



دانشکده‌ی علوم پایه
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

**اصلاح الکتروود خمیر کربن با استفاده از نانوذرات پالادیم برای اندازه‌گیری
الکتروشیمیایی ترازوسین در حضور سیروفلوکساسین**

استاد راهنما:

دکتر ماندانا امیری

استاد مشاور:

دکتر حبیب الله اسکندری

پژوهشگر:

یاسمن سفیدسفیده خوان

بهمن 1394

نام خانوادگی دانشجو: سفید سفیده خوان	نام: یاسمن
عنوان پایان نامه: اصلاح الکتروود خمیر کربن با استفاده از نانوذرات پالادیم برای اندازه گیری الکتروشیمیایی ترازوسین در حضور سیپروفلوکسازین	
استاد راهنما: دکتر ماندانا امیری استاد مشاور: دکتر حبیب الله اسکندری	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: تجزیه	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: علوم پایه	تاریخ دفاع: 94/11/05
	تعداد صفحات: 77
<p>چکیده:</p> <p>در تحقیق حاضر، فیلم نانوذرات پالادیم بر روی سطح الکتروود خمیر کربن با استفاده از روش ترسیب الکتروشیمیایی تهیه شد. این فیلم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه ای شناسایی شد. الکتروود تهیه شده، فعالیت الکتروکاتالیزوری بالایی برای مقدار بسیار کم از ترازوسین که یک داروی ضد فشار خون است، نشان داد. محدوده خطی $1/0 \times 10^{-8}$ - $1/0 \times 10^{-3}$ مول بر لیتر با حد تشخیص از 9^{-9} $1/9 \times 10$ مول بر لیتر برای تعیین ترازوسین در شرایط آزمایشی بهینه با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی به عنوان یک روش حساس به دست آمد. کارایی کاتالیزوری فیلم نانوذرات پالادیم بر روی سطح الکتروود خمیر کربن برای، اندازه گیری ترازوسین در نمونه های دارویی و سرم انسان به صورت موفقیت آمیز انجام شد. اندازه گیری ترازوسین در حضور برخی از نمونه های مزاحم مطالعه شد. مطالعات نشان دهنده، مناسب بودن حسگر برای تجزیه و تحلیل ترازوسین هیدروکلراید در حضور سیپروفلوکسازین در فرم خالص و دارویی است.</p>	
کلید واژه ها: 1- ترازوسین 2- سیپروفلوکسازین 3- نانوذرات پالادیم 4- الکتروود خمیر کربن	

فصل اول: مقدمه

1-

2.....مقدمه

1-1-1- نانو-

2.....مواد

1-1-1- انواع نانو-

3.....مواد

1-2-1- نانوذرات

4.....فلزی

1-2-1- ویژگی‌های نانوذرات

5.....فلزی

1-2-2-1- روش‌های سنتز نانوذرات

5.....فلزی

1-2-2-1- روش سنتز مکانیکی نانو-

6.....مواد

1-2-2-2-1- روش سل-ژل برای سنتز

6.....نانومواد

1-2-2-3- روش چگالش فاز گازی برای سنتز

6.....نانومواد

1-2-2-4- روش کاهش شیمیایی برای سنتز

نانومواد.....7

1-2-2-5- روش فوتولیز برای سنتز

نانومواد.....7

1-2-2-6- روش الکتروشیمیایی برای سنتز

نانومواد.....7

1-2-3- روش‌های شناسایی نانوذرات

فلزی.....8

1-3-2-1- میکروسکوپ الکترونی روبشی

(SEM).....8

1-3-2-2- میکروسکوپ الکترونی عبوری

(TEM).....8

1-3-2-3- پراش اشعه ایکس (XRD)

.....9

1-3-2-4- طیف‌سنجی زیر قرمز (IR)

.....9

1-2-4- کاربردهای نانوذرات فلزی

.....9

1-4-2-1- کاربردهای

نوری.....9

1-4-2-2- خواص و کاربردهای

کاتالیزوری.....10

1-4-2-3- خواص و کاربردهای

الکترونیکی.....10

1-2-4-4- خواص و کاربردهای

11.....مغناطیسی

1-3- نانو ذرات

11.....پالادیم

1-4- الکترودهای اصلاح شدهی

13.....شیمیایی

1-4-1- روشهای فعال سازی سطح

14.....الکتروود

1-4-1-1- سایش

14.....مکانیکی

1-4-1-2- فعال سازی

14.....حرارتی

1-4-1-3- فعال سازی

15.....لیزری

1-4-1-4- فعال سازی با امواج صوتی -

15.....رادییوی

1-4-1-5- فعال سازی با

15.....حلال

1-4-2- روشهای اصلاح سطح

15.....الکتروود

1-4-2-1- اصلاح الکتروود توسط ترکیبات نانو

15.....ساختار

1-4-2-2- اصلاح الکتروودها توسط تک لایه های خود-

16.....انباشته

1-4-2-3- اصلاح سطح الكترودها توسط روش سل -

ژل.....16

1-4-2-4- اصلاح الكترودها توسط مواد

پليمري.....17

1-5- خمير-

كربن.....18

1-5-1- الكترودهای خمير-

كربن.....19

1-1-5-1- انواع الكترودهای خمير-

كربن.....19

1-1-5-2- انواع اصلاح گرهای الكترودهای

خمير كربن.....20

.....1-6- ترازوسين

21

1-6-1- مكانيسم

اثر.....21

1-6-2- عوارض

جانبی.....22

1-7-

.....22 سيپروفلوکساسين

1-7-1- مكانيسم

اثر.....23

1-7-2- عوارض

جانبی.....24

1-8- اهمیت اندازه‌گیری هم‌زمان ترازوسین و

سیروفلوکساسین.....23

فصل دوم: پیشینه تحقیق

2- مروری بر تحقیقات

گذشته.....26

2-1- مروری بر تحقیقات انجام‌شده با استفاده از نانوذرات پالادیم در شیمی

تجزیه.....26

2-1-1- مروری بر تحقیقات انجام‌شده با استفاده از نانوذرات پالادیم در

الکتروشیمی.....27

2-2- مروری بر تحقیقات انجام‌شده برای اندازه‌گیری

ترازوسین.....28

2-2-1- مروری بر تحقیقات انجام‌شده برای اندازه‌گیری ترازوسین در

الکتروشیمی.....31

فصل سوم: بخش تجربی

3- بخش

تجربی.....35

3-1- دستگاه‌ها و مواد شیمیایی استفاده شده

.....35

3-1-1- وسایل و دستگاه‌های مورد

استفاده.....35

3-1-2- مواد شیمیایی مورد-

استفاده.....36

3-2- روش تهیه الکتروود خمیر-

کربن.....37

3-3- روش اصلاح

الکتروود.....37

3-4- روش آماده سازی

قرص.....38

3-5- روش آماده سازی

سرم.....38

فصل چهارم: عنوان فصل چهارم

4- نتایج و

بحث.....40

4-1- مشخصه یابی نانوذرات پالادیم رسوب گذاری شده بر سطح الکتروود خمیر-

کربن.....40

4-1-1- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی

رویشی (SEM).....40

4-1-2- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات

پالادیم.....41

4-1-3- بررسی فرایندهای انجام گرفته بر روی الکتروود خمیر کربن در طول فرایند لایه-

نشانی.....42

4-1-4- بررسی اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده و اصلاح

نشده.....44

4-2- مطالعات الکتروشیمیایی

ترازوسین.....45

- 4-2-1- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترازوسین در سطح الکتروود
خمیر کربن.....45
- 4-2-2- بهینه‌سازی تعداد سیکل‌های لایه‌نشانی پالادیم بر سطح الکتروود در اندازه‌گیری
ترازوسین.....47
- 4-2-3- بررسی اثر
pH.....48
- 4-2-4- تاثیر سرعت روبش
پتانسیل.....51
- 4-2-5- منحنی
تافل.....53
- 4-2-6- اندازه‌گیری کمی
ترازوسین.....54
- 4-2-7- محاسبه حد تشخیص روش استفاده‌شده برای اندازه‌گیری
ترازوسین.....56
- 4-2-8- اندازه‌گیری ترازوسین در نمونه
حقیقی.....58
- 4-2-8-1- اندازه‌گیری ترازوسین در نمونه
دارویی.....58
- 4-2-8-2- اندازه‌گیری ترازوسین در سرم
خون.....60
- 4-2-9- بررسی مزاحمت‌ها در اندازه‌گیری
ترازوسین.....62
- 4-2-9-1- اندازه‌گیری ترازوسین در حضور برخی مواد
بیولوژیکی.....62

4-2-9-2- اندازه‌گیری ترازوسین در حضور برخی دارو

ها.....64

4-3- نتیجه‌گیری

کلی.....68

4-4- پیشنهادات

.....68

منابع و مأخذ

.....69

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
--------------------	------

جدول (1-1) طبقه‌بندی نانو مواد از نظر

ابعاد.....3

جدول (1-2) روش‌های الکتروشیمیایی انجام‌شده برای اندازه‌گیری

ترازوسین.....33

جدول (1-4) پاسخ‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری

شاهد.....57

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل (1-1) تشکیل یک لایه خودانباشته در بستری از طلا.....	16
شکل (2-1) میکروساختار خمیرکربن الف) خشک و ب) مرطوب	19
شکل (3-1) ساختار شیمیایی ترازوسین	21
شکل (4-1) ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین	22
شکل (1-4) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح الکتروود خمیرکربن و ITO اصلاح شده با نانو ذرات پالادیم.....	41
شکل (2-4) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود خمیرکربن اصلاح نشده و الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با پالادیم.....	42
شکل (3-4) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای لایه‌نشانی نانوذرات پالادیم بر سطح الکتروود خمیرکربن	43
شکل (4-4) نمودارهای نایکوئیست الف) الکتروود خمیرکربن اصلاح نشده، الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانو ذرات پالادیم	10
سیکل.....	45
شکل (5-4) ولتاموگرام چرخه‌ای 1 میلی مولار ترازوسین برای الکتروود خمیرکربن اصلاح نشده و الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانو ذرات پالادیم	46

شکل (4-6) الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با نانوذرات پالادیم در بافر فسفات $\text{pH}=2$ با تعداد سیکل های روبش 5، 10، 15، 20. ب) نمودار رابطه تعداد سیکل روبش با جریان.....48

شکل (4-7) ولتاموگرام‌های محلول یک میلی مولار ترازوسین در سطح الکتروود اصلاح شده در pH های مختلف.....49

شکل (4-8) نمودارهای الف) جریان دماغه و ب) پتانسیل دماغه اکسایش محلول یک میلی مولار ترازوسین با سرعت روبش 0/1 ولت بر ثانیه بر حسب pH50

شکل (4-9) نمایش اثر سرعت روبش بر جریان با استفاده از الکتروود اصلاح شده. الف) اثر سرعت روبش بر شکل ولتاموگرام، ب) نمودار رابطه سرعت روبش با جذر سرعت.....52

شکل (4-10) منحنی تافل به دست آمده برای غلظت یک میلی مولار از ترازوسین.....53

شکل (4-11) الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی، ب) نمودار کالیبراسیون ترازوسین در غلظت‌های 0.01، 0.05، 0.1، 0.5، 1، 5، 10، 50، 100، 500، 1000 میکرو مولار.54

شکل (4-12) الف) ولتاموگرام های پالس تفاضلی بافر فسفات 0/1 مولار با $\text{pH}=2$ 56

شکل (4-13) الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی محلول‌هایی از ترازوسین با غلظت‌های مختلف (در رنج 1000 الی 0/010 میکرو مولار) حاوی غلظت 1 میکرو مولار از قرص ترازوسین، ب) نمودار کالیبراسیون محلول‌های مربوطه.....59

شکل (4-14) الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی محلول‌هایی از ترازوسین با غلظت‌های مختلف (در رنج 1000 الی 0.01 میکرو مولار) در سرم انسانی ب) نمودار کالیبراسیون.....61

شکل(4-15) ولتاموگرام پالس تفاضلی ترازوسین و اسیدآسکوربیک و اسیداوریک 1 میلی مولار در الکتروود اصلاح شده.....63

شکل(4-16) ولتاموگرام پالس تفاضلی ترازوسین و اسیدآسکوربیک و دوپامین 1 میلی مولار در الکتروود اصلاح شده.....63

شکل(4-17) ولتاموگرام پالس تفاضلی ترازوسین 1/0 میلی مولار و سیپروفلوکساسین 1/0 میلی مولار در الکتروود اصلاح شده.....

64

شکل(4-18) ولتاموگرام پالس تفاضلی ترازوسین 0/1 میلی مولار و تامسولوسین 1 میلی مولار، در الکتروود اصلاح شده.....65

شکل(4-19) ولتاموگرامهای پالس تفاضلی ترازوسین و سیپروفلوکساسین در الکتروود اصلاح شده، حاوی سیپروفلوکساسین 1 میلی مولار و غلظت‌های مختلف ترازوسین [1، 0.5، 0/1، 0/05 و 0/01 میلی مولار]. نمودار الحاقی رابطه‌ی خطی

بین دماغه جریان و غلظت ترازوسین.....66

شکل (4-20) ولتاموگرامهای پالس تفاضلی ترازوسین و سیپروفلوکساسین در الکتروود اصلاح شده، حاوی ترازوسین 0/1 میلی مولار و غلظت‌های مختلف سیپروفلوکساسین [1، 0.5، 0/1، 0/05 و 0/01 میلی مولار]. نمودار الحاقی رابطه‌ی

خطی بین دماغه جریان و غلظت سیپروفلوکساسین.....67

فصل اول

مقدمه

1-1- نانو مواد^۱

در طول تاریخ بشر از زمان یونان باستان، مردم و به خصوص دانشمندان آن دوره بر این باور بودند که مواد را می‌توان آنقدر به اجزاء کوچک تقسیم کرد تا به ذراتی رسید که خردناشدنی هستند و این ذرات بنیان مواد را تشکیل می‌دهند، نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به‌طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانو تکنولوژیست^۲ ها شیشه‌گران قرون وسطایی بوده‌اند که از قالب‌های قدیمی برای شکل دادن شیشه‌هایشان استفاده می‌کرده‌اند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساهای قرون وسطایی از ذرات نانومتری طلا استفاده می‌شده است و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی به دست می‌آمده است. این قبیل شیشه‌ها هم‌اکنون در بین شیشه‌های بسیار قدیمی یافت می‌شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشه‌ها بر پایه این حقیقت استوار است که مواد با ابعاد نانو دارای همان خواص مواد با ابعاد میکرو نمی‌باشند. در واقع یافتن مثال‌هایی برای استفاده از نانو ذرات فلزی چندان سخت نیست. رنگدانه‌های تزیینی جام مشهور لیکرگوس^۳ در روم باستان (قرن چهارم بعد از میلاد) نمونه‌ای از آنهاست. این جام هنوز در موزه بریتانیا قرار دارد و بسته به جهت نور تابیده به آن رنگهای متفاوتی دارد. نور انعکاس یافته از آن سبز است ولی اگر نوری از درون آن بتابد، به رنگ قرمز دیده می‌شود. آنالیز این شیشه حکایت از وجود مقادیر بسیار اندکی از بلورهای فلزی ریز در حدود 700 نانومتر دارد، که حاوی نقره و طلا با نسبت مولی تقریباً 14 به 1 است و حضور این نانوبلورها باعث رنگ ویژه جام لیکرگوس گشته است [1].

بر اساس تعریف موسسه علوم طبیعی در آمریکا، موادی که حداقل یکی از ابعاد آنها در مقیاس ۱ الی ۱۰۰ نانومتر باشد، مواد نانویی یا نانو مواد خوانده می‌شوند [2].

¹ Nanomaterials

² Nano technologists

³ Lycurgus Cup

1-1-1- انواع نانومواد

نانومواد بر اساس ساختار شیمیایی در شش گروه طبقه‌بندی می‌شوند:

- فلزات
- اکسید فلزات
- کربن دار¹
- پلیمری
- خوشه‌ای²
- کامپوزیت

در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به نانومواد به‌خصوص نانوذرات فلزی، در زمینه‌های مختلف شده‌است [3].
نانو مواد را بر اساس ابعاد این مواد، مانند آنچه در جدول (1-1) آورده شده‌است، نیز می‌توان طبقه‌بندی کرد.

جدول 1- 1: طبقه بندی نانومواد از نظر ابعاد:

انواع نانومواد	دسته‌بندی ابعادی نانومواد
نانوذرات	مواد صفر بعدی
نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها ، نانومیله‌ها	مواد یک بعدی
نانولایه‌ها، نانوپوشش‌ها	مواد دو بعدی
مواد توده نانو ساختار (مواد نانوبلوری)	مواد سه بعدی

با توجه به اندازه‌ی بسیار کوچک و نسبت سطح به حجم بالا، نانوذرات ویژگی‌های متفاوتی در مقایسه با عناصر توده‌ای‌شان دارند. به دلیل این ویژگی‌ها، نانومواد در الکترونیک، فوتونیک، کاتالیز، ذخیره اطلاعات، حسگرهای شیمیایی، تصویربرداری، بازسازی محیط زیست و تحویل دارو³ به کار می‌روند [4].

¹ carbonaceous

² dendrimeric

³ drug delivery

1-2- نانوذرات فلزی

از مهمترین نانوذرات می‌توان به نانوذرات فلزی اشاره نمود که کاربردهای وسیعی در علوم مختلف دارند. واضح است که ویژگی‌های نوری، الکترونیکی و کاتالیزوری نانوذرات فلزی به دلیل سایز، شکل و ساختار کریستالی آنها است [5].

گروهی از نانوذرات فلزی موسوم به فلزات گروه پلاتین، نسبت به دیگر فلزات اهمیت ویژه‌ای در فناوری دارند. فلزات گروه پلاتین یا خانواده پلاتین شامل شش عنصر فلزی پلاتین، پالادیم، رودیم، روتنیوم، ایریدیوم و اوسمیوم می‌باشد. این عناصر به همراه طلا و نقره به عنوان "فلزات گران‌بها" شناخته می‌شوند که به دلیل تقاضای بالا نسبت به فروانی این فلزات است. این فلزات متحمل فرایندهای پیچیده‌ای در طول استخراج و جلا یافتن، می‌شوند [6].

تمامی آنها به جز پالادیم وزن مخصوص بسیار بالایی دارند. اهمیت این عناصر به دلیل خصوصیات چگون مقاومت بسیار بالا در مقابل خوردگی و اکسایش، مقاومت در مقابل ترکیبات شیمیایی، نقطه ذوب بالا، قابلیت رسانایی الکتریکی و فعالیت کاتالیزوری است [7].

مصارف فلزات گروه پلاتین با توجه به قیمت بالا و کمیابی فقط به استفاده‌هایی منحصر می‌شود که جایگزین دیگری برای آنها وجود نداشته باشد. مهم‌ترین استفاده این فلزات به دلیل خصوصیات کاتالیزوری آنهاست. بخش عمده مصرف پالادیم، پلاتین و رودیم در زمینه ساخت مبدل کاتالیزور خودروها برای تصفیه گازهای سمی است. ساخت اتصالات الکتریکی و الکترودها، ابزارهای پزشکی و دندان پزشکی و تجهیزات آزمایشگاهی مختلف از دیگر کاربردهای این فلزات است. پلاتین تا حدی کاربرد تزئینی برای ساخت جواهرات نیز دارد و رودیم نیز برای روکش طلای سفید و جواهرات بدلی استفاده می‌شود [8].

آفریقای جنوبی و بعد از آن روسیه و آمریکای شمالی بزرگترین تولید کنندگان فلزات گروه پلاتین هستند در 75 سال گذشته، مصرف جهانی پلاتین به صورت چشم‌گیر توسعه یافته است. هرچند میزان تقاضا و استفاده در آینده به طور دقیق قابل محاسبه نیست، اما تخمین زده شده است که اگر تمام 500

Family name: Sefid-sefidehkhan	Name: Yasaman
Title of Thesis: Modification of carbon paste electrode by using palladium nanoparticles for electrochemical determination of terazosin in presence of ciprofloxacin	
Supervisor: Dr.Mandana Amiri Advisor: Dr.Habibollah Eskandari	
Graduate Degree: M.Sc	
Major: Chemistry	Specialty: Analytical
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Basic Science
Graduation date: 2016.01.25	Number of pages: 77
<p>Abstract:</p> <p>Palladium nanoparticles were simply fabricated on the surface of carbon paste electrode by electrochemical deposition method. The nano-film was characterized by using scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. The prepared electrode exhibited an excellent electrocatalytic activity toward detection of trace amounts of terazosin which is an antihypertensive drug. A linear range of 1.0×10^{-8}–1.0×10^{-3} mol L⁻¹ with a detection limit of 1.9×10^{-9} mol L⁻¹ were obtained for determination terazosin under the optimum experimental conditions using differential pulse voltammetry as a sensitive method. Efficiency of palladium nanoparticles film on the surface of carbon paste electrode successfully proved for determination of terazosin in pharmaceutical sample and human serum with promising recovery results. The effect of some interference has been studied. Validation of the method shows suitability of the sensor for application in the analysis of terazosin hydrochloride in presence of ciprofloxacin in pure and pharmaceutical formulation.</p>	
Keywords: terazosin, ciprofloxacin, Pd nanoparticle, carbon paste electrode .	



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Science

Department of Applied Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
M.Sc. in Chemistry specialty Analytical Chemistry**

Title:

**Modification of carbon paste electrode by using palladium nanoparticles
for electrochemical determination of terazosin in presence of ciprofloxacin**

Supervisor:

Dr. Mandana Amiri

Advisor:

Dr. Habibollah Eskandari

By:

Yasaman Sefid-Sefidehkhan

January– 201