوکروم سیاه تی در محلول‌های ۰/۱ مولار نیترات پتاسیم، سدیم هیدروکسید و ۰/۰۵ مولار سولفوریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. سنتز الکتروشیمیایی لایه پلیمری با الکترولیت‌های مورد نظر طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۱ انجام شد. سپس الکترود تهیه شده به سل الکتروشیمیایی حاوی ۸ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۶، یک میلی‌لیتر از محلول دوپامین با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار منتقل شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلول فوق، به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در دامنه ۰/۰ تا ۰/۸ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبت گردید. نتایج در جدول (۲-۴) و شکل (۲-۹) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین جریان تجزیه‌ای برای استامینوفن و دوپامین برای الکترود اصلاح شده در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید به دست آمد. بنابراین محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت در الکتروپلیمریزاسیون سولوکروم سیاه تی مورد

استفاده قرار گرفت.

جدول ۲-۴) نتایج حاصل از بررسی محیط تشکیل پلیمر سولوکروم سیاه تی.

الکترولیت	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای استامینوفن (µA)*
پتاسیم نیترات	۵/۰۹	۳/۴۷
سدیم هیدروکسید	۸/۳۴	۵/۷۸
سولفوریک اسید	۳/۵۹	۲/۴۵

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۹)- اثر محیط تشکیل پلیمر سولوکروم سیاه تی. شرایط: دوپامین و استامینوفن و با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، شرایط سنتز:۱/۰ میلی مولار سولوکروم سیاه تی، تعداد ۲۵ چرخه و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

۲-۴-۵-۳- بررسی تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر

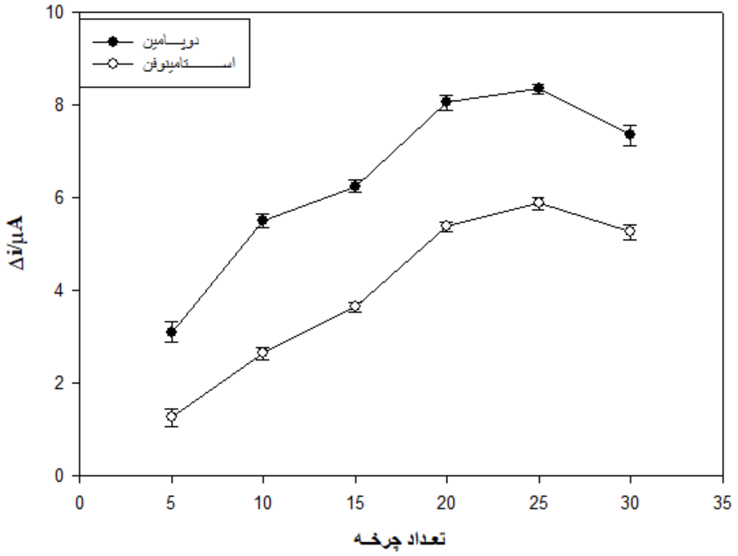
سرعت انتقال بار در سطح الکترود به ضخامت فیلم پلیمری وابسته می‌باشد. در روش الکتروپلیمریزاسیون ضخامت لایه پلیمری با تعداد چرخه رابطه مستقیم دارد. بنابراین به منظور بررسی آن بر شدت جریان اکسایش دوپامین و استامینوفن، پلیمریزاسیون الکترود اصلاح شده با تعداد چرخه-های روبش متوالی پتانسیل در گستره ۵ تا ۳۰ چرخه و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه صورت

گرفت. داده‌های حاصل در جدول (۲-۵) و شکل (۲-۱۰) ارائه شده است.

جدول (۲-۵)- نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه تشکیل پلیمر سولوکروم تی.

تعداد چرخه	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای استامینوفن (μA)*
۵	۳/۱۰	۱/۲۶
۱۰	۵/۵۲	۲/۶۵
۱۵	۶/۲۵	۳/۶۴
۲۰	۸/۰۵	۵/۳۸
۲۵	۸/۳۷	۵/۸۴
۳۰	۷/۳۵	۵/۲۶

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۱۰)- اثر تعداد چرخه تشکیل پلیمر سولوکروم سیاه تی. شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه شرایط سنتز: محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، غلظت ۱/۰ میلی مولار سولوکروم سیاه تی و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

نتایج به‌دست آمده نشان داد شدت جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دوپامین با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر تا ۲۵ چرخه افزایش می‌یابد در حالیکه پس از آن با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر شدت جریان کاهش می‌یابد. با افزایش تعداد چرخه، ضخامت فیلم پلیمر افزایش می‌یابد و سیگنال اکسایشی افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر از ۲۵ چرخه ضخامت لایه پلیمر باعث کاهش هدایت در نتیجه کاهش سرعت انتقال الکترون در سطح الکترود می‌شود. از اینرو، تعداد ۲۵ چرخه و

غلظت ۱/۰ میلی‌مولار سولوکروم سیاه تی برای تشکیل پلیمر به روش الکتروشیمیایی به عنوان بهینه انتخاب شدند.

۲-۴-۵-۴- بررسی اثر pH بر اکسایش دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده

اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین و استامینوفن در بافر فسفاتی در محدوده ۹/۰-۳/۰ با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۲-۱۱-الف نشان داده شده است، پتانسیل دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن با افزایش pH به سمت پتانسیل‌های منفی جا به جا شده است که نشان دهنده شرکت پروتون در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین و استامینوفن می‌باشد. تغییرات پتانسیل دماغه اکسایش نسبت به تغییرات pH، به صورت خطی می باشد. شیب خط نمودار تغییرات خطی پتانسیل دماغه اکسایش آنالیت‌ها بر حسب تغییرات pH برای دوپامین و استامینوفن به ترتیب ۰/۰۵۲۵ و ۰/۰۴۹۳ به دست آمد. شیب‌های به دست آمده نزدیک به مقدار نرنستی (۵۹ میلی‌ولت)، می‌باشد که نشان می‌دهد تعداد الکترون و پروتون در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده برابر است (n=۲).

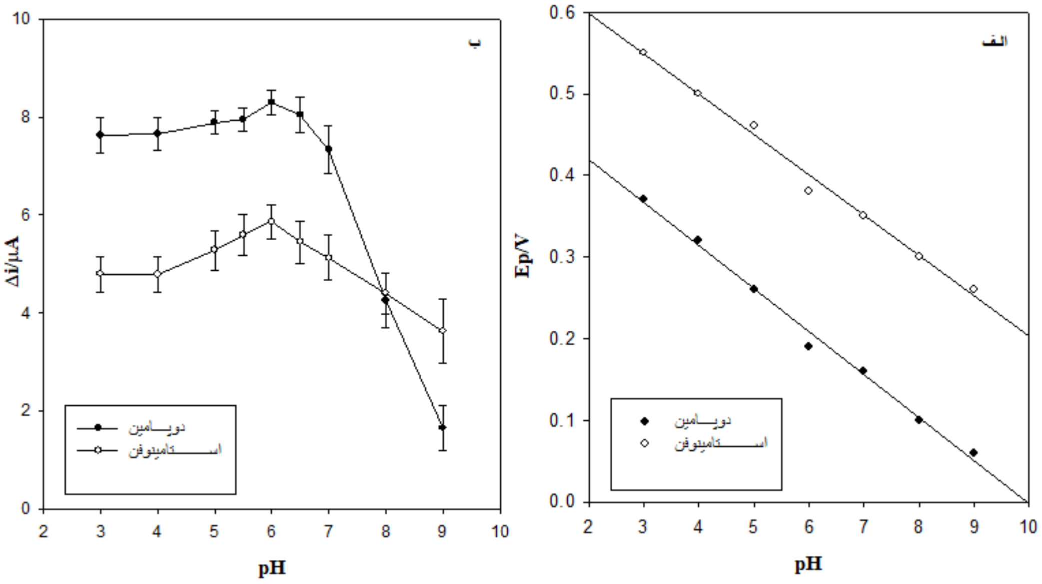
به منظور بررسی اثر pH، شدت جریان مربوط به دماغه اکسایش دوپامین و استامینوفن در بافر با غلظت ۱۰/۰ میکرو مولار از این گونه‌ها در محدودهٔ pH ۳/۰ تا ۹/۰ مورد بررسی قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۸/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر به علاوهٔ ۲/۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به سل دستگاه منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۸ ولت ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از محلول دوپامین با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار و ۸/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی آن در ۰/۰ تا ۰/۸ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. اختلاف بین جریان آندی نمونه

و شاهد ($\Delta i = i_s - i_b$) در پتانسیلی که حداکثر جریان آندی در آن مشاهده گردید، به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۶) و شکل (۲-۱۱-ب) ارائه شده است.

جدول ۲-۶)- نتایج حاصل از بررسی pH.

سیگنال تجزیه‌ای استامینوفن (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (µA)*	pH
۴/۷۹	۷/۶۳	۳
۴/۸۷	۷/۶۵	۴
۵/۲۸	۷/۸۹	۵
۵/۵۹	۷/۹۵	۵/۵
۵/۸۶	۸/۲۹	۶
۵/۴۵	۸/۰۴	۶/۵
۵/۱۲	۷/۳۳	۷
۴/۴۰	۴/۲۵	۸
۳/۶۲	۱/۶۵	۹

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۱۱)- اثر pH بر پتانسیل اکسایش دوپامین و استامینوفن (الف) و بر شدت جریان آندی دوپامین و استامینوفن (ب). شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

همانطور که نتایج نشان می‌دهد، با افزایش pH از ۳/۰ تا ۵/۰ سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در pHهای بالاتر از ۶/۵ کاهش سیگنال تجزیه‌ای مشاهده می‌شود. کاهش سیگنال تجزیه‌ای در pHهای بالاتر از ۶/۵ به دلیل انجام واکنش‌های دیمریزاسیون و پلیمریزاسیون دوپامین می‌باشد [۹۱]. لذا pH=۶/۰ به عنوان pH بهینه برگزیده شد.

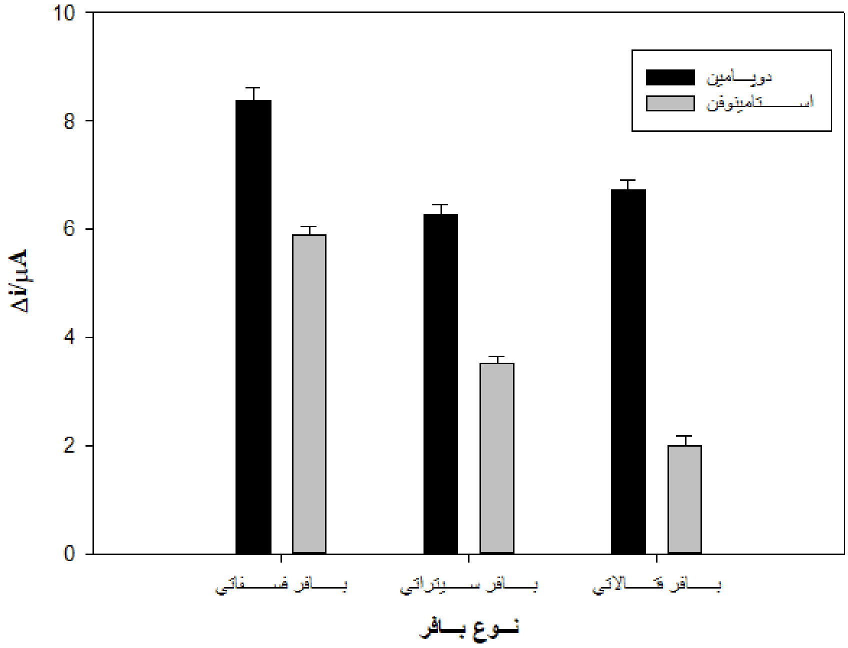
۲-۴-۵-۵- بررسی اثر نوع بافر بر دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن

در سیستم الکتروشیمیایی الکترولیت حامل نقش هدایت الکترولیتی در محلول را ایفا می‌کند. محلول بافر علاوه بر ثابت نگه داشتن pH نقش الکترولیت حامل را در سل الکتروشیمیایی دارد لذا بررسی نوع بافر حائز اهمیت می‌باشد. شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن در سه بافر فسفاتی، سیتراتی و فتالاتی با pH=۶/۰ مورد مقایسه قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۸/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر به علاوهٔ ۲/۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به سل دستگاه منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۸ ولت ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از محلول دوپامین با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار و ۸/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی آن در ۰/۰ تا ۰/۸ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۷) و شکل (۲-۱۲) ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده حداکثر پاسخ تجزیه‌ای در بافر فسفاتی با pH=۶/۰ مشاهده شد بنابراین بافر فسفاتی به عنوان بافر مناسب برای اندازه‌گیری همزمان دوپامین و استامینوفن انتخاب شد.

جدول ۲-۷)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.

نوع بافر	سیگنال تجزیه ای دوپامین (µA)*	سیگنال تجزیه ای استامینوفن (µA)*
فسفاتی	۸/۳۸	۵/۹۰
سیتراتی	۶/۲۶	۳/۵۲
فتالاتی	۶/۷۳	۱/۹۸

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۱۲)- بررسی نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۲-۴-۵-۶- بررسی اثر حجم بافر

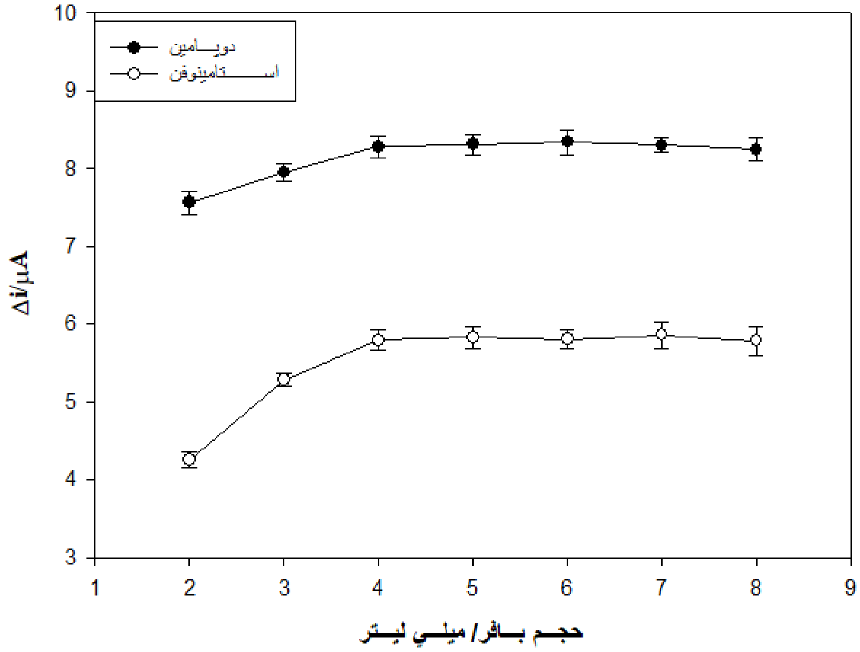
اثر حجم بافر فسفاتی با pH=۶/۰ بر شدت جریان دماغه اکسایش استامینوفن و دوپامین مورد بررسی قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد حجم‌های مختلفی ازمحلول بافر و آب مقطر (به حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر) را به سل الکتروشیمیایی منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل به روش ولتامتری پالس تفاضلی در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۸ ولت (نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl) ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که حجم‌های

مختلفی ازمحلول بافر و آب مقطر به علاوهٔ یک میلی‌لیتر از محلول دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار تهیه شده در بافر با pH=۶/۰ (به حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر) به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۸) و شکل (۲-۱۳) آمده است.

جدول (۲-۸)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر.

حجم بافر (ml)	سیگنال تجزیه ای دوپامین (µA)*	سیگنال تجزیه ای استامینوفن (µA)*
۲	۷/۵۶	۴/۲۵
۳	۷/۹۵	۵/۲۸
۴	۸/۲۸	۵/۷۹
۵	۸/۳۱	۵/۸۳
۶	۸/۳۴	۵/۸۰
۷	۸/۳۰	۵/۸۶
۸	۸/۲۴	۵/۷۸

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۱۳)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

با افزایش حجم بافر هدایت محلول زیاد شده و مقاومت درونی کاهش می‌یابد و در نتیجه جریان

افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش حجم بافر تا ۴/۰ میلی‌لیتر هم شدت جریان شاهد و هم نمونه افزایش می‌یابند، اما سیگنال تجزیه‌ای تا حجم ۴/۰ میلی‌لیتر افزایش یافته و بعد از آن تقریبا ثابت مانده است، لذا در ادامهٔ کار ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی به عنوان مقدار بهینه و برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

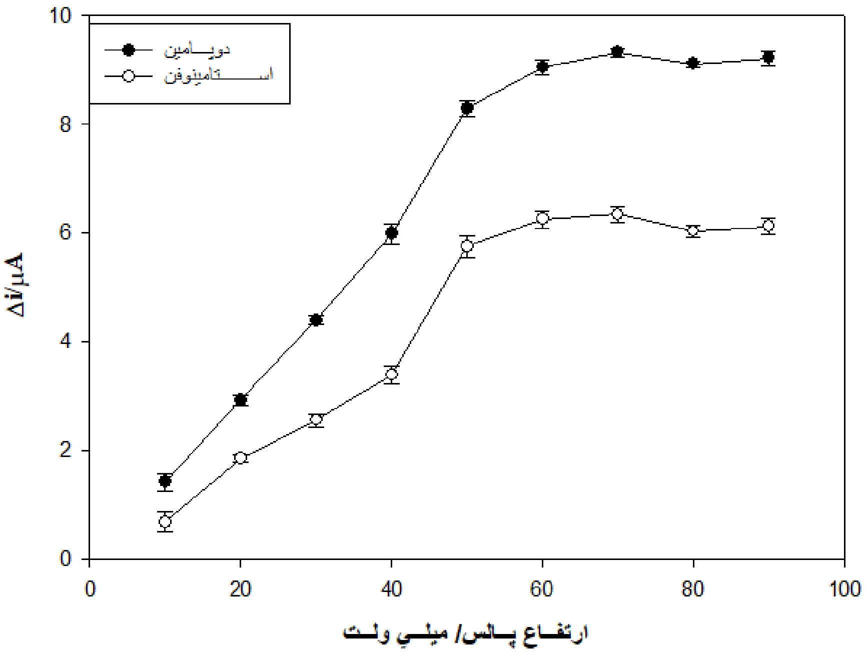
۲-۴-۵-۷- بررسی ارتفاع پالس

برای بررسی ارتفاع پالس بر شدت جریان اکسایشی استامینوفن و دوپامین، ارتفاع پالس ۱۰ تا ۹۰ میلی‌ولت مطابق روش مورد آزمایش قرار گرفت و مشاهده شد که تا ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت شدت جریان افزایش و سپس ثابت می‌شود. با افزایش ارتفاع پالس حساسیت افزایش می‌یابد ولی بیشتر از ۷۰ میلی‌ولت شدت جریان دماغه‌های اکسایشی ثابت و شکل دماغه پهن‌تر می‌شود که احتمال همپوشانی دماغه‌ها بیشتر می‌شود. بنابراین، ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۹) و شکل (۲-۱۴) آمده است.

جدول (۲-۹)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.

ارتفاع پالس (mV)	سیگنال تجزیه ای دوپامین (µA)*	سیگنال تجزیه ای استامینوفن (µA)*
۱۰	۱/۴۱	۰/۶۷
۲۰	۲/۹۲	۱/۸۴
۳۰	۴/۳۹	۲/۵۵
۴۰	۵/۹۸	۳/۳۸
۵۰	۸/۳۲	۵/۷۴
۶۰	۹/۰۵	۶/۲۵
۷۰	۹/۳۲	۶/۳۴
۸۰	۹/۱۱	۶/۰۳
۹۰	۹/۲۱	۶/۱۲

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۱۴)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

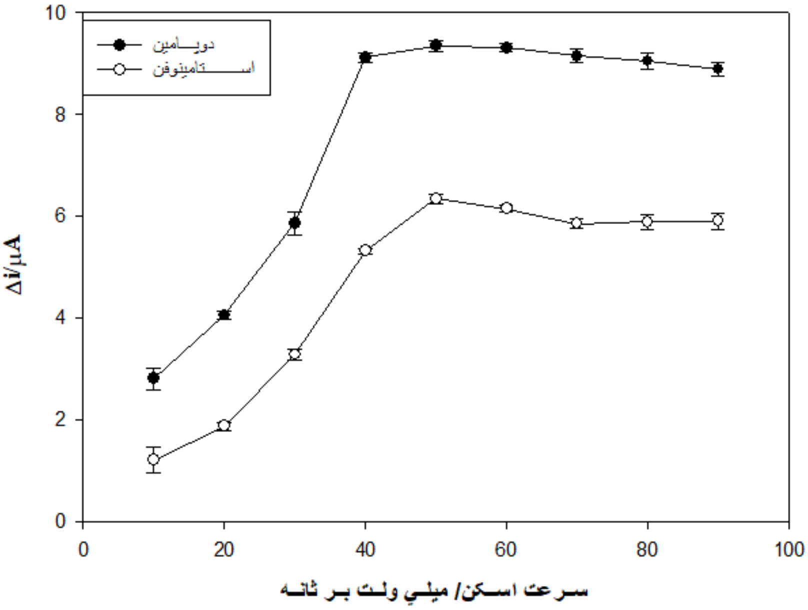
۲-۴-۵-۸- بررسی سرعت روبش

برای بررسی سرعت روبش بر شدت جریان، سرعت روبش ۱۰ تا ۹۰ میلی‌ولت بر ثانیه مطابق روش مورد آزمایش قرار گرفت. شدت جریان اکسایشی استامینوفن و دوپامین تا سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه افزایش و سپس ثابت می‌شود. با افزایش سرعت روبش پتانسیل، پاسخ تجزیه‌ای و همچنین جریان شاهد افزایش می‌یابد. با توجه به این روند و اینکه افزایش سیگنال شاهد موجب افزایش انحراف استاندارد شاهد و در نتیجه افزایش حد تشخیص می‌شود. بنابراین، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۱۰) و شکل (۲-۱۵) آمده است.

جدول ۲-۱۰)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش.

سرعت روبش (mV s^{-1})	سیگنال تجزیه ای دوپامین (µA)*	*سیگنال تجزیه ای استامینوفن (µA)**
۱۰	۲/۸۰	۱/۲۰
۲۰	۴/۰۵	۱/۸۶
۳۰	۵/۵۶	۳/۲۷
۴۰	۹/۱۲	۵/۳۱
۵۰	۹/۲۷	۶/۲۹
۶۰	۹/۲۰	۶/۱۵
۷۰	۹/۱۵	۵/۸۵
۸۰	۹/۰۵	۵/۸۹
۹۰	۸/۸۹	۵/۹۰

میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۱۵)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن، شرایط: دوپامین و استامینوفن با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

۲-۴-۶- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر شدت جریان دماغه آندی دوپامین و استامینوفن، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- غلظت سولوکروم سیاه تی ۱/۰ میلی‌مولار.

۲- تعداد چرخه برای تشکیل پلیمر ۲۵ چرخه.

۳- بافر فسفاتی با pH=۶/۰ و حجم ۵/۰ میلی‌لیتر.

۴- ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

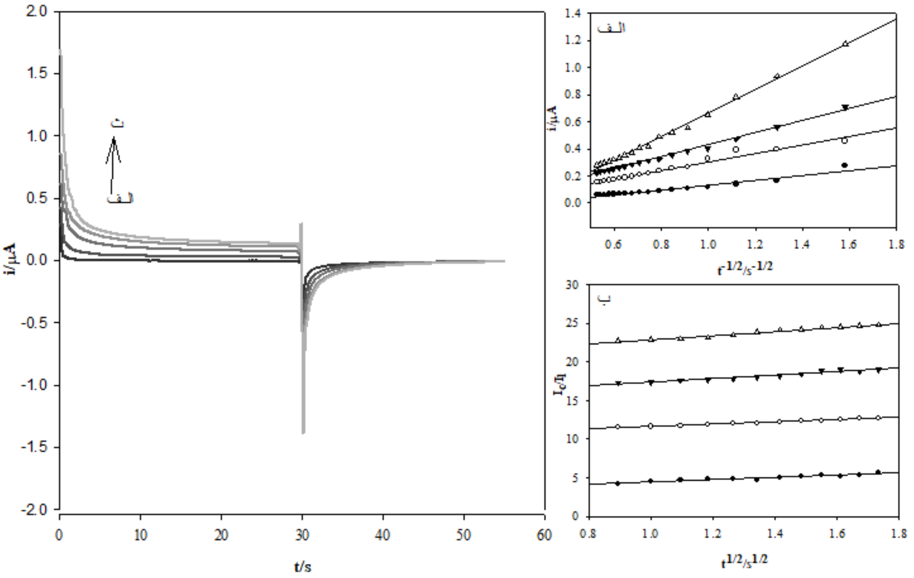
۵- سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۲-۴-۷- تعیین ضریب نفوذ آنالیت‌ها به روش کرونوآمپرومتری دوپله‌ای

اکسایش الکتروکاتالیزوری دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی توسط روش کرونوآمپرومتری نیز مورد مطالعه قرار گرفت. کرونوآمپروگرام‌های حاصل از اعمال پله‌های پتانسیل (رفت و برگشت) ۳۰۰ و ۱۰۰ میلی‌ولت برای دوپامین به الکترود اصلاح شده در محلول بافر فسفات با pH=۶ دارای غلظت‌های متفاوت از دوپامین در شکل(۲-۱۶) نشان داده شده است. داده‌های کرونوآمپروگرام‌های حاصل نشان می‌دهند که با افزایش غلظت دوپامین، جریان کرونوآمپرومتری نیز افزایش می‌یابد. با استفاده از نمودارهای کرونوآمپرومتری و با استفاده از معادله کاترل (معادله (۱-۲)) ضریب انتشار برای دوپامین تعیین شده است. ضمیمه الف در شکل (۲-۱۶) تغییرات $I\text{-}t^{-1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت از دوپامین نشان می‌دهد. از روی شیب نمودار $I\text{-}t^{-1/2}$، مقدار $cm^2\,s^{-1}$ ۸/۹۹×۱۰$^{-۶}$ برای ضریب انتشار دوپامین به دست آمد.

همچنین با استفاده از معادله گالوس (معادله (۱-۸)) می‌توان ثابت سرعت کاتالیستی را از شیب نمودار I_C/I_L نسبت به $t^{1/2}$ (ضمیمه ب شکل (۲-۱۶)) به‌دست آورد. مقدار k در سطح الکترود اصلاح شده برای دوپامین $mol^{-1}\,L\,s^{-1}$ ۵/۱×۱۰^{۴} محاسبه شد.

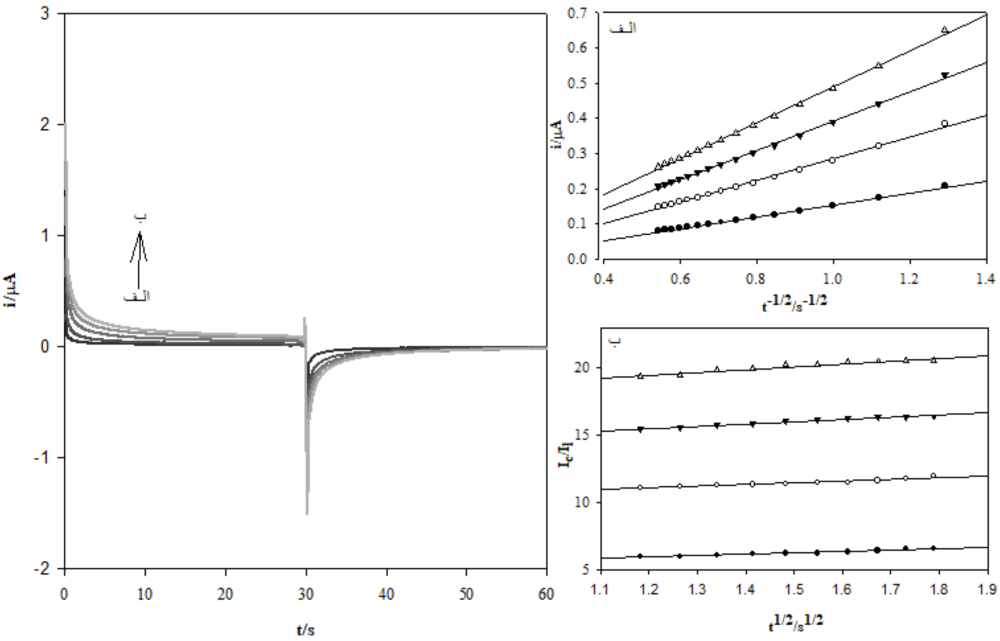
$$I_C/I_L=\pi^{1/2}\gamma^{1/2}=\pi^{1/2}(kC_bt)^{1/2}$$ معادله ۱-۸



شکل ۲-۱۶)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی در محلول بافر فسفات pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰، ت) ۳۰/۰ و ث) ۴۰/۰ میکرومولار دوپامین، ضمائم: (الف) تغییرات I - t-1/ 2 به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات IC / IL نسبت به t1/ 2 به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها.

کرونوآمپروگرام‌های حاصل از اعمال پله‌های پتانسیل ۵۰۰ میلی‌ولت و ۲۵۰ میلی‌ولت بر الکترود اصلاح شده در محلول بافر فسفات با pH=۶/۰ دارای غلظت‌های متفاوت از استامینوفن در شکل(۲-۱۷) نشان داده شده است. داده‌های کرونوآمپروگرام‌های حاصل نشان می‌دهند که با افزایش غلظت استامینوفن، جریان کرونوآمپرومتری نیز افزایش می‌یابد. با استفاده از نمودارهای کرونوآمپرومتری و با استفاده از معادله کاترل (معادله (۱-۲)) ضریب انتشار برای استامینوفن تعیین شده است. ضمیمه الف در شکل (۲-۱۷) تغییرات $I\text{-}t^{-1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت از استامینوفن نشان می‌دهد. از روی شیب نمودار $I\text{-}t^{-1/2}$، مقدار $۲/۴۴\times ۱۰^{-۶}\ cm^2\ s^{-1}$ برای ضریب انتشار استامینوفن به دست آمد.

همچنین با استفاده از معادله گالوس (معادله (۱-۸)) می‌توان ثابت سرعت کاتالیستی را از شیب نمودار I_c/I_l نسبت به $t^{1/2}$ (ضمیمه ب شکل (۲-۱۷)) به‌دست آورد. مقدار k در سطح الکترود اصلاح شده برای استامینوفن $۳/۶۷\times ۱۰^{۴}\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ محاسبه شد.

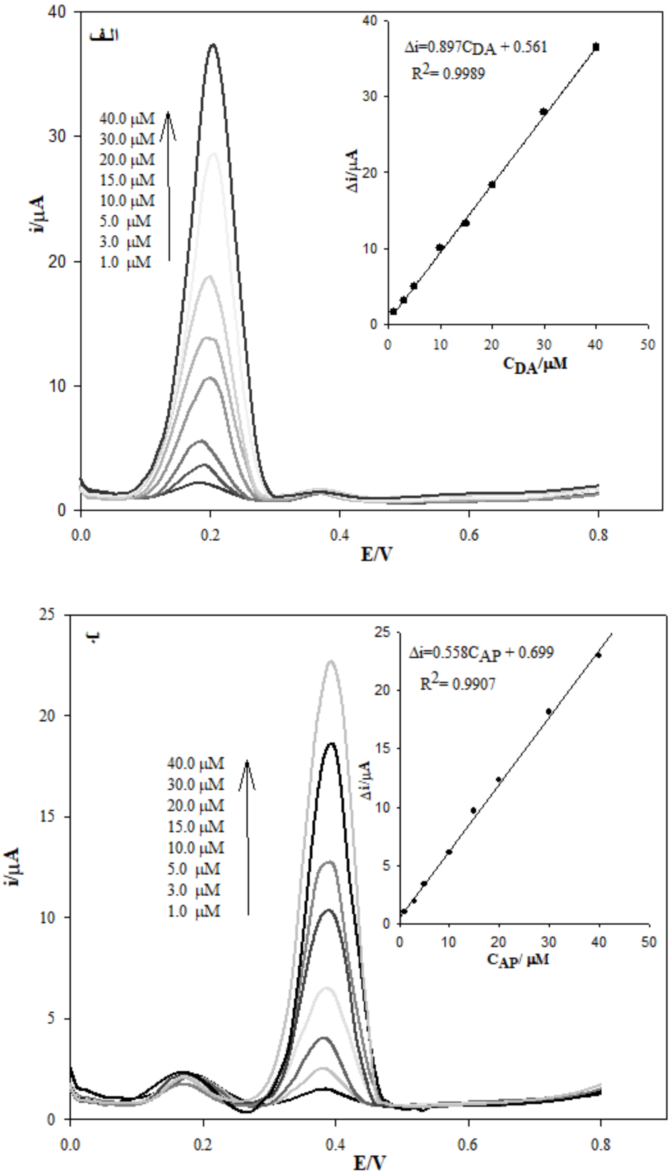


شکل ۲-۱۷)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی در محلول بافر فسفات pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰، ت) ۳۰/۰ و ث) ۴۰/۰ میکرومولار استامینوفن، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها

۲-۴-۸-منحنی کالیبراسیون

پس از دستیابی به شرایط مناسب برای اندازه‌گیری همزمان دوپامین و استامینوفن، منحنی کالیبراسیون رسم گردید. جهت اصلاح سطح الکترود ولتاموگرام چرخه‌ای در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در حضور ۱/۰ میلی‌مولار از سولوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت با تعداد ۲۵ چرخه ثبت شد. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH=۶/۰ و ۵/۰ میلی‌لیتر آب‌مقطر را به سل الکتروشیمیایی منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۸ ولت با ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ثبت ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه با شاهد ولی در حضور مقادیر غلظتی مختلف دوپامین و استامینوفن انجام شد. شکل (۲-۱۸)، ولتاموگرام پالس تفاضلی مربوط به الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سولوکرم

سیاه تی در حضور غلظت ثابت استامینوفن و غلظت‌های متفاوت دوپامین (الف) و غلظت ثابت دوپامین و غلظت‌های متفاوت استامینوفن (ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد (شکل (۲-۱۸) الف، در غلظت ثابت استامینوفن با افزایش غلظت دوپامین، جریان دماغه اکسایشی دوپامین افزایش می‌یابد در حالی که جریان دماغه اکسایشی استامینوفن ثابت می‌باشد. شکل (۲-۱۸) ب، در غلظت ثابت دوپامین با افزایش غلظت استامینوفن جریان دماغه اکسایشی استامینوفن افزایش می‌یابد در حالی که جریان دماغه اکسایشی دوپامین ثابت می‌باشد. ثابت بودن جریان دماغه اکسایشی یک گونه در حضور غلظت‌های متفاوت گونه دیگر را می‌توان به مستقل بودن پاسخ آنها از یکدیگر در سطح الکترود اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی نسبت داد. شکل (۲-۱۹)، ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی محلول بافر فسفات با pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت از دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت شدت جریان دماغه اکسایش نیز به‌طور خطی افزایش می‌یابد.

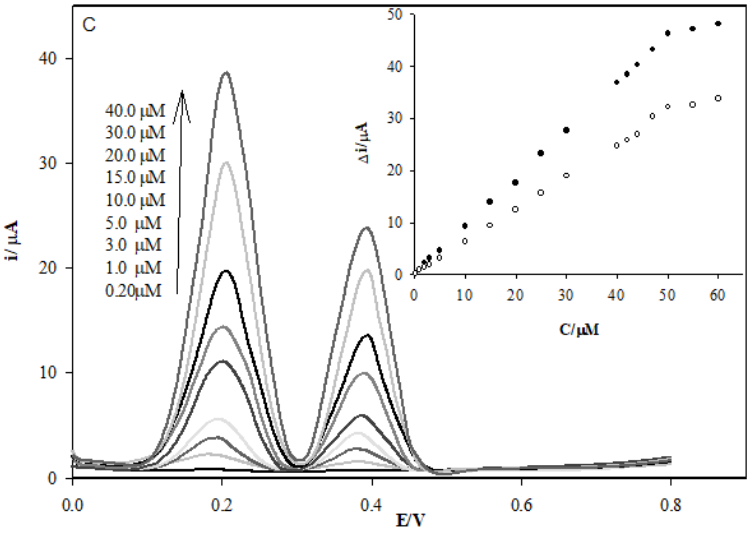


شکل ۲-۱۸)- الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی دوپامین در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سیاه اریوکروم در حضور ۱/۰ میکرومولار استامینوفن، غلظت‌های دوپامین (۸-۱) ۱/۰، ۳/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی استامینوفن در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سیاه اریوکروم در حضور ۱/۰ میکرومولار دوپامین، غلظت‌های استامینوفن (۸-۱) ۱/۰، ۳/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

جدول ۲-۱۱)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون.

غلظت (µM)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای استامینوفن (µA)*
۰/۲	۰/۴۳	۰/۳۴
۱/۰	۱/۲۶	۰/۸۲
۲/۰	۲/۱۰	۱/۳۸
۳/۰	۳/۰۵	۲/۰۲
۵/۰	۴/۸۱	۳/۱۹
۱۰/۰	۹/۳۰	۶/۱۳
۱۵/۰	۱۳/۹۲	۹/۲۵
۲۰/۰	۱۸/۸۶	۱۱/۸۹
۲۵/۰	۲۳/۰۲	۱۵/۰۱
۳۰/۰	۲۷/۵۷	۱۸/۵۶
۴۰/۰	۳۶/۱۷	۲۳/۵۰
۴۲/۰	۳۸/۲۲	۲۵/۰۸۰
۴۴/۰	۴۰/۶۸	۲۶/۲۵۰
۴۷/۰	۴۳/۰۴	۲۸/۰۲
۵۰/۰	۴۶/۲۸	۳۰/۵۶

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۱۹)- ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون برای استامینوفن و دوپامین در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

معادلهٔ منحنی کالیبراسیون برای دوپامین و استامینوفن به صورت زیر است. در این معادله‌ها Δi اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد بر حسب میکروآمپر و C_{DA} غلظت دوپامین و C_{AP} غلظت استامینوفن

بر حسب میکرومولار است. نتایج نشان می‌دهد که در گسترهٔ غلظتی ۰/۲ تا ۵۰/۰ میکرومولار برای دوپامین و استامینوفن رابطهٔ خطی با سیگنال تجزیه‌ای وجود دارد.

معادله ۲-۳
$$\Delta i(\mu A) = 0.911\ C_{DA}(\mu M) + 0.278$$
$$R^2 = 0.9978$$

معادله ۲-۴
$$\Delta i(\mu A) = 0.595\ C_{AC}(\mu M) + 0.205$$
$$R^2 = 0.9974$$

۲-۴-۹- دقت، صحت و حد تشخیص

دقت و صحت این روش در سه غلظت متفاوت از استامینوفن و دوپامین مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور چهار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه به دست آمده در هر غلظت انجام شد. پس از ثبت ولتاموگرام‌ها، شدت جریان‌های آندی اندازه‌گیری و غلظت‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۱۲) نشان می‌دهد که روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است (مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای چهار اندازه‌گیری، ۳/۱۸ می‌باشد).

جدول (۲-۱۲)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.

غلظت استاندارد (μM)		غلظت اندازه‌گیری شده±CI (μM)		%RSD n=4		% بازیابی	
DA*	AC*	DA	AC	DA	AC	DA	AC
۵/۰۰	۱۰/۰۰	۵/۱۱±۰/۲۲	۹/۸۹±۰/۲۱	۲/۷۴	۱/۳۱	۱۰۲/۲	۹۸/۹
۱۰/۰۰	۱۵/۰۰	۹/۹۴±۰/۱۷	۱۴/۹۳±۰/۲۲	۱/۱۱	۰/۹۴	۹۹/۴	۹۹/۵
۲۵/۰۰	۳۵/۰۰	۲۵/۰۲±۰/۲۵	۳۵/۱۲±۰/۳۰	۰/۶۴	۰/۵۴	۱۰۰/۱	۱۰۰/۳

DA: دوپامین، AC: استامینوفن، CI: فاصله اطمینان

برای تعیین حد تشخیص این روش از معادلهٔ (۲-۶) استفاده شد. در این رابطه S_{bk} انحراف استاندارد سیگنال شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. برای به دست آوردن انحراف استاندارد سیگنال شاهد در شرایط بهینه، ۱۰ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. پس از اندازه‌گیری شدت جریان

شاهد در پتانسیل‌های ۰/۱۹ و ۰/۳۸ ولت بر روی هر ولتاموگرام، انحراف استاندارد سیگنال شاهد، ۰/۰۲۷۹ میکروآمپر برای دوپامین و ۰/۰۲۸۱ میکروآمپر برای استامینوفن به دست آمد که با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون برای دوپامین و استامینوفن حد تشخیص ۰/۰۹۲ میکرومولار برای دوپامین و ۰/۱۴۲ میکرومولار برای استامینوفن با استفاده از معادلهٔ (۲-۶) به دست آمد.

$$LOD=\frac{3S_{bk}}{m}$$ معادله ۲-۵)

۲-۴-۱۰- بررسی پایداری الکترود اصلاح شده با لایه پلیمری سولوکروم سیاه تی

پس از تهیه الکترود اصلاح شده با لایه پلیمری سولوکروم سیاه تی، جهت بررسی آن به منظور بکارگیری آنها برای مقاصد تجزیه‌ای بررسی پایداری الکترود اصلاح شده ضروری به نظر می‌رسد. لذا از روش ولتامتری پالس تفاضلی در شرایط بهینه به دست آمده برای بررسی میزان پایداری الکترود اصلاح شده استفاده گردید. بدین منظور، ابتدا الکترود اصلاح شده و در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نگهداری شد. شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی دوپامین و استامینوفن هر سه روز برای یک دوره ۳۰ روزه، در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که بعد از سه هفته میانگین سیگنال تجزیه‌ای به کمتر از ۹۵ درصد اولیه کاهش می‌یابد. این نتایج نشان دهنده پایداری خوب حسگر ولتامتری تهیه شده می‌باشد.

۲-۴-۱۱- تکرارپذیری و تکثیرپذیری

به‌منظور اطمینان از تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکترود ساخته شده، اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن و دوپامین در سطح الکترود سولوکروم سیاه تی، توسط سه الکترود مختلف (ساخته شده

در سه روز متفاوت) با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. در هر روز شش اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت. نتایج به‌دست آمده در جدول (۲-۱۳) گزارش شده است. نتایج به‌دست آمده، به‌صورت آماری با کمک روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت (جدول (۲-۱۴)). براین اساس مقدار F محاسبه شده (F_{cal}= ۳/۴۸ برای استامینوفن و ۳/۹۳ =F_{cal}برای دوپامین) کوچکتر از مقدار F بحرانی (F_{tab}= ۴/۷۶) برای آزمون دو طرفه به‌دست آمد. با توجه به این نتایج الکترود ساخته شده تکرارپذیری و تکثیرپذیری خوبی دارد.

جدول (۲-۱۳)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین.

الکترود اصلاح شده با سولوکروم سیاه تی	انحراف استاندارد±میانگین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده	
	استامینوفن	دوپامین
روز اول	۶/۴۹±۰/۳۹	۸/۹۸±۰/۱۱
روز دوم	۶/۹۶±۰/۲۷	۹/۲۶±۰/۱۱
روز سوم	۶/۶۵±۰/۲۶	۹/۱۵±۰/۲۶

جدول (۲-۱۴)- تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی.

منبع تغییرات	مجموع مربعات		واریانس		درجه آزادی	مقدار F	
	AC	DA	AC	DA		AC	DA
بین گروه‌ها	۰/۶۸۱۴	۰/۲۴۲۲	۰/۳۴۰۷	۰/۱۲۱۱	۲		
درون گروه	۱/۴۷۰	۰/۴۶۱۸	۰/۰۹۸۰	۰/۰۳۰۸	۱۵	۳/۴۸	۳/۹۳
کل	۲/۱۵۱	۰/۷۰۴۱			۱۷		

۲-۴-۱۲- بررسی اثر مزاحمت‌ها

پس از بهینه‌سازی شرایط و رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین حد تشخیص، به منظور تعیین میزان گزینش‌پذیری روش، تأثیر حضور گونه‌های مختلف بر شدت جریان دماغه آندی نمونه مورد بررسی قرار گرفت. نحوهٔ عمل به این صورت بود که در حضور استامینوفن و دوپامین با غلظت ۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر در بافر فسفات با pH=۶/۰، ولتاموگرام پالس تفاضلی با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر

ثانیه در گسترهٔ پتانسیل ۰/۰ تا ۰/۸ ولت ثبت شد. این اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شده و شدت جریان اکسایشی در پتانسیل‌های ۰/۱۹ و ۰/۳۸ ولت ثبت گردید سپس انحراف استاندارد متناظر با این سه اندازه‌گیری محاسبه گردید. سپس محلول‌هایی با همان شرایط قبلی، ولی در حضور گونه‌های بالقوه مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. گونه‌هایی که در حضور آن‌ها جریان آندی در محدودهٔ $\Delta\bar{i}\pm3S$ قرار گرفت به عنوان گونهٔ غیر مزاحم در نظر گرفته شدند و در غیر این صورت مزاحم بوده و آنقدر غلظت آن‌ها کاهش داده شد تا حد غلظتی مزاحمت آن‌ها مشخص شود. در رابطهٔ بالا $\Delta\bar{i}$ میانگین شدت جریان آندی مربوط به ۳ اندازه‌گیری تکراری در غلظت ppm ۴ استامینوفن و دوپامین و S انحراف استاندارد شدت جریان اندازه‌گیری شده در ۳ اندازه‌گیری می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول (۲-۱۵)، بیشتر گونه‌های مورد بررسی در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین مزاحمت ایجاد نمی‌کنند. گونه‌های هیدروکینون، کتکول، ال-سیستئین، ویتامین ب۱ و ویتامین ب۶ به‌خاطر همپوشانی دماغه اکسایشی تا ۵۰ برابر ایجاد مزاحمت می‌کنند. این نتایج نشان‌دهندهٔ گزینش‌پذیری خوب روش پیشنهادی می‌باشد.

جدول ۲-۱۵)- بررسی مزاحمت برخی گونه‌ها در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین.

گونه‌های مورد بررسی	حد مجاز غلظت گونه به غلظت استامینوفن دوپامین(w/w)
K^+،Cl^-, Br^-, Na^+ ، ال-آلانین، متیونین، لاکتوز، گلوکز، $EDTA, NO_3^-$	۲۰۰۰
آسکوربیک اسید، تیوسیانات، کربنات، سولفات، سولفیت، پرکلرات، آمونیوم، فلوراید	۱۰۰۰
اوریک اسید، هیدروکینون، کتکول، ال-سیستئین، ویتامین ب۱، ویتامین ب۶	۵۰

۲-۴-۱۳- آنالیز نمونه‌های حقیقی

رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین در نمونه‌ی دارویی قرص استامینوفن، آمپول دوپامین و در نمونه

بیولوژیکی سرم خون و آب شهر به‌منظور یافتن کاربرد عملی برای این الکترود اصلاح‌شده بررسی شد.

۲-۴-۱۳-۱- نمونه قرص استامینوفن

برای تهیه نمونه‌ی حقیقی استامینوفن از نمونه قرص ۳۲۵ میلی‌گرم شرکت داروسازی آریا استفاده شد. بدین منظور تعداد ۴ عدد قرص در یک هاون چینی ساییده شده تا یک پودر همگن تشکیل گردد. سپس وزن مشخصی (یک چهارم) از این پودر همگن به بشر منتقل شد و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به آن اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. مخلوط حاصل توسط کاغذ صافی واتمن نمره ۴۲ صاف و در بالن حجمی (۵۰۰ میلی‌لیتر) به حجم رسانده شد تا محلول نمونه حقیقی آماده گردد. سپس ۲/۴ میلی‌لیتر از این محلول به بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و به حجم رسانده شد. حجم مشخصی از این محلول (۱/۰ میلی‌لیتر) و حجم‌های مختلف استانداردهای استامینوفن و دوپامین به سل الکتروشیمیایی منتقل شده و ۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰ اضافه و به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد و از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری غلظت‌ها استفاده شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید که نتایج حاصل از اندازه‌گیری-ها در جدول (۲-۱۶) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین می‌باشد. مقدار استامینوفن در هر قرص با روش پیشنهادی ۳۲۵/۲۰ میلی‌گرم به دست آمد.

جدول ۲-۱۶)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن در نمونه قرص استامینوفن ۳۲۵ (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (µM)		مقدار اندازه‌گیری شده انحراف استاندارد±(µM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DA*	AC	DA	AC	DA	AC	DA
قرص استامینوفن ۳۲۵ میلی-گرم	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰/۳۳±۰/۱۹	ND*	-	-	-	-
	۱۵/۰۰	۰/۰۰	۲۴/۷۱±۰/۳۸	ND	۳/۱۴	-	۹۵/۴	-
	۵/۰۰	۵/۰۰	۱۵/۴۱±۰/۳۵	۴/۹۱±۰/۱۳	۰/۴۰	۱/۲۰	۱۰۱/۶	۹۸/۲
	۱۰/۰۰	۲۰/۰۰	۲۰/۷۵±۰/۲۵	۲۰/۳۹±۰/۱۸	۲/۹۱	۳/۷۵	۱۰۴/۲	۱۰۱/۹

*DA: دوپامین، AC: استامینوفن، ND: غیرقابل تشخیص.

t در جدول برای درجه آزادی ۲ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۴-۱۳-۲- نمونه آمپول دوپامین

برای تهیه نمونه‌ی حقیقی دوپامین از نمونه آمپول دوپامین هیدروکلرید (۲۰۰ میلی‌گرم در ۵ میلی‌لیتر) شرکت داروسازی کاسپین تامین (رشت-ایران) استفاده شد. برای تهیه نمونه حقیقی آمپول دوپامین، ابتدا ۲/۴ میلی‌لیتر از آمپول دوپامین (۴۰ mg/mL) در یک بالن حجمی ۱۰۰۰/۰ میلی‌لیتری توسط آب مقطر به حجم رسانده شد. ۱۰میلی‌لیتر از محلول در بالن ۱۰۰/۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده و سپس یک میلی‌لیتر از آن و حجم‌های متفاوت از استانداردهای استامینوفن و دوپامین به سل دستگاه منتقل شده و ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰، اضافه و به حجم نهایی ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری غلظت‌ها استفاده شد. نتایج در جدول (۲-۱۷) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین می‌باشد. مقداردوپامین در آمپول با روش پیشنهادی ۲۰۵/۸۴ میلی‌گرم در ۵ میلی‌لیتر به دست آمد.

جدول ۲-۱۷)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری دوپامین در نمونه آمپول دوپامین هیدروکلرید (n=۳)

نمونه	مقدار اضافه شده (µM)		مقدار اندازه‌گیری شده انحراف استاندارد±(µM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DA*	AC	DA	AC	DA	AC	DA
آمپول دوپامین هیدروکلرید	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	۵/۲۱±۰/۰۹	-	-	-	-
	۰/۰۰	۵/۰۰	ND	۱۰/۳۷±۰/۴۶	-	۰/۶۰	-	۱۰۳/۲
	۵/۰۰	۱۰/۰۰	۵/۱۳±۰/۱۵	۱۴/۸۲±۰/۳۷	۱/۵۰	۱/۸۳	۱۰۲/۶	۹۶/۱
	۱۰/۰۰	۱۵/۰۰	۹/۷۹±۰/۱۲	۱۹/۹۷±۰/۱۲	۳/۰۳	۳/۴۶	۹۷/۹	۹۸/۴

*DA: دوپامین، AC: استامینوفن، ND: غیرقابل تشخیص.

t در جدول برای درجه آزادی ۲ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۴-۱۳-۳-نمونه سرم خون

نمونه‌ی سرم خون، تهیه شده، از آزمایشگاه رازی شهرستان شاهرود (فرد سالم) به عنوان نمونه حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور آماده سازی نمونه سرم خون، ابتدا سرم جمع آوری شده که تا زمان آنالیز منجمد شده بود، در دمای اتاق ذوب شد و سپس ۲/۰ میلی‌لیتر از سرم و ۱/۰ میلی‌لیتر استونیتریل به منظور جداکردن پروتئین‌های موجود در سرم و به مدت۱۰/۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. سپس ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول رویی سرم به سل الکتروشیمیایی منتقل شد و آنالیز نمونه با روش افزایش استاندارد انجام شد، به این صورت که ابتدا سیگنال محلول نمونه حاوی ۱/۰ میلی‌لیتر نمونه‌ی سرم و فاقد استاندارد تحت شرایط بهینه به دست آمد و در مراحل بعد حجم متفاوت از محلول‌های استاندارد استامینوفن و دوپامین به محلول نمونه اضافه شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار شد. نتایج در جدول(۲-۱۸) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین می‌باشد.

جدول ۲-۱۸)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دوپامین در نمونه سرم خون (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (μM)		مقدار اندازه‌گیری شده انحراف استاندارد±(μM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DA*	AC	DA	AC	DA	AC	DA
سرم خون	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	ND	-	-	-	-
	۴/۰۰	۴/۰۰	۳/۸۷±۰/۱۶	۳/۸۶±۰/۲۰	۱/۴۱	۱/۲۱	۹۶/۷	۹۶/۵
	۱۰/۰۰	۱۶/۰۰	۹/۶۹±۰/۲۸	۱۵/۸۵±۰/۱۸	۱/۹۲	۱/۴۴	۹۶/۹	۹۹/۱
	۲۵/۰۰	۳۰/۰۰	۲۵/۱۱±۰/۳۵	۲۹/۵۸±۰/۳۲	۰/۵۴	۲/۲۷	۱۰۰/۴	۹۸/۶

*DA: دوپامین، AC: استامینوفن، ND: غیرقابل تشخیص.

t در جدول برای درجه آزادی ۲ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۴-۱۳-۴- نمونه آب شهر

نمونه حقیقی آب شهر شاهرود نیز بعد از عبور از کاغذ صافی بدون آماده سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. ۳/۰ میلی‌لیتر آب شهر به سل الکتروشیمیایی منتقل شد و حجم‌های مختلف از استانداردهای استامینوفن و دوپامین، ۵/۰ میلی‌لیتر بافر pH=۶/۰ به سل الکتروشیمیایی منتقل و به حجم نهایی ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. نتایج در جدول(۲-۱۹) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۳/۱۸ برای t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای چهار اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشانگر صحت خوب روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین می‌باشد.

جدول (۲-۱۹)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دوپامین در نمونه آب شهر (n=۴).

نمونه	مقدار اضافه شده (µM)		مقدار اندازه‌گیری شده انحراف استاندارد± (µM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DA*	AC	DA	AC	DA	AC	DA
آب شهر	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	ND	-	-	-	-
	۸/۰۰	۱۰/۰۰	۷/۷۹±۰/۲۲	۹/۹۶±۰/۰۶	۱/۹۱	۱/۳۳	۹۷/۴	۹۹/۶
	۱۲/۰۰	۱۵/۰۰	۱۱/۹۷±۰/۰۶	۱۴/۸۸±۰/۱۴	۱/۰۰	۱/۷۱	۹۹/۷	۹۹/۲
	۲۰/۰۰	۳۵/۰۰	۱۹/۹۶±۰/۱۵	۳۴/۸۸±۰/۱۵	۰/۵۳	۱/۶۰	۹۹/۸	۹۸/۶

*DA: دوپامین، AC: استامینوفن، ND: مشاهده نشد.

t در جدول برای درجه آزادی ۳ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۳/۱۸ می‌باشد.

۲-۴-۱۴- نتیجه‌گیری

در این بخش از پایان‌نامه، الکترود کربن شیشه‌ای با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی به روش الکتروپلیمریزاسیون اصلاح شد و برای اولین‌بار به عنوان حسگر الکتروشیمیایی برای اندازگیری همزمان استامینوفن و دوپامین استفاده گردید. پارامترهای موثر بر شدت جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دوپامین مورد بررسی قرار گرفتند. پارامترهای سینتیکی همچون ضریب نفوذ و ثابت سرعت کاتالیستی به روش کرونوآمپرومتری برای دوپامین و استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده، تعیین شدند.

در جدول (۲-۲۰) الکترود اصلاح شده با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین با برخی الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری مختلف مقایسه شده است. حد تشخیص روش پیشنهادی از روش‌های پیشنهادی در مراجع ۵۶ و ۵۸ پایین‌تر است. همچنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده در مرجع ۵۷ دارای دامنۀ خطی وسیعتری برای دوپامین می‌باشد. از طرفی روش تهیه الکترود اصلاح شده با پلیمر سولوکروم سیاه تی از الکترودهای گزارش شده، سریع‌تر و ساده‌تر می‌باشد.

جدول ۲-۲۰)- مقایسهٔ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری مختلف.

الکترود	دامنه خطی (µM)		حد تشخیص (µM)		روش	مرجع
	AC	DA	AC	DA		
PAY/nano-TiO2/GCE	۱۲-۱۲۰	NR	۲/۰۰	NR	LSV	۵۶
Ppyox/AZ/Au	۰/۲-۱۰۰	۰/۱-۳۰	۰/۰۸	۰/۰۵	DPV	۵۷
poly(new coccine)/CPE	۱/۵-۱۲۰	۰/۷-۲۰۰	۰/۳۰	۰/۲۰	DPV	۵۸
Poly(EBT)/GCE	۰/۲-۵۰	۰/۲-۵۰	۰/۱۴	۰/۰۹	DPV	این تحقیق

DA: دوپامین، AC: استامینوفن، NR: گزارش نشد، Ppyox/AZ/Au: الکترود طلا اصلاح شده با پلیمر اوراکساید پیرول-آزوفلوکسین، PAY/nano-TiO2/GCE: الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانوذرات اکسید تیتانیم و پلیمر اسید زرد ۹، poly(new coccine)/CPE: الکترود خمیر کربن اصلاح شده با پلیمر کوکسین نیو، DPV: ولتامتری پالس تفاضلی، LSV: ولتامتری روبش خطی.

۲-۵- الکترود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی به -عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی-هیدروکسی بنزن

هیدروکینون، کتکول و رزورسینول ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن می‌باشند. این ایزومرها به عنوان حد واسط‌های سنتز، پایدارکننده‌های نوری، لوازم آرایشی، آفت‌کش‌ها و برخی از داروها مانند ایزوپرنالین و بربرین کاربرد دارند. این ترکیبات برای انسان و محیط زیست سمی و از آلاینده‌های مهم محیط زیست می‌باشند. این ایزومرها دارای خواص و ساختار مشابه و اغلب به‌صورت همزمان در نمونه-های محیطی وجود دارند، لذا اندازه‌گیری همزمان آن‌ها اهمیت زیادی دارد [۴۸].

در این کار تحقیقاتی اندازه‌گیری همزمان مشتقات دی‌هیدروکسی بنزن با استفاده از الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی مورد بررسی قرار گرفت. تا کنون گزارشی مبنی بر اندازه‌گیری همزمان این مشتقات با استفاده از الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی ارائه نشده است.

۲-۵-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه تی (poly(EBT)/GCE)

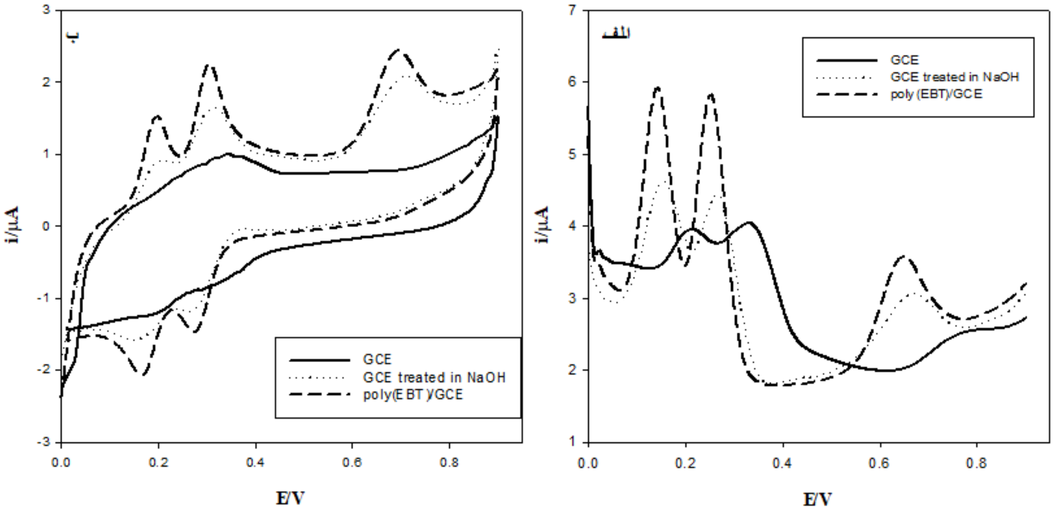
الکترود با روش ارائه شده در بند ۲-۴-۱ تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور ابتدا سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه بوسیله صیقل دادن آن بر روی پارچه آغشته به آلومینا، تمیز شد. سپس ولتاموگرام چرخه‌ای (۲۵ چرخه) در محدوده ۰/۴- تا ۱/۴+ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/نقره کلرید با سرعت ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه جهت تمیز کردن سطح الکترود ثبت گردید. الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴+ ولت نسبت به مرجع نقره/نقره

کلرید در محلول سدیم هیدروکسید (۰/۱ مولار) حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی، تعداد ۲۵ چرخه و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. سپس الکترود از محلول خارج شده و با آب مقطر شسته‌شو داده شد و در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نگهداری شد. الکترود اصلاح شده با لایه پلیمری اریوکروم سیاه تی با خلاصه poly(EBT) در متن پایان نامه نشان داده شده است.

۲-۵-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ایزومرهای دی‌هیدروکسی بنزن در سطح الکترود اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه تی

شکل (۲-۲۰) ولتاموگرام چرخه‌ای و پالس تفاضلی مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه تی، الکترود کربن شیشه اصلاح شده در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و الکترود کربن شیشه‌ای برهنه در حضور ۲۰/۰ میکرومولار از کتکول، هیدروکینون و رزورسینول در بافر فسفاتی pH=۵/۰ را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۲-۲۰) مشاهده می‌شود، در سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه دماغه اکسایشی مجزایی برای هیدروکینون و کتکول در ولتاموگرام چرخه‌ای وجود ندارد و همچنین در ولتاموگرام پالس تفاضلی شدت جریان اکسایشی آنالیت‌ها در سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه بسیار کمتر و در پتانسیل‌های مثبت‌تر نسبت به الکترودهای دیگر مشاهده می‌شود. شدت جریان اکسایش آنالیت‌ها در سطح الکترود اصلاح شده در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید نسبت به الکترود برهنه افزایش یافته است که این افزایش می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسی در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده در سدیم هیدروکسید باشد. در سطح الکترود اصلاح شده با لایه پلیمری اریوکروم سیاه تی دماغه‌های اکسایشی مجزا در پتانسیل‌های ۰/۱۲، ۰/۲۶ و ۰/۶۳ ولت، مربوط به اکسایش گروه‌های هیدروکسی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول می‌باشند. افزایش قابل ملاحظه جریان، تفکیک دماغه‌ها و جابه‌جا شدن پتانسیل به سمت مقادیر منفی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه تی مشاهده می‌گردد. افزایش در جریان اکسایشی و

جابه‌جایی دماغه‌های آندی به سمت پتانسیل‌های منفی را می‌توان به افزایش سطح موثر الکترود و خاصیت الکتروکاتالیزوری فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی در سطح الکترود نسبت داد.



شکل ۲-۲۰)- ولتاموگرام پالس تفاضلی (الف) و چرخه‌ای (ب) مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای برهنه، کربن شیشه اصلاح شده در محلول سدیم هیدروکسید و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی در حضور ۲۰ میکرومولار هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در بافر فسفاتی pH = ۵/۰ سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت.

۲-۵-۳-بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه اکسایشی مشتقات دی‌هیدروکسی بنزن

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص متغیرهای مؤثر بر بزرگی جریان دماغه اکسایشی مشتقات دی‌هیدروکسی بنزن مورد بررسی قرار گرفتند. در بررسی متغیرهای مؤثر، از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده گردید. این روش به این صورت می‌باشد که تمام پارامترها ثابت و فقط پارامتر مد نظر تغییر داده می‌شود.

پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند عبارت‌اند از: pH، نوع بافر، حجم بافر، ارتفاع

پالس و سرعت روبش.

برای بهینه‌سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد: به سل الکتروشیمیایی ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول هیدروکینون با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول کتکول با غلظت ۱۰۰ میکرومولار و یک میلی‌لیتر از محلول رزورسینول با غلظت ۱۰۰ میکرومولار و دو میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلول فوق، به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سرعت ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری چرخه‌ای و ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۰/۰ تا ۰/۹ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبت گردید . برای محلول شاهد همانند روش فوق عمل شد، با این تفاوت که به محلول شاهد هیدروکینون، کتکول و رزورسینول اضافه نگردید. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت سیگنال در پتانسیل های ۰/۱۲، ۰/۲۶ و ۰/۶۳ ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گرفت.

۲-۵-۳-۱- بررسی اثر pH بر اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول

اثر pH بر اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در بافر فسفاتی در محدوده ۹/۰-۲/۰ با استفاده از روش ولتامتری چرخه¬ای مورد بررسی قرار گرفت شکل (۲-۲۱). همانطور که در شکل ۲-۲۱-الف نشان داده شده است، با افزایش pH دماغه اکسایش هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به سمت پتانسیل‌های منفی جا به جا شده است. شکل ۲-۲۱-ب نمودار تغییرات خطی پتانسیل دماغه اکسایش آنالیت‌ها بر حسب تغییرات pH را نشان می‌دهد. جابه‌جایی پتانسیل اکسایش با تغییرات pH نشان دهنده شرکت پروتون در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون و کتکول

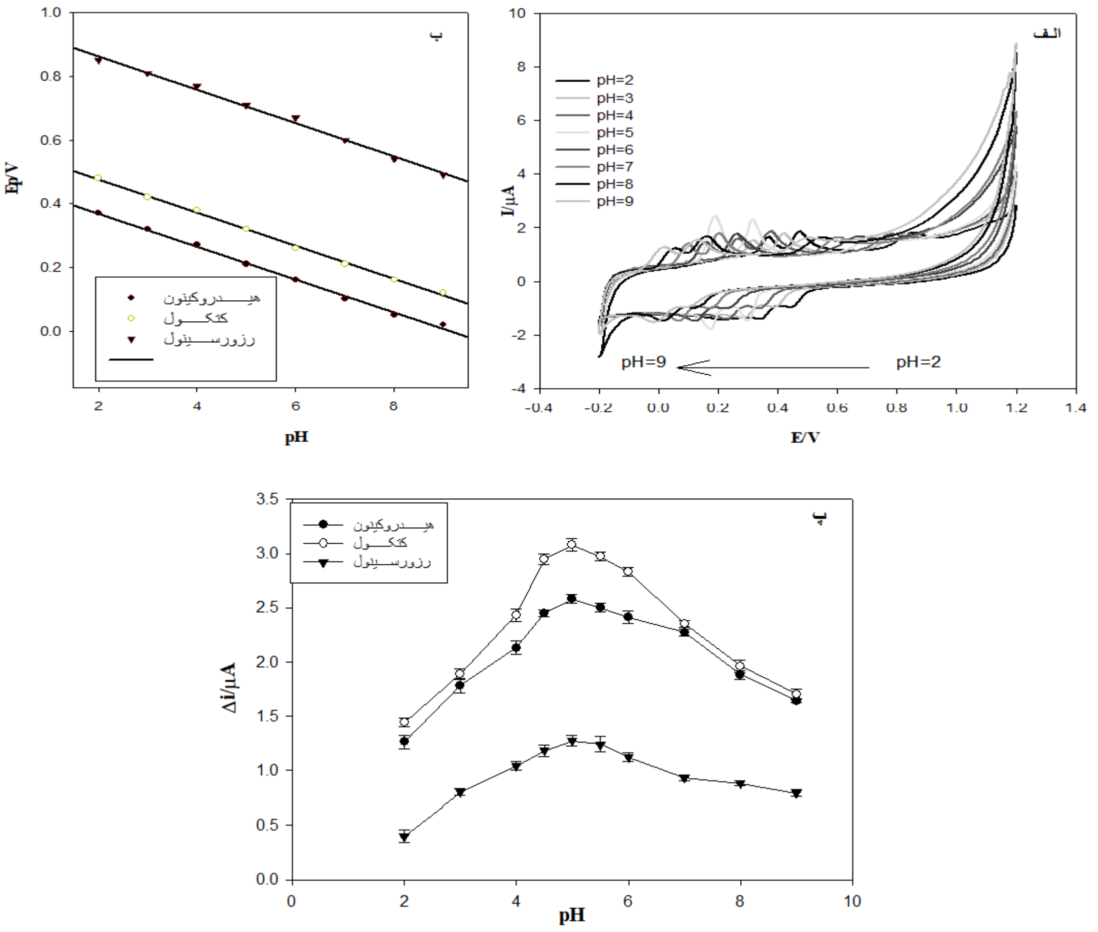
می‌باشد. شیب خط نمودار تغییرات خطی پتانسیل دماغه اکسایش آنالیت‌ها بر حسب تغییرات pH برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به ترتیب ۰/۰۵۱۹، ۰/۰۵۲۳ و ۰/۰۵۲۶ به دست آمد. شیب‌های به دست آمده نزدیک به مقدار نرنستی (۵۹ میلی‌ولت)، می‌باشد که نشان می‌دهد تعداد الکترون و پروتون در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده برابر است (n=۲).

به منظور بررسی اثر pH، شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در بافر فسفاتی با غلظت ۱۰/۰ میکرو مولار از این گونه‌ها در محدودهٔ pH ۲/۰ تا ۹/۰ مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر pH از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر فسفاتی با pH مورد نظر به علاوهٔ ۵/۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به سل دستگاه منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۲- تا ۱/۲ ولت ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از محلول هیدروکینون با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول کتکول با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول رزورسینول با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، دو میلی‌لیتر آب مقطر و ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام آن در ۰/۲- تا ۱/۲ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. اختلاف بین جریان آندی نمونه و شاهد ($\Delta i = i_s - i_b$) در پتانسیلی که حداکثر جریان آندی در آن مشاهده گردید، به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲۱) و شکل (۲-۲۱-پ) ارائه شده است.

جدول ۲-۲۱)- نتایج حاصل از بررسی pH به روش ولتامتری پالس تفاضلی.

سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (μA)*	pH
۰/۴۰	۱/۴۴	۱/۲۶	۲/۰
۰/۸۰	۱/۸۹	۱/۷۸	۳/۰
۱/۰۴	۲/۴۳	۲/۱۳	۴/۰
۱/۱۸	۲/۹۵	۲/۴۵	۴/۵
۱/۲۷	۳/۰۸	۲/۵۸	۵/۰
۱/۲۴	۲/۹۷	۲/۵۰	۵/۵
۱/۱۲	۲/۸۳	۲/۴۱	۶/۰
۰/۹۳	۲/۳۵	۲/۲۷	۷/۰
۰/۸۸	۱/۹۶	۲/۸۸	۸/۰
۰/۷۹	۱/۷۰	۱/۶۴	۹/۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۲۱)- ولتاموگرام‌های هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در pHهای مختلف بافر فسفاتی (الف)، تغییرات پتانسیل اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول نسبت به تغییرات pH (ب) و اثر pH بر شدت جریان اکسایش هیدروکینون، کتکول و رزورسینول (پ). شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

همانطور که نتایج نشان می‌دهد، با افزایش pH از ۲/۰ تا ۵/۰ سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. کاهش سیگنال تجزیه‌ای در pHهای کمتر از ۵/۰ را میتوان به وجود غلظت بالای یون هیدرونیوم که طبق اصل لوشاتلیه باعث می‌شود واکنش اکسایش این گونه‌ها سخت‌تر شود، نسبت داد. در pHهای بالاتر از ۵/۰ کاهش سیگنال تجزیه‌ای مشاهده می‌شود. در pHهای قلیایی به دلیل انجام واکنش‌های دیمریزاسیون و پلیمریزاسیون مشتقات دی‌هیدروکسی بنزن شدت جریان اکسایشی کاهش می‌یابد. در نتیجه pH=۵ به عنوان pH بهینه برای بررسی های بعدی انتخاب شد.

۲-۵-۳-۲- بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان دماغه آندی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول

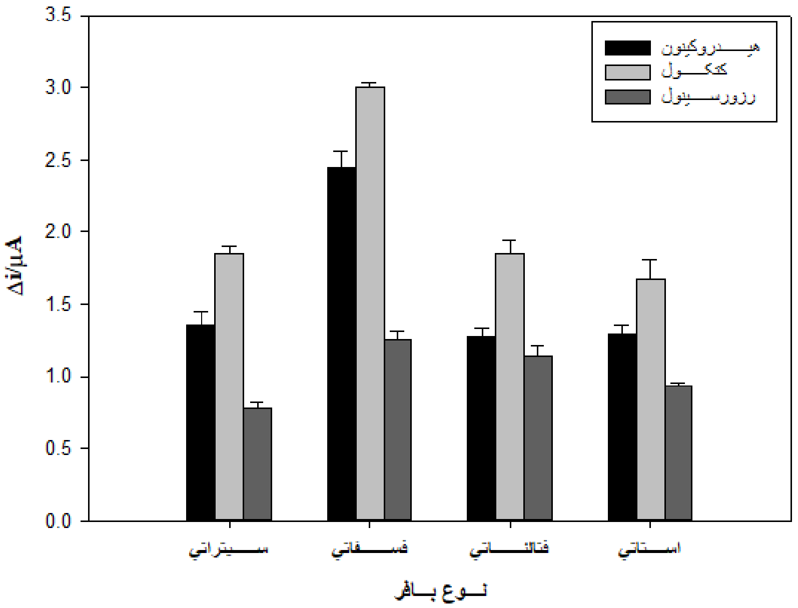
در سیستم الکتروشیمیایی نقش هدایت در محلول توسط الکترولیت حامل ایفا می‌شود. محلول‌های بافر علاوه بر ثابت نگه داشتن pH نقش الکترولیت حامل را در سل الکتروشیمیایی دارند لذا بررسی نوع بافر اهمیت دارد. شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در چهار بافر فسفاتی، سیتراتی، استاتی و فتالاتی با pH=۵/۰ مورد مقایسه قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر به علاوهٔ ۵/۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به سل دستگاه منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۹ ولت ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از هرکدام از آنالیت‌های هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، دو میلی‌لیتر آب مقطر و ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی آن در ۰/۰ تا ۰/۹ ولت، با ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲۲) و شکل (۲-۲۲) ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده حداکثر پاسخ تجزیه‌ای در بافر فسفاتی با pH=۵/۰ مشاهده شد بنابراین بافر فسفاتی به عنوان بافر مناسب برای

اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول انتخاب شد.

جدول ۲-۲۲)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.

نوع بافر	سیگنال تجزیه ای هیدروکینون (µA)*	سیگنال تجزیه ای کتکول (µA)*	سیگنال تجزیه ای رزورسینول (µA)*
استاتی	۱/۳۰	۱/۶۸	۰/۹۴
فسفاتی	۲/۴۷	۲/۹۹	۱/۲۳
سیتراتی	۱/۳۶	۱/۸۵	۰/۷۸
فتالاتی	۱/۲۷	۱/۸۵	۱/۱۴

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۲۲)- بررسی نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول. با غلظت ۱۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت.

۲-۵-۳-۳- بررسی اثر حجم بافر

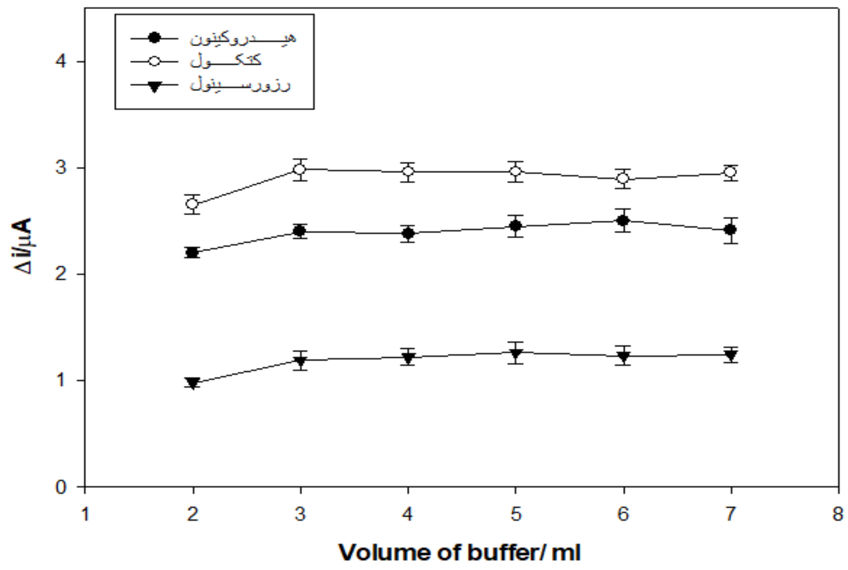
اثر حجم بافر فسفاتی با pH=۵/۰ بر شدت جریان دماغه اکسایش هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مورد بررسی قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد حجم‌های مختلفی ازمحلول بافر و آب

مقطر (به حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر) را به سل الکتروشیمیایی منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۹ ولت (نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl) ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که حجم‌های مختلفی از محلول بافر و آب مقطر به علاوهٔ یک میلی‌لیتر هر کدام از محلول‌های هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰۰ میکرومولار (به حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر) به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲۳) و شکل (۲-۲۳) آمده است.

جدول (۲-۲۳)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر.

سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (μA)*	حجم بافر (ml)
۰/۹۸	۲/۶۵	۲/۲۰	۲
۱/۱۹	۲/۹۸	۲/۴۰	۳
۱/۲۲	۲/۹۶	۲/۳۸	۴
۱/۲۶	۲/۹۷	۲/۴۵	۵
۱/۲۳	۲/۸۹	۲/۵۰	۶
۱/۲۴	۲/۹۵	۲/۴۱	۷

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۲۳)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت.

با افزایش حجم بافر هدایت محلول زیاد شده و مقاومت درونی کاهش می‌یابد و در نتیجه جریان افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش حجم بافر هم شدت جریان شاهد و هم نمونه افزایش می‌یابند، اما سیگنال تجزیه‌ای بعد از ۳/۰ میلی‌لیتر تقریبا ثابت مانده است، لذا حجم ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی برای مطالعات بعدی انتخاب گردید.

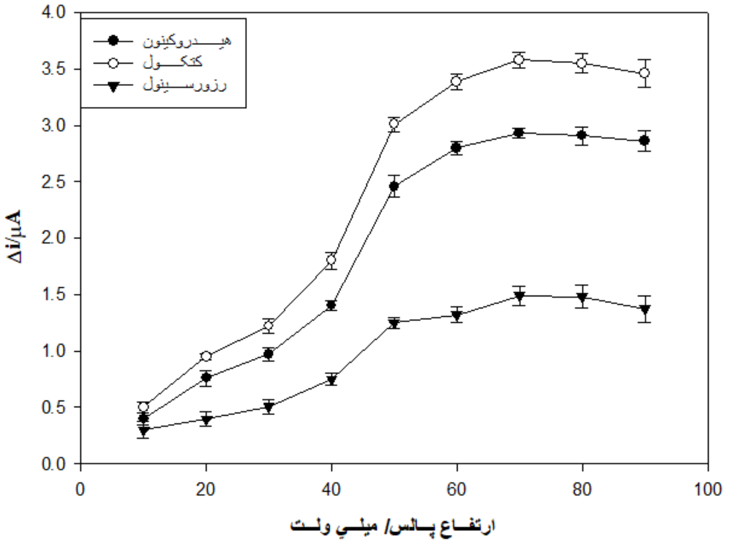
۲-۵-۳-۴- بررسی ارتفاع پالس

برای بررسی ارتفاع پالس بر شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، ارتفاع پالس ۱۰ تا ۹۰ میلی‌ولت مطابق روش مورد آزمایش قرار گرفت و مشاهده شد که تا ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولـت شدت جریان افزایش و سپس ثابت می‌شود. با افزایش ارتفاع پالس حساسیت افزایش می‌یابد ولی بیشتر از ۷۰ میلی‌ولت شدت جریان دماغه‌های اکسایشی ثابت و شکل دماغه پهن‌تر می‌شود که احتمال همپوشانی دماغه‌های آندی کتکول و هیدروکینون بیشتر می‌شود. بنابراین، ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت به عنـوان شـرایط بهینـه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲۴) و شکل (۲-۲۴) آمده است.

جدول ۲-۲۴)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.

سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (μA)*	ارتفاع پالس (mV)
۰/۳۰	۰/۵۰	۰/۳۹	۱۰
۰/۳۹	۰/۹۵	۰/۷۶	۲۰
۰/۵۱	۱/۲۲	۰/۹۷	۳۰
۰/۷۵	۱/۸۰	۱/۴۰	۴۰
۱/۲۱	۳/۰۱	۲/۴۶	۵۰
۱/۳۲	۳/۳۹	۲/۸۰	۶۰
۱/۴۹	۳/۵۸	۲/۹۳	۷۰
۱/۴۸	۳/۵۵	۲/۹۱	۸۰
۱/۳۷	۳/۴۶	۲/۸۶	۹۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۲۴)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

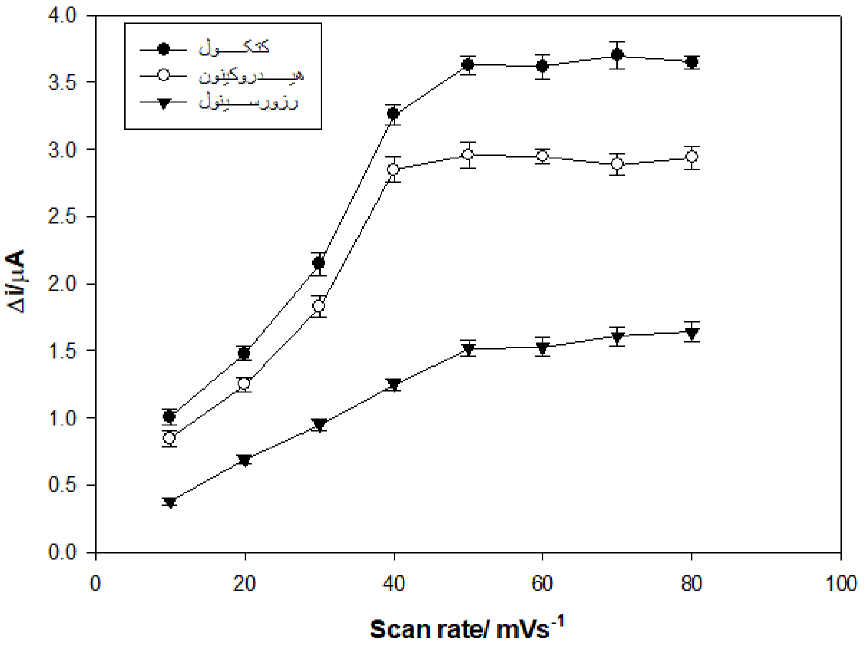
۲-۵-۳-۵- بررسی سرعت روبش

برای بررسی سرعت روبش بر شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، سرعت روبش در محدوده ۱۰ تا ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه مطابق روش مورد آزمایش قرار گرفت. شدت جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با افزایش سرعت روبش تا ۵۰ میلی‌ولـت بر ثانیه افزایش و سپس ثابت می‌شود. در سرعت‌های بالاتر از ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه دماغه‌ها پهن‌تر و احتمال همپوشانی دماغه‌های اکسایشی هیدروکینون و کتکول بیشتر می‌شود. با توجه به این روند و اینکه افزایش سیگنال شاهد موجب افزایش انحراف استاندارد شاهد و در نتیجه افزایش حد تشخیص می‌شود. بنابراین، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به عنـوان شـرایط بهینـه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲۵) و شکل (۲-۲۵) آمده است.

جدول ۲-۲۵)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش.

سرعت روبش (mV s^{-1})	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (µA)*
۱۰	۰/۸۵	۱/۰۱	۰/۳۸
۲۰	۱/۲۵	۱/۴۸	۰/۶۹
۳۰	۱/۸۳	۲/۱۵	۰/۹۵
۴۰	۲/۸۵	۳/۲۶	۱/۲۵
۵۰	۲/۹۶	۳/۶۳	۱/۵۲
۶۰	۲/۹۵	۳/۶۲	۱/۵۳
۷۰	۲/۸۹	۳/۷۰	۱/۶۱
۸۰	۲/۹۴	۳/۶۵	۱/۶۴

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۲۵)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۵/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت، شرایط الکتروپلیمریزاسیون: ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت.

۲-۵-۴-شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد

استفاده قرار گرفت.

pH: ۵/۰

نوع بافر: فسفاتی

حجم بافر: ۵/۰ میلی‌لیتر.

ارتفاع پالس: ۷۰ میلی‌ولت.

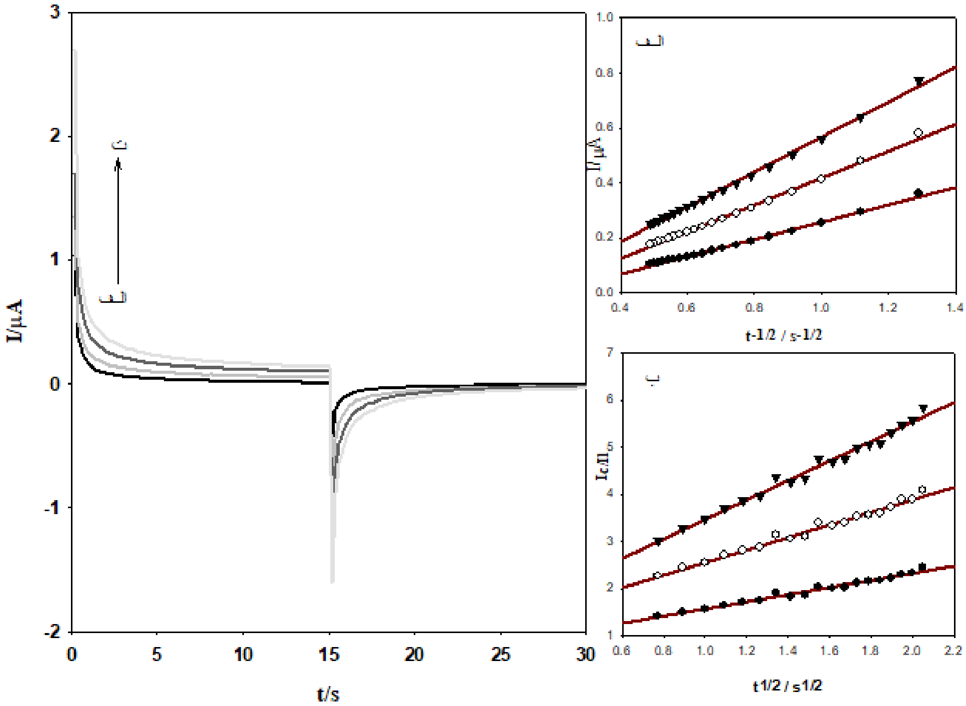
سرعت روبش: ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۲-۵-۵-بررسی اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به روش کرونوآمپرومتری

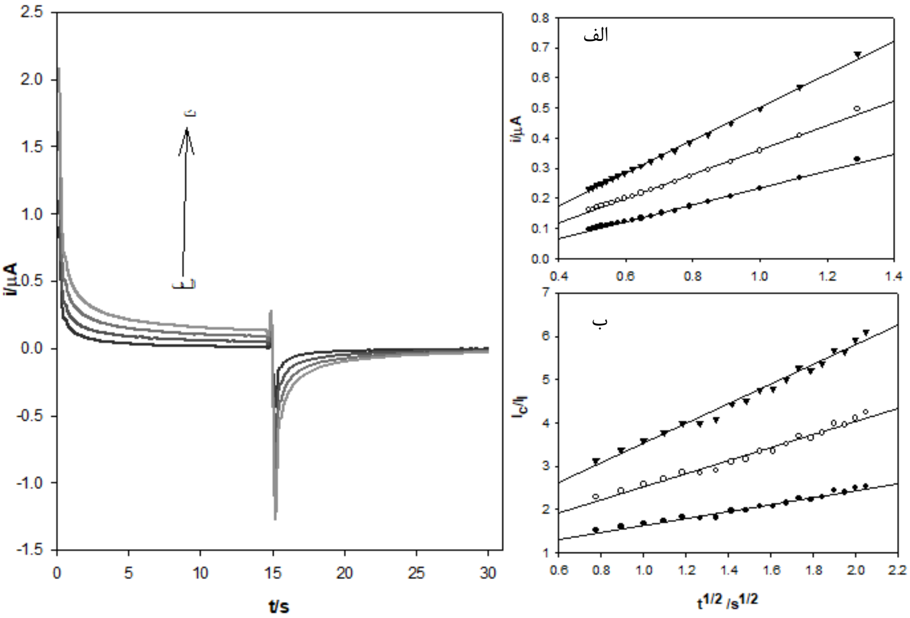
اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده با اریوکروم سیاه توسط روش کرونوآمپرومتری نیز مورد مطالعه قرار گرفت. کرونوآمپروگرام‌های حاصل از اعمال پله‌های پتانسیل ۲۰۰ میلی‌ولت و ۵۰ میلی‌ولت برای هیدروکینون، پله‌های پتانسیل ۳۰۰ میلی-ولت و ۱۵۰ میلی‌ولت برای کتکول و پله پتانسیل ۷۵۰ میلی‌ولت برای رزورسینول به الکترود اصلاح شده در محلول بافر فسفات (pH=۵/۰) دارای غلظت‌های متفاوت از آنالیت‌ها در شکل‌های (۲-۲۶)، (۲-۲۷) و (۲-۲۸) نشان داده شده است. داده‌های کرونوآمپروگرام‌های حاصل نشان می‌دهند که با افزایش غلظت آنالیت، جریان کرونوآمپرومتری نیز افزایش می‌یابد. با استفاده از نمودارهای کرونوآمپرومتری و با استفاده از معادله کاترل (معادله (۲-۱)) ضریب انتشار برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه، تعیین شده است. ضمیمه الف در شکل‌های (۲-۲۶)، (۲-۲۷) و (۲-۲۸) تغییرات $I\text{-}t^{-1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت آنالیت‌ها نشان می‌دهد. از روی

شیب نمودار $I\text{-}t^{-1/2}$، مقدار ضریب انتشار برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به ترتیب ۴/۹۵× ۱۰^-۶^، ۳/۷۲× ۱۰^-۶^ و ۳/۹۸× ۱۰^-۶^$cm^2\ s^{-1}$ به‌دست آمد.

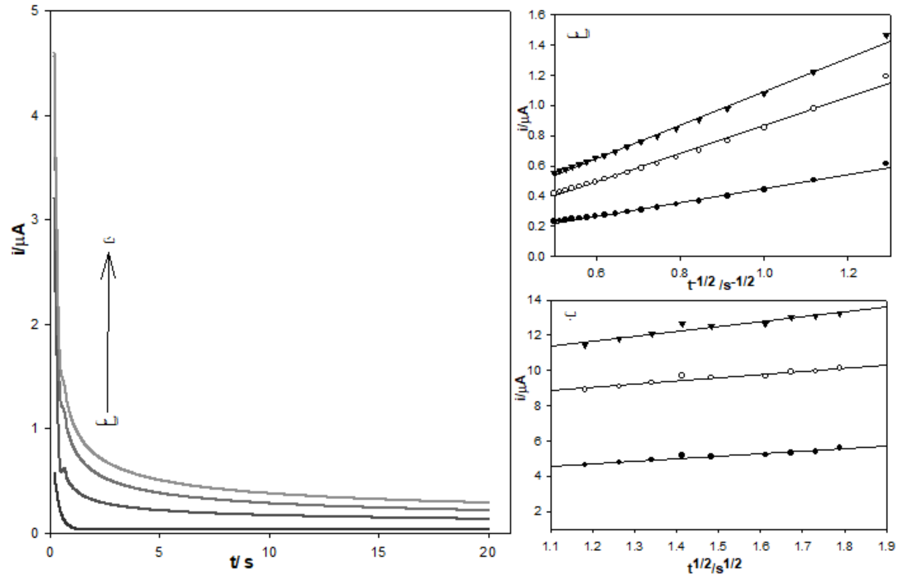
همچنین با استفاده از معادله گالوس (معادله (۱-۸)) می‌توان ثابت سرعت کاتالیستی را از شیب نمودار I_C/I_L نسبت به $t^{1/2}$ (ضمیمه ب شکل‌های (۲-۲۶)، (۲-۲۷) و (۲-۲۸)) به‌دست آورد. مقدار k در سطح الکترود اصلاح شده برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به ترتیب ۱/۸۰×۱۰^۴^، ۱/۶۰×۱۰^۴^ و ۶/۸۶×۱۰^۴^ $mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ محاسبه شد.



شکل ۲-۲۶)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با اریوکروم سیاه در محلول بافر فسفات pH=۵/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰ و ت) ۳۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، ضمائم: (الف) تغییرات I - t-1/ 2 به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات IC / IL نسبت به t1/ 2 به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها.



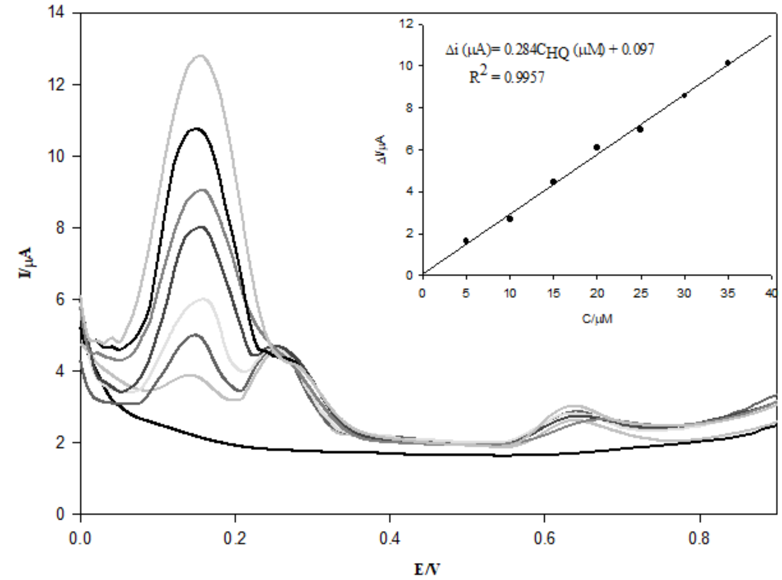
شکل ۲-۲۷)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با اریوکروم سیاه در محلول بافر فسفات pH=۵/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۰/۰، پ) ۲۰/۰ و ت) ۳۰/۰ میکرومولار کتکول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها.



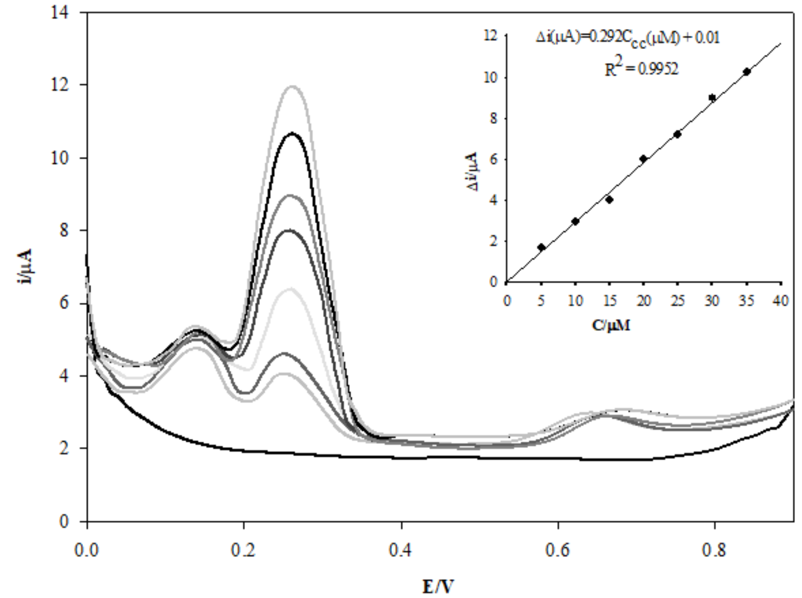
شکل ۲-۲۸)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با سیاه اریوکروم در محلول بافر فسفات pH=۵/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۱۵/۰، پ) ۳۰/۰ و ت) ۴۵/۰ میکرومولار رزورسینول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها.

۲-۵-۶-منحنی کالیبراسیون

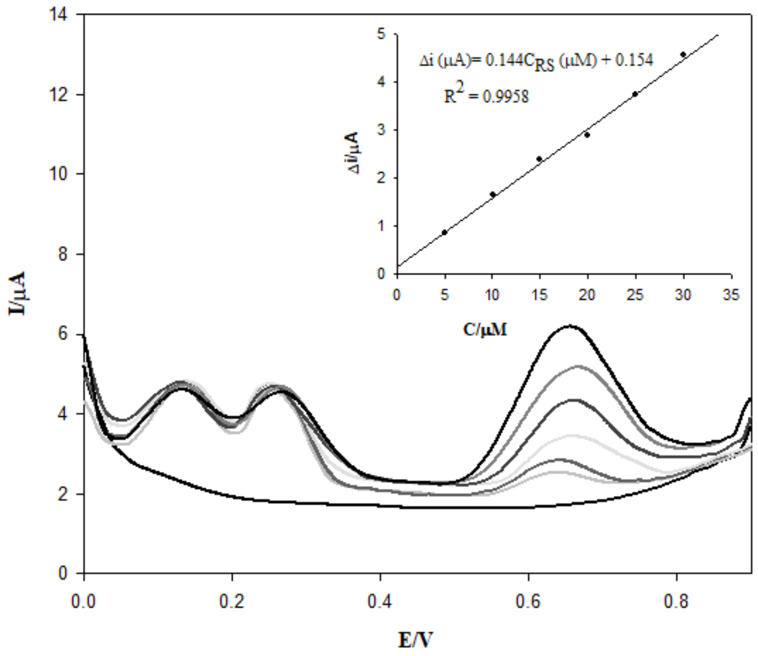
پس از دستیابی به شرایط مناسب برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، منحنی کالیبراسیون رسم گردید. الکتروپلیمریزاسیون در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی ۱/۰ میلی‌مولار اریوکروم سیاه تی به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۰/۴- تا ۱/۴ ولت با ۲۵ چرخه انجام گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر و ۵/۰ میلی‌لیتر آب‌مقطر را به سل الکتروشیمیایی منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۹ ولت با ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ثبت ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه با شاهد ولی در حضور مقادیر غلظتی مختلف هیدروکینون، کتکول و رزورسینول انجام شد. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر سیاه اریوکرم تی در حضور غلظت‌های ثابت کتکول و رزورسینول و غلظت‌های متفاوت هیدروکینون (شکل (۲-۲۹))، غلظت‌های ثابت هیدروکینون و رزورسینول و غلظت‌های متفاوت کتکول (شکل (۲-۳۰)) و غلظت‌های ثابت هیدروکینون و کتکول و غلظت‌های متفاوت رزورسینول (شکل (۲-۳۱)) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت یک گونه، جریان دماغه اکسایشی آن افزایش می‌یابد در حالی که جریان دماغه اکسایشی دو ایزومر دیگر ثابت می‌باشد. ثابت بودن جریان دماغه اکسایشی یک گونه در حضور غلظت‌های متفاوت گونه‌های دیگر را می‌توان به مستقل بودن پاسخ آن‌ها از یکدیگر در سطح الکترود اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه نسبت داد. ولتاموگرام‌های حاصل از غلظت‌های مختلف هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده و منحنی کالیبراسیون در شکل (۲-۳۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل(۲-۳۲) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت آنالیت‌ها شدت جریان دماغه اکسایش نیز به‌طور خطی افزایش می‌یابد.



شکل ۲-۲۹)- ولتاموگرام پالس تفاضلی هیدروکینون در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه در حضور ۱۰/۰ میکرومولار کتکول و رزورسینول، غلظت‌های هیدروکینون ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ میکرومولار ، بافر pH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.



شکل (۲-۳۰)- ولتاموگرام پالس تفاضلی کتکول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و رزورسینول، غلظت‌های کتکول ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ میکرومولار ، بافر pH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

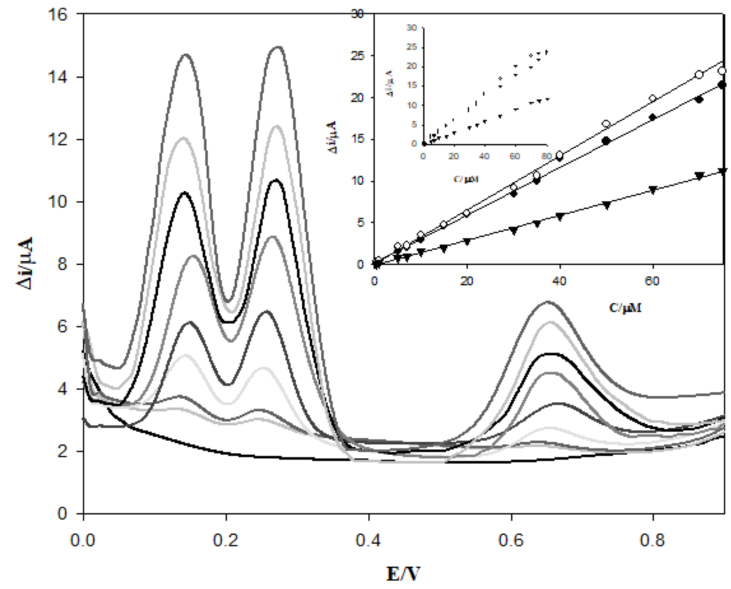


شکل ۲-۳۱)- ولتاموگرام پالس تفاضلی رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و کتکول، غلظت‌های رزورسینول ۵/۰۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۲۵/۰، ۳۰/۰ و ۳۵/۰ میکرومولار ، بافر pH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

جدول ۲-۲۶)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون.

سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (μA)*	غلظت (μM)
۰/۰	۰/۲۷	۰/۱۸	۰/۵
۰/۲۶	۰/۳۶	۰/۳۳	۱/۰
۰/۷۶	۲/۱۳	۱/۵۸	۵/۰
۰/۹۶	۲/۲۶	۲/۰۴	۷/۰
۱/۵۶	۳/۰۵	۳/۲۳	۱۰/۰
۲/۰۴	۴/۷۶	۴/۶۸	۱۵/۰
۲/۸۶	۶/۱۵	۶/۰۳	۲۰/۰
۴/۱۶	۹/۱۷	۹/۷۵	۳۰/۰
۴/۹۶	۱۰/۶۵	۱۰/۰۰	۳۵/۰
۵/۸۵	۱۱/۶۵	۱۲/۶۶	۴۰/۰
۷/۱۸	۱۶/۷۹	۱۶/۲۴	۵۰/۰
۹/۰۶	۱۹/۸۵	۱۷/۵۵	۶۰/۰
۱۰/۶۹	۲۲/۶۸	۱۹/۶۴	۷۰/۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۳۲)- ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر اریوکروم سیاه، بافر pH=۵/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

معادلهٔ منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به صورت زیر است. در این معادله‌ها Δi اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد بر حسب میکروآمپر و C_{HQ} غلظت هیدروکینون، C_{CC} غلظت کتکول و C_{RS} غلظت رزورسینول بر حسب میکرومولار است. نتایج نشان می‌دهد که در گسترهٔ غلظتی ۰/۵ تا ۷۰/۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۰/۵ تا ۷۰/۰ میکرومولار برای کتکول و ۱/۰ تا ۷۰/۰ رزورسینول رابطهٔ خطی با سیگنال تجزیه‌ای وجود دارد.

$$\Delta i(\mu A) = 0.325\, C_{HQ}(\mu M) + 0.008 \quad R^2 = 0.9970$$ معادله ۲-۶)

$$\Delta i(\mu A) = 0.287\, C_{CC}(\mu M) + 0.176 \quad R^2 = 0.9963$$ معادله ۲-۷)

$$\Delta i(\mu A) = 0.151\, C_{RS}(\mu M) + 0.117 \quad R^2 = 0.9976$$ معادله ۲-۸)

۲-۵-۷-دقت، صحت و حد تشخیص

جهت بررسی دقت و صحت این روش از سه غلظت ۱۰/۰، ۳۰/۰ و ۵۰/۰ میکرومولار مخلوط هیدروکینون، کتکول و رزورسینل استفاده شد. به این منظور چهار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه به دست آمده در هر غلظت انجام شد. پس از ثبت ولتاموگرام‌ها، شدت جریان‌های آندی اندازه‌گیری و غلظت‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۲۷) نشان می‌دهد که روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است (مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای چهار اندازه‌گیری، ۳/۱۸ می‌باشد).

جدول (۲-۲۷)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.

غلظت استاندارد (*μM*)			CI±غلظت اندازه‌گیری شده (*μM*)			%RSD n=4			%بازیابی		
HQ	CC	RS	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS
۱۰/۰	۱۰/۰	۱۰/۰	۹/۸۴±۰/۵۴	۹/۷۷±۰/۵۱	۹/۵۸±۰/۶۰	۳/۲۹	۳/۲۴	۳/۹۷	۹۹/۲	۹۷/۷	۹۵/۸
۳۰/۰	۳۰/۰	۳۰/۰	۳۰/۴۵±۰/۷۶	۲۹/۲۷±۰/۷۵	۲۸/۵۵±۱/۵۳	۱/۵۸	۱/۶۱	۳/۳۶	۱۰۱/۵	۹۷/۶	۹۵/۲
۵۰/۰	۵۰/۰	۵۰/۰	۴۸/۹۸±۱/۳۷	۴۹/۳۶±۰/۸۴	۴۸/۶۸±۱/۵۴	۱/۷۶	۱/۰۷	۱/۹۹	۹۷/۹	۹۸/۷	۹۷/۳۶

HQ: هیدروکینون، CC: کتکول و RS: رزورسینول، CI *: فاصله اطمینان*

برای تعیین حد تشخیص این روش از معادلهٔ (۲-۶) استفاده شد. برای به دست آوردن انحراف استاندارد سیگنال شاهد در شرایط بهینه، ۸ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. پس از اندازه‌گیری شدت جریان شاهد در پتانسیل‌های ۰/۱۲، ۰/۲۶ و ۰/۶۳ ولت بر روی هر ولتاموگرام، انحراف استاندارد سیگنال شاهد، ۰/۰۲۲ میکروآمپر برای هیدروکینون، ۰/۰۱۰۳ میکروآمپر برای کتکول و ۰/۰۳۰ میکروآمپر برای رزورسینول به دست آمد که با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول حد تشخیص ۰/۲۰ میکرومولار برای هیدروکینون، ۰/۱۱ میکرومولار برای کتکول و ۰/۶۰ میکرومولار برای رزورسینول با استفاده از معادلهٔ (۲-۶) به دست آمد.

۲-۵-۸-تکرارپذیری و تکثیرپذیری

به‌منظور اطمینان از تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکترود ساخته شده، اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود سیاه اریوکروم، توسط سه الکترود مختلف (ساخته شده در سه روز متفاوت) با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. در هر روز هفت اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت. نتایج به‌دست آمده در جدول (۲-۲۸) گزارش شده است. نتایج به‌دست آمده، به‌صورت آماری با کمک روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت (جدول (۲-۲۹)). براین اساس مقدار F محاسبه شده (F_{cal}= ۳/۲۵ برای هیدروکینون، ۱/۰۷ =F_{cal} برای کتکول و ۴/۰۸ =F_{cal} برای رزورسینول) کوچکتر از مقدار F بحرانی (۴/۵۶ =F_{tab}) برای آزمون دو طرفه به‌دست آمد. با توجه به این نتایج الکترود ساخته شده تکرارپذیری و تکثیرپذیری خوبی دارد.

جدول ۲-۲۸)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و کتکول.

الکترود اصلاح شده با اریوکروم سیاه	انحراف استاندارد±میانگین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده		
	HQ	CC	RS
روز اول	۳/۱۵±۰/۱۱	۳/۰۰±۰/۱۲	۱/۲۶±۰/۰۴
روز دوم	۳/۲۴±۰/۲۲	۳/۰۱±۰/۲۲	۱/۲۵±۰/۰۵
روز سوم	۳/۳۷±۰/۱۴	۳/۱۱±۰/۰۹	۱/۱۹±۰/۰۶

HQ: *هیدروکینون*، CC: *کتکول و* RS: *رزورسینول*

جدول ۲-۲۹)- تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری همزمان ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و کتکول توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی

منبع تغییرات	مجموع مربعات			واریانس			درجه آزادی	مقدار F		
	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS		HQ	CC	RS
بین گروه‌ها	۰/۱۷۳۶	۰/۰۵۰۲	۰/۰۱۹۵	۰/۰۸۶۸	۰/۰۲۵۱	۰/۰۰۹۸	۲			
درون گروه	۰/۴۸۶۵	۰/۴۲۹۳	۰/۰۴۲۳	۰/۰۲۷۰	۰/۰۲۳۸	۰/۰۰۲۴	۱۸	۳/۲۱	۱/۰۵	۴/۰۸
کل	۰/۶۶۰۱	۰/۴۷۹۵	۰/۰۶۱۸				۲۰			

۲-۵-۹- بررسی اثر مزاحمت‌ها

اثر گونه‌های مختلف به عنوان ترکیبات بالقوه مزاحم در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در شرایط بهینه (در حضور هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۳/۰ میلی‌گرم بر لیتر در محلول بافر فسفاتی (۵ میلی‌لیتر، pH ۵/۰)) مورد مطالعه قرار گرفت. ولتاموگرام پالس تفاضلی با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در گسترۀ پتانسیل ۰/۰ تا ۰/۹ ولت ثبت شد. این اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شده و شدت جریان اکسایشی در پتانسیل‌های ۰/۱۲، ۰/۲۶ و ۰/۶۳ ولت ثبت گردید سپس انحراف استاندارد متناظر با این ۳ اندازه‌گیری محاسبه گردید. سپس محلول‌هایی با همان شرایط قبلی، ولی در حضور گونه‌های بالقوه مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. گونه‌هایی که در حضور آن‌ها جریان آندی در محدودۀ $\Delta\bar{i}\pm3S$ قرار گرفت به عنوان گونۀ غیر مزاحم در نظر گرفته شدند و در غیر این صورت مزاحم بوده و آنقدر غلظت آن‌ها کاهش داده شد تا حد غلظتی مزاحمت آن‌ها مشخص شود. در رابطۀ بالا $\Delta\bar{i}$ میانگین شدت جریان آندی مربوط به ۳ اندازه‌گیری تکراری در غلظت ۳/۰ میلی‌گرم بر لیتر هیدروکینون، کتکول و رزورسینول و S انحراف استاندارد شدت جریان اندازه‌گیری شده در ۳ اندازه‌گیری می‌باشد. همانطور که در جدول (۲-۳۰) مشاهده می‌شود، بیشتر گونه‌های مورد بررسی در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مزاحمت ایجاد نمی‌کنند. گونه‌های دوپامین، استامینوفن، ال-سیستئین و آسکوربیک اسید به‌خاطر همپوشانی دماغه اکسایشی تا ۵۰ برابر ایجاد مزاحمت می‌کنند. این نتایج نشان‌دهندۀ گزینش‌پذیری خوب روش پیشنهادی می‌باشد.

جدول ۲-۳۰)- بررسی مزاحمت برخی گونه‌ها در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول .

گونه‌های مورد بررسی	حد مجاز غلظت گونه به غلظت هیدروکینون، کتکول و رزورسینول (w/w)
K^+،Cl^-, Br^-, Na^+ ، ال-آلانین، متیونین، لاکتوز، گلوکز، SO_4^{2-}, EDTA, NO_3^-, SO_3^{2-}	۱۰۰۰
فتالئات، سیتریک اسید، تیواوره استات، سیترات،	۵۰۰
ویتامین ب۱، ویتامین ب۲، اوریک اسید	۱۰۰
دوپامین، استامینوفن، ال سیستئین، آسکوربیک اسید	۵۰

۲-۵-۱۰- آنالیز نمونه‌های حقیقی

رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در نمونه‌ی آب شهر و آب چشمه فرحزاد به‌منظور یافتن کاربرد عملی برای این الکترود اصلاح‌شده بررسی شد. نمونه‌های حقیقی آب بعد از عبور از کاغذ صافی بدون آماده سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. ۴/۰ میلی‌لیتر آب شهر و یک میلی‌لیتر از مخلوط استاندارد این ایزومرها با غلظت‌های مختلف به‌همراه ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰ به سل الکتروشیمیایی منتقل و به حجم نهایی ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. نتایج با استفاده از منحنی کالیبراسیون به دست آمد و در جدول (۲-۳۱) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول می‌باشد.

جدول (۲-۳۱)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در نمونه حقیقی (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (μM)			مقدار اندازه‌گیری شده (μM)			مقدار t محاسبه شده			درصد بازیابی		
	HQ*	CC*	RS*	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS
آب	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	ND	ND	-	-	-	-	-	-
شهر	۵/۰۰	۵/۰۰	۵/۰۰	۴/۸۰±۰/۳۳	۴/۸۴±۰/۳۱	۴/۸۱±۰/۱۶	۱/۰۵	۱/۸۵	۲/۰۴	۹۷/۴	۹۶/۸	۹۶/۲
	۱۵/۰۰	۱۵/۰۰	۱۵/۰۰	۱۴/۵۸±۰/۳۴	۱۴/۷۴±۰/۳۹	۱۴/۶۸±۰/۳۷	۲/۱۴	۱/۱۵	۱/۵۰	۹۷/۲	۹۸/۳	۹۷/۹
چشمه فرحزاد	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-
	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۷۰±۰/۳۳	۹/۸۵±۰/۲۵	۹/۵۷±۰/۱۹	۱/۵۷	۱/۰۴	۳/۹۲	۹۷/۰	۹۸/۵	۹۵/۷
	۲۵/۰۰	۲۵/۰۰	۲۵/۰۰	۲۴/۶۲±۰/۵۷	۲۴/۶۵±۰/۲۴	۲۴/۴۷±۰/۶۶	۱/۱۵	۲/۵۳	۱/۳۹	۹۸/۵	۹۸/۶	۹۷/۹

*HQ: هیدروکینون، CC: کتکول و RS: رزورسینول، ND : مشاهده نشد.

۲-۵-۱۱- نتیجه‌گیری

در این بخش، اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه مورد بررسی قرار گرفت. فیلم پلیمری اریوکروم سیاه به روش الکتروپلیمریزاسیون در سطح الکترود کربن شیشه‌ای قرار داده شد. پارامترهای موثر بر شدت جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مورد بررسی قرار گرفتند. پارامترهای سینتیکی همچون ضریب نفوذ و ثابت سرعت کاتالیستی به روش کرونوآمپرومتری تعیین شدند.

در این بخش، روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با برخی الکترودهای اصلاح شده دیگر مقایسه شده است (جدول (۲-۳۲)).

حد تشخیص روش پیشنهادی از روش‌های پیشنهادی در مراجع ۶۷، ۷۰، ۷۱ و ۷۴-۷۲ پایین تر است. همچنین روش پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده در مرجع ۶۸ دارای حد تشخیص پایین‌تر و دامنه خطی وسیعتری می‌باشد. همچنین روش گزارش شده در مرجع ۷۹ دارای ارقام شایستگی بهتری نسبت به روش پیشنهادی دارد. در این روش از الکترود کربن شیشه اصلاح شده با CTAB عامل دار شده با گرافن اکساید/نانولوله کربنی چند دیواره به عنوان الکترود کار استفاده شده است. در روش

ارائه شده در مرجع ۷۹، برای قراردادن اصلاح‌کننده بر روی سطح الکترود از روش قطره‌گذاری استفاده شده است که دارای محدودیت‌هایی در تشکیل لایه یکنواخت در سطح الکترود می‌باشد که در روش پیشنهادی اصلاح‌کننده سطح (لایه پلیمری) به روش الکتروپلیمریزاسیون با یکنواختی و تکرارپذیری بهتری در سطح الکترود قرار داده می‌شود. از طرفی مراحل ساخت الکترود اصلاح شده پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده در مرجع ۷۹، ساده تر و سریع‌تر می‌باشد.

جدول ۲-۳۲)- مقایسهٔ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی الکترودهای اصلاح شده مختلف.

الکترود	دامنه خطی (μM)			حد تشخیص (μM)			روش	مرجع
	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS		
GC/GCE	۱-۳۰۰	۱-۴۰۰	۱-۵۵۰	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۷۵	DPV	۷۱
CTAB-GO/MWNT /GCE	۰/۱-۲۰۰	۰/۱-۴۰۰	۱-۱۰۰	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۲۰	CV	۷۹
CoCHF/Gr/GCE	۱-۱۵۰	۱-۲۰۰	۳/۵-۲۵۰	۰/۲۰	۰/۲۱	۰/۳۵	DPV	۷۲
Gr/CILE	۱۰-۴۰۰	۱۰-۳۰۰	۱-۱۷۰	۱/۸۰	۰/۷۴	۰/۳۶	DPV	۷۴
Au/pAMTa-MWNTs/GCE	۷/۲-۳۹۱	۳/۶-۱۸۳	۸/۴-۳۹۸	۰/۳۰	۰/۲۴	۰/۶۰	DPV	۷۳
SWNT-GCE	۰/۴-۱۰	۰/۴-۱۰	۰/۴-۱۰	۰/۱۲	۰/۲۶	۰/۳۰	DPV	۶۸
ME-MWCNT	۱-۱۰۰	۱-۱۰۰	۶-۱۰۰	۰/۳۰	۰/۲۰	۰/۶۰	Amp	۷۰
MWCNT-GCE	۲-۱۰۰	۲-۱۰۰	۵-۸۰	۰/۶	۰/۶	۱/۰	LSV	۶۷
Poly-EBT/GCE	۰/۵-۷۰	۰/۵-۷۰	۱/۰-۷۰	۰/۲۰	۰/۱۱	۰/۶۰	DPV	این تحقیق

HQ: هیدروکینون، CC: کتکول و RS: رزورسینول، GC/GCE: الکترود کربن شیشه اصلاح شده با کامپوزیت گرافن-چیتوسان، CTAB-GO/MWNT /GCE: الکترود کربن شیشه اصلاح شده با CTAB عامل دار شده با گرافن اکساید/نانولوله کربنی چند دیواره، CoCHF/Gr/GCE: الکترود کربن شیشه اصلاح شده با گرافن/کبالت هگزافرات، pAMTa: پلی-۳-آمینو-۵-مرکاپتو-۱،۲،۴-تریازول، ME: الکترود اصلاح شده نانولوله های کربنی پند دیواره، DPV: ولتامتری پالس تفاضلی، CV: ولتامتری چرخه‌ای، Amp: آمپرومتری، LSV: ولتامتری روبش خطی.

۲-۶- الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه-گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم

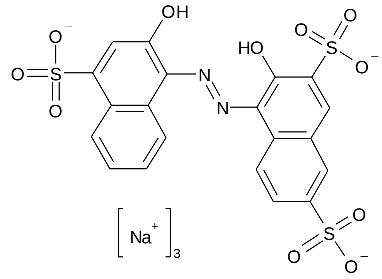
ترکیبات آزو مجموعه‌ای از رنگ‌های آلی را تشکیل می‌دهند. این ترکیبات کاربردهای زیادی در صنایع رنگ و داروسازی دارند [۹۳-۹۹]. این ترکیبات در شیمی به عنوان شناساگرها، عوامل کمپلکس دهنده و حدواسط اکسایش و کاهش در اندازه‌گیری فلزات و ترکیبات دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه با توجه به خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای حدواسط الکترون و همچنین خاصیت الکتروکاتالیزوری این ترکیبات بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰۰، ۱۰۱]. پلیمرهای مختلفی از ترکیبات آزو به عنوان اصلاح‌کننده سطح الکترود تا کنون گزارش شده است [۸۳-۸۵].

نانوذرات کربنی به علت مساحت سطح بالا و مکان‌های پیوندی فعال، در فرایندهای الکتروشیمیایی مورد توجه می‌باشند. الکترودهای اصلاح شده با نانوذرات کربنی مزایایی مانند کاتالیز واکنش‌های الکتروشیمیایی با افزایش سرعت انتقال بار و افزایش انتقال جرم به علت مساحت سطح ویژه بالا را دارند. از این خواص نانوذرات کربن برای بهبود خواص حسگرها استفاده می‌شود.

۲،۲-دی هیدروکسی-۱،۱-آزونفتالن-۶،۴،۳-تری سولفونیک اسید تری سدیم که با نام هیدروکسی نفتول آبی شناخته شده است، از مجموعه رنگ‌های آزو می‌باشد (شکل (۲-۳۳)). تا کنون گزارشی مبنی بر استفاده از فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان اصلاح‌کننده سطح الکترود ارائه نشده است. در این کار تحقیقاتی برای اولین بار الکتروپلیمریزاسیون هیدروکسی نفتول آبی جهت تهیه حسگر الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته و برای اندازه‌گیری ترکیبات دارویی و آلاینده های محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته است.

در این بخش از پایان نامه، اندازه‌گیری همزمان استامینوفن (AC) و دیکلوفناک سدیم (DIC) با

استفاده از الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان الکترود کار مورد مطالعه قرار داده شده است.



شکل ۲-۳۳)- ساختار شیمیایی هیدروکسی نفتول آبی.

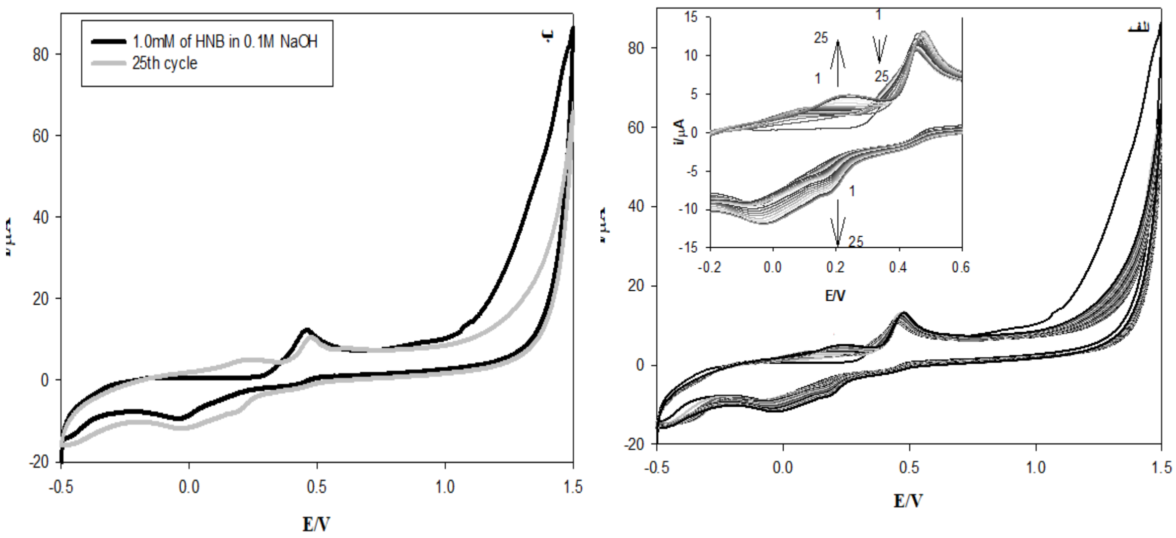
۲-۶-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی (poly(HNB)/MWCNTs/GCE)

جهت اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای بدین صورت عمل شد که: ابتدا سطح الکترود کربن شیشه‌ای بر روی پارچه مخصوص آغشته به دوغاب آلومینا (قطر ۰/۰۵ µm) تا آیینه‌ای شدن سطح، پولیش و با آب مقطر شستشو داده شد. به منظور پاکسازی ذرات آلومینا که به صورت فیزیکی در سطح الکترود جذب شده‌اند، الکترود در آب مقطر و اتانول (۵۰/۵۰) به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت تحت ارتعاش قرار داده شد. بعد از این مرحله، ۱۰/۰µL از مخلوط همگن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در دی متیل فرمامید با غلظت مشخص (۰/۳ mg/mL) به کمک میکروپیپت بر روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای قرار داده شد. به منظور تبخیر شدن حلال، سطح الکترود زیر لامپ IR قرار داده شد. الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره با خلاصه MWCNTs/GCE در متن پایان نامه نشان داده شده است. جهت قرار دادن فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی الکترود کربن شیشه‌ای به سل حاوی ۱/۰ میلی‌مولار هیدروکسی نفتول آبی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید منتقل شد و الکتروپلیمریزاسیون با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۰/۵- تا ۱/۵+ ولت نسبت به مرجع

نقره/نقره کلرید و تعداد ۲۵ چرخه با سرعت ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام گرفت. سپس الکترود از محلول خارج شده و با آب مقطر شسته‌شو داده شد. الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی با خلاصه poly(HNB)/MWCNTs/GCE در متن پایان نامه نشان داده شده است. الکترود تهیه شده در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نگهداری شد.

۲-۶-۲- الکتروپلیمریزاسیون هیدروکسی نفتول آبی

الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۱/۰ میلی‌مولار هیدروکسی نفتول آبی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و محدوده پتانسیل ۰/۵- تا ۱/۵+ ولت با ۲۵ چرخه‌ی متوالی در سطح الکترود برهنه و اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره انجام شد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون هیدروکسی نفتول آبی در شکل ۲-۳۳-الف نشان داده شده است. در چرخه اول دماغه اکسایشی ۰/۴۷ ولت و دماغه کاهشی ۰/۰۴- ولت مربوط به اکسایش هیدروکسی نفتول آبی می‌باشد. با افزایش تعداد چرخه‌ها دماغه اکسایشی هیدروکسی نفتول آبی کاهش و در پتانسیل ۰/۲۴ ولت یک دماغه اکسایشی و پتانسیل ۰/۱۹ ولت یک دماغه جدید کاهشی ظاهر شده است. دماغه‌های اکسایشی و کاهشی جدید با افزایش تعداد چرخه‌ها افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده رشد فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در سطح MWCNTs/GCE می‌باشد.



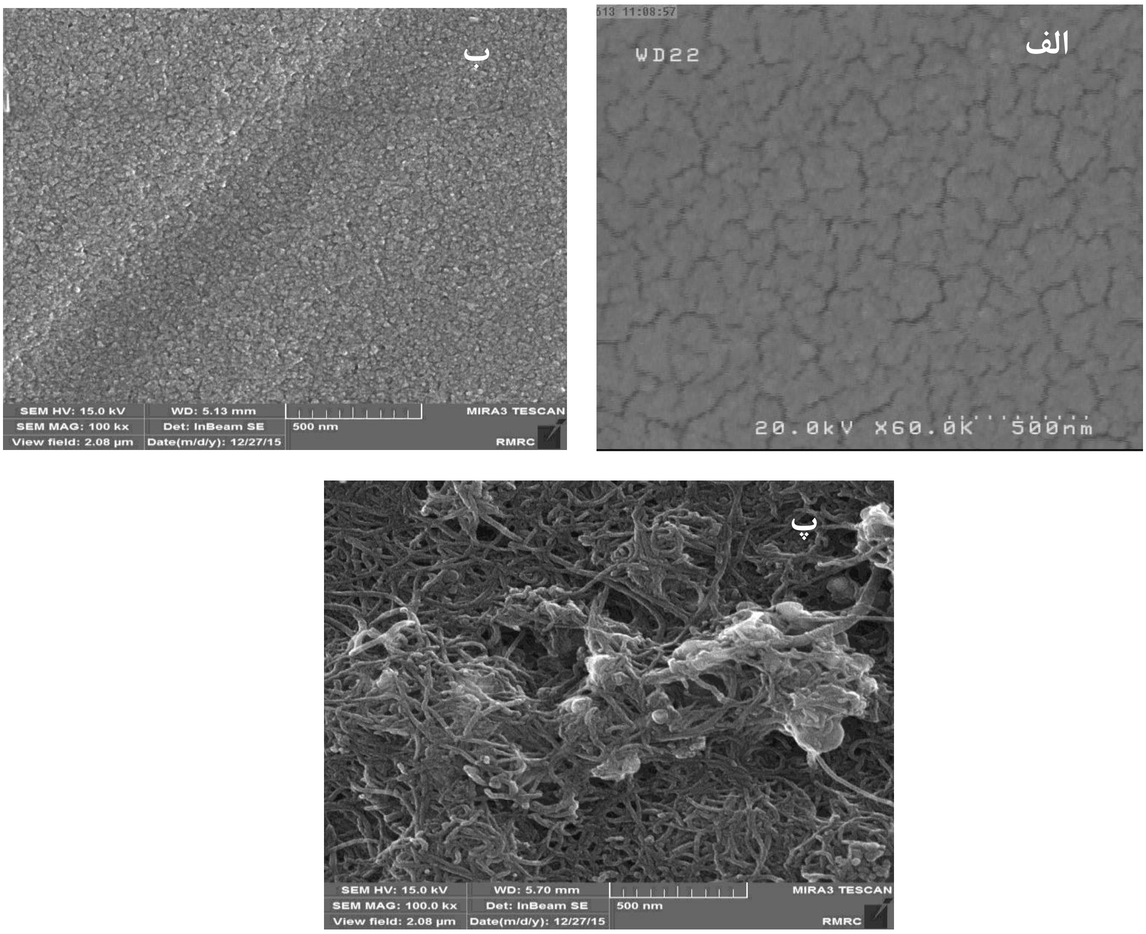
شکل ۲-۳۴)- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱/۰ میلی مولار هیدروکسی نفتول آبی در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و ب) ولتاموگرام محلول ۱/۰ میلی‌مولار هیدروکسی نفتول آبی و ولتاموگرام بعد از ۲۵ چرخه در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

۲-۶-۳-مشخصه‌یابی الکترود اصلاح شده

۲-۶-۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح poly(HNB)/MWCNTs/GCE

مورفولوژی سطح الکترودهای GCE، اصلاح شده با فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی (poly(HNB)/GCE) و poly(HNB)/MWCNTs/GCE با استفاده از میکروسکوپ روبش الکترونی بررسی شد.

در شکل (۲-۳۵) مورفولوژی سطح الکترودهای GCE، poly(HNB)/GCE و poly(HNB)/MWCNTs/GCE نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲-۳۵ مشاهده می‌شود، سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه (الف) نسبت به الکترود اصلاح شده با فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی (ب) به به طور یکنواختی پوشانده شده است. شکل ۲-۳۵-پ سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و فیلم پلیمری را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲-۳۵-پ مشاهده می‌کنید نانولوله‌های کربنی و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای قرار گرفته است.



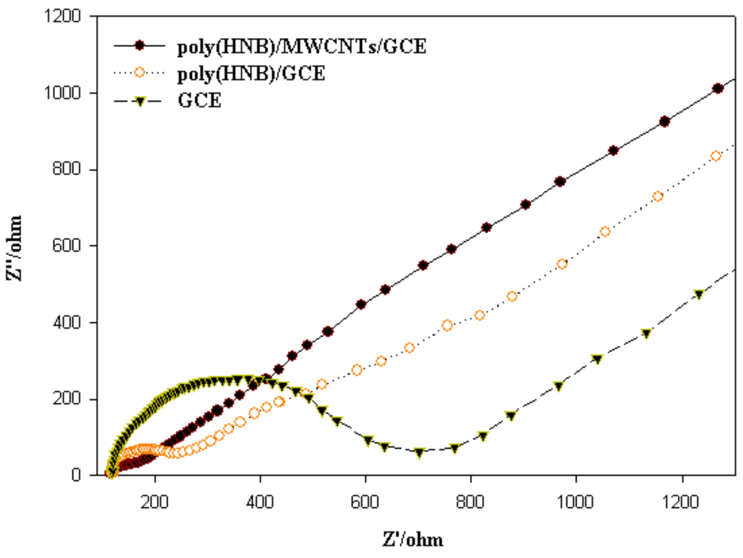
شکل ۲-۳۵)-تصاویر SEM الف) GCE، ب) poly(HNB)/GCE و پ) poly(HNB)/MWCNTs/GCE.

۲-۶-۳-۲- اسپکتروسکوپی امپدانس

افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکترود یکی از اهداف اصلاح سطح الکترودها می‌باشد. با افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکترود مقاومت انتقال بار در سطح مشترک الکترود و محلول کاهش می‌یابد. کاهش مقاومت انتقال بار در سطح الکترود باعث افزایش حساسیت در اندازه‌گیری‌ها می‌گردد. اسپکتروسکوپی امپدانس تکنیک مؤثری برای بررسی مقاومت انتقال بار در سطح الکترودهای اصلاح شده می‌باشد.

به منظور بررسی اثر فرایند اصلاح روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای، آزمایش‌های اسپکتروسکوپی

امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و از فرکانس‌های زیاد (۱۰۰KHz) به کم (۰/۱Hz) در محلول ۵/۰ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ در ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید انجام شد. شکل (۲-۴)، نمودارهای نایکوئست مربوط به الکترودهای GCE، poly(HNB)/GCE و poly(HNB)/MWCNTs/GCE را نشان می‌دهد. قطر نیم دایره نشان دهنده مقاومت انتقال بار (Rct) می‌باشد. تفاوت واضحی بین قطرهای نیم دایره در فرکانس‌های بالا دیده می‌شود. مقدار مقاومت انتقال بار زوج $K_3Fe(CN)_6$/ $K_4Fe(CN)_6$ روی GCE (۵۸۷ اهم) بیشتر از poly(HNB)/GCE (۱۲۲ اهم) و poly(HNB)/MWCNTs/GCE (۴۳ اهم) می‌باشد، که نشان‌دهنده افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکترودهای اصلاح شده با لایه پلیمری و نانولوله‌های کربنی می‌باشد. کاهش مقاومت انتقال بار در سطح poly(HNB)/GCE در مقایسه با GCE را می‌توان به خاصیت الکتروکاتالیزوری لایه پلیمری در سطح الکترود نسبت داد. همچنین وجود نانولوله‌های کربنی چند دیواره به دلیل افزایش سطح موثر و رسانایی در سطح poly(HNB)/MWCNTs/GCE باعث کاهش مقاومت انتقال بار نسبت به poly(HNB) /GCE شده است.



شکل (۲-۳۶)- نمودار نایکونیست مربوط به GCE، poly(HNB)/GCE و poly(HNB)/MWCNTs/GCE.

۲-۶-۳-۳- مساحت سطح الکترود اصلاح شده

مساحت سطح موثر الکترود در تکنیک‌های ولتامتری، پارامتری موثر در جریان حاصل از فرایند الکتروشیمیایی در سطح الکترود می‌باشد. با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای برای فرآیند اکسایش و کاهش یک سیستم برگشت‌پذیر، میتوان مساحت سطح موثر الکترود را اندازه‌گیری کرد.

برای به‌دست آوردن سطح مؤثر و فعال الکترود از محلول ۴/۰ میلی‌مولار فری سیانید پتاسیم $K_3Fe(CN)_6$ در سرعت روبش‌های مختلف در محدوده ۲۵-۳۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه استفاده شد. با استفاده از روابط موجود برای جریان دماغه، مساحت سطح فعال الکترود کار با به‌کارگیری معادله راندلز-سویک (معادله (۲-۱)) تعیین شد.

اندازه‌گیری سطح مؤثر الکترود نشان داد که سطح مؤثر الکترود کربن شیشه‌ای برهنه ۰/۰۳۰ سانتیمتر مربع، الکترود اصلاح شده با پلیمر هیدروکسی نفتول آبی ۰/۰۴۷ سانتیمتر مربع و الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی ۰/۰۸۷ سانتی‌متر مربع می‌باشد. نتایج به‌دست آمده نشان دهنده افزایش در مساحت سطح الکتروفعال الکترود اصلاح شده را نشان می‌دهد. افزایش مساحت سطح poly(HNB)/GCE نسبت به GCE را می‌توان به وجود پوشش پلیمری در سطح نسبت داد. وجود نانولوله‌های کربنی چند دیواره در سطح الکترود به همراه لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به دلیل مساحت سطح موثر بالا در نانولوله‌ها باعث افزایش بیشتری در مساحت سطح الکترود شده است.

۲-۶-۳-۴- غلظت فیلم پلیمری در سطح الکترود کربن شیشه‌ای

اندازه‌گیری غلظت فیلم پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی، پس از تهیه الکترود طبق روش شرح داده شده در بخش (۲-۴-۱) مورد بررسی قرار داده شد.

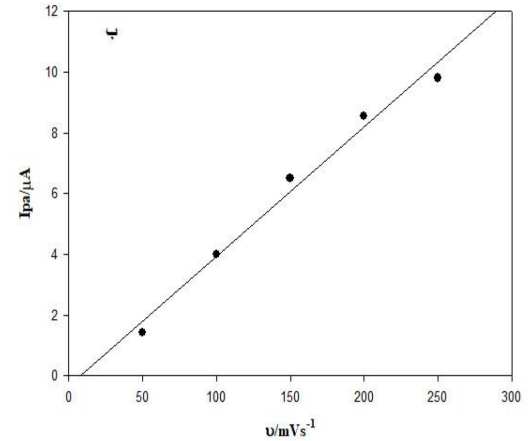
به منظور اندازه‌گیری غلظت پلیمر در سطح، الکترود در سل الکتروشیمیای حاوی ۱۰/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۶ قرار داده شد و در سرعت‌های روبش مختلف در گستره ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیلی ۰/۴- تا ۰/۴ ولت ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شد.

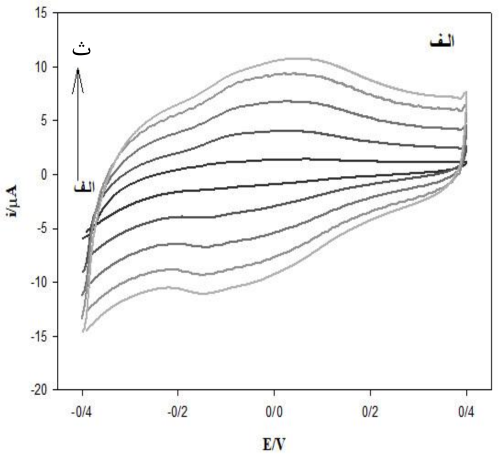
ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده در بافر فسفاتی در شکل (۲-۳۷) نشان داده شده است. دو دماغه اکسایشی و کاهشی مربوط به پلیمر در ولتاموگرام‌ها مشاهده می‌شود که نشان دهنده الکتروفعال بودن پلیمر هیدروکسی نفتول آبی می‌باشد. با افزایش سرعت روبش شدت جریان دماغه آندی به صورت خطی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده فرایند انتقال الکترون تحت کنترل واکنش سطحی می‌باشد (معادله (۲-۹)).

$$i_{pa}(\mu A) = ۰/۰۴۹\ \upsilon\ (mV\ s^{-1}) - ۰/۸۷ \qquad (R^2 = ۰/۹۹۱۱)$$ معادله ۲-۹)

جدول ۲-۳۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت پلیمر در سطح الکترود.

υ (mV s^{-1})	i_{pa} (µA)	i_{pc} (µA)
۵۰	۱/۴۲	۱/۱۶
۱۰۰	۴/۰۰	۳/۹۳
۱۵۰	۶/۵۰	۶/۷۱
۲۰۰	۹/۴۶	۹/۳۰
۲۵۰	۱۰/۹۰	۱۰/۷۵





شکل ۲-۳۷)- (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در بافر فسفاتی در سرعت روبش‌های مختلف: (الف تا ث) سرعت روبش ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی ولت برثانیه (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب سرعت روبش.

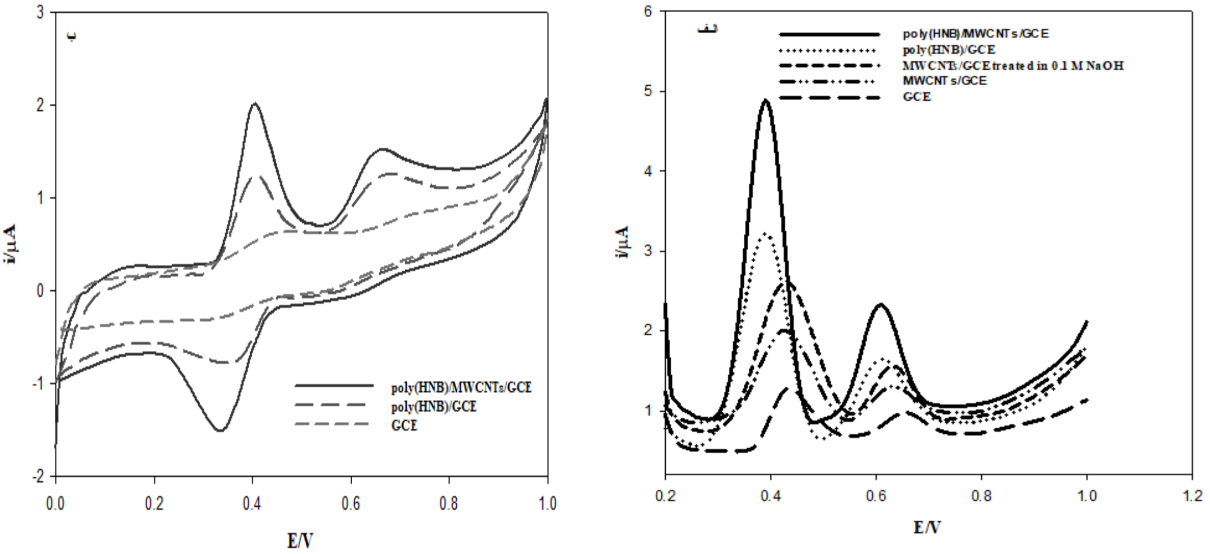
همانطور که در شکل (۲-۳۷) مشاهده می‌شود، نسبت شدت جریان آندی به شدت جریان کاتدی (i_{pa}/i_{pc}) تقریبا برابر یک است. از طرفی اختلاف پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) برابر با ۳۶/۰ میلی‌ولت بوده و با افزایش سرعت روبش ثابت باقی مانده است. این نتایج بیان‌کننده برگشت پذیر بودن رفتار فیلم تثبیت شده هیدروکسی نفتول آبی در سطح الکترود می‌باشد [۹۰]. با توجه به رفتار برگشت‌پذیری فیلم پلیمری، ΔE_p در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نزدیک به ۲/۳RT/nF می‌باشد، بنابراین تعداد الکترون‌های انتقال یافته در این واکنش الکترودی برابر با ۲ (n=۱/۶۴) در نظر گرفته شد.

برای تعیین غلظت سطح گونه‌های فعال در یک واکنش کنترل شده با فرآیندهای سطحی از معادله (۱-۳) استفاده می‌شود. با توجه به رابطه (۲-۹) شیب خط شدت جریان دماغه آندی نسبت به سرعت روبش برابر با ۰/۰۴۹ میلی‌ولت بر ثانیه می‌باشد. بنابراین غلظت فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره $۱/۰ \times ۱۰^{-۷}$ مول بر سانتی‌متر مربع به‌دست آمد.

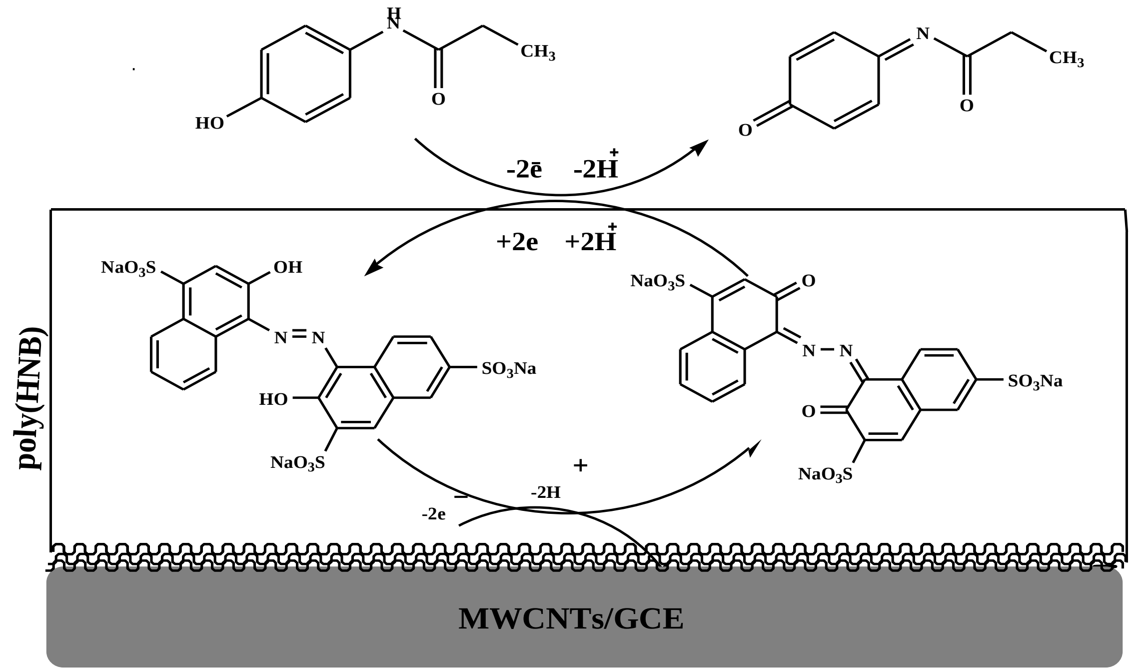
۲-۶-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی

رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح poly(HNB)/MWCNTs/GCE با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی و چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مقایسه ولتاموگرام‌های مربوط به GCE، MWCNTs/GCE، MWCNTs/GCE آماده سازی شده با ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید، poly(HNB)/GCE و poly(HNB)/MWCNTs/GCE در حضور ۱۰/۰ میکرومولار از استامینوفن و دیکلوفناک در شکل (۲-۳۸) نشان داده شده است. دو دماغه

اکسایشی در پتانسیل‌های ۰/۴۰ و ۰/۶۶ ولت در ولتاموگرام چرخه‌ای و پتانسیل‌های ۰/۳۹ و ۰/۶۲ ولت در ولتاموگرام پالس تفاضلی به ترتیب مربوط اکسایش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم می‌باشد. دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه با حساسیت بسیار کمتری نسبت به الکترودهای اصلاح شده مشاهده می‌شود. در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره شدت جریان اکسایش به دلیل وجود نانولوله‌ها در نتیجه افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح، افزایش یافته است. شدت جریان اکسایشی در سطح MWCNTs/GCE تهیه شده با اعمال ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید به خاطر گروه‌های هیدروکسی ایجاد شده در سطح نسبت به الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره افزایش یافته است. وجود فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده باعث جابه‌جایی پتانسیل به سمت مقادیر منفی و افزایش جریان اکسایش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم شده است که میتوان این تغییر را به خاصیت الکتروکاتالیزوری فیلم پلیمری موجود در سطح الکترود نسبت داد. وجود نانولوله‌های کربنی چند دیواره در کنار پلیمر در سطح الکترود باعث افزایش رسانایی و سطح موثر الکترود می‌شود. همانطور که در شکل (۲-۳۸) مشاهده می‌شود، شدت جریان دماغه‌های اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح poly(HNB)/MWCNTs/GCE نسبت به poly(HNB)/GCE افزایش دوبرابری را نشان می‌دهد. افزایش جریان اکسایشی آنالیت‌ها در سطحpoly(HNB)/MWCNTs/GCE را میتوان به رفتار الکتروکاتالیزوری لایه پلیمری و رسانایی بالای نانولوله‌های کربنی نسبت داد. مکانیسم الکتروکاتالیزوری لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در سطح الکترود در شکل (۲-۳۹) نشان داده شده است.



شکل ۲-۳۸)- الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی مربوط به GCE، MWCNTs/GCE، MWCNTs/GCE آماده سازی شده با ۲۵ چرخه در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید، poly(HNB)/GCE و poly(HNB)/MWCNTs/GCE و ب) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به GCE، poly(HNB)/GCE و poly(HNB)/MWCNTs/GCE در حضور ۱۰/۰ میکرومولار استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در بافر فسفاتی pH = ۶/۰ سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.



شکل (۲-۳۹)- مکانیسم الکتروکاتالیزوری لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی.

۲-۶-۵-بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه آندی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم

به منظور ایجاد بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص متغیرهای مؤثر بر بزرگی جریان دماغه آندی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی پارامترها از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتر مورد بررسی تغییر داده می‌شود. بدین منظور پارامترهای زیر مورد بررسی قرار گرفت :

۱- حلال پخش کننده، غلظت و حجم قطره نانولوله‌های کربنی

۲- غلظت مونومر

۳- محیط سنتز پلیمر

۴- تعداد چرخه تشکیل پلیمر

۵- pH

۶- نوع بافر

۷- حجم بافر

۸- ارتفاع پالس

۹- سرعت روبش

روش کار کلی برای بهینه‌سازی پارامترها به این صورت بود که: به سل الکتروشیمیایی ۸/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰ میکرومولار اضافه شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلول فوق، به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در دامنه ۰/۲ تا ۱/۰ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش

شده و شدت جریان ثبـت گردیـد. بـرای محلول شاهد همانند روش فوق عمل شد، با این تفاوت که به محلول شاهد استامینوفن و دیکلوفناک اضـافه نگردید. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت سـیگنال در پتانسـیل هـای ۰/۳۹ و ۰/۶۲ ولـت برای محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گرفت.

۲-۶-۵-۱- حلال پخش کننده، غلظت و حجم قطره نانولوله‌های کربنی

هدایت الکتریکی نانو لوله‌های کربنی و خواص الکترونیکی آن‌ها سبب شده تا در فرایندهای الکتروشیمیایی، تاثیر به‌سزایی در تقویت انتقال الکترون واکنش‌های اکسایش-کاهش از خود نشان دهند. با توجه به این خواص منحصر به فرد، امروزه از نانو لوله‌های کربنی به‌صورت گسترده‌ای در ساخت حسگرها و زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی، باتری‌ها و پیل‌های سوختی استفاده می‌شوند. قرار دادن لایه نانولوله‌های کربنی در سطح الکترودها یکی از روش‌های اصلاح سطح می‌باشد. باتوجه به نامحلول بودن یا حلالیت پایین آن‌ها در اکثر حلال‌ها که ناشی از خاصیت آبگریز بودن این ترکیبات است، تهیه تعلیق همگن و پایدار نانو لوله‌های کربنی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است [۱۰۵-۱۰۲].

برای بررسی حلال پخش کننده، تعلیق‌هایی از ۱/۰ میلی‌گرم نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در ۱۰/۰ میلی‌لیتر از حلال‌هایی نظیر آب، استن، اتانول، دی متیل فرمامید تهیه شد. محلول‌های تهیه شده به‌مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس حجم ۱۰/۰ میکرولیتر از تعلیق به دست آمده از حلال مورد نظر بر روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای به روش قطره‌گذاری قرار داده شد سپس حلال تبخیر و نانولوله‌های کربنی در سطح الکترود تثبیت گردید. بر اساس مشاهدات تعلیق به دست آمده در حلال‌های آب، استن و اتانول بسیار ناپایدار و به‌سرعت لخته شد. در حلال آب به‌خاطر حلالیت بسیار پایین نانولوله‌های کربنی لخته شدت با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. در حلال‌های استن و اتانول میزان همگن بودن از حلال آب بیشتر بوده ولی در هنگام قطره‌گذاری در سطح الکترود با توجه به دمای جوش

پایین این حلال‌ها، با سرعت در سطح الکترود تبخیر شده که خود باعث ایجاد ناهمواری‌های زیادی در سطح الکترود می‌شود. بررسی تعلیق در حلال دی متیل فرمامید نشان داد که پخش نانولوله‌های کربنی به کمک حمام فراصوت، از همگنی و پایداری بیشتری برخوردار است. با توجه به این که حلال دی متیل فرمامید دارای دمای جوش بالایی است، پس از قطره‌گذاری در سطح الکترود به آرامی تبخیر شده در نتیجه لایه یکنواختی در سطح الکترود تهیه می‌شود. با توجه به این مشاهدات از حلال دی متیل فرمامید به عنوان حلال پخش کننده نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده شد.

به منظور تعیین بهترین غلظت تعلیق نانولوله‌های کربنی، غلظت‌های متفاوتی از نانولوله‌های کربنی در حلال دی متیل فرمامید تهیه و مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول‌هایی با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی لیتر تهیه شد و سپس حجم ۱۰/۰ میکرولیتر از این محلول‌ها روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای قطره‌گذاری و الکترود با روش ارائه شده در بند ۲-۶-۱ تهیه شد. سپس به سل الکتروشیمیایی حاوی ۸/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار منتقل شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلول فوق، به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در دامنه ۰/۲ تا ۱/۰ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبت گردید. نتایج در جدول (۲-۳۴) نشان داده شده است.

جدول ۲-۳۴)- نتایج حاصل از بررسی غلظت نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حلال DMF.

غلظت نانولوله‌های کربنی در حلال DMF (mg/ml)	ACسیگنال تجزیه‌ای (µA)*	DICسیگنال تجزیه‌ای (µA)*
۰/۱	۲/۴۵	۰/۹۵
۰/۲	۲/۹۶	۱/۰۲
۰/۳	۳/۴۵	۱/۳۵
۰/۴	۳/۳۶	۱/۱۰
۰/۵	۳/۱۷	۰/۸۶

*میانگین سه اندازه‌گیری

با توجه به نتایج جدول (۲-۳۴) با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی چند دیواره تا ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته است. در غلظت‌های بیشتر از ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر سیگنال تجزیه‌ای کاهش یافته است. کاهش سیگنال در غلظت‌های بالا را می‌توان به تشکیل لایه ناهموار در سطح الکترود با توجه به مقدار بالای نانولوله‌های کربنی چند دیواره نسبت داد همچنین عدم یکنواختی سطح الکترود باعث کاهش تکرارپذیری در اندازه‌گیری می‌گردد. بنابراین، غلظت ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

مقدار نانولوله‌های کربنی چند دیواره در سطح الکترود علاوه بر غلظت به حجم قطره وابسته می‌باشد. بنابراین، برای یافتن مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی چند دیواره، حجم‌های مختلفی از محلول با غلظت ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر، روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای قطره‌گذاری شد. حجم‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میکرولیتر از محلول با غلظت ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای قطره‌گذاری انتخاب شد. نتایج در جدول (۲-۳۵) نشان داده شده است. با توجه به نتایج، حجم کمتر از ۱۰ میکرولیتر به دلیل پوشش ناقص سطح الکترود کربن شیشه‌ای، و حجم‌های بیشتر از ۱۰ میکرولیتر به دلیل بالا بودن مقدار نانولوله‌های کربنی در سطح الکترود ایجاد ناهمواری و عدم تکرارپذیری در تشکیل لایه یکنواخت نانولوله‌های کربنی در سطح الکترود، برای قطره‌گذاری مناسب نیست. بنابر توضیحات ارائه شده در این بخش، حجم ۱۰/۰ میکرولیتر به‌عنوان حجم بهینه قطره‌گذاری انتخاب شد.

جدول ۲-۳۵)- نتایج حاصل از بررسی حجم قطره‌گذاری شده از تعلیق نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حلال DMF.

حجم قطره نانولوله‌های کربنی در حلال DMF (µl)	سیگنال تجزیه‌ای AC (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای DIC (µA)*
۵/۰	۱/۸۹±۰/۱۵	۰/۶۸±۰/۱۳
۱۰/۰	۳/۵۲±۰/۰۶	۱/۲۹±۰/۰۹
۱۵/۰	۳/۳۶±۰/۱۷	۱/۱۵±۰/۲۱
۲۰/۰	۳/۱۷±۰/۲۵	۱/۰۶±۰/۳۲

*میانگین سه اندازه‌گیری

۲-۶-۵-۲- بررسی غلظت هیدروکسی نفتول آبی

برای بررسی اثر غلظت هیدروکسی نفتول آبی در مرحله الکتروپلیمریزاسیون بر شدت جریان اکسایش آنالیت‌ها، غلظت‌های ۰/۵ تا ۲/۰ میلی‌مولار مـورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

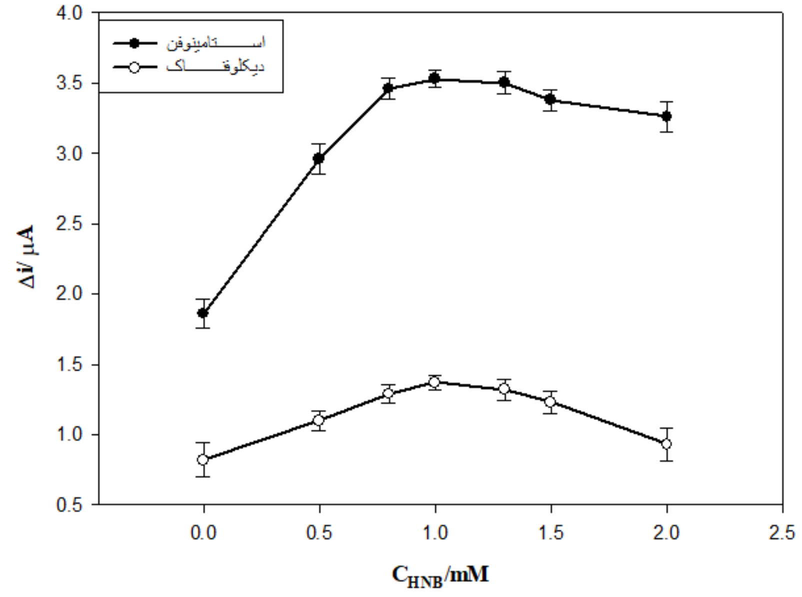
الکترود کربن شیشه‌ای درون محلول هیدروکسی نفتول آبی با غلظت‌هـای ۰/۰ تا ۲/۰ میلی‌مولار قرار گرفته و به کمک ولتامتری چرخه‌ای تعداد ۲۵ چرخه در دامنه‌ی ۰/۵- تـا ۱/۵ ولت نسبت به الکترود مرجع (Ag/AgCl) و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بـر ثانیـه ثبت گردید تا الکترود کـربن شیشـه‌ای اصـلاح شـده بـا نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی بـه روش الکتروپلیمریزاسیون تهیه شود. سپس به سل الکتروشیمیایی حاوی ۸/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰ میکرومولار منتقل شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلـول فـوق، به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سـرعت ۵۰ میلـی ولـت بـر ثانیـه در دامنـه ۰/۲ تا ۱/۰ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبـت گردیـد. نتایج در جدول (۲-۳۶) نشان داده شده است.

جدول ۲-۳۶)- نتایج حاصل از بررسی غلظت هیدروکسی نفتول آبی.

سیگنال تجزیه ایDIC (µA)*	سیگنال تجزیه ایAC (µA)*	غلظت مونومر (mM)
۰/۸۲	۱/۸۶	۰/۰
۱/۱۰	۲/۹۶	۰/۵
۱/۲۹	۳/۴۶	۰/۸
۱/۳۷	۳/۵۳	۱/۰
۱/۳۲	۳/۵۰	۱/۳
۱/۲۳	۳/۳۸	۱/۵
۰/۹۳	۳/۲۶	۲/۰

*میانگین سه اندازه‌گیری

همانطور که در شکل (۲-۴۰) مشاهده می‌شود تا غلظت ۰/۸ میلی‌مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش و تا ۱/۳ میلی‌مولار ثابت و سپس کاهش می‌یابد، زیرا پوشش سطح با افزایش غلظت هیدروکسی نفتول آبی تا ۱/۰ میلی مولار افزایش یافته است و درغلظت‌های بالاتر از ۱/۰ میلی‌مولار، به دلیل افزایش ضخامت فیلم پلیمری در سطح الکترود جریان تجزیه‌ای شروع به کاهش می‌کند. بنابراین، غلظت ۱/۰ میلی‌مولار به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد .



شکل ۲-۴۰)- اثر غلظت هیدروکسی نفتول آبی بر سیگنال تجزیه‌ای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر فسفاتی pH=۶/۰ و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۲-۶-۵-۳- بررسی محیط سنتز پلیمر

برای انجام واکنش اکسایش کاهش حضور الکترولیت حامل لازم است. نکات اساسی در انتخاب الکترولیت حامل برای الکتروپلیمر شدن مونومرها شامل انحلال پذیری، درجه تفکیک و هسته دوستی آنها است در ضمن الکترولیت حامل در محدوده پتانسیل اعمالی نباید دارای واکنش الکتروشیمیایی باشد. الکترولیت‌های مورد استفاده برای الکتروپلیمریزاسیون هیدروکسی نفتول آبی شامل: محلول‌های ۰/۱ مولار نیترات پتاسیم، سدیم هیدروکسید، ۰/۰۵ مولار سولفوریک اسید و بافر فسفاتی pH=۷ بودند.

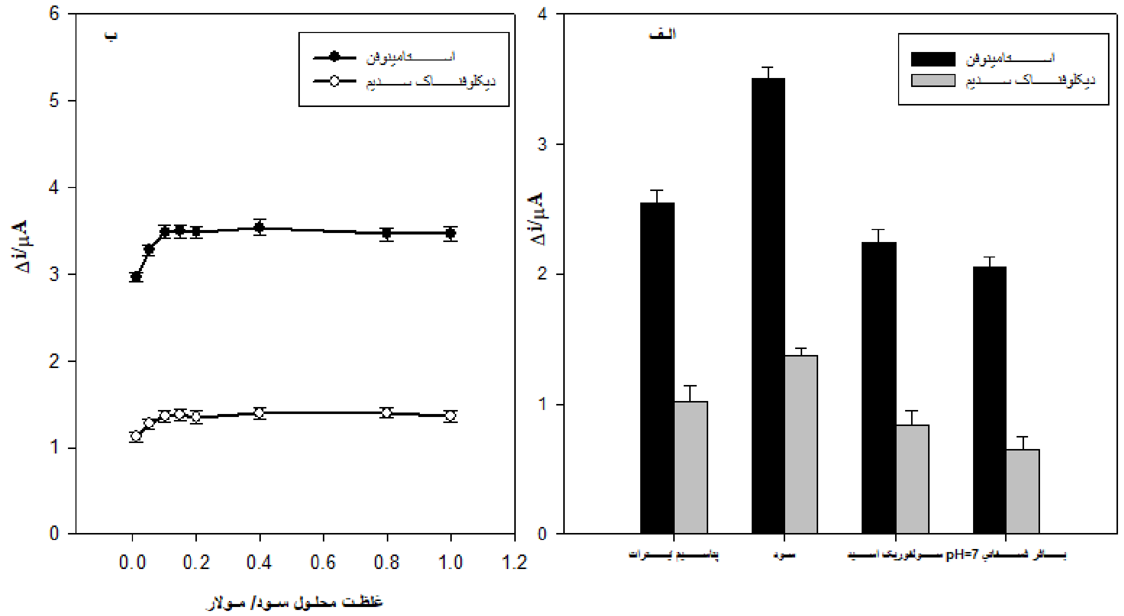
الکتروپلیمریزاسیون با الکترولیت‌های مورد نظر طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۶-۲-۱ انجام شد. سپس الکترود اصلاح شده به سل الکتروشیمیایی حاوی ۸ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰ میکرو-مولار منتقل شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلـول فـوق، به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سـرعت روبش ۵۰ میلـی ولـت بـر ثانیـه در دامنـه ۰/۲ تا ۱/۰ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان اکسایشی ثبـت گردیـد. نتایج در جدول (۲-۳۷) و شکل (۲-۴۱-الف) نشان داده شده است. باتوجه به نتایج به دست آمده، بیشترین جریان تجزیه‌ای برای الکترود تهیه شده در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار می‌باشد که میتوان به تشکیل گروه‌های هیدروکسی در سطح نانولوله‌های کربنی و در نتیجه اتصال بهتر لایه پلیمری در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره نسبت داد. بنابر این محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت حامل در مرحله الکتروپلیمریزاسیون انتخاب شد. پس از انتخاب محلول سدیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت حامل در مرحله سنتز، غلظت محلول سدیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول سدیم هیدروکسید با غلظت‌های مختلف (۰/۰۱ تا ۱/۰ مولار) در مرحله سنتز پلیمر مورد استفاده قرار گرفت. سپس الکترود اصلاح شده به سل الکتروشیمیایی حاوی ۸ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰ میکرومولار منتقل شد. بعد از قرار دادن الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در محلـول فـوق، به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سـرعت روبش ۵۰ میلـی ولـت بـر ثانیـه در دامنـه ۰/۲ تا ۱/۰ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان اکسایشی ثبـت گردیـد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل (۲-۴۱-ب) آورده شده است. با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید سیگنال تجزیه‌ای افزایش و سپس ثابت می‌گردد که می‌تواند به دلیل افزایش تعداد گروه‌های فعال و گروه‌های عاملی اکسیژندار بر روی نانولوله‌های کربنی موجود در سطح الکترود باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، غلظت ۰/۱ مولار

محلول سدیم هیدروکسید برای مرحله سنتز پلیمر انتخاب شد.

جدول ۲-۳۷) نتایج حاصل از بررسی محیط تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول آبی.

سیگنال تجزیه‌ای AC (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای AC (μA)*	الکترولیت
۱/۰۲	۲/۵۵	۰/۱ مولار نیترات پتاسیم
۱/۳۸	۳/۵۱	۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید
۰/۸۴	۲/۲۵	۰/۰۵ مولار سولفوریک اسید
۰/۶۵	۲/۰۵	۰/۱ بافر فسفاتی pH=۷

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۴۱)- اثر محیط تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول آبی (الف) و اثر غلظت محلول سدیم هیدروکسید (ب). شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر فسفاتی pH=۶/۰ و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۲-۶-۵-۴- بررسی تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر

ضخامت لایه اصلاح‌کننده سطح الکترود، پارامتری موثر بر روی سرعت انتقال بار می‌باشد. ضخامت لایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره با بهینه سازی غلظت و حجم قطره در مرحله قطره‌گذاری بهینه گردید. ضخامت لایه پلیمری با تعداد چرخه در روش الکتروپلیمریزاسیون رابطه مستقیم دارد. بنابراین

به منظور بررسی آن بر شدت جریان اکسایش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، پلیمریزاسیون الکترود اصلاح شده با تعداد چرخه‌های روبش متوالی پتانسیل در گستره ۵ تا ۳۰ چرخه، غلظت ۱/۰ میلی مولار هیدروکسی نفتول آبی و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه صورت گرفت. داده‌های حاصل در جدول (۲-۳۸) و شکل (۲-۴۲) ارائه شده است.

جدول ۲-۳۸)- نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول آبی.

سیگنال تجزیه‌ای AC (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای AC (μA)*	تعداد چرخه
۰/۴۰	۲/۱۰	۵
۰/۶۵	۲/۹۲	۱۰
۰/۸۲	۳/۰۶	۱۵
۱/۱۵	۳/۲۵	۲۰
۱/۴۰	۳/۵۷	۲۵
۱/۱۵	۳/۱۶	۳۰

*میانگین سه اندازه‌گیری

شکل ۲-۴۲)- اثر تعداد چرخه تشکیل پلیمر هیدروکسی نفتول. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه شرایط اصلاح الکترود: ۱/۰ میلی‌مولار HNB در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید، ۲۵ چرخه با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

با توجه به نتایج به‌دست آمده، شدت جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر تا ۲۵ چرخه افزایش می‌یابد در حالیکه پس از آن با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر شدت جریان کاهش می‌یابد. با افزایش تعداد چرخه، ضخامت فیلم پلیمر افزایش می‌یابد و سیگنال اکسایشی افزایش می‌یابد. در تعداد بالاتر از ۲۵ چرخه کاهش سیگنال تجزیه‌ای را می‌توان به افزایش قطر لایه پلیمر در سطح الکترود در نتیجه کاهش حساسیت نسبت داد. درنتیجه، تعداد ۲۵ چرخه برای تشکیل پلیمر به روش الکتروشیمیایی به‌عنوان بهینه انتخاب شد.

۲-۶-۵-۵- بررسی اثر pH بر جریان اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم

با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در محلول بافر فسفاتی در محدوده ۸/۰-۳/۰ مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام‌های مربوطه در شکل ۲-۴۲-الف نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲-۴۲-الف مشاهده می‌شود، با افزایش pH پتانسیل اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جا شده است، که وجود پروتون را در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی این ترکیبات را نشان می‌دهد. در شکل ۲-۴۲-ب تغییرات خطی پتانسیل اکسایش را نسبت به تغییرات pH نشان داده شده است. شیب خط نمودار تغییرات پتانسیل اکسایش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم بر حسب تغییرات pH به ترتیب ۰/۰۵۴۶ و ۰/۰۵۴۵ به دست آمد. مقادیر شیب‌های به دست آمده برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به مقدار نرنستی (۵۹ میلی‌ولت)، نزدیک می‌باشد، که نشان می‌دهد در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود تعداد الکترون و پروتون برابر است (n=۲).

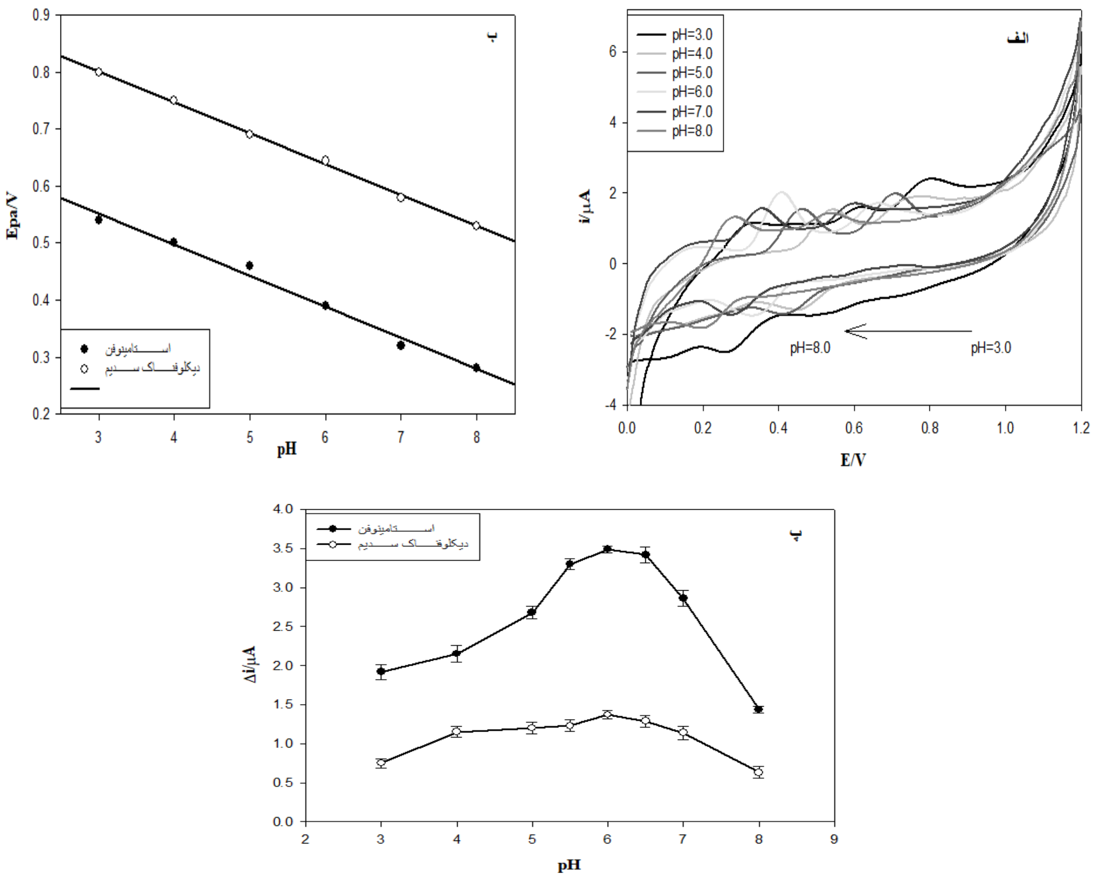
اثر pH بر شدت جریان مربوط به دماغه اکسایش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در بافر فسفاتی در محدودهٔ pH ۳/۰ تا ۸/۰ با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۸/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر به علاوهٔ ۲/۰ میلی‌لیتر آب مقطر به سل دستگاه منتقل و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۲ تا ۱/۰ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار و ۸/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی آن در ۰/۲ تا ۱/۰ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. اختلاف بین جریان آندی نمونه و شاهد ($\Delta i = i_s - i_b$) در پتانسیلی که حداکثر جریان آندی در آن مشاهده گردید، به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۳۹) و

شکل (۲-۴۳) ارائه شده است.

جدول ۲-۳۹)- نتایج حاصل از بررسی اثر pH.

سیگنال تجزیه‌ای AC (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای AC (µA)*	pH
۰/۷۵	۱/۹۲	۳/۰
۱/۱۵	۲/۱۵	۴/۰
۱/۲۰	۲/۶۸	۵/۰
۱/۲۳	۳/۳۰	۵/۵
۱/۳۷	۳/۴۹	۶/۰
۱/۲۹	۳/۴۲	۶/۵
۱/۱۴	۲/۸۶	۷/۰
۰/۶۳	۱/۴۴	۸/۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۴۳)- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در بافر فسفاتی با pHهای مختلف (۳/۰ تا۸/۰)، ب) نمودار تغییرات پتانسیل دماغه اکسایشی نسبت به تغییرات pH و پ) اثر pH بر شدت جریان اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی و ۱۰۰ میلی‌ولت برثانیه برای ولتامتری چرخه‌ای.

سیگنال تجزیه‌ای با افزایش pH از ۳/۰ تا ۶/۰ افزایش می‌یابد و در pHهای بالاتر از ۶/۰ کاهش سیگنال تجزیه‌ای مشاهده می‌شود. لذا pH=۶/۰ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

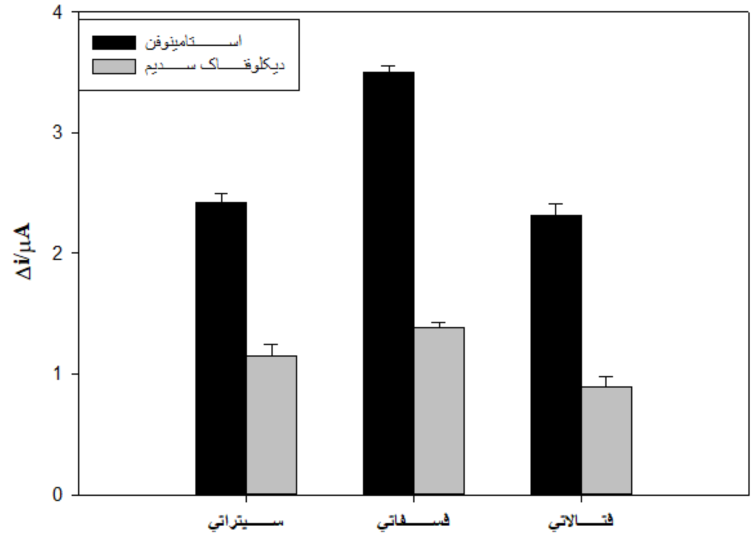
۲-۶-۵-۶- بررسی اثر نوع بافر بر دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم

هدایت الکتریکی در محلول توسط الکترولیت حامل انجام می‌گیرد. در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با توجه به اهمیت pH از بافرها به عنوان الکترولیت حامل استفاده می‌شود. به منظور بررسی اثر نوع بافر، شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سه بافر فسفاتی، سیتراتی و فتالاتی با pH=۶/۰ مورد بررسی قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۸/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر به علاوهٔ ۲/۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به سل دستگاه منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۲ تا ۱/۰ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن با غلظت ۱۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰ میکرومولار و ۸/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی آن در ۰/۲ تا ۱/۰ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۴۰) و شکل (۲-۴۴) ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده حداکثر پاسخ تجزیه‌ای در بافر فسفاتی با pH=۶/۰ مشاهده شد بنابراین بافر فسفاتی به عنوان بافر مناسب در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول ۲-۴۰)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.

نوع بافر	سیگنال تجزیه‌ایAC (µA)*	سیگنال تجزیه‌ایDIC (µA)*
فسفاتی	۳/۴۴	۱/۳۲
سیتراتی	۲/۴۲	۱/۱۵
فتالاتی	۲/۳۱	۰/۸۹

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۴۴)- بررسی نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک. شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۲-۶-۵-۷- بررسی اثر حجم بافر

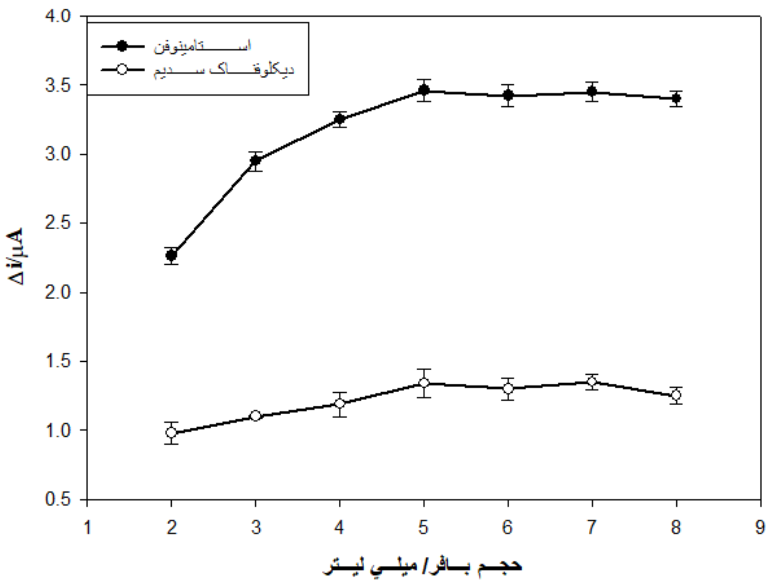
با توجه به این‌که تغییرات حجم الکترولیت باعث تغییر در مقاومت درونی محلول می‌شود، اثر حجم بافر فسفاتی بر شدت جریان دماغه اکسایش استامینوفن و دیکلوفناک سدیم مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر حجم بافر به این صورت عمل شد، حجم‌های مختلفی از محلول بافر و آب مقطر (به حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر) را به سل الکتروشیمیایی منتقل گردید و سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی در محدودۀ پتانسیل ۰/۲ تا ۱/۰ ولت (نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl) ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به عنوان شاهد ثبت شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که حجم‌های مختلفی ازمحلول بافر و آب مقطر به علاوۀ یک میلی‌لیتر از محلول استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰۰ میکرومولار تهیه شده در بافر با pH=۶/۰ (به حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر) به سل

الکتروشیمیایی منتقل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۴۱) و شکل (۲-۴۵) آمده است.

جدول ۲-۴۱)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر.

حجم بافر (ml)	سیگنال تجزیه‌ای AC (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای DIC (µA)*
۲	۲/۲۶	۰/۹۸
۳	۲/۹۵	۱/۱۰
۴	۳/۳۸	۱/۲۹
۵	۳/۴۸	۱/۳۷
۶	۳/۴۲	۱/۳۵
۷	۳/۴۵	۱/۳۳
۸	۳/۴۰	۱/۲۵

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۴۵)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

با افزایش حجم بافر هدایت محلول زیاد شده و مقاومت درونی کاهش می‌یابد و در نتیجه جریان افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش حجم بافر تا ۴/۰ میلی‌لیتر شدت جریان نمونه افزایش و بعد از آن تقریبا ثابت مانده است، لذا ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی به عنوان حجم بهینه انتخاب شد.

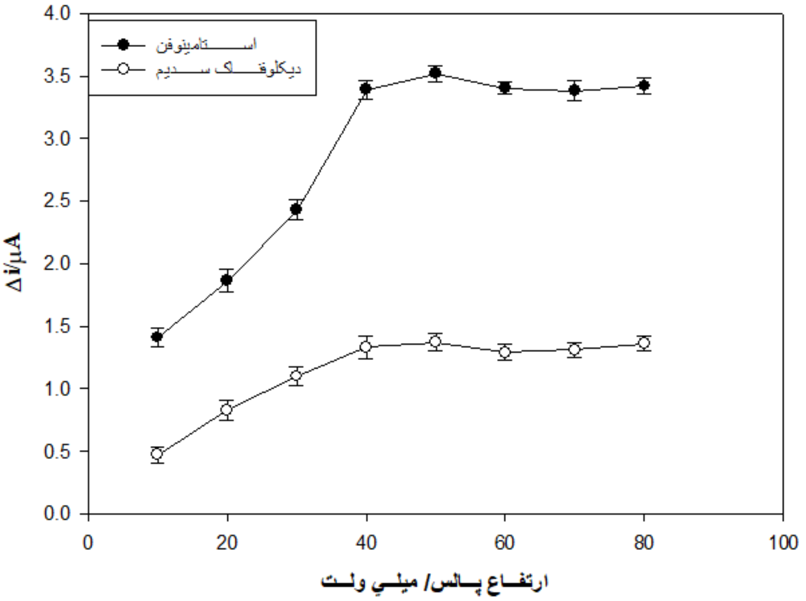
۲-۶-۵-۸- بررسی ارتفاع پالس

برای بررسی ارتفاع پالس بر شدت جریان اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، ارتفاع پالس ۱۰ تا ۸۰ میلی‌ولت مطابق روش مورد آزمایش قرار گرفت و مشاهده شد که تا ارتفاع پالس ۴۰ میلی‌ولـت شدت جریان افزایش و سپس ثابت می‌شود. بنابراین، ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت به عنـوان شـرایط بهینـه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۴۲) و شکل (۲-۴۶) آمده است.

جدول ۲-۴۲)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.

ارتفاع پالس (mV)	سیگنال تجزیه‌ای AC (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای DIC (µA)*
۱۰	۱/۴۱	۰/۴۷
۲۰	۱/۸۶	۰/۸۳
۳۰	۲/۴۳	۱/۱۰
۴۰	۳/۳۹	۱/۳۳
۵۰	۳/۵۲	۱/۳۷
۶۰	۳/۴۰	۱/۲۹
۷۰	۳/۳۸	۱/۳۱
۸۰	۳/۴۲	۱/۳۲

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۴۶)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

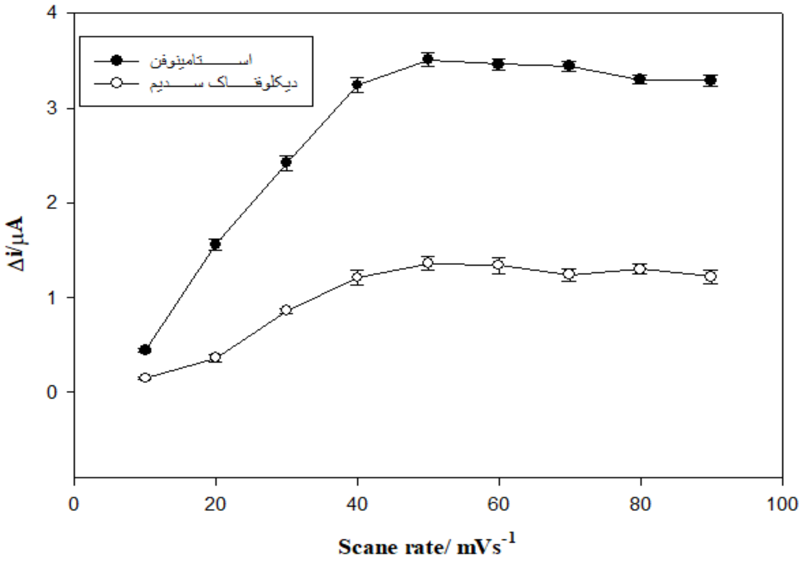
۲-۶-۵-۹- بررسی سرعت روبش

به منظور بررسی تأثیر سرعت روبش پتانسیل، سرعت روبش ۱۰ تا ۹۰ میلی‌ولت بر ثانیه مطابق روش مورد آزمایش قرار گرفت. شدت جریان اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم تا سرعت روبش ۴۰ میلی‌ولـت بر ثانیه افزایش و سپس ثابت می‌شود. با افزایش سرعت روبش پتانسیل، پاسخ تجزیه‌ای و همچنین جریان شاهد افزایش می‌یابد. با توجه به این روند و اینکه افزایش سیگنال شاهد موجب افزایش انحراف استاندارد شاهد و در نتیجه افزایش حد تشخیص می‌شود. بنابراین، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به عنـوان شـرایط بهینـه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۴۳) و شکل (۲-۴۷) آمده است.

جدول ۲-۴۳)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش.

سرعت روبش ($mV\ s^{-1}$)	سیگنال تجزیه‌ای AC (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای DIC (μA)*
۱۰	۰/۴۴	۰/۱۵
۲۰	۱/۵۶	۰/۳۶
۳۰	۲/۴۲	۰/۸۶
۴۰	۳/۲۴	۱/۲۱
۵۰	۳/۵۱	۱/۳۶
۶۰	۳/۴۶	۱/۳۴
۷۰	۳/۴۴	۱/۲۴
۸۰	۳/۳۰	۱/۳۰
۹۰	۳/۲۹	۱/۲۲

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۴۷)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، شرایط: استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت.

۲-۶-۶- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر شدت جریان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- حلال پخش کننده دی متیل فرمامید، غلظت ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و حجم ۱۰ میکرو-لیتر برای قطره نانولوله‌های کربنی.

۲- غلظت ۱/۰ میلی‌مولار هیدروکسی نفتول آبی به عنوان مونومر.

۳- محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید به عنوان محیط سنتز پلیمر.

۴- تعداد چرخه برای تشکیل پلیمر ۲۵ چرخه.

۵- بافر فسفاتی با pH=۶/۰ و حجم ۵/۰ میلی‌لیتر.

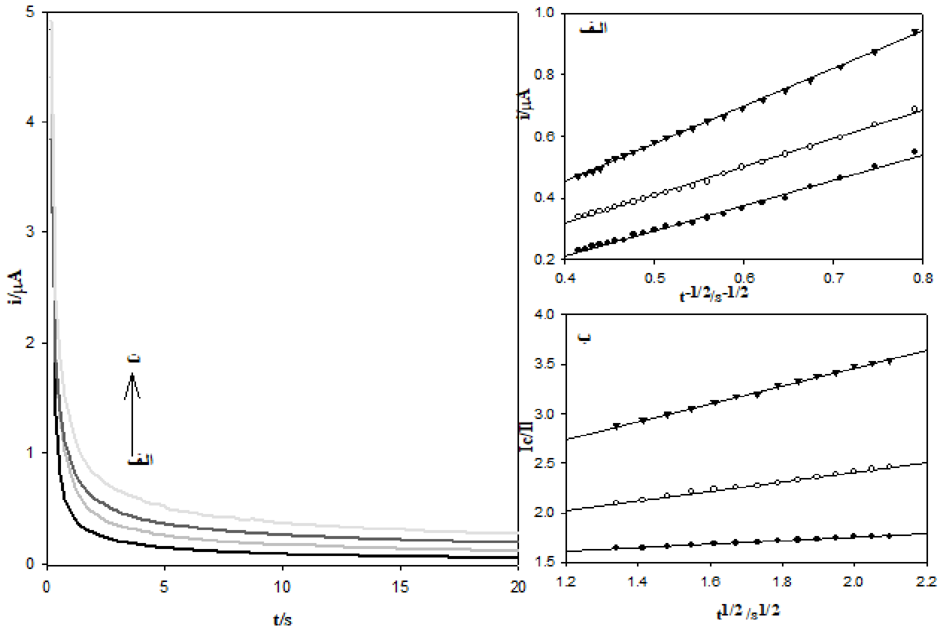
۶- ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت.

۷- سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

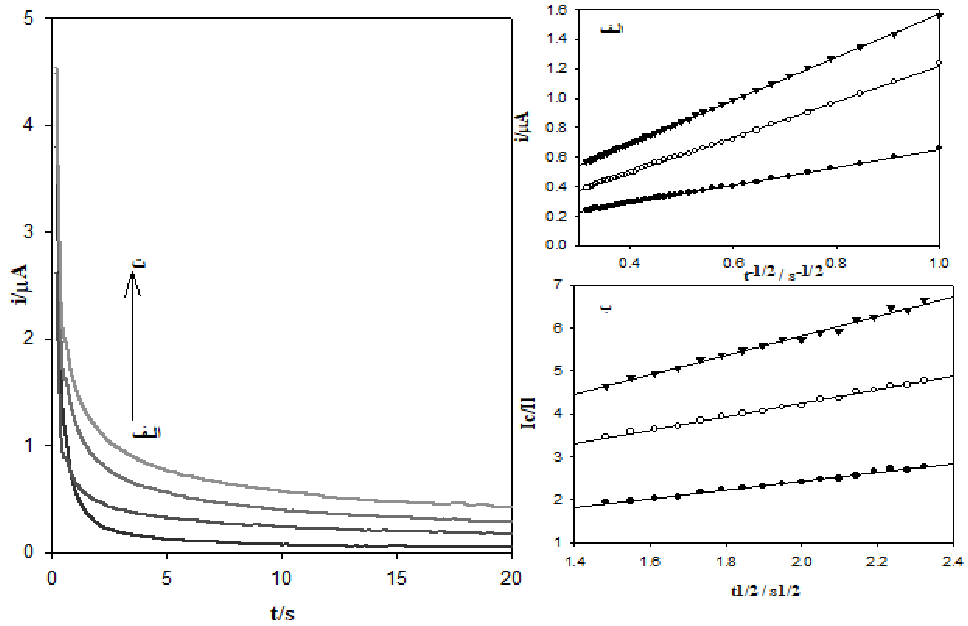
۲-۶-۷-بررسی اکسایش الکتروکاتالیزوری استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به روش کرونوآمپرومتری

اکسایش الکتروکاتالیزوری استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله-های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی توسط روش کرونوآمپرومتری نیز مورد مطالعه قرار گرفت. کرونوآمپروگرام‌های حاصل از اعمال پله پتانسیل ۵۰۰ میلی‌ولت برای استامینوفن و ۷۰۰ میلی‌ولت برای دیکلوفناک سدیم، به الکترود اصلاح شده در محلول بافر فسفات با pH=۶ دارای غلظت-های متفاوت از آنالیت‌ها (۲۰/۰، ۴۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار) در شکل‌های (۲-۴۸) و (۲-۴۹) نشان داده شده است. داده‌های کرونوآمپروگرام‌های حاصل نشان می‌دهند که با افزایش غلظت آنالیت، جریان کرونوآمپرومتری نیز افزایش می‌یابد. با استفاده از نمودارهای کرونوآمپرومتری و با استفاده از معادله کاترل (معادله ۱-۲) ضریب انتشار برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم تعیین شد. ضمیمه الف در شکل‌های (۲-۴۸) و (۲-۴۹) تغییرات $I\text{-}t^{-1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت از استامینوفن و دیکلوفناک سدیم نشان می‌دهد. نمودار تغییرات شیب خطوط $I\text{-}t^{-1/2}$ برحسب غلظت رسم شده است. از روی شیب نمودار تغییرات شیب خطوط $I\text{-}t^{-1/2}$ برحسب غلظت، مقدار ضریب انتشار برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به ترتیب $۱/۲۰ \times ۱۰^{-۶}$ و $۵/۰۷ \times ۱۰^{-۶} cm^2 s^{-1}$ به دست آمد.

همچنین با استفاده از معادله گالوس (معادله ۱-۸) می‌توان ثابت سرعت کاتالیستی را از شیب نمودار I_c/I_l نسبت به $t^{1/2}$ (ضمیمه ب شکل ۲-۴۸ و ۲-۴۹) به‌دست آورد. مقدار k در سطح الکترود اصلاح شده برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به ترتیب $۱/۵۴\times۱۰^{۴}$ و $۴/۶۸\times۱۰^{۴}\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ محاسبه شد.



شکل ۲-۴۸)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفات pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار استامینوفن، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_Lنسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها.

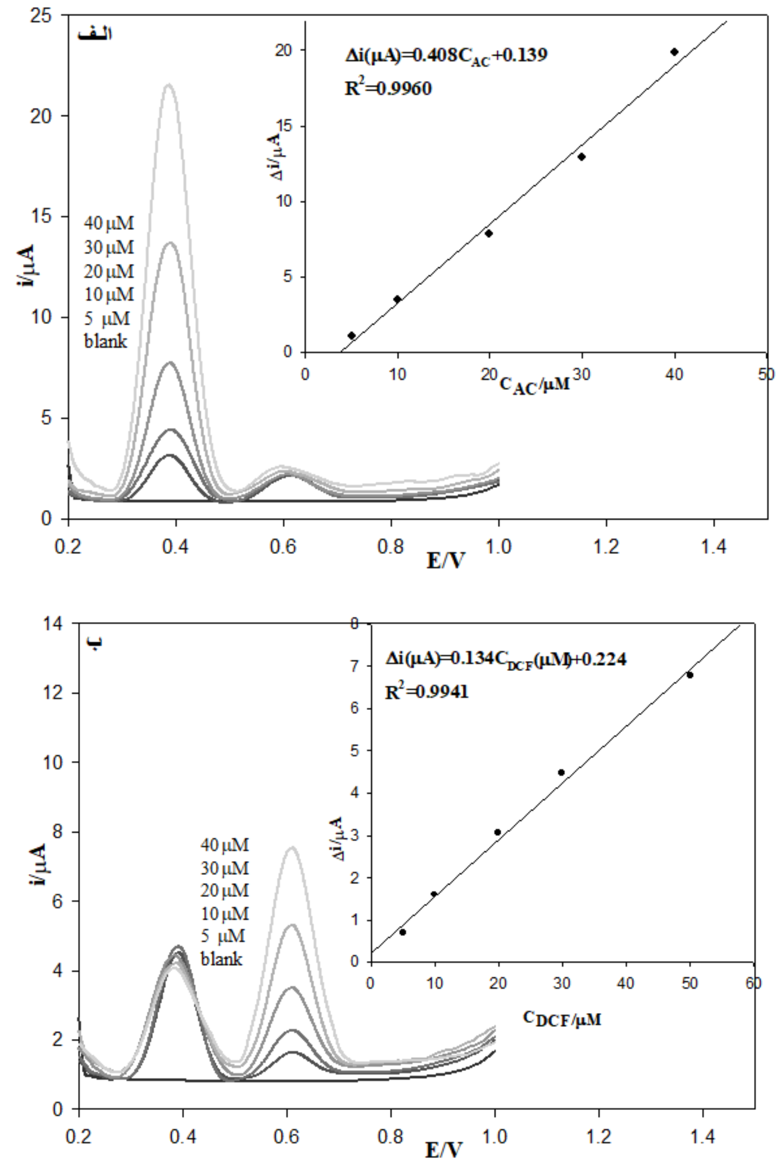


شکل ۲-۴۹)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفات pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار دیکلوفناک سدیم، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها.

۲-۶-۸-منحنی کالیبراسیون

کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ای مناسب بین غلظت نمونه مورد تجزیه و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش تجزیه با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می‌باشد. اصلاح سطح الکترود از قطره‌گذاری ۱۰/۰ میکرولیتر سوسپانسیون ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نانولوله‌های کربنی چند دیواره در دی متیل فرمامید بر روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای و تبخیر حلال و سپس الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در حضور ۱/۰ میلی‌مولار هیدروکسی نفتول آبی در محدوده پتانسیل ۰/۵- تا ۱/۵ ولت با تعداد ۲۵ چرخه، انجام گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر و ۵/۰ میلی‌لیتر آب‌مقطر به سل الکتروشیمیایی منتقل و سپس روبش پتانسیل در محدودۀ ۰/۲ تا ۱/۰ ولت با ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ثبت ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه با شاهد ولی در حضور مقادیر غلظتی مختلف استامینوفن و دیکلوفناک سدیم انجام شد. شکل (۲-۵۰) ولتاموگرام پالس تفاضلی مربوط به الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در حضور غلظت ثابت دیکلوفناک سدیم و غلظت‌های متفاوت استامینوفن (الف) و غلظت ثابت استامینوفن و غلظت‌های متفاوت دیکلوفناک سدیم (ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد (شکل ۲-۵۰-الف) ، در غلظت ثابت دیکلوفناک سدیم با افزایش غلظت استامینوفن، جریان دماغه اکسایشی استامینوفن افزایش می‌یابد در حالی که جریان دماغه اکسایشی دیکلوفناک سدیم ثابت می‌باشد. (شکل ۲-۵۰-ب) در غلظت ثابت استامینوفن با افزایش غلظت دیکلوفناک سدیم جریان دماغه اکسایشی دیکلوفناک سدیم افزایش می‌یابد در حالی که جریان دماغه اکسایشی استامینوفن ثابت می‌باشد. ثابت بودن جریان دماغه اکسایشی یک گونه در

حضور غلظت‌های متفاوت گونه دیگر را می‌توان به مستقل بودن پاسخ آنها از یکدیگر در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی نسبت داد. ولتاموگرام‌های حاصل و منحنی کالیبراسیون در شکل (۲-۵۱) نشان داده شده است.

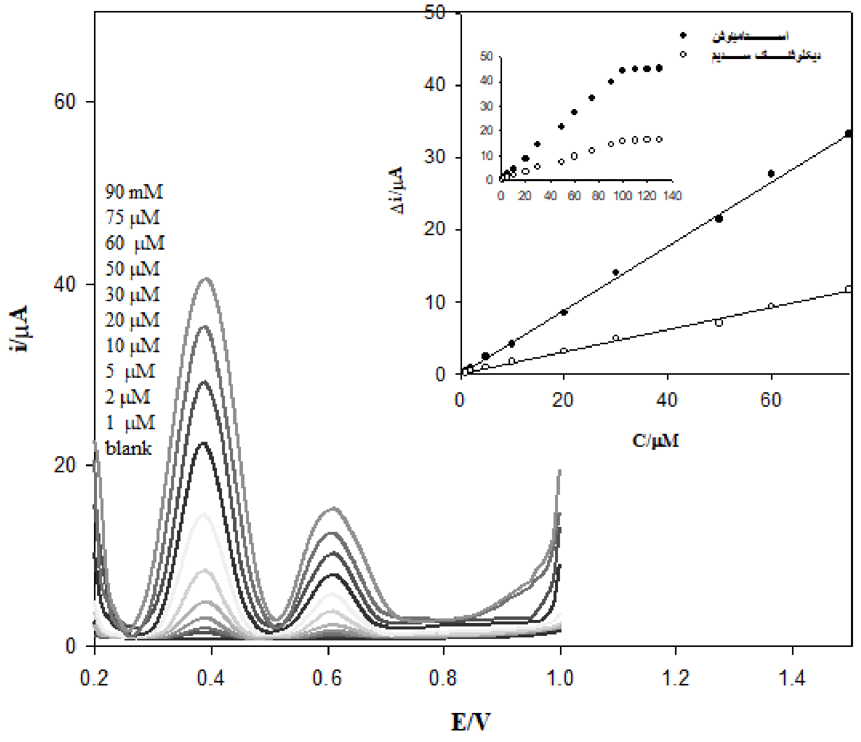


شکل ۲-۵۰)- الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی استامینوفن در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۵/۰ میکرومولار دیکلوفناک سدیم، غلظت‌های استامینوفن ۰/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، ب) ولتاموگرام پالس تفاضلی دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۵/۰ میکرومولار استامینوفن ، غلظت‌های دیکلوفناک سدیم ۰/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۴۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت.

جدول ۲-۴۴)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون.

سیگنال تجزیه ای DIC (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای AC (µA)*	غلظت (µM)
۰/۱۷	۰/۴۲	۱/۰
۰/۳۷	۰/۹۱	۲/۰
۰/۸۳	۲/۳۰	۵/۰
۱/۷۰	۴/۲۸	۱۰/۰
۳/۱۶	۸/۶۶	۲۰/۰
۴/۷۵	۱۳/۸۵	۳۰/۰
۷/۶۶	۲۱/۹۰	۵۰/۰
۹/۳۶	۲۶/۵۶	۶۰/۰
۱۱/۶۵	۳۳/۱۲	۷۵/۰
۱۴/۲۰	۳۹/۷۵	۹۰/۰
۱۵/۵۶	۴۴/۳۸	۱۰۰/۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۵۱)- ولتاموگرام پالس تفاضلی و منحنی کالیبراسیون برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت.

معادلهٔ منحنی کالیبراسیون برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به صورت زیر است. در این معادله‌ها Δi اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد بر حسب میکروآمپر و C_{AC} غلظت استامینوفن و C_{DIC} غلظت دیکلوفناک سدیم بر حسب میکرومولار است. نتایج نشان می‌دهد که در گسترهٔ غلظتی ۱/۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار برای استامینوفن و۲/۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار برای دیکلوفناک سدیم رابطهٔ خطی با سیگنال تجزیه‌ای وجود دارد.

$$\Delta i(\mu A) = 0.443\ C_{AC}\ (\mu M) + 0.027 \quad r^2 = 0.9982$$ معادله (۲-۱۰)

$$\Delta i(\mu A) = 0.155\ C_{DIC}\ (\mu M) + 0.051 \quad r^2 = 0.9970$$ معادله (۲-۱۱)

۲-۶-۹- دقت، صحت و حد تشخیص

دقت و صحت این روش در سه غلظت متفاوت از استامینوفن و دیکلوفناک سدیم مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور چهار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه به دست آمده، در هر غلظت انجام شد. پس از ثبت ولتاموگرام‌ها، شدت جریان‌های آندی اندازه‌گیری و غلظت‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون به دست آمد. انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۴۵) نشان می‌دهد که روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است (مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای چهار اندازه‌گیری، ۳/۱۸ می‌باشد).

جدول ۲-۴۵)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.

غلظت استاندارد (µM)		غلظت اندازه‌گیری شده±CI (µM)		%RSD n=4		%بازیابی	
AC*	DIC*	AC	DIC	AC	DIC	AC	DIC
۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۸۷±۰/۲۵	۹/۷۸±۰/۶۲	۱/۶۲	۳/۹۸	۹۸/۷	۹۷/۸
۲۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۹/۸۹±۰/۳۶	۱۹/۸۲±۰/۴۹	۱/۱۶	۱/۵۶	۹۹/۴	۹۹/۱
۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۴۹/۲۷±۰/۹۵	۴۹/۳۶±۰/۹۷	۱/۲۲	۱/۲۴	۹۸/۵	۹۸/۷

AC: استامینوفن، DIC : دیکلوفناک سدیم، CI: *فاصله اطمینان*

برای تعیین حد تشخیص روش از معادلهٔ (۲-۶) استفاده شد. در این رابطه S_{bk} انحراف استاندارد

سیگنال شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. برای به دست آوردن انحراف استاندارد سیگنال شاهد در شرایط بهینه، ۱۰ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. پس از اندازه‌گیری شدت جریان شاهد در پتانسیل‌های ۰/۳۹ و ۰/۶۲ ولت بر روی هر ولتاموگرام، انحراف استاندارد سیگنال شاهد، ۰/۰۲۹۰ میکروآمپر برای استامینوفن و ۰/۰۱۵۹ میکروآمپر برای دیکلوفناک سدیم به دست آمد که با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم حد تشخیص ۰/۱۹۶ میکرومولار برای استامینوفن و ۰/۳۱۰ میکرومولار برای دیکلوفناک سدیم با استفاده از معادلهٔ (۲-۶) به دست آمد.

۲-۶-۱۰- بررسی پایداری الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی

جهت بررسی پایداری الکترود اصلاح شده از روش ولتامتری پالس تفاضلی در شرایط بهینه به دست آمده استفاده گردید. بدین منظور، ابتدا الکترود اصلاح شده و در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نگهداری شد. شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی ۱۰/۰ میکرومولار استامینوفن و دیکلوفناک سدیم هر سه روز برای یک دوره ۲۱ روزه، در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که بعد از پانزده روز میانگین سیگنال تجزیه‌ای به کمتر از ۸۵ درصد اولیه کاهش می‌یابد. این نتایج پایداری خوب حسگر ولتامتری تهیه شده را نشان می‌دهد.

۲-۶-۱۱- تکرارپذیری و تکثیرپذیری

به‌منظور بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکترود ساخته شده، اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی، توسط هشت اندازه‌گیری تکراری در هر روز با سه الکترود مختلف (ساخته شده در سه روز متفاوت) با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به‌دست

آمده در جدول (۲-۴۶) گزارش شده است. نتایج به‌دست آمده، به‌صورت آماری با کمک روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت (جدول (۲-۴۷)). براین اساس مقدار F محاسبه شده (F_{cal}= ۴/۳۶ برای استامینوفن و ۲/۰۹ =F_{cal} برای دیکلوفناک سدیم) کوچکتر از مقدار F بحرانی (F_{tab}= ۴/۴۶) برای آزمون دو طرفه به‌دست آمد. با توجه به این نتایج الکترود ساخته شده تکرارپذیری و تکثیرپذیری خوبی دارد.

جدول ۲-۴۶)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان ۱۰/۰ میکرومولار استامینوفن و دیکلوفناک سدیم.

الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی	انحراف استاندارد±میانگین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده	
	استامینوفن	دیکلوفناک
روز اول	۴/۴۵±۰/۱۲	۱/۵۹±۰/۰۹
روز دوم	۴/۵۰±۰/۱۶	۱/۶۰±۰/۱۰
روز سوم	۴/۴۲±۰/۱۳	۱/۵۱±۰/۱۱

جدول ۲-۴۷)- تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی.

منبع تغییرات	مجموع مربعات		واریانس		درجه آزادی	مقدار F	
	AC	DIC	AC	DIC		AC	DIC
بین گروه‌ها	۰/۰۶۲۹	۰/۰۳۵۸	۰/۰۳۱۴	۰/۰۱۷۹	۲		
درون گروه	۰/۱۴۹۰	۰/۱۷۹۹	۰/۰۰۷۱	۰/۰۰۸۶	۲۱	۴/۳۶	۲/۰۹
کل	۰/۲۱۱۹	۰/۲۱۵۷			۲۳		

AC: استامینوفن، *DIC* : دیکلوفناک سدیم

۲-۶-۱۲- بررسی اثر مزاحمت‌ها

یکی از مواردی که می‌تواند در میزان جواب‌های حسگر تهیه شده ایجاد اشکال و خطا کند، مزاحمت‌های گونه‌های همراه می‌باشند. این گونه‌ها ممکن است از نظر پتانسیل اکسایش یا کاهش شبیه یون هدف باشند و در صورت وجود در محلول، می‌توانند باعث بروز خطا در پاسخ به‌دست آمده شوند. به منظور تعیین میزان گزینش‌پذیری روش، تأثیر حضور گونه‌های مختلف بر شدت جریان دماغه آندی

استامینوفن و دیکلوفناک سدیم مورد بررسی قرار گرفت.

نحوۀ عمل به این صورت بود که در حضور استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با غلظت ppm ۳/۰ در بافر فسفاتی با pH=۶/۰ ، ولتاموگرام پالس تفاضلی با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در گسترۀ پتانسیل ۰/۲ تا ۱/۰ ولت ثبت شد. این اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شده و شدت جریان اکسایشی در پتانسیل‌های ۰/۳۹ و ۰/۶۲ ولت ثبت گردید سپس انحراف استاندارد متناظر با این ۳ اندازه‌گیری محاسبه گردید. سپس محلول‌هایی با همان شرایط قبلی، ولی در حضور گونه‌های بالقوه مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. گونه‌هایی که در حضور آن‌ها جریان آندی در محدودۀ $\Delta\bar{i}\pm3S$ قرار گرفت به عنوان گونۀ غیر مزاحم در نظر گرفته شدند و در غیر این صورت مزاحم بوده و آنقدر غلظت آن‌ها کاهش داده شد تا حد غلظتی مزاحمت آن‌ها مشخص شود. در رابطۀ بالا $\Delta\bar{i}$ میانگین شدت جریان آندی مربوط به ۳ اندازه‌گیری تکراری در غلظت ppm ۳/۰ استامینوفن و دیکلوفناک سدیم و S انحراف استاندارد شدت جریان اندازه-گیری شده در ۳ اندازه‌گیری می‌باشد. بیشتر گونه‌های مورد بررسی در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم مزاحمت ایجاد نمی‌کنند. گونه‌های هیدروکینون، کتکول، ال-سیستئین به‌خاطر همپوشانی دماغه اکسایشی تا ۵۰ برابر ایجاد مزاحمت می‌کنند. نتایج این بررسی در جدول (۲-۴۷) نشان داده شده است. این نتایج نشان‌دهندۀ گزینش‌پذیری خوب روش پیشنهادی می‌باشد.

جدول ۲-۴۸)- بررسی مزاحمت برخی گونه‌ها در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم.

گونه‌های مورد بررسی	حد مجاز غلظت گونه به غلظت استامینوفن و دیکلوفناک ($W_{ion}/W_{DIC,AC}$)
K^+, Na^+, Cl^-, Br^-, CN^-, SCN^-, NO_3^-, EDTA, تارتاریک اسید، گلکوز، مالتوز، لاکتوز، سیتریک اسید، فسفات	۱۰۰۰
اوریک اسید، آسکوربیک اسید، دوپامین، تیواوره، اوره،	۲۰۰
هیدروکینون، کتکول، ال-سیستئین	۵۰

۲-۶-۱۳- آنالیز نمونه‌های حقیقی

رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در نمونه‌های دارویی قرص استامینوفن، قرص دیکلوفناک سدیم، آمپول دیکلوفناک سدیم و نمونه بیولوژیکی سرم خون به‌منظور یافتن کاربرد عملی الکترود اصلاح‌شده، مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۶-۱۳-۱- نمونه قرص استامینوفن

نمونه قرص ۳۲۵ میلی‌گرم شرکت داروسازی جالینوس به عنوان نمونه حقیقی استفاده شد. پنج عدد قرص در یک هاون چینی پودر و همگن شدند. سپس وزن مشخصی (یک پنجم معادل یک قرص) از این پودر همگن را به بشر منتقل شد و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به آن اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. مخلوط حاصل توسط کاغذ صافی واتمن نمره ۴۲ صاف و در بالن حجمی (۵۰۰ میلی‌لیتر) به حجم رسانده شد. سپس ۳/۵ میلی‌لیتر از این محلول به بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد. یک میلی‌لیتر از محلول نمونه حقیقی تهیه شده و حجم‌های مختلف استانداردهای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به سل الکتروشیمیایی منتقل شده و ۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی اضافه و به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد و از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری استفاده شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید که نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول (۲-۴۸) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم می‌باشد. مقدار استامینوفن در هر قرص با روش پیشنهادی ۳۲۱/۳۴ میلی‌گرم به دست آمد.

جدول ۲-۴۹)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن در نمونه قرص استامینوفن ۳۲۵ (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (μM)		مقدار اندازه‌گیری شده انحراف استاندارد±(μM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DIC*	AC	DIC	AC	DIC	AC	DIC
قرص استامینوفن ۳۲۵ میلی-گرم	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۴/۸۸±۰/۱۵	ND*	-	-	-	-
	۱۰/۰۰	۰/۰۰	۲۴/۸۴±۰/۱۳	ND	۰/۵۳	-	۹۹/۶	-
	۱۰/۰۰	۵/۰۰	۲۴/۲۵±۰/۲۱	۴/۸۵±۰/۰۹	۲/۲۳	۲/۸۹	۹۷/۹	۹۷/۰
	۲۰/۰۰	۱۰/۰۰	۳۴/۷۹±۰/۳۶	۹/۸۸±۰/۲۳	۰/۴۳	۰/۹۰	۹۹/۶	۹۸/۸

* AC: استامینوفن، DIC : دیکلوفناک سدیم، ND: مشاهده نشد.

t در جدول برای درجه آزادی ۲ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۶-۱۳-۲- نمونه قرص دیکلوفناک سدیم

قرص دیکلوفناک سدیم ۵۰ میلی‌گرم شرکت داروسازی سبحان برای تهیه نمونه‌ی حقیقی دیکلوفناک سدیم مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور، ابتدا ۱۰ قرص در هاون چینی پودر و همگن شد. سپس وزن مشخصی (یک دهم معادل یک قرص) از این پودر همگن را به بشر منتقل شد و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به آن اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. مخلوط حاصل توسط کاغذ صافی واتمن نمره ۴۲ صاف و در بالن حجمی (۱۰۰۰ میلی‌لیتر) به حجم رسانده شد. یک میلی‌لیتر از محلول تهیه شده و حجم‌های مختلف استانداردهای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به سل الکتروشیمیایی منتقل و ۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی اضافه و به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد. از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری استفاده شد. نتایج در جدول (۲-۴۹) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم می‌باشد. مقدار دیکلوفناک سدیم در هر قرص با روش پیشنهادی ۴۸/۲۲ میلی‌گرم به دست آمد.

جدول ۲-۵۰)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری دیکلوفناک سدیم در نمونه قرص (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (μM)		مقدار اندازه‌گیری شده انحراف استاندارد± (μM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DIC*	AC	DIC	AC	DIC	AC	DIC
قرص دیکلوفناک سدیم	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	۱۵/۳۴±۰/۲۶	-	-	-	-
	۰/۰۰	۵/۰۰	ND	۲۰/۱۴±۰/۱۰	-	۳/۴۶	-	۹۶/۰
	۵/۰۰	۵/۰۰	۴/۸۸±۰/۰۹	۲۰/۲۳±۰/۲۸	۲/۳۱	۰/۶۸	۹۷/۶	۹۷/۸
	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۷۵±۰/۱۲	۲۵/۴۱±۰/۶۱	۳/۶۱	۰/۲۰	۹۷/۵	۱۰۰/۷

*AC: استامینوفن ، DIC: دیکلوفناک سدیم، ND: مشاهده نشد.

t در جدول برای درجه آزادی ۲ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۶-۱۳-۳-نمونه آمپول دیکلوفناک سدیم

آمپول دیکلوفناک سدیم (۷۵ میلی‌گرم در ۳ میلی‌لیتر) شرکت داروسازی کاسپین (رشت-ایران) به عنوان نمونه حقیقی تامین استفاده شد. برای تهیه نمونه حقیقی آمپول دیکلوفناک سدیم، ابتدا ۱/۳ میلی‌لیتر از آمپول دیکلوفناک سدیم (۲۵ mg/mL) در یک بالن حجمی ۱۰۰۰/۰ میلی‌لیتری توسط آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس یک میلی‌لیتر از آن و حجم‌های مختلف استانداردهای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به سل الکتروشیمیایی منتقل و ۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی اضافه و به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد. از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری غلظت‌ها استفاده شد. نتایج در جدول (۲-۵۰) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم می‌باشد. مقداردیکلوفناک سدیم در آمپول با روش پیشنهادی ۷۵/۴۰ میلی‌گرم در ۳ میلی‌لیتر به دست آمد.

جدول ۲-۵۱)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دیکلوفناک در نمونه آمپول (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (µM)		مقدار اندازه‌گیری شده (µM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DIC*	AC	DIC	AC	DIC	AC	DIC
آمپول دیکلوفناک سدیم	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	۱۰/۲۷±۰/۳۰	-	-	-	-
	۰/۰۰	۵/۰۰	ND	۱۵/۱۱±۰/۲۳	-	۱/۹۶	-	۹۶/۸
	۱۰/۰۰	۵/۰۰	۹/۷۹±۰/۱۸	۱۵/۱۰±۰/۱۶	۲/۰۲	۱/۸۴	۹۷/۹	۹۶/۶
	۱۵/۰۰	۱۰/۰۰	۱۴/۹۱±۰/۱۳	۱۹/۹۹±۰/۲۴	۱/۲۰	۲/۰۳	۹۹/۴	۹۷/۲

*AC: استامینوفن ، DIC: دیکلوفناک سدیم، ND: مشاهده نشد.

t در جدول برای درجه آزادی ۲ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۶-۱۳-۴- نمونه سرم خون

سرم خون مورد استفاده از آزمایشگاه رازی شهرستان شاهرود (فرد سالم) تهیه شد. به منظور آماده سازی نمونه سرم خون، ابتدا سرم جمع آوری شده که تا زمان آنالیز فریز شده بود، در دمای اتاق ذوب شد و سپس ۲/۰ میلی‌لیتر از سرم و ۱/۰ میلی‌لیتر استونیتریل به منظور جداکردن پروتئین‌های موجود در سرم و به مدت ۱۰/۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. سپس ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول رویی سرم به سل الکتروشیمیایی منتقل شد و آنالیز نمونه با روش افزایش استاندارد انجام شد، به این صورت که ابتدا سیگنال محلول نمونه حاوی ۱/۰ میلی‌لیتر نمونه‌ی سرم و فاقد استاندارد تحت شرایط بهینه به دست آمد و در مراحل بعد حجم متفاوت از محلول‌های استاندارد استامینوفن و دیکلوفناک سدیم به محلول نمونه اضافه شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار شد. نتایج در جدول(۲-۵۱) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها نشان دهنده دقت و صحت خوب روش برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم می‌باشد.

جدول ۲-۵۲)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن و دیکلوفناک در نمونه سرم خون (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (µM)		مقدار اندازه‌گیری شده (µM)		مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی	
	AC*	DIC*	AC	DIC	AC	DIC	AC	DIC
سرم خون فرد سالم	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	ND	-	-	-	-
	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۹۸±۰/۱۴	۹/۸۲±۰/۳۳	۰/۲۵	۰/۹۵	۹۹/۸	۹۸/۲
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۹/۷۸±۰/۱۳	۲۰/۲۳±۰/۲۰	۲/۹۳	۱/۹۹	۹۸/۹	۱۰۱/۲

*AC: استامینوفن، DIC: دیکلوفناک سدیم، ND: مشاهده نشد.

t در جدول برای درجه آزادی ۳ در محدود اطمینان ۹۵ درصد برابر با ۴/۳۰ می‌باشد.

۲-۶-۱۴- نتیجه‌گیری

در این بخش از پایان نامه، الکترود کربن شیشه‌ای با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به روش الکتروپلیمریزاسیون اصلاح گردید و برای اندازگیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم استفاده شد. پارامترهای موثر بر ساخت حسگر پیشنهادی و شدت جریان دماغه اکسایشی استامینوفن و دیکلوفناک سدیم مورد بررسی قرار گرفتند. پارامترهای سینتیکی همچون ضریب نفوذ و ثابت سرعت کاتالیستی به روش کرونوآمپرومتری تعیین شدند. همچنین رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در نمونه‌های دارویی قرص استامینوفن، قرص دیکلوفناک سدیم، آمپول دیکلوفناک سدیم و نمونه بیولوژیکی سرم خون به‌منظور یافتن کاربرد عملی برای این الکترود اصلاح‌شده بررسی شد.

در جدول (۲-۵۲) الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم با برخی روش‌های مختلف تجزیه‌ای مقایسه شده است. حد تشخیص روش پیشنهادی از تمام روش‌های آورده شده در جدول (۲-۵۲) پایین‌تر است. همچنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده در مرجع ۶۴ و ۱۰۶ دارای دامنهٔ خطی وسیع‌تری می‌باشد. از طرفی روش ولتامتری پالس تفاضلی دارای سرعت بالا در اندازه‌گیری

و ساده تر می‌باشد.

جدول ۲-۵۳)- مقایسهٔ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی روش‌های مختلف تجزیه‌ای.

روش تجزیه‌ای	دامنه خطی (ppm)		حد تشخیص (ppm)		مرجع
	AC	DIC	AC	DIC	
SFC	۰/۳۰-۲۰/۰	۰/۲۰-۱۰/۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۵۹
HPLC	۳۰-۹۰	۶-۱۴	۲/۹۵	۱/۱۵	۶۳
CZE	۵-۱۲۵	۱-۱۲۵	۱/۰	۰/۵	۶۱
UVS	۲-۵۰	۴-۴۰	۰/۱۲۵	۰/۲۲۰	۱۰۶
HPTLC	۳۰۰-۲۰۰۰	۳۰-۸۰۰	NR	NR	۶۰
UVS	۲-۱۰	۵-۲۵	NR	NR	۶۴
RP-HPLC	۱۰۰-۶۰۰	۱۰-۶۰	۱۰	۵	۶۲
DVP	۰/۱۵-۱۵ (۱-۱۰۰µM)	۰/۶۴-۳۲ (۲-۱۰۰µM)	۰/۰۳ (۰/۱۹۶µM)	۰/۱۰ (۰/۳۱۰µM)	این تحقیق

AC: استامینوفن، DIC: دیکلوفناک سدیم، NR: گزارش نشد، SFC: کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی، HPLC: کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، CZE: الکتروفورز مویین، UVS: اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش، HPTLC: کروماتوگرافی لایه نازک با کارایی بالا، RP-HPLC: کروماتوگرافی فاز معکوس مایع با کارایی بالا، DPV: ولتامتری پالس تفاضلی.

۲-۷- الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه-گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول

دی هیدروکسی بنزن‌ها شامل سه ایزومر هیدروکینون، کتکول و رزورسینول می‌باشند. به عنوان نمونه رزورسینول در سنتز رنگ‌های دی‌آزویی و پلاستیک‌ها به عنوان جاذب UV در رزین‌ها استفاده می‌شود. این ترکیبات به علت سمیت بالا و توانایی نابود کردن اکولوژی‌های محیطی، به عنوان آلوده‌کننده‌های محیطی شناخته شده و به وسیله نمایندگی حفاظت محیطی ایالات متحده آمریکا و اتحادیه اروپایی در محصولات تولید شده، مورد بررسی قرار می‌گیرند. در طول فرایندهای کاربرد و تولید این ترکیبات، تعدادی از آنها به طور غیر عمد وارد محیط زیست می‌شود و آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها را آلوده می‌کنند. در نتیجه اندازه‌گیری این ترکیبات حائز اهمیت می‌باشد.

در این بخش از پایان نامه الکترود کربن شیشه‌ای توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی اصلاح و برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مورد بررسی قرار گرفت. تا کنون گزارشی مبنی بر اصلاح الکترودها با فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی و اندازه‌گیری همزمان این ایزومرها با این الکترود ارائه نشده است.

۲-۷-۱- تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی (poly(HNB)/MWCNTs/GCE)

الکترود اصلاح شده با روش ارائه شده در بند ۲-۶-۱ تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. جهت اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی،

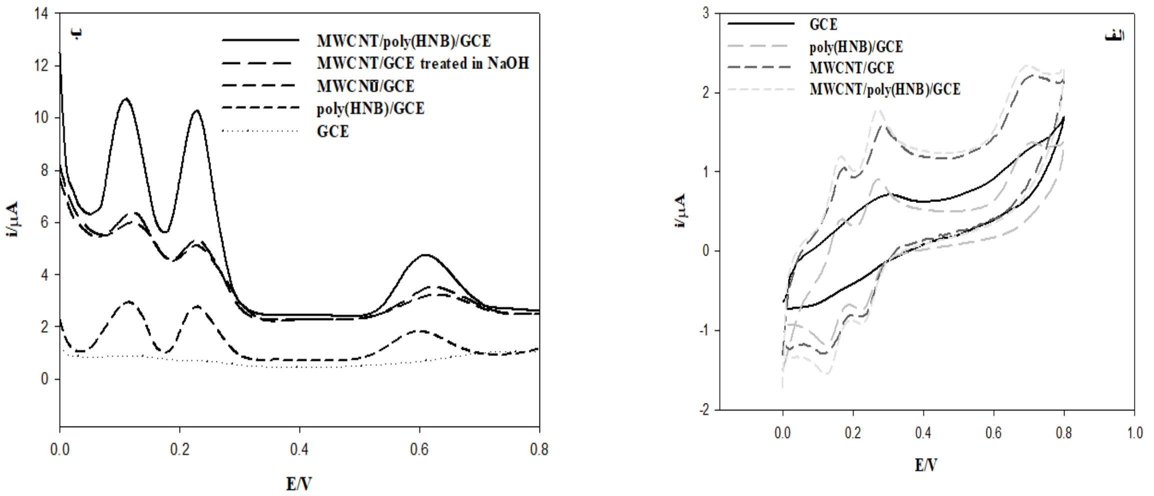
ابتدا سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه بر روی پارچه آغشته به آلومینا صیقل داده شد و سپس با آب مقطر شسشو داده شد. ۱۰/۰ میکرولیتر از سوسپانسیون نانولوله‌های کربنی چند دیواره در دی متیل فرمامید (۰/۳ میلی گرم در میلی لیتر) بوسیله میکروپیپت در سطح الکترود کربن شیشه‌ای قطره‌گذاری شد. سپس الکتروپلیمریزاسیون با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۰/۵- تا ۱/۵+ ولت نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید در محلول سدیم هیدروکسید (۰/۱ مولار) حاوی ۱/۰ میلی‌مولار هیدروکسی نفتول آبی، تعداد ۲۵ چرخه و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. سپس الکترود از محلول خارج شده و با آب مقطر شستشو داده شد و در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار نگهداری شد. الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی با خلاصه poly(HNB)/MWCNTs/GCE در متن پایان نامه نشان داده شده است.

۲-۷-۲-بررسی رفتار الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری پلی هیدروکسی نفتول آبی

رفتار الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای برهنه، کربن شیشه‌ای اصلاح شده با لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری پلی هیدروکسی نفتول آبی در حضور۲۰/۰ میکرومولار از این ایزومرها مورد بررسی قرار گرفت (شکل (۲-۵۲)). همانطور که در شکل (۲-۵۲-الف) مشاهده می‌شود، در سطح الکترود کربن شیشه‌ای یک دماغه برای اکسایش هیدروکینون و کتکول به صورت پهن دیده می‌شود و دماغه اکسایشی برای رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه‌ای برهنه مشاهده نمی‌شود. در سطح الکترود اصلاح شده با

لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در ولتامتری چرخه‌ای، زوج دماغه اکسایشی و کاهشی در ۰/۱۶ و ۰/۱۲ ولت مربوط به هیدروکینون، زوج دماغه اکسایشی و کاهشی در ۰/۲۷ و ۰/۲۳ ولت مربوط به کتکول و دماغه اکسایشی رزور سینول در پتانسیل ۰/۶۸ ولت مشاهده می‌شود. این دماغه‌ها مربوط به اکسایش و کاهش گروه‌های هیدروکسی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول می‌باشند. همچنین در بررسی ولتامتری پالس تفاضلی (شکل ۲-۵۲-ب)، شدت جریان اکسایشی در سطح الکترود اصلاح شده با لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی نسبت به الکترود کربن شیشه برهنه با افزایش چشمگیری مشاهده می‌شود. شدت جریان اکسایشی گونه‌ها در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره نسبت به الکترود برهنه به دلیل افزایش رسانایی و سطح موثر الکترود که باعث افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکترود می‌شود، افزایش یافته است. با اعمال شرایط سنتز (۲۵ چرخه در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار) بعد از اصلاح الکترود با نانولوله‌های کربنی چند دیواره، شدت جریان اکسایشی مقداری افزایش یافته است که می‌تواند به ایجاد گروه‌های هیدروکسی در سطح نانو لوله‌های کربنی چند دیواره نسبت داده شود. شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی نسبت به الکترودهای دیگر افزایش بیشتری را نشان می‌دهد. افزایش قابل ملاحظه جریان، تفکیک دماغه‌ها و جابه‌جا شدن پتانسیل به سمت مقادیر منفی در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی را میتوان به خاصیت الکتروکاتالیزوری لایه پلیمری نسبت داد. همچنین با اضافه شدن نانولوله‌های کربنی چند دیواره در زیر لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی درسطح الکترود کربن شیشه‌ای افزایش جریان به خاطر افزایش رسانایی و سطح موثر الکترود رخ می‌دهد.

۲-۷-۳-بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول



شکل ۲-۵۲)- ولتاموگرام چرخه‌ای (الف) و پالس تفاضلی (ب) مربوط به الکترودهای کربن شیشه‌ای برهنه، کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، در حضور ۲۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در بافر فسفاتی ۶/۰ = pH سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری چرخه ای و ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی با ارتفاع پالس ۵۰ میلی ثانیه.

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای مؤثر بر بزرگی جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مورد بررسی قرار گرفتند. در بررسی متغیرهای مؤثر، از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده گردید. در این روش همهٔ متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود.

پارامترهایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند عبارت‌اند از: pH، نوع بافر، حجم بافر، ارتفاع پالس و سرعت روبش.

شرایط و مراحل بهینه سازی به این صورت بود که، ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی، یک میلی‌لیتر از محلول هیدروکینون با غلظت ۲۰۰/۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول کتکول با غلظت ۲۰۰/۰ میکرومولار و یک میلی‌لیتر از محلول رزورسینول با غلظت ۲۰۰/۰ میکرومولار و دو میلی‌لیتر آب مقطر به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان الکترود کار در سل الکتروشیمیایی قرار داده شد و به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و با سرعت ۱۰۰ میلی ولت بر

ثانیــه برای ولتامتری چرخه‌ای و ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای ولتامتری پالس تفاضلی در دامنــه ۰/۰ تا ۰/۹ ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبت گردیـد. بـرای محلول شاهد همانند روش فوق عمل شد، با این تفاوت که به محلول شاهد ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن اضـافه نگردید. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت سـیگنال در پتانسـیل‌هـای ۰/۱۰، ۰/۲۲ و ۰/۶۱ ولـت برای محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گرفت.

۲-۷-۳-۱- بررسی اثر pH بر شدت جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح poly(HNB)/MWCNTs/GCE

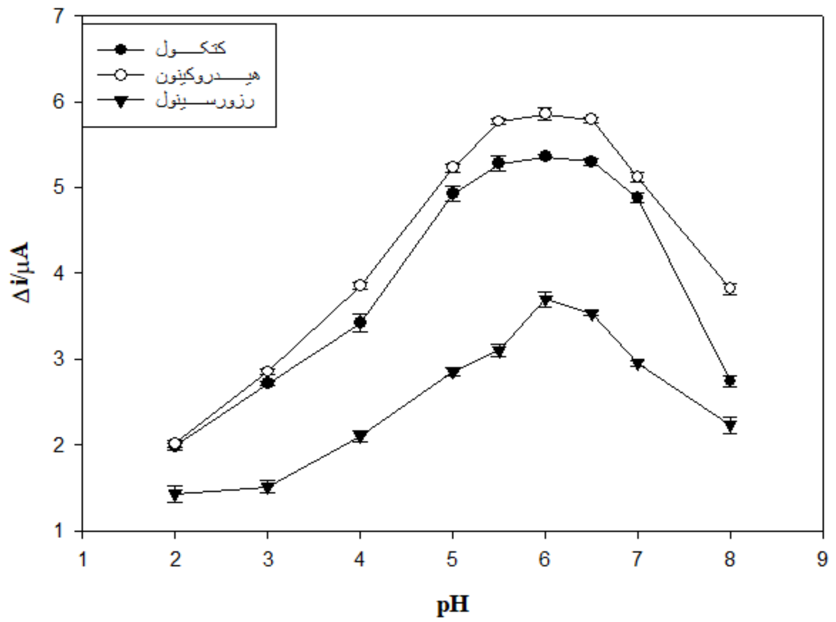
به منظور بررسی اثر pH، شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در بافر با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار از این گونه‌ها در محدودهٔ pH ۲/۰ تا ۸/۰ مورد بررسی قرار گرفت. از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی برای بررسی اثر pH بر شدت جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول استفاده شد. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH مورد نظر به علاوهٔ ۵/۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به سل دستگاه منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۲- تا ۱/۳ ولت ، با ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از محلول هیدروکینون با غلظت ۲۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول کتکول با غلظت ۲۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول رزورسینول با غلظت ۲۰۰ میکرومولار، دو میلی‌لیتر آب مقطر و ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر فسفاتی به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام چرخه‌ای آن در ۰/۲- تا ۱/۳ ولت، با ارتفاع پالس ۵۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. اختلاف بین جریان آندی نمونه و شاهد ($\Delta i = i_s - i_b$) در پتانسیلی که حداکثر جریان آندی در آن مشاهده گردید، به عنوان

سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۵۴) و شکل (۲-۵۳) ارائه شده است.

جدول ۲-۵۴)- نتایج حاصل از بررسی pH.

pH	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (µA)*
۲	۱/۹۸	۲/۰۱	۱/۴۳
۳	۲/۷۱	۲/۸۵	۱/۵۱
۴	۳/۴۲	۳/۸۵	۲/۱۰
۵	۴/۹۳	۵/۲۳	۲/۸۵
۵/۵	۵/۲۸	۵/۷۷	۳/۱۰
۶	۵/۳۶	۵/۸۶	۳/۷۰
۶/۵	۵/۳۰	۵/۷۹	۳/۵۳
۷	۴/۸۸	۵/۱۲	۲/۹۵
۸	۲/۷۴	۳/۸۲	۲/۲۳

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۵۳)- اثر pH بر شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول. شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار، ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

همانطور که در شکل (۲-۵۳) مشاهده می‌شود، با افزایش pH از ۲/۰ تا ۶/۰ سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در pHهای بالاتر از ۶/۰ کاهش سیگنال تجزیه‌ای مشاهده می‌شود. کاهش سیگنال تجزیه‌ای در pHهای بالاتر از ۶/۰ را می‌توان به واکنش دیمریزاسیون این مشتقات نسبت داد [۱۰۷].

با توجه به نتایج به‌دست آمده pH=۶/۰ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

۲-۷-۳-۲- بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان دماغه آندی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول

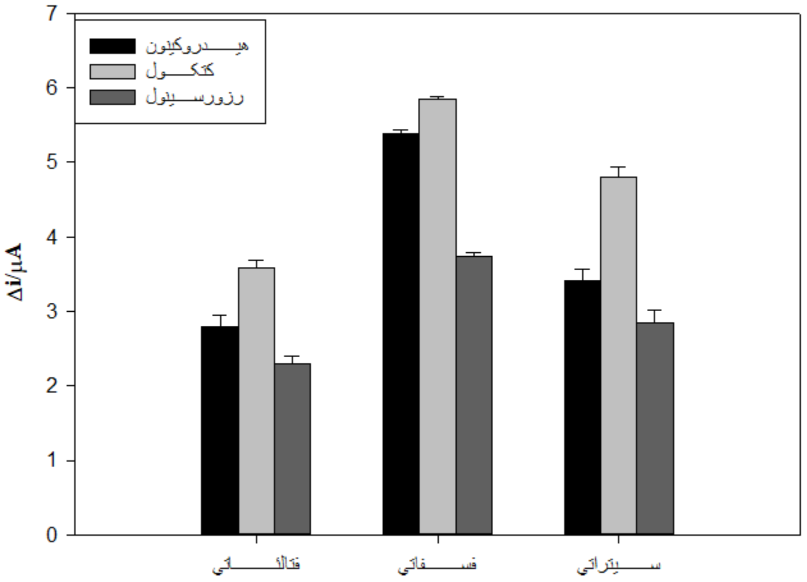
شدت جریان مربوط به دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سه بافر فسفاتی، سیتراتی و فتالاتی (pH=۶/۰ و غلظت ۰/۱۵ مولار) مورد مقایسه قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر مورد نظر به علاوهٔ ۵/۰ میلی‌لیتر آب مقطر را به سل دستگاه منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۹ ولت ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که یک میلی‌لیتر از محلول هیدروکینون با غلظت ۲۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول کتکول با غلظت ۲۰۰ میکرومولار، یک میلی‌لیتر از محلول رزورسینول با غلظت ۲۰۰ میکرومولار، دو میلی‌لیتر آب مقطر و ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر به سل دستگاه منتقل شد، سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی آن در ۰/۰ تا ۰/۹ ولت، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۵۵) و شکل (۲-۵۴) ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده حداکثر پاسخ تجزیه‌ای و بهترین تکرارپذیری در بافر فسفاتی با pH=۶/۰ مشاهده شد. بنابراین بافر فسفاتی به عنوان بافر مناسب برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول انتخاب شد.

جدول ۲-۵۵)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.

نوع بافر	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (μA)*

فسفاتی	۵/۳۹	۵/۸۵	۳/۷۴
سیتراتی	۳/۴۲	۴/۸۰	۲/۸۵
فتالاتی	۲/۷۹	۳/۵۹	۲/۲۹

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۵۴)- بررسی اثر نوع بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

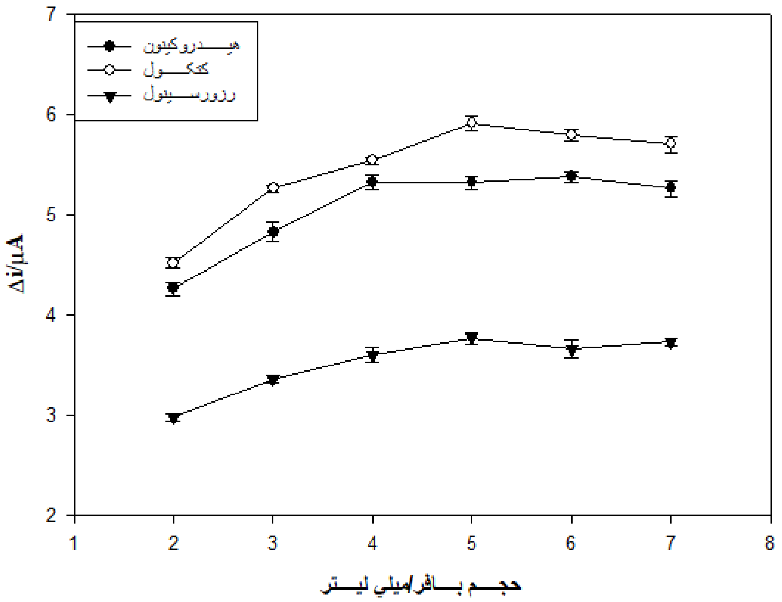
۲-۷-۳-۳- بررسی اثر حجم بافر

اثر حجم بافر فسفاتی با pH=۶/۰ بر بزرگی جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مورد بررسی قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام شاهد حجم‌های مختلفی ازمحلول بافر و آب مقطر (به حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر) را به سل الکتروشیمیایی منتقل کرده و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۹ ولت (نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl) ، با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه شاهد ثبت شد، با این تفاوت که حجم‌های مختلفی ازمحلول بافر و آب مقطر به علاوهٔ یک میلی‌لیتر از محلول هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰۰/۰ میکرومولار تهیه شده در بافر با pH=۶/۰ (به حجم نهایی ۱۰/۰ میلی‌لیتر) به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۵۶) و شکل (۲-۵۵) آمده است.

جدول ۲-۵۶)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر.

سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (µA)*	حجم بافر (ml)
۲/۹۸	۴/۵۶	۴/۲۶	۲/۰
۳/۳۶	۵/۲۶	۴/۸۳	۳/۰
۳/۶۰	۵/۵۴	۵/۳۳	۴/۰
۳/۷۷	۵/۹۱	۵/۳۲	۵/۰
۳/۶۶	۵/۷۹	۵/۳۸	۶/۰
۳/۷۳	۵/۷۶	۵/۲۶	۷/۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۵۵)- بررسی حجم بافر بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

افزایش حجم بافر باعث افزایش غلظت الکترولیت حامل (بافر فسفاتی) و در نتیجه کاهش مقاومت درونی محلول می‌شود. نتایج به‌دست آمده از این بررسی نشان می‌دهد، افزایش حجم بافر تا ۴/۰ میلی-لیتر باعث افزایش شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول می‌شود. در حجم‌های بیشتر از ۴/۰ میلی‌لیتر شدت جریان تقریبا ثابت می‌گردد. در نتیجه حجم ۵/۰ میلی‌لیتر از بافر فسفاتی با pH=۶/۰ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

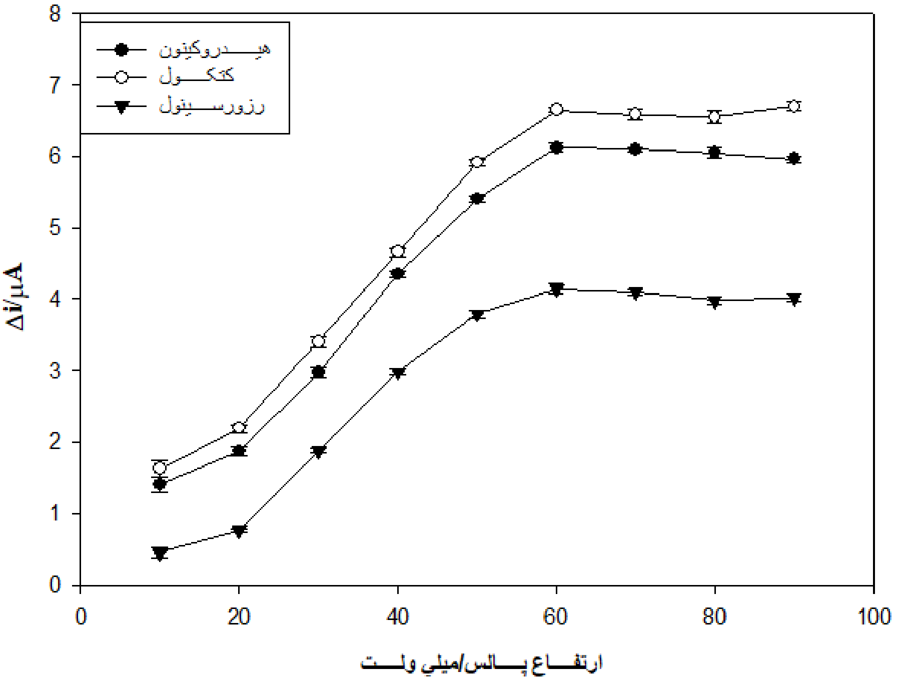
۲-۷-۳-۴- بررسی ارتفاع پالس

اثر ارتفاع پالس در ولتامتری پالس تفاضلی بر بزرگی جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور ارتفاع پالس در محدوده ۱۰ تا ۹۰ میلی‌ولت مطابق روش مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۵۷) و شکل (۲-۵۶) نشان داده شده است. با افزایش ارتفاع پالس تا ۶۰ میلی‌ولت شدت جریان اکسایش هیدروکینون، کتکول و رزورسینول افزایش می‌یابد و بعد از آن تقریبا ثابت می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده، ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت به عنوان مقدار بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول ۲-۵۷)- نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس.

سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (µA)*	ارتفاع پالس (mV)
۰/۴۵	۱/۶۲	۱/۴۰	۱۰
۰/۷۶	۲/۱۹	۱/۸۷	۲۰
۱/۸۸	۳/۴۰	۲/۹۷	۳۰
۲/۹۸	۴/۶۶	۴/۳۵	۴۰
۳/۷۹	۵/۹۱	۵/۴۰	۵۰
۴/۱۵	۶/۶۵	۶/۱۲	۶۰
۴/۱۰	۶/۵۸	۶/۱۰	۷۰
۳/۹۸	۶/۵۵	۶/۰۵	۸۰
۴/۰۲	۶/۷۰	۵/۹۶	۹۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۵۶)- بررسی ارتفاع پالس بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

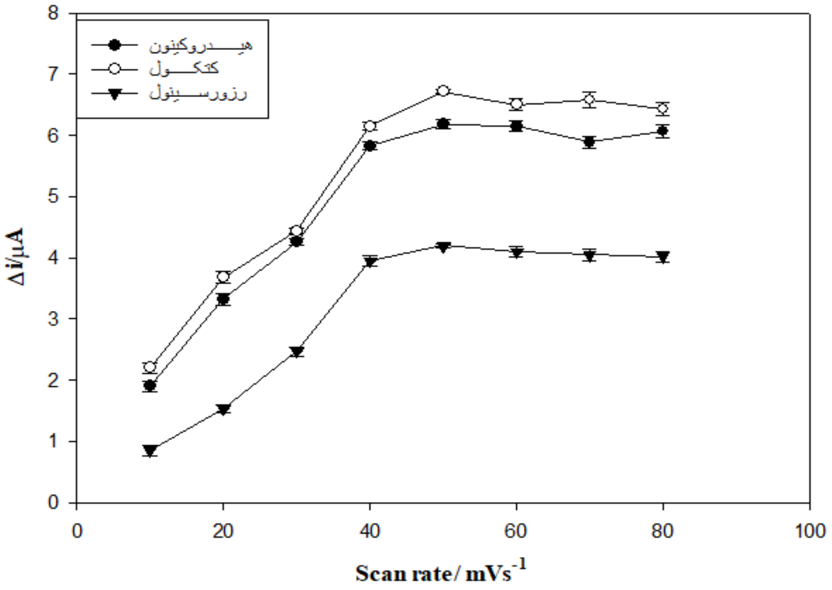
۲-۷-۳-۵- بررسی سرعت روبش

اثر سرعت روبش بر شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در محدوده ۱۰ تا ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه مطابق روش، مورد آزمایش قرار گرفت. شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با افزایش سرعت روبش تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه افزایش و سپس ثابت می‌شود. در سرعت روبش بالاتر از ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه دماغه‌های اکسایشی پهن‌تر می‌شوند که احتمال همپوشانی دماغه‌های اکسایش هیدروکینون و کتکول وجود دارد در نتیجه سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به عنوان سرعت روبش بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۵۸) و شکل (۲-۵۷) آمده است.

جدول ۲-۵۸)- نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش.

سرعت روبش (mV s-1)	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (μA)*	سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (μA)*
۱۰	۱/۹۰	۲/۲۰	۰/۸۵
۲۰	۳/۳۲	۳/۶۸	۱/۵۳
۳۰	۴/۲۶	۴/۴۴	۲/۴۷
۴۰	۵/۸۳	۶/۱۵	۳/۹۵
۵۰	۶/۱۸	۶/۷۲	۴/۲۰
۶۰	۶/۱۵	۶/۵۰	۴/۱۰
۷۰	۵/۸۹	۶/۵۸	۴/۰۵
۸۰	۶/۰۷	۶/۴۳	۴/۰۲

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۵۷)- بررسی سرعت روبش بر جریان دماغه اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول، شرایط: هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ۲۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت.

۲-۷-۴-شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر شدت جریان اکسایشی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در روش پالس تفاضلی، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

بافر: فسفاتی pH=۶/۰

حجم بافر: ۵/۰ میلی‌لیتر.

ارتفاع پالس: ۶۰ میلی‌ولت.

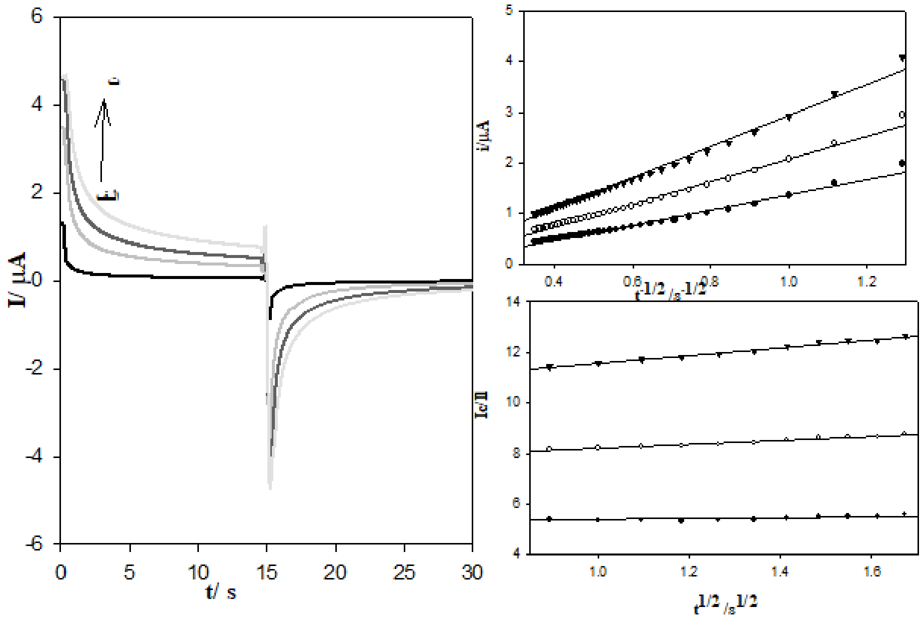
سرعت روبش: ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۲-۷-۵-بررسی اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به روش کرونوآمپرومتری

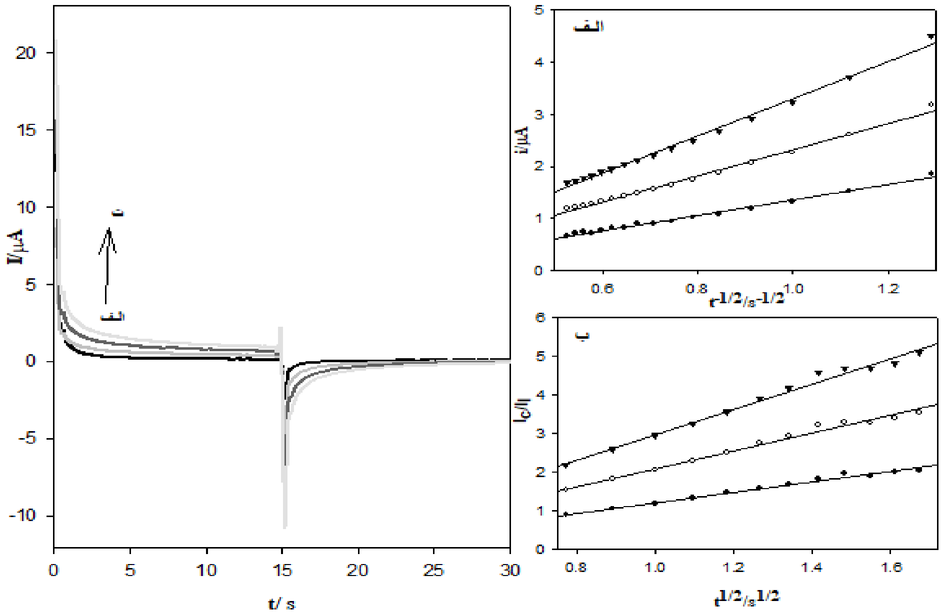
اکسایش الکتروکاتالیزوری مشتقات دی هیدروکسی بنزن در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی توسط روش کرونوآمپرومتری نیز مورد مطالعه قرار گرفت. کرونوآمپروگرام‌های حاصل از اعمال پله‌های پتانسیل ۲۰۰ میلی‌ولت و ۵۰ میلی‌ولت برای هیدروکینون، ۳۰۰ میلی‌ولت و ۱۵۰ میلی‌ولت برای کتکول و تک پله۸۰۰ میلی‌ولت برای رزورسینول (با توجه به برگشت ناپذیر بودن رزورسینول) به الکترود اصلاح شده در محلول بافر فسفاتی با pH=۶/۰ دارای غلظت‌های متفاوت (۲۰/۰، ۴۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار) از این گونه‌ها در شکل‌های (۲-۵۸)، (۲-۵۹) و (۲-۶۰) نشان داده شده است.

با استفاده از نمودارهای کرونوآمپرومتری و با استفاده از معادله کاترل (معادله (۱-۲)) ضریب انتشار برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، تعیین شدند. ضمیمه الف در شکل‌های (۲-۵۸)، (۲-۵۹) و (۲-۶۰) نمودار تغییرات $I\text{-}t^{-1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت از هیدروکینون، کتکول و رزورسینول نشان می‌دهد.تغییرات شیب خطوط $I\text{-}t^{-1/2}$ برحسب غلظت آنالیت‌ها رسم شد. از روی شیب نمودار حاصل مقدار ضریب انتشار هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به ترتیب $cm^2\ s^{-1}$ ۱۰$^{-۶}$× ۸/۳۶ ، $cm^2\ s^{-1}$ ۱۰$^{-۶}$× ۵/۳۴ و $cm^2\ s^{-1}$ ۱۰$^{-۵}$× ۳/۹۷ به‌دست آمد.

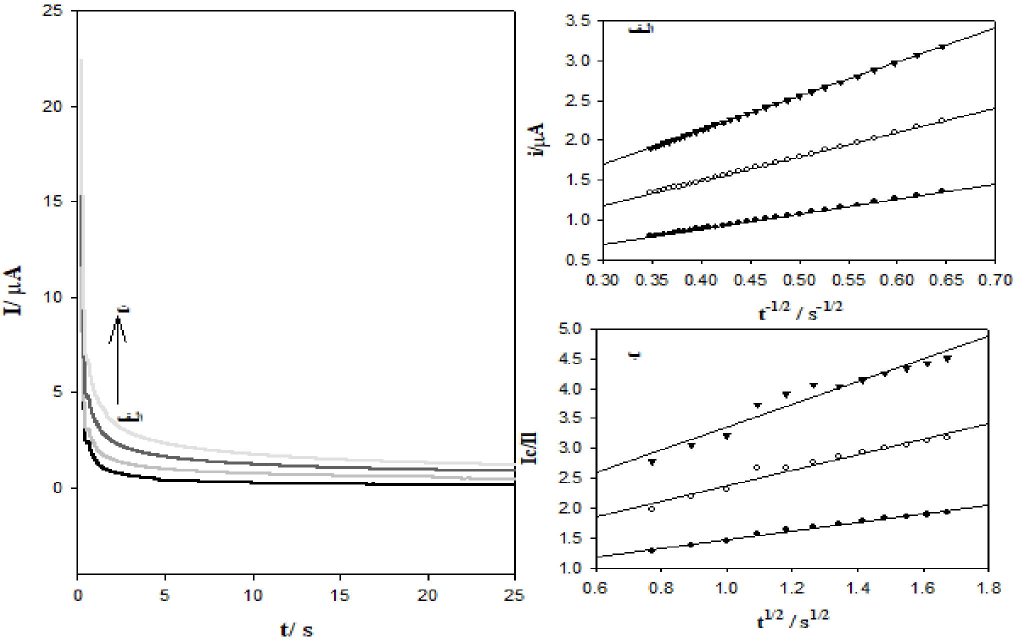
همچنین با استفاده از معادله گالوس (معادله (۱-۸)) می‌توان ثابت سرعت کاتالیستی را از شیب نمودار I_c/I_l نسبت به $t^{1/2}$ (ضمیمه ب شکل‌های (۲-۵۸)، (۲-۵۹) و (۲-۶۰)) به‌دست آورد. مقدار k در سطح الکترود اصلاح شده برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به ترتیب ۲/۹۴×۱۰^۴ $mol^{-1}\ L\ s^{-1}$، ۵/۱۴×۱۰^۴ $mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ و ۴/۱۴×۱۰^۴ $mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ محاسبه شد.



شکل ۲-۵۸)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفاتی pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرونوآمپروگرام‌ها.



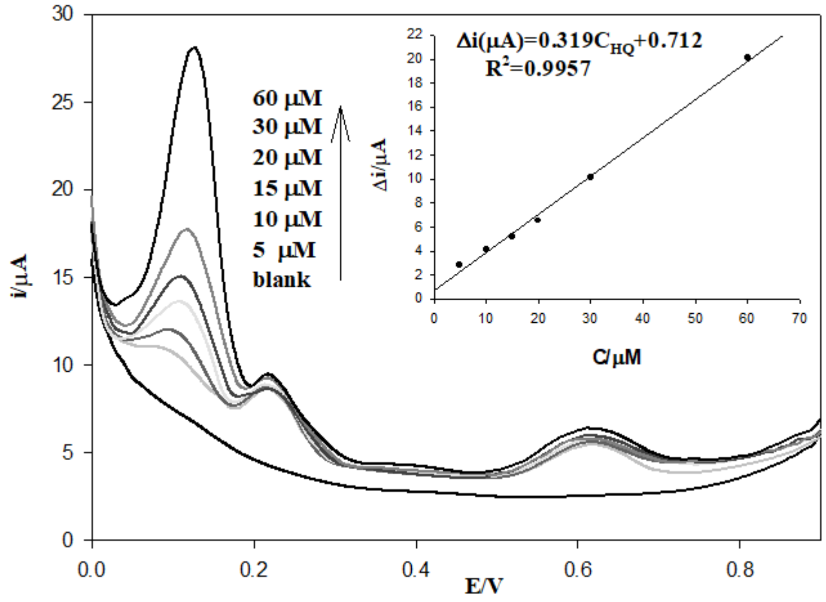
شکل ۲-۵۹)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفاتی pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار کتکول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها.



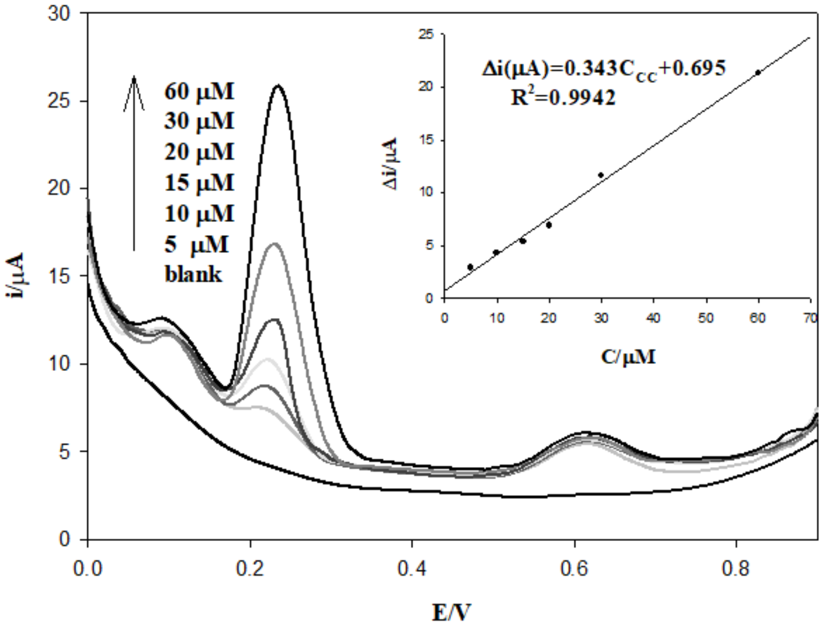
شکل ۲-۶۰)- کرونوآمپروگرام‌های الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در محلول بافر فسفاتی pH=۶/۰ حاوی غلظت‌های متفاوت الف) ۰/۰، ب) ۲۰/۰، پ) ۴۰/۰ و ت) ۶۰/۰ میکرومولار رزورسینول، ضمائم: (الف) تغییرات $I - t^{-1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها، (ب) نمودار تغییرات I_C / I_L نسبت به $t^{1/2}$ به‌دست آمده از کرنوآمپروگرام‌ها.

۲-۷-۶-منحنی کالیبراسیون

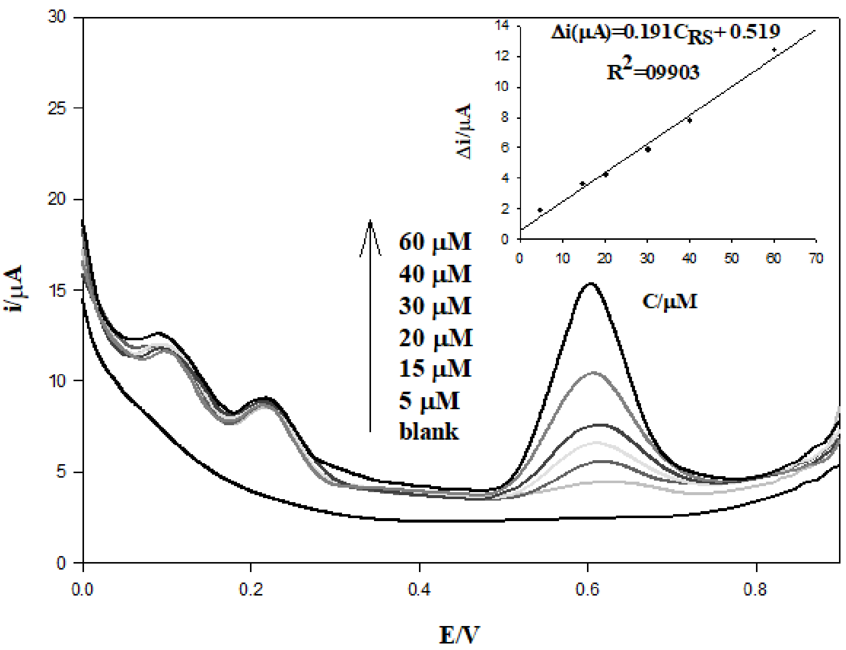
پس از دستیابی به شرایط بهینه برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، منحنی کالیبراسیون رسم گردید. برای ثبت ولتاموگرام پالس تفاضلی شاهد، ۵/۰ میلی‌لیتر ازمحلول بافر با pH=۶/۰ و ۵/۰ میلی‌لیتر آب‌مقطر به سل الکتروشیمیایی منتقل گردید و سپس روبش پتانسیل در محدودهٔ ۰/۰ تا ۰/۹ ولت با ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. ثبت ولتاموگرام مربوط به نمونه در شرایط مشابه با شاهد ولی در حضور مقادیر غلظتی مختلف هیدروکینون، کتکول و رزورسینول انجام شد. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی مربوط به الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در حضور غلظت‌های ثابت کتکول و رزورسینول و غلظت‌های متفاوت هیدروکینون (شکل (۲-۶۱))، غلظت‌های ثابت هیدروکینون و رزورسینول و غلظت‌های متفاوت کتکول (شکل (۲-۶۲)) و غلظت‌های ثابت هیدروکینون و کتکول و غلظت‌های متفاوت رزورسینول (شکل (۲-۶۳)) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت یک گونه، جریان دماغه اکسایشی آن افزایش می‌یابد در حالی که جریان دماغه اکسایشی دو ایزومر دیگر ثابت می‌باشد. ثابت بودن جریان دماغه اکسایشی یک گونه در حضور غلظت‌های متفاوت گونه‌های دیگر را می‌توان به مستقل بودن پاسخ آن‌ها از یکدیگر در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی نسبت داد.



شکل ۲-۶۱)- ولتاموگرام پالس تفاضلی هیدروکینون در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۱۰/۰ میکرومولار کتکول و رزورسینول، غلظت‌های هیدروکینون ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی-ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت.



شکل ۲-۶۲)- ولتاموگرام پالس تفاضلی کتکول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و رزورسینول، غلظت‌های کتکول ۵/۰، ۱۰/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار ، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت.



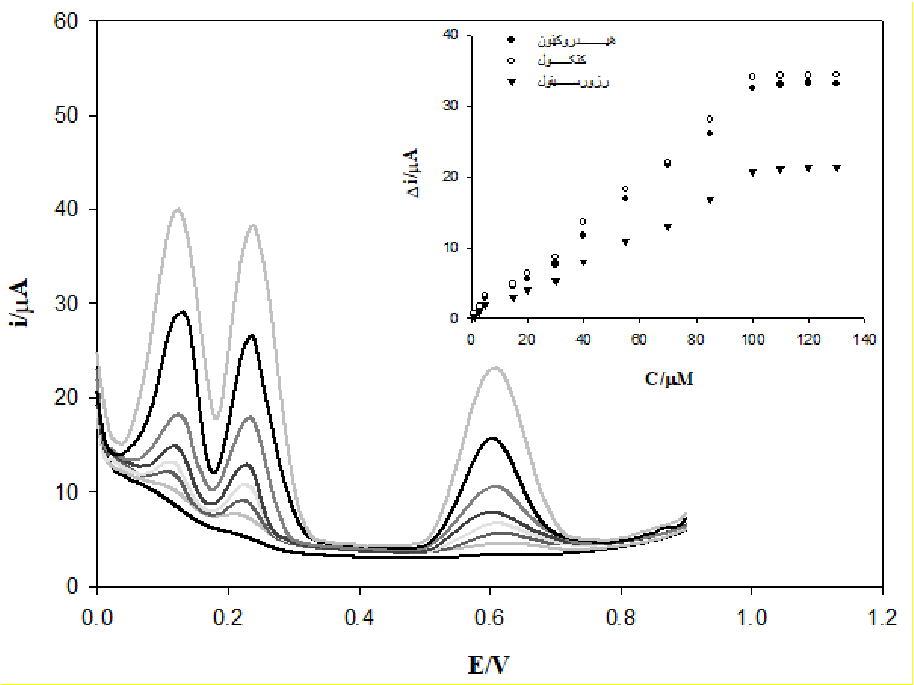
شکل ۲-۶۳)- ولتاموگرام پالس تفاضلی رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی در حضور ۱۰/۰ میکرومولار هیدروکینون و کتکول، غلظت‌های رزورسینول ۵/۰، ۱۵/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰، ۴۰/۰ و ۶۰/۰ میکرومولار ، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی-ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت.

ولتاموگرام‌های حاصل از اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول و منحنی کالیبراسیون در شکل (۲-۶۴) نشان داده شده است.

جدول ۲-۵۹)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون.

سیگنال تجزیه‌ای رزورسینول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای کتکول (µA)*	سیگنال تجزیه‌ای هیدروکینون (µA)*	غلظت (µM)
۰/۳۳	۰/۶۷	۰/۵۳	۱/۰
۰/۸۲	۱/۳۶	۱/۰۳	۳/۰
۱/۶۵	۲/۹۰	۲/۶۱	۸/۰
۳/۰۹	۵/۱۷	۴/۶۸	۱۵/۰
۴/۱۱	۶/۷۹	۶/۲۴	۲۰/۰
۵/۹۲	۹/۸۶	۹/۱۸	۳۰/۰
۸/۰۱	۱۳/۲۶	۱۲/۱۴	۴۰/۰
۱۰/۹۶	۱۸/۱۸	۱۶/۹۰	۵۵/۰
۱۳/۶۲	۲۳/۱۹	۲۱/۵۸	۷۰/۰
۱۶/۸۹	۲۸/۱۰	۲۶/۰۵	۸۵/۰
۲۰/۱۲	۳۴/۰۳	۳۱/۰۳	۱۰۰/۰

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل ۲-۶۴)- ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، بافر pH=۶/۰ فسفاتی و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پالس ۶۰ میلی‌ولت.

معادلهٔ منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول به صورت زیر است. در این معادله‌ها Δi اختلاف شدت جریان نمونه و شاهد بر حسب میکروآمپر و C_{HQ} غلظت هیدروکینون، C_{CC} غلظت کتکول و C_{RS} غلظت رزورسینول بر حسب میکرومولار است. نتایج نشان می‌دهد که در گسترهٔ غلظتی ۰/۸ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار برای هیدروکینون و کتکول، ۱/۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار برای رزورسینول رابطهٔ خطی با سیگنال تجزیه‌ای وجود دارد.

$$\Delta i(\mu A) = 0.307\, C_{HQ}(\mu M) + 0.110 \quad R^2 = 0.9952$$ معادله ۲-۱۲)

$$\Delta i(\mu A) = 0.329\, C_{CC}(\mu M) + 0.165 \quad R^2 = 0.9980$$ معادله ۲-۱۳)

$$\Delta i(\mu A) = 0.198\, C_{RS}(\mu M) + 0.104 \quad R^2 = 0.9985$$ معادله ۲-۱۴)

۲-۷-۷-دقت، صحت و حد تشخیص

جهت بررسی دقت و صحت این روش از سه غلظت ۱۵/۰، ۲۵/۰ و ۵۰/۰ میکرومولار مخلوط هیدروکینون، کتکول و رزورسینل استفاده شد. به این منظور چهار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه به دست آمده در هر غلظت انجام شد. پس از ثبت ولتاموگرام‌ها، شدت جریان‌های آندی اندازه‌گیری و غلظت‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد. انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۶۰) نشان می‌دهد که روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است (مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای چهار اندازه‌گیری، ۳/۱۸ می‌باشد).

جدول ۲-۶۰)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط بهینه.

غلظت استاندارد (µM)			CI±غلظت اندازه‌گیری شده (µM)			%RSD n=4			%بازیابی		
HQ	CC	RS	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS
۱۵/۰	۱۵/۰	۱۵/۰	۱۴/۶۴±۰/۵۲	۱۴/۵۰±۰/۸۷	۱۴/۶۲±۰/۵۱	۲/۲۵	۳/۷۹	۲/۱۹	۹۷/۶	۹۶/۷	۹۷/۵
۲۵/۰	۲۵/۰	۲۵/۰	۲۴/۵۸±۰/۵۱	۲۴/۷۸±۰/۵۶	۲۴/۴۴±۰/۹۷	۱/۳۰	۱/۴۱	۲/۵۰	۹۸/۳	۹۹/۱	۹۷/۸
۵۰/۰	۵۰/۰	۵۰/۰	۴۹/۵۱±۰/۵۹	۴۹/۳۴±۱/۱۳	۴۹/۸۸±۰/۸۹	۰/۷۴	۱/۴۵	۱/۱۲	۹۹/۰	۹۸/۷	۹۹/۸

HQ: هیدروکینون، CC: کتکول، RS: رزورسینول و CI : فاصله اطمینان

برای تعیین حد تشخیص این روش از معادلۀ (۲-۶) استفاده شد. برای به دست آوردن انحراف استاندارد سیگنال شاهد در شرایط بهینه، ۸ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. پس از اندازه‌گیری شدت جریان شاهد در پتانسیل‌های ۰/۱۰، ۰/۲۲ و ۰/۶۱ ولت بر روی هر ولتاموگرام، انحراف استاندارد سیگنال شاهد، ۰/۰۲۵ میکروآمپر برای هیدروکینون، ۰/۰۲۶ میکروآمپر برای کتکول و ۰/۰۲۴ میکروآمپر برای رزورسینول به دست آمد که با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون برای هیدروکینون، کتکول و رزورسینول حد تشخیص ۰/۲۴ میکرومولار برای هیدروکینون، ۰/۲۴ میکرومولار برای کتکول و ۰/۲۶ میکرومولار برای رزورسینول با استفاده از معادلۀ (۲-۶) به‌دست آمد.

۲-۷-۸-تکرارپذیری و تکثیرپذیری

به‌منظور بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکترود ساخته شده، اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، توسط سه الکترود مختلف (ساخته شده در سه روز متفاوت) با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. در هر روز هشت اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت. نتایج به‌دست آمده در جدول (۲-۶۱) گزارش شده است. نتایج به‌دست آمده، به‌صورت آماری با کمک روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت (جدول (۲-۶۲)). براین اساس مقدار F محاسبه شده (F_{cal}= ۳/۳۵ برای هیدروکینون، F_{cal}= ۳/۶۹ برای کتکول و F_{cal}= ۴/۳۵ برای رزورسینول) کوچکتر از مقدار F بحرانی (F_{tab}= ۴/۴۶) برای آزمون دو طرفه به‌دست آمد. با توجه به این نتایج الکترود ساخته شده تکرارپذیری و تکثیرپذیری خوبی دارد.

جدول ۲-۶۱)- نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان ۲۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و کتکول.

الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی	انحراف استاندارد±میانگین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده		
	HQ	CC	RS
روز اول	۶/۱۵±۰/۰۶	۶/۵۹±۰/۰۸	۳/۹۶±۰/۱۲
روز دوم	۶/۰۱±۰/۱۱	۶/۵۰±۰/۱۳	۴/۰۲±۰/۱۶
روز سوم	۶/۱۲±۰/۱۵	۶/۶۳±۰/۰۶	۴/۱۴±۰/۰۷

HQ: هیدروکینون، *CC*: کتکول و *RS*: رزورسینول.

جدول ۲-۶۲)- تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری همزمان ۲۰/۰ میکرومولار هیدروکینون، رزورسینول و کتکول توسط الکترودهای مختلف در روزهای مختلف توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی.

منبع تغییرات	مجموع مربعات			واریانس			درجه آزادی	مقدار F		
	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS		HQ	CC	RS
بین گروه‌ها	۰/۰۸۶۹	۰/۰۶۸۰	۰/۱۳۰۱	۰/۰۴۳۴	۰/۰۳۴۰	۰/۰۶۵۱	۲			
درون گروه	۰/۲۷۱۹	۰/۱۹۳۶	۰/۳۱۴۱	۰/۰۱۲۹	۰/۰۰۹۲	۰/۰۱۵۰	۲۱	۳/۳۵	۳/۶۹	۴/۳۵
کل	۰/۳۵۸۷	۰/۲۶۱۶	۰/۴۴۴۲				۲۳			

HQ: هیدروکینون، *CC*: کتکول و *RS*: رزورسینول

۲-۷-۹-بررسی اثر مزاحمت‌ها

برای بررسی قابلیت کاربرد الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی، در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در نمونه‌های حقیقی در شرایط بهینه (در حضور هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با غلظت ppm ۱/۰ در محلول بافر فسفاتی (۵/۰ میلی‌لیتر، pH ۶/۰)) اثر مزاحمت گونه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در بررسی اثر مزاحمت‌ها به صورت زیر بود:

ولتاموگرام پالس تفاضلی با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در گسترۀ پتانسیل ۰/۰ تا ۰/۹ ولت ثبت شد. این اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شده و شدت جریان اکسایشی در پتانسیل‌های ۰/۱۰، ۰/۲۲ و ۰/۶۴ ولت ثبت گردید سپس انحراف استاندارد متناظر با این ۳ اندازه‌گیری محاسبه گردید. سپس محلول‌هایی با همان شرایط قبلی، ولی در حضور گونه‌های بالقوه مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. گونه‌هایی که در حضور آن‌ها جریان آندی در محدودۀ $\Delta\bar{i}\pm3S$ قرار گرفت به عنوان گونۀ غیر مزاحم در نظر گرفته شدند و در غیر این صورت مزاحم بوده و آنقدر غلظت آن‌ها کاهش داده شد تا حد غلظتی مزاحمت آن‌ها مشخص شود. در این رابطۀ $\Delta\bar{i}$ میانگین شدت جریان تجزیه‌ای مربوط به ۳ اندازه‌گیری تکراری در غلظت ppm ۱/۰ هیدروکینون، کتکول و رزورسینول و S انحراف استاندارد شدت جریان اندازه‌گیری شده در ۳ اندازه‌گیری می‌باشد. نتایج در جدول (۲-۶۳) نشان داده شده است.

بیشتر گونه‌های مورد بررسی در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول مزاحمت ایجاد نمی‌کنند. گونه‌های اوریک اسید، دوپامین، استامینوفن، آسکوربیک اسید به‌خاطر همپوشانی دماغه اکسایشی تا ۵۰ برابر ایجاد مزاحمت می‌کنند. این نتایج نشان‌دهندۀ گزینش‌پذیری خوب روش پیشنهادی می‌باشد.

جدول ۲-۶۳)- بررسی مزاحمت برخی گونه‌ها در اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول .

گونه‌های مورد بررسی	حد مجاز غلظت گونه به غلظت هیدروکینون، کتکول و رزورسینول (w/w)
$H_2PO_4^-$, CO_3^{2-}, Cl^-, F^-, NO_3^-, Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, EDTA، مالتوز، گلکوز، لاکتوز	۸۰۰
فتالئات، سیتریک اسید، تیاوره استات، سیترات، اوره	۴۰۰
ویتامین ب۱، ویتامین ب۲، ال-سیستئین	۱۰۰
اوریک اسید، دوپامین، استامینوفن، آسکوربیک اسید	۵۰

۲-۷-۱۰- آنالیز نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی کارایی روش، نمونه های آب شهر شاهرود و آب آبشار مجن با استفاده از روش افزایش استاندارد مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌های حقیقی آب بعد از عبور از کاغذ صافی واتمن نمره ۴۲ بدون آماده سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج در جدول(۲-۶۴) آورده شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی نشان دهنده دقت و صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول می‌باشد.

جدول ۲-۶۴)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در نمونه حقیقی (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده (μM)			مقدار اندازه‌گیری شده انحراف استاندارد± (μM)			مقدار t محاسبه شده			درصد بازیابی		
	HQ*	CC*	RS*	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS
آب شهر	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	ND*	ND	ND	-	-	-	-	-	-
	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۶۴±۰/۳۰	۹/۷۹±۰/۲۱	۹/۷۲±۰/۲۷	۲/۰۸	۱/۷۳	۱/۸۰	۹۶/۴	۹۷/۹	۹۷/۲
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۹/۷۶±۰/۲۵	۲۰/۶۱±۰/۲۶	۱۹/۲۴±۰/۴۲	۱/۶۶	۴/۰۶	۳/۱۳	۹۸/۸	۱۰۳/۰	۹۶/۲
آبشار مجن	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	ND	ND	ND	-	-	-	-	-	-
	۱۵/۰۰	۱۵/۰۰	۱۵/۰۰	۱۴/۶۷±۰/۲۲	۱۴/۸۷±۰/۲۱	۱۴/۶۰±۰/۳۳	۲/۶۰	۱/۰۷	۲/۱۰	۹۷/۸	۹۹/۱	۹۷/۳
	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۲۹/۷۲±۰/۲۵	۲۹/۶۸±۰/۱۸	۲۹/۲۱±۰/۸۶	۱/۹۴	۳/۰۸	۱/۵۹	۹۹/۱	۹۸/۹	۹۷/۴

*HQ: هیدروکینون، CC: کتکول و RS: رزورسینول، ND : مشاهده نشد

۲-۷-۱۱- نتیجه‌گیری

در این بخش از پایان‌نامه حسگر ولتامتری بر پایه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی برای اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن مورد بررسی قرار گرفت. برای تثبیت نانولوله‌های کربنی در سطح الکترود از روش قطره‌گذاری و برای نشاندن لایه پلیمری از روش الکتروپلیمریزاسیون استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۲-۵۲) مشاهده می‌شود، دماغه‌های اکسایش هیدروکینون و رزورسینول در سطح الکترود اصلاح شده به صورت کاملا جدا از هم، با شدت جریان افزایش یافته و در پتانسیل‌های منفی‌تری ظاهر شده است. برای رسیدن به شرایط بهینه، پارامترهای موثر بر شدت جریان دماغه اکسایشی ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن مورد بررسی‌قرار گرفتند. همچنین پارامترهای سینتیکی همچون ضریب نفوذ و ثابت سرعت کاتالیستی به روش کرونوآمپرومتری تعیین شدند. حسگر ولتامتری پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول با برخی الکترودهای اصلاح شده دیگر و حسگر پیشنهادی در بخش دوم این پایان‌نامه مقایسه شده است (جدول (۲-۶۵)). همان‌طور که در جدول (۲-۶۵) مشاهده می‌شود، حد تشخیص روش پیشنهادی از روش‌های پیشنهادی در مراجع ۶۷، ۶۸، ۷۰، ۷۱، ۷۳ و ۷۴ پایین‌تر است. همچنین روش پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده در مرجع ۶۸ دارای دامنه خطی وسیعتری می‌باشد. روش گزارش شده در مرجع ۷۹، حسگر ولتامتری بر پایه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با CTAB عامل دار شده با گرافن اکساید/نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌باشد. این روش دارای ارقام شایستگی بهتری نسبت به روش پیشنهادی است درحالیکه حسگر پیشنهادی نسبت به حسگر گزارش شده در مرجع ۷۹ دارای مراحل ساخت ساده تر و سریعتر می‌باشد. روش پیشنهادی با الکترود اصلاح شده بانانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی نسبت به الکترود اصلاح شده در بخش دوم این پایان نامه دارای دامنه خطی وسیعتری می‌باشد. حسگر پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول در نمونه‌های حقیقی آب شهر شاهرود و

آبشار مجن از قابلیت مناسبی برخوردار است.

جدول ۲-۶۵)- مقایسۀ الکترود اصلاح شده پیشنهادی با برخی الکترودهای اصلاح شده مختلف.

الکترود	دامنه خطی (µM)			حد تشخیص (µM)			روش	مرجع
	HQ	CC	RS	HQ	CC	RS		
GC/GCE	۱-۳۰۰	۱-۴۰۰	۱-۵۵۰	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۷۵	DPV	۷۱
CTAB-GO/MWNT /GCE	۰/۱-۲۰۰	۰/۱-۴۰۰	۱-۱۰۰	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۲۰	CV	۷۹
CoCHF/Gr/GCE	۱-۱۵۰	۱-۲۰۰	۳/۵-۲۵۰	۰/۲۰	۰/۲۱	۰/۳۵	DPV	۷۲
Gr/CILE	۱۰-۴۰۰	۱۰-۳۰۰	۱-۱۷۰	۱/۸۰	۰/۷۴	۰/۳۶	DPV	۷۴
Au/pAMTa-MWNTs/GCE	۷/۲-۳۹۱	۳/۶-۱۸۳	۸/۴-۳۹۸	۰/۳۰	۰/۲۴	۰/۶۰	DPV	۷۳
SWNT-GCE	۰/۴-۱۰	۰/۴-۱۰	۰/۴-۱۰	۰/۱۲	۰/۲۶	۰/۳۰	DPV	۶۸
ME-MWCNT	۱-۱۰۰	۱-۱۰۰	۶-۱۰۰	۰/۳۰	۰/۲۰	۰/۶۰	Amp	۷۰
MWCNT-GCE	۲-۱۰۰	۲-۱۰۰	۵-۸۰	۰/۶	۰/۶	۱/۰	LSV	۶۷
Poly(EBT)/GCE	۰/۲-۷۰	۰/۵-۷۰	۱/۰-۷۰	۰/۰۸	۰/۱۴	۰/۴۵	DPV	بخش اول
Poly(HNB)/MWCNTs/GCE	۰/۸-۱۰۰	۰/۸-۱۰۰	۱/۰-۱۰۰	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۶	DPV	حسگر پیشنهادی

HQ: هیدروکینون، CC: کتکول و RS: رزورسینول، GC/GCE: الکترود کربن شیشه اصلاح شده با کامپوزیت گرافن-چیتوسان، CTAB-GO/MWNT /GCE: الکترود کربن شیشه اصلاح شده با CTAB عامل دار شده با گرافن اکساید/نانولوله کربنی چند دیواره، CoCHF/Gr/GCE: الکترود کربن شیشه اصلاح شده با گرافن/کبالت هگزافرات، pAMTa: پلی-۳-آمینو-۵-مرکاپتو-۱،۲،۴-تریازول، ME: الکترود اصلاح شده نانولوله‌های کربنی چند دیواره، DPV: ولتامتری پالس تفاضلی، CV: ولتامتری چرخه‌ای، Amp: آمپرومتری، LSV: ولتامتری روبش خطی.

فصل سوم- نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

نتیجه‌گیری:

در این پایان‌نامه، الکترود کربن شیشه‌ای با فیلم پلیمری سولوکروم سیاه تی به روش الکتروپلیمریزاسیون اصلاح گردید و برای اولین‌بار به عنوان حسگر الکتروشیمیایی برای اندازگیری همزمان استامینوفن و دوپامین استفاده شد. الکترود کربن شیشه‌ای با فیلم پلیمری اریوکروم سیاه تی اصلاح و برای اولین بار به عنوان حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح الکترود، امپدانس، بررسی سرعت اسکن و مساحت سطح الکترود وجود لایه پلیمری الکتروفعال را در سطح الکترود نشان داد. فعالیت الکتروکاتالیزوری لایه پلیمری در سطح الکترود کربن شیشه‌ای، با افزایش شدت جریان آندی آنالیت‌ها و جابه جایی پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر نشان داده شد.

پارامترهای موثر بر ساخت حسگر پیشنهادی با لایه پلیمری سولوکروم سیاه و پارامترهای موثر بر اندازه‌گیری مورد بررسی قرار گرفت. روش اصلاح سریع و ساده الکترود، مستقل بودن این حسگر ولتامتری از مزاحمت‌های احتمالی، حد تشخیص پایین، محدوده‌ی دینامیک خطی مناسب و حساسیت بالا در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین و ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن از ویژگی‌های این حسگر می‌باشد. بررسی دقت و صحت روش در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دوپامین و اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن نشان دهنده دقت و صحت بالای روش پیشنهادی می‌باشد.

اندازه‌گیری این گونه‌ها در نمونه‌های حقیقی آب، دارویی و بیولوژیکی توانایی خوب حسگر ولتامتری پیشنهادی را نشان می‌دهد. کارایی حسگر ولتامتری پیشنهادی در اندازه‌گیری این ترکیبات نسبت به سایر حسگرهای ارائه شده توسط محققین دیگر، مقایسه شد. حسگر پیشنهادی دارای حد تشخیص و دامنه خطی قابل مقایسه‌ای با اکثر حسگرهای ارائه شده در منابع دیگر می‌باشد. پارامترهای سینتیکی همچون ضریب نفوذ و ثابت سرعت کاتالیزوری به روش کرونوآمپرومتری برای دوپامین و استامینوفن و ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن در سطح الکترود اصلاح شده با لایه پلیمر سولوکروم

سیاه، تعیین شدند.

در بخش دیگر این پایان‌نامه، حسگر ولتامتری جدید بر پایه اصلاح الکترود کربن شیشه‌ای با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی مورد مطالعه قرار گرفت. تا کنون گزارشی مبنی بر استفاده از لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی به عنوان اصلاح‌کننده سطح الکترود در منابع علمی ارائه نشده است. در این تحقیق برای اولین بار از پلیمر هیدروکسی نفتول آبی که به روش الکتروپلیمریزاسیون در سطح الکترود تثبیت شده، به عنوان اصلاح‌کننده سطح استفاده شده است. این حسگر ولتامتری جدید برای اندازه-گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم (بخش سوم پایان نامه) و اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی‌هیدروکسی بنزن (بخش چهارم پایان نامه) مورد بررسی قرار گرفت. وجود نانولوله‌های کربنی در سطح الکترود باعث افزایش سطح موثر الکترود، رسانایی و درنتیجه افزایش شدت جریان اکسایشی گونه‌های مورد بررسی در سطح الکترود اصلاح شده می‌شود. از طرفی نانولوله‌های کربنی باعث پخش یکنواخت تر کاتالیزورها در سطح الکترود می‌شوند و همچنین سرعت انتقال الکترون را در واکنش‌های الکتروشیمیایی افزایش می-دهند [۱۰۸]. پلیمر هیدروکسی نفتول آبی به عنوان یک گونه الکتروفعال در سطح الکترود به عنوان یک حدواسط عمل می‌کند. عملکرد حدواسط الکتروشیمیایی، تسهیل انتقال بار بین گونه‌ی مورد نظر و الکترود می‌باشد. از این رو، انتقال الکترون بین الکترود و حدواسط اتفاق می‌افتد، نه این که به طور مستقیم بین الکترود و گونه‌ی مورد نظر انجام شود. شکل فعال کاتالیزور دوباره به طریق الکتروشیمیایی تولید می‌شود. نتایج کلی اثر حدواسط افزایش در چگالی جریان و راحت‌تر اکسید شدن گونه می‌باشد. مورفولوژی سطح الکترود، امپدانس، بررسی سرعت اسکن و مساحت سطح الکترود وجود لایه پلیمری الکتروفعال را در سطح الکترود نشان داد.

پارامترهای موثر بر ساخت حسگر ولتامتری با نانولوله‌های کربنی و لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی و پارامترهای موثر بر اندازه‌گیری مورد بررسی قرار گرفت. حسگر الکتروشیمیایی تهیه شده، دارای حساسیت و گزینش‌پذیری بالایی در اندازه‌گیری همزمان ولتامتری استامینوفن و دیکلوفناک سدیم (بخش سوم) و ایزومرهای دی‌هیدروکسی بنزن (بخش چهارم) می‌باشد. پارامترهای سینتیکی همچون

ضریب نفوذ و ثابت سرعت کاتالیزوری به روش کرونوآمپرومتری برای استامینوفن و دیکلوفناک سدیم و ایزومرهای دی هیدروکسی بنزن در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر هیدروکسی نفتول آبی، تعیین شدند.

رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و فیلم پلیمری هیدروکسی نفتول آبی برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در نمونه‌های حقیقی دارویی قرص استامینوفن، قرص دیکلوفناک سدیم، آمپول دیکلوفناک سدیم و نمونه بیولوژیکی سرم خون به‌منظور یافتن کاربرد عملی الکترود اصلاح‌شده، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده دقت و صحت بالای الکترود مورد نظر در اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم در نمونه‌های حقیقی مختلف می‌باشد. اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و دیکلوفناک سدیم توسط حسگر ولتامتری پیشنهادی با روش‌های تجزیه‌ای دیگر مورد مقایسه قرار گرفت (جدول (۲-۵۲)). روش پیشنهادی دارای حدتشخیص پایین‌تر، دامنه خطی وسیع‌تر و سرعت اندازه‌گیری بهتری نسبت به روش‌های مورد مقایسه می‌باشد.

نمونه های آب شهر شاهرود و آب آبشار مجن به عنوان نمونه حقیقی مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر t (با در نظر گرفتن مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ٪۹۵ برای سه اندازه‌گیری) و درصد بازیابی نشان دهنده دقت و صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان هیدروکینون، کتکول و رزورسینول را نشان داد (جدول (۲-۶۳)). همچنین اندازه‌گیری همزمان ایزومرهای دی-هیدروکسی بنزن با حسگر ولتامتری پیشنهادی با حسگرهای ولتامتری دیگر مورد مقایسه قرار گرفت (جدول (۲-۶۴)). ارقام شایستگی روش پیشنهادی نسبت به حسگرهای دیگر بهتر می‌باشد.

آینده‌نگری:

- ✓ استفاده از پلیمر اریوکروم سیاه تی به همراه نانوذرات به عنوان اصلاح‌کننده سطح الکترود جهت اندازه‌گیری ترکیبات دارویی دیگر.
- ✓ استفاده از الکترود اصلاح شده با لایه پلیمری هیدروکسی نفتول آبی برای اندازه‌گیری برخی از ترکیبات مهم بیولوژیکی و دارویی دیگر.
- ✓ بررسی الکتروپلیمریزاسیون رنگ‌های آزو دیگر به عنوان واسطه انتقال الکترون در سطح الکترود.
- ✓ ساخت حسگرهای جدید با ترکیب چند پلیمر برای افزایش کارایی الکترود.
- ✓ پیش تغلیظ و اندازه‌گیری فلزات سنگین با استفاده از پلیمرهای پیشنهادی.

مراجع:

[1] Moane, S. M., (**1997**) PhD. Thesis, "Electroanalysis of Some Compounds of Biological and Industrial Importance", **Dublin City University.** School of Chemical Sciences.

[2] Millan K. M., Saraullo S., Mikkelson S. R. (**1994**) " Voltammetric DNA Biosensor for Cystic Fibrosis Based on a Modified Carbon Paste Electrode" **Anal.Chem.**, **66,** pp **2943-2948**.

[3] Logan T. White.(**2000**) , "**Hazardous Gas Monitoring. A Guide for Semiconductor and Other Hazardous Occupancies**", William Andrew Pub.

[4] Wang J, Pamidi V.A., Park D.S. (**1996**) "Screen-printable sol-gel enzyme-containing carbon inks" **Anal. Chem., 68**, pp **2705-2708.**

[5] Cahan B, Chen C. (**1982**) "The Nature of the Passive Film on Iron. II. AC mpedance Studies" **J. Electrochem. Soc., 129**, PP **474-480.**

[6] Pickup P.G, Kuo K.N, Murray R.W., **(1983)** "Electrodeposition of Metal Particles and Films by a Reducing Redox Polymer" **J. Electrochem. Soc., 152,** pp **97-109.**

[7] Malinauskas A, **(1999)** "Electrocatalysis at conducting polymers" **Synth. Met., 107,** pp **75-83.**

[8] G. Bidan G, **(1992)** "Electroconducting conjugated polymers: New sensitive matrices to build up chemical or electrochemical sensors. A review" **Sens. Actuators, B, 6,** pp **45-56.**

[9] Updike S.J, Hicks G.P, **(1967)** "The Enzyme Electrode" **Nature, 214,** pp **986-988.**

[10] Protsailo L.V, Fawcett W.R, **(2000)** "Studies of electron transfer through self-assembled monolayers using impedance spectroscopy" **Electrochim. Acta., 45,** pp **3497- 3505.**

[11] Chidsey C.E.D, Murray R.W, **(1986)** "Electroactive Polymers and Macromolecular Electronics" **Science, 231,** pp **25-31.**

[12] Laaksonen T, Pelliniemi O, Quinn B.M, **(2006)** "QuinnIon permeability of SAMs on nanoparticle surfaces" **J. Am. Chem. Soc., 128,** pp **4341-4346.**

[13] Hickman J.J, Ofer D, Laibinis P.E, Whitesides G.M, Wrighton M.S, **(2006)** “Molecular self-assembly of 2-terminal, voltammetric microsensors with internal references” **Science, 252,** pp **688-691.**

[14] Niu C.M, Sichel E.K, Hoch R, Moy D, Tennent H, **(1997)** “High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes” **Appl. Phys. Lett., 70,** pp **1480-1482.**

[15] Alkire R. C, Kolb D. M, (**2009**), “**Advances in Electrochemical Science and Engineering**” WILEY-VCH Weinheim, Germany.

[16] Durst R. A, Baumner A. J, Murray R. W, Buck R. P, Andrieux C. P, **(1997)** “Chemically Modified Electrodes: Recommended Terminology and Definitions” **Pure Appl. Chem.,** 69, pp **1317-1323.**

[17] Bard A.J, Faulkner L.R, (**2002**), “**Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**” 2nd ed. ed., John Wiley and Sons Inc., New York.

[18] Ulakhovich N.A, Medyantseva E.P, Budnikov G.K, (**1993**) “Carbon-paste electrode as a sensor in voltammetric analysis” **J. Anal. Chem.**, **48,** pp **682-694.**

[19] Vytras K, Svancara I, (**1994**), “Application of carbon-paste electrodes in electroanalysis” **Chem. Listy, 88**, pp **412-422.**

[20] Svancara I, Vytras K, Barek J, Zima J, (**2001**), “Carbon paste electrodes in modern electroanalysis” **Crit. Rev. Anal. Chem., 31**, pp **311- 345.**

[21] Svancara I, Walcarius A, Kalcher K, Vytras K, (**2009**), “Carbon paste electrodes in the new millennium (a review)” **Cent. Eur. J. Chem., 7,** pp **598-656.**

[22] Tsionsky M, Gun G, Glezer V, Lev O, (**1994**), “Sol-Gel-Derived Ceramic-Carbon Composite Electrodes: Introduction and Scope of Applications” **Anal. Chem., 66**, pp **1747-1753.**

[23] Livage J, Coradin T, Roux C, (**2001**), “Encapsulation of biomolecules in silica gels” **J. Phys: Condens. Matter, 13,** pp **673-691.**

[24] Maleki N, Safavi A, Tajabadi F, (**2006**), “High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder” **Anal. Chem., 78,** pp **3820-3826.**

[25] Hagiwara R, Lee J.S, (**2007**), “Ionic liquids for electrochemical devices” **Electrochemistry, 75,** pp **23-34.**

[26] Lyons M.E.G, Malcolm R.S, Cunnane V, (**1994**), “Eirelec '93: electrochemistry to the year 2000, Adare, Co. Limerick, Ireland, 11–15 September, 1993. Two cultures revisited” **Analyst, 119,** pp **715-716.**

[27] Price J.F, Baldwin R.P, (**1980**), “Preconcentration and determination of ferrocenecarboxaldehyde at a chemically modified platinum electrode” **Anal. Chem., 52,** pp **1940-1944.**

[28] Krull I, Elis D.N., Brennan J, Brown R, Thompson M, Ghaemmaghami V, Kallury K, (**1991**), “” **Anal Proceed, 28,** pp **366-377.**

[29] Downward A.J, Pletcher D, (**1986**), “A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in acetonitrile” **J. Electroanal. Chem., 206,** pp **147-152.**

[30] Lau A.N.K, Miller L.L, (**1983**), “Electrochemical behavior of a dopamine polymer. Dopamine release of a primitive analog of a synapse” **J. Am. Chem. Soc., 105,** pp **5271-5277.**

[31] Zen J.M, Kumar A.S, Tsai D.M, (**2003**), “Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry” **Electroanalysis, 15,** pp **1073-1087.**

[32] Luo X, Morrin A, Killard A. J, Smyth M. R, (**2006**), “Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors” **Electroanal., 18,** pp **319–326.**

[33] Campbell F.W, Compton R.G, (**2010**), “The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review” **Anal. Bioanal. Chem., 386,** pp **241-259.**

[34] Iijima S, (**1991**), “Helical Microtubules of Graphitic Carbon” **Nature, 354,** pp **56-58.**

[35] Vijaikanth V, Capon J. F, Gloaguen F, Schollhammer P, Talarmin J, (**2005**), “Chemically modified electrode based on an organometallic model of the [FeFe] hydrogenase active center” **Electrochem. Commun., 7,** pp **427-430.**

[36] Aminur Rahman M, Kumar P, Park D, and Shim Y, (**2008**) “Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers, Review” **Sensors, 8,** pp **118-141.**

[37] S. M. Atlas, E. M. Pearce, F. R. Eirich, (**1993**), "Polymers to the Year 2000 and Beyond: A Memorial Symposium for Herman F. Mark: Journal of Polymer Science - Polymer Symposia No. 75" **J. Polymer. Sci., 75,** pp **53**.

[38] Skoog D.A, Holler F.J, Nieman T.A, "**Principles of Instrumental Analysis**", 5th ed., Saunders Golden Sunburst Series.

[۳۹] موسوی کوزه‌کنان م. (۱۳۷۶) ***"روش‌های دستگاهی در الکتروشیمی"*** انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.

[۴۰] گلابی م. (۱۳۸۷) ***"مقدمه‌ای بر الکتروشیمی تجزیه"*** چاپ چهارم، انتشارات ستوده.

[41] Floyd T. L, (**1989**), "Basic electrical and electronics engineering, Principles of Electric Cicuits" Macmillan INC.

[42] Sharp M, Petersson M, Edstrom K, (**1979**), "Preliminary determinations of electron transfer kinetics involving ferrocene covalently attached to a platinum surface" J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem, **95,** pp **123-130.**

[43] Galus Z, (1**976**), "Fundamentals of Electrochemical Analysis" Ellis Horwood, New York, 1976.

[44] Ruengsitagoon W, Liawruangrath S, Townshend A, (**2006**), "Flow injection chemiluminescence determination of paracetamol" **Talanta, 69,** pp **976–983.**

[45] Habibi B, Jahanbakhshi M, Pournaghi-Azar M. H, **(2011)**, "Simultaneous determination of acetaminophen and dopamine using SWCNT modified carbon–ceramic electrode by differential pulse voltammetry" **Electrochimica Acta 56,** pp **2888–2894.**

[46] Kawagoe K. T, Wightman R. M, (**1994**), "Characterization of amperometry for in vivo measurement of dopamine dynamics in the rat brain" **Talanta, 41,** pp **865.**

[47] Zhou X, He Z, Lian Q, Li Z, Jiang H, Lu X, (**2014**), "Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers based on graphene-graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode" **Sensors and Actuators B 193,** pp **198– 204.**

[48] Tsunoda M, Aoyama C, Nomura H, Toyoda T, Matsuki N, Funatsu T, (**2010**), "Simultaneous determination of dopamine and 3,4-dihydroxyphenylacetic acid in mouse striatum using mixed-mode reversed-phase and cation-exchange high-performance liquid chromatography" **J. Pharm. Biomed. Anal., 51,** pp **712-715.**

[49] Ravinsankar S, Vasudevan M, Gandhimathi M, Suresh B, (**1998**), "Reversed-phase HPLC method for the estimation of acetaminophen, ibuprofen and chlorzoxazone in formulations" **Talanta, 46,** pp **1577–1581.**

[50] Wilson J.M, Slattery J.T, Forte A.J, Nelson S.D, (**1982**), "Analysis of acetaminophen metabolites in urine by high-performance liquid chromatography with UV and amperometric detection" **J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl., 227,** pp **453–462.**

[51] Mamiński M, Olejniczak M, Chudy M, Dybko A, Brzzka Z, (**2005**), "Spectrophotometric determination of dopamine in microliter scale using microfluidic system based on polymeric technology" **Anal. Chim. Acta, 540,** pp **153–157.**

[52] Hanaee J, (**1997**), "Simultaneous determination of acetaminophen and codeine in pharmaceutical preparations by derivative spectrophotometry" **Pharm. Acta Helv., 72,** pp **239–241.**

[53] Wang H.Y, Sun Y, Tang B, (**2002**), "Study on fluorescence property of dopamine and determination of dopamine by fluorimetry" **Talanta, 57,** pp **899–907.**

[54] Curtius H.C, Wolfensberger M, Steinmann B, Redweik U, Siegfried J, (**1974**), "Mass fragmentography of dopamine and 6-hydroxydopamine: application to the determination of dopamine in human brain biopsies from the caudate nucleus" **J. Chromatogr. A, 99,** pp **529–540.**

[55] Kumar S.A, Tang C.F, Chen S.M, (**2008**), "Electroanalytical determination of acetaminophen using nano-TiO/polymercoated electrode in the presence of dopamine" **Talanta, 76,** pp **997–1005.**

[56] Gholivand M.B, Amiri M, (**2012**), "Simultaneous detection of dopamine and acetaminophen by modified gold electrode with polypyrrole/aszophloxine film" **J. Electroanal. Chem., 676,** pp **53–59.**

[57] Sun Y, Jia P, Bai Y, Liao S, Wang S, Zheng X, (**2013**), “A simple and novel strategy for the simultaneous determination of dopamine, acetaminophen and tryptophan based on poly(new coccine) film modified carbon paste electrode” **Anal. Methods, 5,** pp **5737–2746.**

[58] Patil S.T, Sundaresan M, Bhoir I.C, Bhagwat A.M, (**1998**), “Packed column supercritical fluid chromatographic separation and estimation of acetaminophen, diclofenac sodium and methocarbamol in pharmaceutical dosage forms” **Talanta, 47,** pp **3-10.**

[59] Dighe V, Sane R, Menon S, Tambe H, Pillai S, Gokarn V, (**2006**), “Simultaneous determination of diclofenac sodium and paracetamol in a pharmaceutical preparation and in bulk drug powder by high-performance thin-layer chromatography” **JPC-Journal of Planar Chromatography-Modern TLC, 19,** pp **443-448.**

[60] Solangi A, Memon S, Mallah A, Memon N, Khuhawar M.Y, Bhanger M.I, (**2010**), “Determination of ceftriaxone, ceftizoxime, paracetamol, and diclofenac sodium by capillary zone electrophoresis in pharmaceutical formulations and in human blood serum” **Turk J Chem., 34,** pp **921-934.**

[61] Gowramma B, Rajan S, Muralidharan S, Meyyanathan S, Suresh B, (**2010**), “A Validated RP-HPLC method for simultaneous estimation of paracetamol and diclofenac potassium in pharmaceutical formulation” **Int. J. Chem. Tech. Res., 2,** pp **676-680.**

[62] Mithun C, Dipanjan R.C, Arindam B, Debabrata D, Susanto C, (**2012**) “Simultaneous Determination of Paracetamol, Chlorzoxazone and Diclofenac Sodium in Tablet Dosage form by HPLC” **Int. J. Of Pharm. Innovations, 2,** pp **34-44.**

[63] Phaneemdra D, Nagamalleswari G, (**2012**), “Quantitative analysis of paracetamol and diclofenac in combined dosage form by first derivative and simultanious equation method in application to the determination of dissolution study” **IJPSR, 3,** pp **3871-3876.**

[64] Penner N. A, Nesterenko P. N, and Rybalko M. A, (**2001**), "Use of Hypercrosslinked Polystyrene for the Determination of Pyrocatechol, Resorcinol, and Hydroquinone by Reversed-Phase HPLC with Dynamic On-line Preconcentration" **J. Anal. Chem., 50,** pp **934-939.**

[65] Nagaraja P, Vasantha R, and Sunitha K, (**2001**), "A sensitive and selective spectrophotometric estimation of catechol derivatives in pharmaceutical preparations" **Talanta, 55,** pp **1039-1046.**

[66] Ding Y. P, Liu W.L, Wu Q.S, Wang X.G, (**2005**), "Direct simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at C-nanotube-modified electrodes by derivative voltammetry" **J. Electroanal. Chem., 575** pp **275-280.**

[67] Wang Z, Li S, Lv Q, (**2007**), "Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at single-wall carbon nanotube electrode" **Sensors Actuat. B-Chem., 127,** pp **420-425.**

[68] Dong J, Qu X, Wang L, Zhao C, Xu, (**2008**), "J. Electrochemistry of nitrogen-doped carbon nanotubes (CNx) with different nitrogen content and its application in simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers" **Electroanalysis, 20,** pp **1981–1986.**

[69] Zhang D, Peng Y, Qi H, Gao Q, Zhang C, (**2009**), "Application of multielectrode array modified with carbon nanotubes to simultaneous amperometric determination of dihydroxybenzene isomers" **Sensors Actuat. B-Chem., 136,** pp **113-121.**

[70] Yin H, Zhang Q, Zhou Y, Ma Q, Zhu L, Ai S, (**2011**), "Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples" **Electrochim. Acta, 56,** pp **2748-2753.**

[71] Kejing H, Sheng Y, Lan W, Tian G, Mei L, (**2012**) "Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol based on graphene/cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode" **Acta Chim. Sinica, 70,** pp **735-740.**

[72] Wang C, Yuan R, Chai Y, Hu F, (**2012**), "Simultaneous determination of hydroquinone, catechol, resorcinol and nitrite using gold nanoparticles loaded on

poly-3-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole-MWNTs film modified electrode" **Anal. Method., 4,** pp **1626-1628.**

[73] Ma L, Zhao G.C, (**2012**), "Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at graphene doped carbon ionic liquid electrode" **Int. J. Electrochem., 2012,** pp **1-8.**

[74] Zhu S, Gao W, Zhang L, Zhao J, Xu G, (**2014**), "Simultaneous voltammetric determination of dihydroxybenzene isomers at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode" **Sens. Actuators B Chem., 198,** pp **388–394.**

[75] Wei C, Huang Q, Hu S, Zhang H, Zhang W, Wang Z, Zhu M, Dai P, Huang L, (**2014**), "Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at Nafion/multi-walled carbon nanotubes/carbon dots/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode" **Electrochim. Acta, 149,** pp **237–244.**

[76] Cui Y.P, Zhu Y, Li Y.L, Wang W. X, Xu F, (**2014**), "Electrochemical behavior of dihydroxybenzene isomers at MWCNTs modified electrode and simultaneous determination in neutral condition" **Res. Chem. Intermed., 40,** pp **3153–3162.**

[77] Liu Y, Wang W, Wei H, Li J, Lu X, Liu X, (**2014**) "Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers based on thionine functionalized multiwall carbon nanotubes modified electrode" **J. Appl. Electrochem., 44,** pp **667–674.**

[78] Yang Y.J, Weikun L, (**2015**) "Simultaneous Determination of Catechol, Hydroquinone, and Resorcinol on CTAB Functionalized Graphene Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube Modified Electrode" **Fuller. Nanotub. Car. N., 23,** pp **410-417.**

[79] Wei H, Wu X.S, Wen G.Y, and Qiao Y, (**2016**), "Imidazolium Ionic Liquid Functionalized Carbon Nanotubes for Improved Interfacial Charge Transfer and Simultaneous Determination of Dihydroxybenzene Isomers" **Molecules, 21,** pp **617-620.**

[80] Savostina F. I, Labanov L, and Ofsova R. G, (**1976**), "Labanov and RG Ofsova" **Koord. Khim. 2,** pp **1614.**

[81] Yasin S.A, (**2006**), "Electrochemical Studies and Thermodynamic Parameters of Citrazinic Acid Azo Dye and its Nitro Derivatives in DMF-Aqueous Solutions" **Port. Electrochim. Acta, 24,** pp **1-8.**

[82] Ravindranath L.K, Ramadas S. R, Rao S. B, (**1983**), "Polarographic behaviour of arylazo pyrazoles" **Electrochim. Acta, 28,** pp **601-603.**

[83] Zhang R, Liu S, Wang L, Yang G, (**2013**), "Electroanalysis of ascorbic acid using poly(bromocresol purple) film modified glassy carbon electrode" **Measurement 46** pp **1089–1093.**

[84] 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 Surf. B, 88,** pp **614–621.**

[85] Thomas T, Mascarenhas R.J, Swamy B.E.K, (**2012),** "Poly (Rhodamine B) modified carbon paste electrode for the selective detection of dopamine" **J. Mol. Liq., 174,** pp **70–75.**

[86] Xu C, Huang K, Fan Y, Wu Z, Li J, (**2012**), "Electrochemical determination of acetaminophen based on TiO2–graphene/poly(methyl red) composite film modified electrode" **J. Mol. Liq., 165,** pp **32–37.**

[87] Yao H, Sun Y, Lin X, Tang Y, Liu A, Li G, Li W, (**2007**), "Selective Determination of Epinephrine in the Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid by Electrocatalytic Oxidation at Poly(eriochrome Black T) Film-modified Glassy Carbon Electrode" **Anal. Science, 23,** pp **677-682.**

[88] Yao H, Sun Y, Lin X, Tang Y, Huang L, (**2007**), "Electrochemical characterization of poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid" **Electrochim. Acta, 52,** pp **6165-6171.**

[89] Gilbert O, Swamy B.E.K, Chandra U, Sherigara B.S, (**2009**), "Electrocatalytic Oxidation of Dopamine and Ascorbic Acid at Poly (Eriochrome Black-T) Modified Carbon Paste Electrode" **Int. J. Electrochem. Sci, 4,** pp **582-591.**

[90] Sharp M, Petersson M, Edstrom K, (**1979**), "Preliminary determinations of electron

transfer kinetics involving ferrocene covalently attached to a platinumsurface” **J. Electroanal. Chem., 95,** pp **123–130.**

[91] Nematollahi D, Malekzadeh M, (**2003**), “Electrochemicaloxidation of quercetin in the presence of benzensulfinic acids” **Electro. Anal. Chem., 547** pp **191-195.**

[92] Castriellezo Y, and Pardo R, (**1990**), “Determination of food additive azo dyes at an HMDE with adsorptive stripping voltammetry” **Electroanalysis, 2,** pp **553-557.**

[93] Terayama H, (**1967**), “**Methods in Cancer Research**” Vol.1, Academic Press, New York.

[94] Liu Z. F, Hashimoto K, and Fujishima A, (**1992**), “Difference between the electrochemical reductivities of trans and cis isomers of an azo compound in the assembled monolayer film” **J. Electroanal. Chem., 324** pp **259-267.**

[95] Hafez A. A. A, Awad I. M. A, and Hanssan K. M, (**1987**), “Studies on 4-(8-hydroxy-5-quinolylazo) benzenesulfonamides and their metal chelates as potential drugs” **Collect. Czech. Chem. Commun., 52,** pp **2753-2757.**

[96] Clark G. L, and Bierstedt P. E, (**1955**), “X-ray dosimetry by radiolysis of some organic solutions: I. Dithizone and methyl yellow solutions” **Radiat. Res., 2,** pp **190-199.**

[97] Schacht E, Gevaert A, Kenawy E.R, Molly K, Verstraete W, Adriaensens P, Carleer R, and Gelan J, (**1996**), “Polymers for colon specific drug delivery” **J. Control. Release. 39,** pp **327-338.**

[98] Y. Fu & T. Viraraghavan. (2001), “Fungal decolorization of dye wastewaters: a review” **Bioresour. Technol., 79,** pp **251-262.**

[99] G.N. Chen, Z.F. Zhao, X.L. Wang, J.P. Duan, H.Q. Chen, (**2002**), “Electrochemical behavior of tryptophan and its derivatives at a glassy carbon electrode modified with hemin” **Anal. Chim. Acta, 452,** pp **245–254.**

[100] Inzelt G, Pineri M, Schultze J.W, Voroyntsev M.A, (**2000**), “Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects” **Electrochimica Acta, 45,** pp **2403–2421.**

[101] Nayak D. S. and Shetti N. P. (**2016**) “Electrochemical oxidation of provitamin

B5,D-panthenol and its analysis in spiked human urine" **J. Anal. Sci. Technol.**, **7**, **12**, pp **1-8**.

[102] Wang J. (**2005**), "Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review" **Electroanalysis**, **17**, **1**, pp **7-14**.

[103] Raoof J. B., Ojani R. and Hosseini S. R, (**2011**), "A novel, effective and low cost catalyst for methanol oxidation based on nickel ions dispersed onto poly (o-toluidine)/Triton X-100 film at the surface of multi-walled carbon nanotube paste electrode" **J. Power Sources**, **196**, **4**, pp **1855-1863**.

[104] Rivas G. A., Rubianes M. D., Rodriguez M. C., Ferreyra N. F., Luque G. L., Pedano M. L., Miscoria S. A. and Parrado C. (**2007**) "Carbon nanotubes for electrochemical biosensing" **Talanta**, **74**, **3**, pp **291-307**.

[105] Sharma M.C, Sharma S, (**2011**), "Determination and validation of UV spectrophotometric method for estimation of paracetamol and diclofenac sodium in tablet dosage forms using hydrotropic solubilizing agents" **Int. J. Pharm Tech Research, 3,** pp **244-247.**

[106] Nematollahi D, Malekzadeh M, (**2003**), "Electrochemicaloxidation of quercetin in the presence of benzensulfinic acids" **Electro. Anal. Chem., 547,** pp **191-195.**

[107] Yu J. S, Kang S, Yoon S. B, Chai G, (**2002**), "Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst Supporter" **J. Am. Chem. Soc., 124,** pp **9382-9383.**

[108] Jacobs C.B, Peairs M.J, Venton B.J, (**2010**), "Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules" **Anal. Chim. Acta, 662,** pp **105–127.**

Abstract

Recently, modification of electrodes with a thin layer of polymeric films by means of simple and fast electro-polymerization method has received considerable attraction by the electro-analytical researchers. The polymeric films obtained have distinct advantages such as good physical stability, reproducibility, homogeneity, strong adherence to the electrode surface, and electro-catalytic activity. Therefore, several papers have been published on the modification of electrodes with different polymers and their electrochemical applications.

In this thesis, we describe the electroanalytical performance of poly(solochrom black T), poly(eriochrom black T) and poly(hydroxynaphtol blue) as excellent modifiers in the construction of a voltammetric sensor.

In the first section, glassy carbon electrode was modified with a thin film of poly (solochrom black T) and applied for the sensitive and selective voltammetric simultaneous determination of dopamine and acetaminophen. The preparation and basic electrochemical behavior of poly (solochrom black T) film on the glassy carbon electrode were investigated in details. The cyclic and differential pulse voltammetric studies showed that the modified electrode with polymeric thin film exhibits excellent electrocatalytic activity towards the oxidation of dopamine (DA) and acetaminophen (AP). The modified electrode was used as a voltammetric sensor for sensitive simultaneous determination of dopamine and acetaminophen free from ascorbic acid and uric acid interferences. Under the optimum conditions, the detection limits were 0.092 and 0.142 μmol L^{-1} for DA and AP, respectively. The proposed sensor has been successfully used in analysis of pharmaceutical and biological samples.

In the second section, a sensitive and selective voltammetric sensor was developed for the simultaneous determination of catechol (CC), resorcinol (RS), and hydroquinone (HQ). The sensor was simply constructed by electro-deposition of a thin film of poly(eriochrome black T) on the surface of glassy carbon electrode (poly(EBT)/GCE). The electrochemical oxidation of catechol, resorcinol, and hydroquinone using poly(EBT)/GCE was also investigated by differential pulse voltammetric techniques (DPV). The detection limits for HQ, CC and RS were 0.20, 0.11 and 0.60 μmol L^{-1} (3σ), respectively. The modified electrode was applied to simultaneous determination of three dihydroxybenzene isomers in the water samples with satisfactory results.

In the third section, we describe the fabrication of poly(hydroxynaphthol blue)/multi-walled carbon nanotubes (poly(HNB)/MWCNTs) film modified glassy carbon electrode and its application for the simultaneous determination of diclofenac (DCF) and acetaminophen (AC) was reported using differential pulse voltammetry. We reported for the first time on a polymer film of HNB to modify glassy carbon electrode and described the electrochemical behavior of the novel poly(HNB)/MWCNTs modified glassy carbon electrode. The oxidation of DCF and AC species were also studied at the surface of modified electrode by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques. The proposed electrochemical sensor exhibited an excellent electrocatalytic activity towards the oxidation of the two analytes and thus was used for the simultaneous voltammetric measurement of DCF and AC by DPV. Under the optimum experimental conditions, the detection limits for DCF and AC were 0.31 and 0.19 μmol L^{-1}, respectively. The proposed method was also successfully applied to the simultaneous determination of DCF and AC in pharmaceutical and biological samples.

In the fourth section, a voltammetric sensor is developed based on a poly(hydroxynaphthol blue)/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of the dihydroxybenzene isomers. The preparation and basic electrochemical performance of the sensor are investigated in details. The electrochemical behavior of the dihydroxybenzene isomers at the sensor is studied by the cyclic and differential pulse voltammetric techniques. The results obtained show that this new electrochemical sensor exhibits an excellent electrocatalytic activity towards oxidation of the three isomers. Under the optimum experimental conditions, the detection limits were 0.24, 0.24, and 0.26 μmol L−1 for hydroquinone, catechol, and resorcinol, respectively. The proposed sensor is also used in the analysis of different water samples.

Keywords:

modified electrode; dopamine; acetaminophen; diclofenac; hydroquinone; catechol; resorcinol; hydroxynaphthol blue.

Shahrood University of Technology
Faculty of chemistry
PhD Dissertation in analytical chemistry

Design and characterization of electrochemical sensors based on modified electrodes for voltammetric determination of some drugs compounds

By: Hassan Daneshinejad

Supervisor:
Dr. Mansour Arab Chamjangali

Advisor:
Dr. Nasser Goudarzi

April 2018