



دانشکده‌ی علوم
گروه آموزشی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و کلرفنیر آمین توسط الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت

استاد راهنما:

دکتر ماندانا امیری

استاد مشاور:

دکتر ابوالفضل بضاعت‌پور

پژوهشگر:

سجاد عظیمی

تابستان ۹۴

نام خانوادگی دانشجو: عظیمی

نام: سجاد

عنوان پایان نامه: اندازه گیری همزمان استامینوفن و کلرفنیرآمین توسط الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با

کمپلکس شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت

اساتید راهنما: دکتر ماندانا امیری

استاد مشاور: دکتر ابوالفضل بضاعت پور

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: تجزیه
دانشکده: علوم پایه تاریخ دفاع: ۹۴/۶/۲۹
تعداد صفحات: ۱۰۱

چکیده:

در تحقیق حاضر، کمپلکس شیف باز کبالت بر روی نانوذرات مگنتیت تثبیت شد و توسط روش‌های مختلف اسپکتروسکوپی و میکروسکوپی شناسایی شد. از کمپلکس شیف باز تثبیت شده بر روی نانوذرات مگنتیت به عنوان اصلاحگر برای اصلاح بافت الکتروود خمیر کربن استفاده شد. این الکتروود اصلاح شده به عنوان حسگر الکتروشیمیایی حساس و انتخاب پذیر برای اندازه گیری استامینوفن و کلرفنیرآمین در غلظت‌های چند میکرومولار و در حضور همدیگر مورد استفاده قرار گرفت. الکتروود اصلاح شده خاصیت الکتروکاتالیزوری خوبی برای اکسایش استامینوفن و کلرفنیرآمین با افزایش پیک جریان آندی از خود نشان داد. جریان پیک برای استامینوفن و کلرفنیرآمین در محدوده‌ی غلظتی 5.0×10^{-7} تا 1.0×10^{-3} و 8.0×10^{-6} تا 1.0×10^{-3} مولار به صورت خطی افزایش می‌یابد. حد تشخیص برای استامینوفن و کلرفنیرآمین به ترتیب 4.58×10^{-7} و 6.40×10^{-6} مولار محاسبه شد.

کلید واژه‌ها: ۱- نانوذرات مغناطیسی ۲- کمپلکس شیف باز ۳- استامینوفن ۴- کلرفنیرآمین ۵- الکتروود خمیر کربن

مقدمه: فصل اول

- ۱-۱- الکتروود کربن..... ۱۲
- ۱-۲- الکتروود خمیر کربن..... ۱۲
- ۱-۲-۱- اجزای خمیر کربن..... ۱۴
- ۱-۲-۲- خواص الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن..... ۱۵
- ۱-۲-۳- مزایای الکتروودهای خمیر کربن..... ۱۶
- ۱-۳- الکتروود خمیر کربن اصلاح شده..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۳-۱- روش‌های تهیه الکتروودهای اصلاح شده..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۴- اصلاحگرهای مورد استفاده در الکتروودهای خمیر کربن..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۴-۱- مواد معدنی..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۴-۲- ترکیبات آلی..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۴-۳- نانو مواد برای اصلاح الکتروود خمیر کربن..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۵- نانومواد..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۵-۱- انواع نانومواد..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۵-۲- ویژگی‌ها و خواص نانو مواد..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۵-۳- نانوذرات مغناطیسی..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۵-۴- روش‌های سنتز نانوذرات مگنتیت..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۵-۵- اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۶-۱- تاریخچه شیف بازها..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۶-۲- روش تهیه لیگاندهای شیف باز..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۶-۳- طبقه بندی لیگاندهای شیف باز..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۶-۴- اهمیت و کاربردهای مهم کمپلکس‌های سنتز شده با لیگاندهای شیف باز..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۷- استامینوفن..... ۲۶
- ۱-۷-۱- عوارض جانبی..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۷-۲- تداخل دارویی..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۸-۱- عوارض جانبی..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۸-۲- تداخل دارویی..... **Error! Bookmark not defined.**

فصل دوم: پیشینه پژوهش

- ۲-۱- اندازه گیری کلرفنیرآمین..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۲-۱-۱- مروری بر تحقیقات گذشته برای اندازه‌گیری کلرفنیرآمین به روش‌های مختلف..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۲-۱-۲- اندازه‌گیری کلرفنیرآمین به روش‌های الکتروشیمیایی..... **Error! Bookmark not defined.**
- ۲-۲- اندازه‌گیری استامینوفن..... **Error! Bookmark not defined.**

Error! Bookmark not defined. اندازه‌گیری استامینوفن با روش‌های مختلف ۲-۲-۱
 Error! Bookmark not defined. اندازه‌گیری استامینوفن به روش‌های الکتروشیمیایی ۲-۲-۲
 Error! Bookmark not defined. اندازه‌گیری همزمان استامینوفن با دیگر ترکیبات ۲-۲-۳
 Error! Bookmark not defined. اندازه‌گیری همزمان کلرفنیرآمین و استامینوفن ۲-۳
 Error! Bookmark not defined. اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و کلرفنیرآمین با روش‌های مختلف ۲-۳-۱
 Error! Bookmark not defined. اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و کلرفنیرآمین به روش الکتروشیمیایی ۲-۳-۲
defined.
 Error! Bookmark not defined. استفاده از نانوذرات مگنتیت در شیمی تجزیه ۲-۴
 Error! Bookmark not defined. استفاده از نانوذرات مگنتیت در الکتروشیمی ۲-۴-۱
 Error! Bookmark not defined. استفاده از کمپلکس‌های شیف باز به عنوان اصلاحگر ۲-۵
 Error! Bookmark not defined. نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با شیف باز ۲-۶

فصل سوم: بخش تجربی

Error! Bookmark not defined. دستگاه‌ها و مواد شیمیایی استفاده شده ۳-۱
 Error! Bookmark not defined. وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده ۳-۱-۱
 Error! Bookmark not defined. مواد شیمیایی مورد استفاده ۳-۱-۲
 Error! Bookmark not defined. روش تهیهی خمیر کربن ۳-۲
 Error! Bookmark not defined. روش اصلاح الکتروود خمیر کربن ۳-۳
 Error! Bookmark not defined. نحوه‌ی آماده سازی نمونه های حقیقی ۳-۴
 Error! Bookmark not defined. سنتز کمپلکس شیف باز با کبالت ۳-۵
 Error! Bookmark not defined. سنتز شیف باز ۵-کلرو متیلن سالوفن ۳-۵-۱
 Error! Bookmark not defined. سنتز نانوذرات مگنتیت ۳-۵-۲
 Error! Bookmark not defined. $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتز نانوذرات ۳-۵-۳
 Error! Bookmark not defined. $Fe_3O_4@SiO_2 - NH_2$ سنتز ۳-۵-۴
 Error! Bookmark not defined. $Fe_3O_4@SiO_2 - NH_2 - Schiff\ base$ سنتز ۳-۵-۵
 Error! Bookmark not defined. $Fe_3O_4@SiO_2 - NH_2 - Schiff\ Base - Co\ complex$ سنتز کمپلکس ۳-۵-۶
defined.

فصل چهارم: بحث و نتایج

Error!: $Fe_3O_4@SiO_2 - NH_2 - Schiff\ Base - Co\ complex$ مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت ۴-۱
Bookmark not defined.
 Error! Bookmark not defined. بررسی الگوی پراش پرتو X نانوذرات مگنتیت سنتز شده ۴-۱-۱
 Error! Bookmark not defined. نتایج بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴-۱-۲

۴-۱-۳- نتایج طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR).....	Error! Bookmark not defined.
۴-۱-۴- مطالعات الکتروشیمیایی الکتروکدکس شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت	Error! Bookmark not defined.
۴-۲- مطالعه رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن در سطح الکتروکدکس شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت	Error! Bookmark not defined.
۴-۲-۱- بررسی اثر pH.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۲-۲- اثر تغییرات سرعت روبش بر رفتار ولتامتری استامینوفن.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۲-۳- رسم منحنی درجه‌بندی استامینوفن.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۲-۴- تعیین حد تشخیص روش (LOD).....	Error! Bookmark not defined.
۴-۲-۵- تکثیرپذیری روش و درصد انحراف استاندارد نسبی RSD %.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۲-۶- تکرارپذیری ساخت الکتروکدکس و محلول.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۲-۷- اندازه‌گیری استامینوفن در نمونه‌های حقیقی.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳- مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کلرفنی‌آمین در سطح الکتروکدکس شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۱- بررسی اثر pH.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۲- بررسی تاثیر سرعت روبش پتانسیل.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۳- منحنی تافل.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۴- رسم منحنی درجه‌بندی.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۵- تعیین حد تشخیص (LOD).....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۶- تکثیرپذیری روش و درصد انحراف استاندارد نسبی RSD %.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۷- تکرارپذیری ساخت الکتروکدکس و محلول.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۳-۸- اندازه‌گیری کلرفنی‌آمین در نمونه‌های حقیقی.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۴- اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و کلرفنی‌آمین.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۴-۱- منحنی درجه‌بندی استامینوفن در حضور مقدار ثابتی از کلرفنی‌آمین.....	Error! Bookmark not defined.
۴-۴-۲- منحنی درجه‌بندی کلرفنی‌آمین در حضور مقدار ثابتی از استامینوفن.....	Error! Bookmark not defined.
۵-۴- بررسی مزاحمت برخی ترکیبات دارویی در اندازه‌گیری استامینوفن و کلرفنی‌آمین.....	۸۲
۴-۶- نتیجه‌گیری.....	۸۴
۴-۷- پیشنهادات.....	Error! Bookmark not defined.
منابع و ماخذ.....	۸۷

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان مطالب	صفحه
جدول ۲-۱: مطالعات الکتروشیمیایی انجام شده برای اندازه‌گیری استامینوفن همراه دیگر داروها	Error! Bookmark not defined.
جدول ۲-۲: مطالعات الکتروشیمیایی انجام شده برای اندازه‌گیری همزمان استامینوفن و کلرفنی‌آمین	Error! Bookmark not defined.
جدول ۴-۱: مقادیر حد تشخیص و درصد انحراف استاندارد نسبی و تکرارپذیری ساخت الکتروود و محلول برای استامینوفن و کلرفنی‌آمین	۸۵.....
جدول ۴-۲: میزان بازده نمونه‌های حقیقی برای دو ترکیب	Error! Bookmark not defined.

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان مطالب	صفحه
شکل ۱-۱: الکتروود خمیر کربن اولیه.....	۱۳
شکل ۱-۲: افزایش تعداد مقالات چاپ شده برپایه الکتروود خمیر کربن در طول زمان Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۳: واکنش اکسایش پلی پیروول..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۴: افزایش سطح تماس بر اثر کوچکتر شدن اندازه ذرات..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۵: ساختار بلوری مگنتیت..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۶: رایج‌ترین روش‌های اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۷: محصول واکنش مس استات (II) با سالیسیل آلدئید و آمین..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۸: نمای کلی از واکنش تشکیل شیف باز..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۹: تشکیل یک شیف باز با خاصیت آنتی بیوتیکی..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۱۰: لیگاندهای شیف باز حاصل از تراکم آمین نوع اول با آلدئیدها..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۱۱: الف: نمونه ای از لیگاند شیف باز متقارن ، ب : نمونه ای از لیگاند شیف باز نامتقارن Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۱۲: ساختار استامینوفن..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۱-۱۳: ساختار کلرفنیر آمین..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۳-۱: شمای کلی ساخت الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس شیف باز سنتزی Error! Bookmark not defined.	
شکل ۳-۲: شمای کلی سنتز لیگاند شیف باز مورد نظر..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۳-۳: شمای کلی سنتز اصلاحگر مورد نظر برای الکتروودخمیر کربن..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۴-۱: الگوی XRD نانو ذرات مگنتیت سنتز شده..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۴-۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نانوذرات مگنتیت (ب) نانوذرات مگنتیت اصلاح شده..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۴-۳: طیف FT-IR نمونه‌های (a) نانوذرات مگنتیت ، (b) شیف باز ۵-کلرو متیلن سالوفن، (c) شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت، (d) کمپلکس شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۴-۴: ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده (خط چین) و الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس شیف باز تثبیت شده رو نانوذرات مگنتیت (خط پر) (الف) بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷ (ب) بافر استات ۰/۱ مولار با ۴ pH= مقابل الکتروود مرجع کالومل و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۴-۵: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول یک میلی‌مولار استامینوفن در سطح الکتروود خمیر کربن، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت، کمپلکس شیف باز با کبالت و کمپلکس شیف باز تثبیت شده بر روی نانوذرات مگنتیت در مقابل الکتروود مرجع کالومل؛ شرایط آنالیز: بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷/۰، سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... Error! Bookmark not defined.	
شکل ۴-۶: ولتاموگرام‌های محلول یک میلی‌مولار استامینوفن در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت در pHهای مختلف (۲/۰، ۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰ و ۸/۰ بافر فسفات و ۴/۰ و ۵/۰ بافر استات)؛	

شرایط آنالیز: الکتروود مرجع کالومل و سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه. **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۷: منحنی‌های (الف) تغییر جریان پیک اکسایش و (ب) تغییر پتانسیل پیک اکسایش برحسب تغییر pH در سطح الکتروود اصلاح شده (الکتروود مرجع کالومل و سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه). **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۸: (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یک میلی‌مولار استامینوفن در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت، سرعت‌های روبش پتانسیل ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و (ب) نمودار جریان پیک آندی استامینوفن با جذر سرعت؛ شرایط آنالیز: الکتروود مرجع کالومل و بافر استات ۰/۱ مولار با ۴/۰ pH = **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۹: مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش استامینوفن در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده. **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۰: ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی، (ب) نمودار کالیبراسیون استامینوفن در غلظت‌های ۰/۵، ۰/۸، ۱، ۳، ۵، ۸، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میکرومولار؛ شرایط آنالیز: الکتروود مرجع کالومل، بافر استات ۰/۱ مولار **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۱: (الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی محلول‌های استامینوفن با غلظت‌های ۰/۵، ۰/۸، ۱، ۳، ۵، ۸، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میکرومولار حاوی غلظت مشخصی از قرص استامینوفن، (ب) منحنی کالیبراسیون محلول‌های مربوطه؛ شرایط آنالیز: الکتروود مرجع کالومل، بافر استات ۰/۱ مولار با ۴/۰ pH، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۲: (الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی محلول‌های استامینوفن با غلظت‌های ۰/۵، ۰/۸، ۱، ۳، ۵، ۸، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میکرومولار حاوی مقدار مشخصی از سرم خونی، (ب) منحنی کالیبراسیون محلول‌های مربوطه؛ شرایط آنالیز: الکتروود مرجع کالومل، بافر استات ۰/۱ مولار با ۴/۰ pH، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۳: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول یک میلی‌مولار کلرفنی‌آمین در سطح الکتروود خمیر کربن، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سیلیکا، شیف باز تثبیت شده بر روی نانوذرات مگنتیت و کمپلکس شیف باز تثبیت شده بر روی نانوذرات مگنتیت در مقابل الکتروود مرجع کالومل؛ شرایط آنالیز: بافر فسفات ۰/۱ مولار با ۷/۰ pH، سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه. **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۴: ولتاموگرام‌های محلول یک میلی‌مولار کلروفنی‌آمین در سطح الکتروود اصلاح شده با شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت در pH‌های مختلف. شرایط آنالیز: الکتروود مرجع کالومل و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه. **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۵: منحنی‌های (الف) تغییر جریان پیک اکسایش و (ب) تغییر پتانسیل پیک اکسایش کلرفنی‌آمین برحسب تغییر pH در سطح الکتروود اصلاح شده (الکتروود مرجع کالومل و سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه). **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۶: (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یک میلی‌مولار کلرفنی‌آمین در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت، سرعت‌های روبش پتانسیل ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و (ب) نمودار جریان پیک آندی کلرفنی‌آمین با جذر سرعت؛ شرایط آنالیز: الکتروود مرجع کالومل و بافر فسفات ۰/۱ مولار با ۷/۰ pH = **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۴-۱۷: منحنی تافل بدست آمده برای غلظت یک میلی‌مولار از کلرفنی‌آمین در بافر فسفات ۷/۰ pH و سرعت روبش ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه. **Error! Bookmark not defined.**

شیف باز تثبیت شده روی نانوذرات مگنتیت در مقابل الکتروود مرجع کالومل؛ شرایط آنالیز: بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷/۰، سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلیولت بر ثانیه.
Error! Bookmark not defined.

فهرست علائم اختصاری

علائم اختصاری	مفهوم یا توضیح
CV	ولتامتری چرخه‌ای
DPV	ولتامتری پالس تفاضلی
AP	آمپرومتری
CA	کرونوآمپرومتری
CC	کرونوکولومتری

فصل اول:

مقدمه

۱-۱- الکتروود کربن^۱

امروزه توسعه و پیشرفت حسگرهای الکتروشیمیایی بر مبنای کربن مورد توجه زیادی قرار دارد. کربن در

^۱ - Carbon electrode

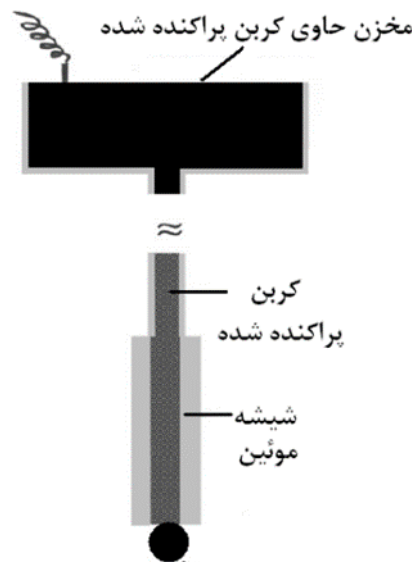
بسیاری از موارد، برای ساخت الکتروده ایده آل است. از عوامل گسترش کاربرد الکترودهای کربنی می‌توان به هدایت الکتریکی خوب، مقاومت الکتریکی و جریان‌های زمینه پایین، پنجره پتانسیل وسیع، قیمت پایین، سازگاری با بافت‌های بیولوژیکی، بی‌اثر بودن شیمیایی، شیمی سطح غنی^۱ (از نظر امکان حضور گروه‌های عاملی مختلف)، قابلیت تجدید پذیری سطح، قابلیت شکل‌دهی آسان و مناسب بودن برای شناسایی گونه‌های مختلف اشاره کرد (سیوانکارا^۲ و همکاران، ۲۰۱۲).

کربن به شکل‌های مختلف در الکتروشیمی کاربرد دارد. از مهم‌ترین آنها می‌توان به فیبرهای کربنی^۳، الکتروده کربن شیشه‌ای^۴ و الکتروده خمیر کربنی^۵ را نام برد (گلابی، ۱۳۸۹).

۱-۲- الکتروده خمیر کربن

پس از موفقیت‌ها و کاربردهای چشمگیر الکتروده قطره چکان جیوه^۶ که توسط آقای یوریسلاو هیروفسکی^۷ اختراع شده بود و بعدها به خاطر ابداعش موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی شد، آقای رالف نورمن آدامز^۸ برای بررسی اکسایش آندی ترکیبات آلی که الکتروده قطره جیوه قادر به پاسخ‌گویی به آنها نبود به این فکر افتاد تا الکتروده مشابه الکتروده قطره جیوه بسازد که در آن به جای جیوه از کربن استفاده شده باشد. تلاش او برای ساخت الکتروده قطره کربن با شکست روبرو شد، زیرا وجود مقدار زیادی ماده آلی در بافت الکتروده باعث ایجاد مقاومت الکتریکی بالا و دیگر اثرات نامطلوب می‌شد. با وجود شکست در ساخت الکتروده قطره کربن تلاش آدامز در نهایت منجر به ساخت نوع جدیدی از الکتروده به اسم الکتروده خمیر کربن شد. او در سال ۱۹۵۸، در یک مقاله یک صفحه‌ای حاصل کارش را منتشر نمود (آدامز، ۱۹۵۸). الکتروده قطره کربن اولیه دارای یک مخزن سوسپانسیونی حاوی سوسپانسیون پودر کربن در یک مایع آلی

متصل به یک لوله موئین مخزن حاوی کربن پراکنده شده موئین بود (شکل ۱-۱).



¹ - Rich surface chemistry

² - Sivancara

³ - Carbon Fibers

⁴ - Glassy Carbon Electrode

⁵ - Carbon Paste Electrode

⁶ - Dropping mercury electrode

⁷ - Jeroslav Heyrovsky

⁸ - Ralph Norman Adams

یکی از شاگردان آقای آدامز به اسم کیوانا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۶۴، اولین تغییرات را در بافت خمیر کربن ایجاد کردند. آنها از انحلال یک ترکیب آلی در مایع نگهدارنده، برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی خود این ترکیب استفاده کردند (کیوانا و همکاران، ۱۹۶۴). برای اولین بار در سال ۱۹۶۵، به منظور بهبود کارایی رفتار الکتروود، اصلاح مستقیم الکتروود از طریق اضافه کردن اصلاحگر جامد به داخل بافت خمیر کربن، صورت گرفت (اسکوالتز^۲ و همکاران، ۱۹۶۵).

۱-۲-۱- اجزای خمیر کربن

خمیر کربن از دو جزء پودر گرافیت و مایع آلی اتصال دهنده (یا نگهدارنده یا خمیر کننده)^۳ تشکیل شده است. انتخاب بهینه پودر کربن و مایع اتصال دهنده و نسبت آنها در مخلوط از مهمترین عوامل تعیین کننده رفتار خمیرهای کربن است. پودر کربن و مایع اتصال دهنده به راحتی با هاون، مخلوط و همگن می‌شوند. استحکام خمیرهای کربن بستگی به نسبت کربن و مایع اتصال دهنده دارد. در تکنیک ولتاژ، مقاومت اهمی خمیرهای کربن به طور قابل ملاحظه در میزان نسبت سیگنال به نویز تاثیر دارد. طول عمر خمیر کربن به عوامل مختلف از جمله فراریت مایعات اتصال دهنده و نحوه نگهداری خمیر کربن بستگی دارد. معمولاً خمیرها به مدت چندین هفته تا چندین ماه قابل استفاده‌اند (سیوانکارا و همکاران، ۲۰۱۲).

¹ - Kuwana

² - Schultz

³ - Binder

۱-۲-۱-۱- پودر کربن (گرافیت)

بخش فعال الکتریکی در خمیر کربن، پودر گرافیت با اندازه ذرات بین ۵ تا ۲۰ میکرومتر است. پودر گرافیت با ذرات ریزتر (مثلاً ۲/۰ میکرومتر) برای ساخت ریز الکترودهای خمیر کربن مناسبتر است. پودر کربن باید داری توزیع یکنواخت در اندازه ذرات و خلوص بالا باشد. این مشخصات برای تهیه خمیر کربن مورد استفاده در تکنیک‌های ولتامتری، کولومتری و آمپرومتری بسیار مهم است (کالچر^۱ و همکاران، ۱۹۹۴).

از دیگر گونه‌های کربنی که برای ساخت خمیر کربن استفاده شده اند می‌توان این موارد را نام برد: دوده کربنی^۲، دوده استیلنی^۳، گرافیت کلوئیدی^۴، زغال کک^۵، زغال چوب^۶ و پودر الماس^۷، پودر کربن شیشه، فولرن (C-60)، نانولوله‌های کربنی، قالب کربن^۸، کربن اسفنجی متخلخل^۹، کربن میکروسفر متخلخل^{۱۰}، نانوفیبرهای کربنی، نانوذرات کربنی^{۱۱} و گرافن را نام برد (سیوانکارا و همکاران، ۲۰۱۲).

۱-۲-۱-۲- اتصال دهنده (مایع خمیر کننده)

مایع اتصال دهنده باید از لحاظ شیمیایی و الکتروشیمیایی بی‌اثر، غیر فرار، غیر قابل امتزاج با محلول مورد آزمایش و عاری از گونه‌های فعال الکتروشیمیایی باشد. متداولترین مایعات اتصال دهنده روغن‌های پارافین معدنی نظیر نوجول^{۱۲} و اوواسول^{۱۳} هستند. روغن‌های سیلیکون و گریس‌های مختلف نیز کاربرد گسترده‌ای دارند. برخی ارگانوفسفات‌های مایع نیز به عنوان مایع اتصال دهنده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین برخی استرهای آلی مانند تری کرزیل فسفات^{۱۴}، دی اکتیل فتالات^{۱۵} یا نیترو فنیل اکتیل اتر^{۱۶} در تهیه خمیرهای کربن کاربرد دارند. مایع اتصال دهنده در سطح خمیر کربن خصلت آبگریزی ایجاد می‌کند که دلیل عمده رفتار متفاوت

¹ - Kalcher

² - Carbon black

³ - Acetylene black

⁴ - Colloidal graphite

⁵ - Coke

⁶ - Natural coal

⁷ - Diamond powder

⁸ - Template carbon

⁹ - Porous carbon foam

¹⁰ - Porous carbon microspheres

¹¹ - Carbon nanoparticle

¹² - Nujol

¹³ - Uvasol

¹⁴ - tricresyl phosphate

¹⁵ - dioctyl phthalate

¹⁶ - Nitrophenyl octyl ether

الکتروود خمیر کربن در مقایسه با سایر الکتروودهای جامد کربنی است (سیوانکارا و همکاران، ۲۰۰۸).

۲-۲-۱- خواص الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن

حضور مایع اتصال دهنده در خمیر کربن باعث ایجاد خاصیت آبگریزی^۱ در سطح الکتروود می‌شود. بنابراین یک ویژگی منحصر به فرد الکتروودهای خمیر کربن، استخراج و پیش‌تغلیظ گونه‌های آبگریز از محلول آبی می‌باشد که با تنظیم pH محلول می‌توان این عمل را به صورت گزینشی انجام داد. با افزایش مقدار مایع اتصال دهنده در خمیر کربن و یا افزایش خاصیت چربی دوستی^۲ مایع اتصال دهنده، اضافه ولتاژ مربوط به فرایند الکتروود افزایش می‌یابد. این پدیده به علت افزایش میزان آبگریزی سطح الکتروود می‌باشد که از رسیدن آنالیت به سطح الکتروود جلوگیری می‌کند. برای کاهش میزان آبگریزی سطح الکتروود می‌توان از پیش‌الکتروولیز آندی یا اکسایش استفاده نمود (سیوانکارا و همکاران، ۲۰۱۲).

الکتروودهای خمیر کربن در مقایسه با الکتروودهای گرافیتی و جامد فلزی، دارای جریان زمینه به مراتب کمتر و حداکثر ۲۰۰ نانوآمپر می‌باشند. علت این امر به دلیل حذف گونه‌های فعال الکتروشیمیایی (بخصوص اکسیژن) می‌باشد. این الکتروودها در محدوده پتانسیل $-1/0$ تا $+1/3$ ولت (نسبت به SCE) در محیط اسیدی و در محدوده $-1/5$ تا $+1/0$ ولت در محیط‌های خنثی و بازی پلاریزه می‌شوند (کالچر و همکاران، ۱۹۹۴).

کاربرد الکتروودهای خمیر کربن در محیط‌های غیر آبی به دلیل انحلال نگه‌دارنده و در نتیجه متلاشی شدن بافت الکتروود بسیار محدود است. در این مورد می‌توان با افزودن یک ماده فعال کننده سطحی^۳ به خمیر کربن، پایداری آن را در حلال‌های غیر آبی افزایش داد (سیوانکارا و همکاران، ۲۰۱۲).

تکرار پذیری نتایج مربوط به الکتروود خمیر کربن کمتر از الکتروودهای جیوه و حسگرهای ساخته شده از مواد فشرده (فلزات نجیب یا کربن شیشه‌ای) می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری این الکتروودها ۵٪ بوده و حدتشخیص در اندازه‌گیری بسیاری از مواد معدنی و آلی کمتر از 10^{-9} مولار بدست آمده است (کالچر و همکاران، ۱۹۹۴).

1 - Hydrophobic

2 - Lipophilic

3 - Surfactant

۱-۲-۳- مزایای الکترودهای خمیر کربن

الکترودهای خمیر کربن می‌تواند بطور مناسبی جایگزین الکترودهای فلزات بی‌اثر شود. این الکترودها بسته به الکترولیت حامل می‌تواند در پتانسیل‌های مثبت و منفی بکار رود. مزایای الکترودهای خمیر کربن به شرح زیر می‌باشند (ویتراس^۱ و همکاران، ۲۰۰۹):

- (الف) به سادگی ساخته شده و به آسانی قابل استفاده اند.
- (ب) مقاومت و جریان زمینه کمی دارند.
- (پ) هدایت الکتریکی خوبی دارد.
- (ت) گروه‌های عاملی مختلف می‌توانند روی آن قرار بگیرند (شیمی سطح غنی دارند).
- (ث) سطح آن به راحتی تجدید و نوسازی می‌شود.
- (ج) در محدوده وسیعی از پتانسیل‌های آندی و کاتدی می‌توانند بکار روند.
- (چ) اصلاح آنها با استفاده از انواع مختلف اصلاحگرها آسان است.
- (ح) ارزان هستند.
- (د) برای شناسایی و اندازه‌گیری طیف وسیعی از گونه‌های شیمیایی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

^۱ - Vytras

Family: Sajjad	Name: Azimi
Title of Thesis: Simultaneous determination of acetaminophen & chlorpheniramine by using carbon paste electrode modified with immobilized Schiff base complex on magnetite nanoparticles	
Supervisor(s): Mandana Amiri Advisor(s): Abolfazl Bezaatpour	
Graduate Degree M.Sc.	
Major: Chemistry	Specialty: Analytical
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Science: Basic science
Graduation date:	Number of pages: 101

Abstract:

In this approach, a cobalt Schiff base complex has been immobilized at the surface of magnetite nanoparticles. It has been characterized using spectroscopic and microscopic methods. The magnetite nanoparticles immobilized with Schiff base complex has been applied as a modifier in carbon-paste electrode (CPE). The modified CPE has been used as a sensitive and selective electrochemical sensor for submicromolar determination of acetaminophen (ACEP) and chlorpheniramine (CLP) in presence of each other. Modified electrode shows very efficient electrocatalytic activity for oxidation of both ACEP and CLP via substantially increasing of anodic peaks current for both compounds. Peak currents of ACEP and CLP increased linearly with their concentrations at the ranges of 5.0×10^{-7} – 1.0×10^{-3} M and 8.0×10^{-6} – 1.0×10^{-3} M. The detection limits were estimated 4.58×10^{-7} M and 6.40×10^{-6} M, respectively.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Schiff base complex, Acetaminophen, Chlorpheniramine, 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:

**Simultaneous determination of acetaminophen & chlorpheniramine by using
carbon paste electrode modified with immobilized Schiff base complex on
magnetite nanoparticles**

Supervisor:

Mandana Amiri (Ph.D)

Advisor:

Abolfazl Bezaatpour (Ph.D)

By:

Sajjad Azimi

September- 2015