جامعة الموصل

كلية العلوم

السلوك الكهروكيميائي لليوريا والكرياتنين باستخدام أقطاب الكاربون الزجاجي المحورة بالبولي ثيوفلين النقي والمشوب بالنحاس والنيكل

أسماء موفق حامد الحسني

أطروحة دكتوراة في

علوم الكيمياء / الكيمياء الفيزياوية

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتور

عامر ذنون عبد الرحمن الطائي

١٤٤٢هـ

٢٠٢٠ م

الخلاصة

تتكون هذه الأُطروحة من ثلاثة أفصل رئيسة وهي:

الفصل الأول:

تضمن مقدمة عامة عن الكيمياء الكهربائية وخصوصاً تقنيتي فولتامتري الموجة المربعة (SWV) والفولتامتري الحلقي (CV) وطبيعة أقطاب الكاربون وكذلك عن البوليمرات الموصلة كهربائياً واشتملت ايضاً شرحاً عن اليوريا و الكرياتنين وعلاقتهما بالفشل الكلوي.

الفصل الثاني:

تضمن الجزء العملي وما يتعلق به من وصف للأجهزة الكهربائية المُعتَمَدة في البحث والمواد الكيميائية المستخدمة مع طرائق تحضيرها وطرائق البلمرة المستخدمة في البحث.

الفصل الثالث:

تضمن الفصل الثالث من الاطروحة النتائج المستحصلة من البحث ومناقشتها, وقسم هذا الفصل الى ثلاثة أجزاء وعلى النحو الآتي:

الجزء الأول: دراسة للثيوفلين (TP)

واشتمل على ثلاثة نقاط:

١. دراسة السلوك الكهروكيميائي للثيوفلين الـ (TP): تمت باستخدام تقنيتي فولتاميتري الموجة المربعة (SWV) والفولتامتري الحلقي (CV) في محلول الفوسفات المنظم (pH=7.0) على قطب الكاربون الزجاجي (GC), وقد أظهر الثيوفلين حزمة أكسدة عند جهد (1.07) فولت ضد قطب المرجع فضة/كلوريد الفضة المغمور في كلوريد البوتاسيوم المشبع (Ag/AgCl/ sat.KCl) ضمن مديين من تركيز الـ (TP) [(19.607×10^{-5}) - (4.975×10^{-5})] مولاري بتقنية (SWV) و[(62.963×10^{-4}) - (2.912×10^{-4})] مولاري بتقنية (CV) وكانت العلاقة خطية بين التيار والتركيز ضمن هذين المديين المدروسين وبمعاملات ارتباط R = 0.9941 و R = 0.9940 على التوالي.

2. البلمرة الكهربائية للثيوفلين: تمت بلمرة الثيوفلين على قطب الكاربون الزجاجي بتقنية (CV) للحصول على قطب الكاربون الزجاجي المحور بالبولي الثيوفلين (GC-polyTP) وتمت دراسة الظروف المثلى لعملية البلمرة لتحسين استجابة القطب تجاه اليوريا والكرياتنين.

3. تشويب قطب(GC-polyTP): طُوِرَ القطب المحور (GC-polyTP) للحصول على استجابة أفضل وذلك بإجراء عملية تشويب للقطب بأيوني النحاس والنيكل وباستخدام تقنية (CV) ودُرست الظروف المثلى لعملية التشويب.

الجزء الثاني : دراسات اليوريا

اشتمل هذا الجزء عدة نقاط وعلى النحو الآتي:

1. سُجل فولتاموغرام الموجة المربعة لمحلول يحتوي على (1.088×10^{-4}) مولاري من اليوريا في (5) مليلتر من محلول الفوسفات المنظم (pH=7.0) على قطب (GC) فلم تُظهر اليوريا أي قمة كهربائية على قطب (GC) الصلب (Bare electrode) مما يدل على أنها غير فعالة كهربائياً, ولهذا تم البحث عن طريقة غير مباشرة لتقدير اليوريا.

٢. التقدير بالطريقة غير المباشرة لليوريا على قطب (GC-polyTP): تمت محاولة تقدير اليوريا بصورة غير مباشرة وذلك بمتابعة الانخفاض الحاصل بقمة أكسدة الثيوفلين ودرس المنحني القياسي تحت الظروف المثلى المقاسة, إذ كانت العلاقة بين التركيز والتيار علاقة خطية ضمن المدى المدروس عند التركيز [$(12.562 \times 10^{-3}) - (0.776 \times 10^{-3})$] مولاري وبمعامل ارتباط R = 0.9769.

3. دراسة تداخلات ثيوفلين - يوريا:

دُرِسَ التداخل ما بين ثيوفلين – يوريا في درجات حرارية مختلفة (٢٨٨°, ٢٩٣°, ٢٩٨°, ٣٠٣°, ٣٠٨°, ٣١٠°) مطلقة وحسبت الدوال الثرموديناميكية ومنها حُسِبت قيمة ثابت الترابط بين الاثنين (k_b), ومن قيم الدوال الثرموديناميكية إستُنتجَ بان التداخل هو باعث للحرارة وأن النظام يميل الى الأكثر انتظاماً وذلك من القيم السالبة للتغير في الانثالبي وكذلك الانتروبي اما عن قيمة التغير في طاقة جبس (ΔG) السالبة وتصبح أقل سالبية بازدياد درجة الحرارة, هذا يدل على أن التداخل يتحول نحو الأقل تلقائية مع زيادة درجة الحرارة, وهذا يتفق مع القيمة السالبة للتغير بالانثالبي وكذلك انخفاض قيمة (k_b) مع زيادة درجة الحرارة ومن قيم الدوال أعلاه يمكن أن نستنتج بأن التداخل هذا من النوع الضعيف (قد يكون تآصراً هيدروجينياً و/أو قوى فاندر فالز).

٤. تقدير اليوريا على قطب الكاربون الزجاجي المحور بالبولي ثيوفلين والمشوب بالنحاس أو النيكل:

a. قُدِرَت اليوريا بطريقة غير مباشرة على قطب الكاربون الزجاجي المحور بالبولي ثيوفلين والمشوب بالنحاس (GC-polyTP/Cu) ضمن مدى التركيز لليوريا [(8.772×10^{-4}) - (0.383×10^{-4})] مولاري وبمتابعة الانخفاض الحاصل في حزمتي الثيوفلين والنحاس لقطب (GC-polyTP/Cu) وكانت علاقة التيار مع التركيز خطية ضمن هذا المدى من التركيز وبمعاملات ارتباط R = 0.9669 و R = 0.9960 لحزمتي النحاس والـ (TP) على التوالي.

b. تقدير اليوريا بطريقة غير مباشرة على قطب الكاربون الزجاجي المحور بالبولي ثيوفلين والمشوب بالنيكل (GC-polyTP/Ni) ضمن مدى التركيز لليوريا [(8.772×10^{-4}) - (0.191×10^{-4})] مولاري وأعطى تأثير اليوريا في حزمتي الثيوفلين والنيكل لقطب (GC-polyTP/Ni) علاقة خطية ضمن هذا المدى من التركيز وبمعاملات ارتباط R = 0.9768 و R = 0.9533 لحزمتي النيكل والـ (TP) على التوالي.

الجزء الثالث: دراسات الكرياتنين

اشتمل هذا الجزء على ما يأتي:

1. دراسة السلوك الكهروكيميائي للكرياتنين: سُجل فولتاموغرام الموجة المربعة لمحلول يحتوي على (1.733×10^{-4}) مولاري من الكرياتنين في (5) مليلتر من محلول الفوسفات المنظم (pH=7.0) على قطب (GC) فأعطى الكرياتنين قمة فولتامترية ضعيفة عند جهد (٠,١٠٩) فولت على قطب (GC) الصلب (Bare electrode), ولأجل الحصول على استجابة أكبر تمت محاولة تقديره بصورة غير مباشرة.

٢. التقدير غير المباشر للكرياتنين على قطب (GC-polyTP): تمت محاولة تقدير الكرياتنين بصورة غير مباشرة عن طريق تتبع الانخفاض الحاصل في قمة أكسدة الثيوفلين وضمن مدى من التركيز [(7.754×10^{-4}) - (0.169×10^{-4})] مولاري وكانت علاقة التيار مع التركيز خطية ضمن هذا المدى المدروس وبمعامل ارتباط R = 0.9799.

3. دراسة تداخلات ثيوفلين - كرياتنين:

دُرس التداخل ما بين ثيوفلين - كرياتنين في درجات حرارية مختلفة (^{o}٢٨٨, ^{o}٢٩٣, ^{o}٢٩٨, ^{o}٣٠٣, ^{o}٣٠٨, ^{o}٣١٠) مطلقة وحسبت الدوال الثرموديناميكية ومنها قِيسَ ثابت الترابط بين الاثنين (k_b) ومن قيم الدوال الثرموديناميكية أُستُنتِجَ بأن التداخل هو باعث للحرارة وأن النظام يميل إلى الأكثر انتظاماً

ذلك من القيم السالبة للتغير في الانثالبي وكذلك الانتروبي, أما عن قيمة التغير في طاقة جبس (ΔG) السالبة فتصبح أقل سالبية بازدياد درجة الحرارة هذا يدل على أن التداخل يتحول إلى اللاتلقائي مع زيادة درجة الحرارة, وهذا يتفق مع القيمة السالبة للتغير بالانثالبي وكذلك انخفاض قيمة (k_b) مع زيادة درجة الحرارة ومن قيم الدوال أعلاه يمكن أن نستنتج بأن التداخل هذا من النوع الضعيف (قد يكون قوى فاندر فالز و/أو تآصراً هيدروجينياً).

٤. تقدير الكرياتنين على قطب الكاربون الزجاجي المحور بالبولي ثيوفلين والمشوب بالنحاس أوالنيكل:

a. قُدِرَ الكرياتنين بطريقة غير مباشرة على قطب الكاربون الزجاجي المحور بالبولي ثيوفلين والمشوب بالنحاس (GC-polyTP/Cu) ضمن مدى التركيز للكرياتنين[(7.754×10^{-4}) - (0.169×10^{-4})] مولاري وبمتابعة الانخفاض الحاصل في حزمتي الثيوفلين والنحاس لقطب (GC-polyTP/Cu) وكانت علاقة التيار مع التركيز خطية ضمن هذا المدى من التركيز وبمعاملات ارتباط R = 0.9932 و R = 0.9960 لحزمتي النحاس والـ (TP) على التوالي.

b. تقدير الكرياتنين بطريقة غير مباشرة على قطب الكاربون الزجاجي المحور بالبولي ثيوفلين والمشوب بالنيكل (GC-polyTP/Ni) ضمن مدى التركيز للكرياتنين [(7.754×10^{-4}) - (0.169×10^{-4})] مولاري وأعطى تأثير الكرياتنين في حزمتي الثيوفلين والنيكل لقطب (GC-polyTP/Ni) علاقة خطية ضمن هذا المدى من التركيز وبمعاملات ارتباط R = 0.8900 و R = 0.9505 لحزمتي النيكل والـ (TP) على التوالي.

Abstarct

This thesis consists of three chapters:

Chapter one:

This chapter involves a general introduction to electrochemical methods, especially square wave voltammetry (SWV) and cyclic voltammetry (CV) techniques, electroconducting polymers (ECPs), urea and creatinine.

Chapter two:

Includes the experimental work, instruments and chemicals used in this work, also devoted on the preparation methods for different materials used in this research .The electropolymerization of theophylline and its doping with copper and nickel was described.

Chapter three :

Includes three parts:

Part I: Theophylline studies (TP)

consists of three sections:

Section 1: is devoted to investigate the electrochemical behaviors of theophylline (TP): by using SWV and CV techniques in phosphate buffer (pH=7.0) and glassy carbon (GC) electrode as working electrode. Theophylline shows an oxidation peak at (1.07) V versus reference electrode silver/silver chloride, sat.KCl (Ag/AgCl,sat.KCl) within the concentration range [(4.975×10^{-5}) - (19.607×10^{-5})] M in SWV and [(2.9126×10^{-4}) - (26.9607×10^{-4})] M using CV, the relations between current and concentration were linear within the studied concentration range with correlation coefficient = 0.9941 and 0.9940 respectively.

Section 2: Electropolymerization of theophylline:

Theophylline was polymerized on (GC) electrode using electropolymerization method with CV to construct (GC) electrode modified with poly theophylline (GC-polyTP). The optimum conditions for polymerization were studied to improve the electrode response towards urea and creatinine.

Section 3: This section deals with doping process of (GC-polyTP) electrode with either copper or nickel to improve the response of electrode towards urea and creatinine . The optimum conditions of doping process also investigated.

Part II: Urea studies

This part includes four sections

Section 1: SW-voltamogram was recorded for solution containing (1.088×10^{-4}) M of urea in (5) ml phosphate (pH=7.0) using bare (GC) electrode. Urea is un electroactive gives no reduction peak within the studied range, so we tried to determine urea indirectly.

Section 2: Indirect determination of urea on (GC-polyTP) electrode was examined. The method is based on the decrease in theophylline oxidation peak with the series additions of urea solution. The calibration curve of urea was constructed under the measured optimum conditions and the relation between concentration of urea with peak current of theophylline was linear within concentration range [(0.776×10^{-3}) – (12.062×10^{-3})] M with correlation coefficient R = 0.9769.

Section 3: Theophylline – urea interaction studies:

Was studied at different temperatures, the thermodynamic functions and the binding constant (k_b) were calculated. The negative value of (ΔS) indicates that the interaction is ordered, the negative value of (ΔH) means that the interaction is exothermic and from the values of (ΔG), the spontaneity of interaction is decreased with increasing temperature this agree with the negative value of (ΔH) and the decrease of binding constant with increasing temperature. From the thermodynamic results one can conclude that the type of theophylline – urea interaction is week, exothermic, spontaneous and may be hydrogen bonding and/ or Vander Waals forces.

Section 4: Indirect determination of urea on (GC-polyTP) doped with copper and nickel:

a. The determination of urea on (GC-polyTP) electrode doped with copper was based on the decrease in theophylline and copper votammetric peaks with the series additions of urea. The plot of urea concentration versus peak current gives a linear relations within concentration range [(0.383×10^{-4}) – (8.772×10^{-4})] M with R values = 0.9669 and 0.9960 for copper and theophylline peaks respectively.

b. The indirect determination of urea on (GC-polyTP) electrode doped with nickel was carried out by following the decreasing in the theophylline and nickel peaks with the series additions of urea. The plot of concentration of urea versus peak current of theophylline and nickel gives straight lines within urea concentration range [(0.191×10^{-4}) - (8.772×10^{-4})] M with R values = 0.9768 and 0.9533 for nickel and theophylline respectively.

Part III: Creatinine studies

This part includes four sections

Section 1: Study of electrochemical behavior of creatinine: The electrochemical behavior of creatinine was studied using (1.733×10^{-4}) M creatinine in (5) ml phosphate buffer (pH=7.0) on bare (GC) electrode. creatinine gives a week voltammetric peak at (0.109) V, to obtain better response we tried to modify the (GC) electrode with poly theophylline.

Section 2: Indirect determination of creatinine on (GC-polyTP) electrode: this based on the decrease of theophylline oxidation peak with the series additions of creatinine. The relation between concentration of creatinine and peak current was linear in the concentration range [(0.169×10^{-4}) - (7.754×10^{-4})] M with R value = 0.9799.

Section 3: Theophylline – creatinine interaction studies:

Was studied at different temperatures, the thermodynamic functions and the binding constant (k_b) were calculated. The negative value of (ΔS) indicates that the interaction is ordered, the negative value of (ΔH) means that the interaction is exothermic and from the values of (ΔG), the spontaneity of interaction is decreased with increasing temperature this agree with the negative value of (ΔH) and the decrease of binding constant with increasing temperature. From the thermodynamic results one can conclude that the type of theophylline – creatinine interaction is week, exothermic, spontaneous and may be hydrogen bonding and/ or Vander Waals forces.

Section 4: Indirect determination of creatinine on (GC-polyTP) doped with copper and nickel:

a. The determination of creatinine on (GC-polyTP) electrode doped with copper was based on the decrease in theophylline and copper votammetric peaks with the series additions of creatinine. The plot of creatinine concentration versus peak current gives a linear relations within concentration range [(0.169×10^{-4}) - (7.754×10^{-4})] M with R values = 0.9932 and 0.9960for copper and theophylline peaks respectively.

b. The indirect determination of creatinine on (GC-polyTP) electrode doped with nickel was carried out by following the decreasing in the theophylline and nickel peaks with the series additions of creatinine. The plot of concentration of creatinine versus peak current of theophylline and nickel gives straight lines within creatinine concentration range [(0.169×10^{-4}) - (7.754×10^{-4})] M with R values = 0.8900 and 0.9505 for nickel and theophylline respectively.

University of Mosul

College of Science

Electrochemical Behavior of Urea and Creatinine using modified Glassy carbon electrodes with pure Polytheophylline and doped with Copper and Nickle

Asmaa Mowaffak Hamed AL-Hasany

Ph.D. Thesis in

Chemistry / Physical Chemistry

Supervised by

Asst. Prof.
Dr. Amer Th. Al-Taee

2020 A.D. ***1442 A.H.***