جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل/ كلية العلوم
قسم علوم الكيمياء

التقدير الفولتامتري لفيتامين B_{12} في بعض مستحضراته الصيدلانية باستخدام قطب الكاربون الزجاجي المحور والمغطى بدقائق نانوية وطبقة من البوليمر الموصل وآخر مطبوع جزيئيا

نعم عبدالعزيز عبدالله ناصر

رسالة ماجستير

علوم الكيمياء / الكيمياء الفيزياوية

بإشراف
الأستاذ المساعد الدكتورة آلاء محمد طيب حسين الليلة

1444 A.H. 2022A.D

الخلاصة

تتضمن الدراسة تحوير قطب الكاربون الزجاجي ، لتقدير فيتامين B_{12} بطريقة مباشرة و غير مباشرة. الطريقة المباشرة تكون بتغطية سطح قطب الكاربون الزجاجي بطبقة من البولي مثيلين الأزرق و دقائق الخارصين النانوية . أما الطريقة غير الباشرة فتكون باستخدام بوليمر مطبوع جزيئيا على سطح قطب الكاربون الزجاجي المغطى بطبقة من دقائق الذهب النانوية ، و أجريت القياسات بتطبيق تقنية فولتامتري النبضة المشتق Differential pulse voltammetry (DPV) ، و قد قسّمت الدراسة إلى ثلاثة أجزاء على النحو الآتي :

الجزء الأول :

عُنِيَ هذا الجزء بتحديد الظروف المثلى لتحوير قطب الكاربون الزجاجي عن طريق البلمرة الكهربائية للمثيلين الأزرق باستخدام محاليل منظمة مختلفة بدوال حامضية متعددة ، فضلاً عن استخدام مواد نانوية مختلفة ، وبعد إجراء تجارب عدة تم تثبيت الظروف المناسبة لعملية البلمرة الكهربائية للمثيلين الأزرق لتقدير فيتامين B_{12} ، تم تحوير القطب بإضافة دقائق الخارصين النانوية بحجم (5) مايكروليتر إلى سطح القطب ، وبعد أن تجف المادة على السطح تجرى عملية البلمرة الكهربائية لمونمر المثيلين الأزرق في محلول الفوسفات المنظم Phosphate buffer solution (PBS) ذي الدالة الحامضية (pH8) بتركيز (0.1) مولاري كمحلول مناسب لعملية البلمرة ، و من ثم تطبيق تقنية الفولتاموميتري الحلقي Cyclic voltammetry (CV) بواقع (20) دورة ترسيب .

الجزء الثاني :

تضمّن هذا الجزء تقدير فيتامين B_{12} على سطح قطب الكاربون الزجاجي المحور بطبقة من البولي مثيلين الأزرق ودقائق الخارصين النانوية (GCE/ZnONPs/ PMB) و لمدى من التراكيز مقدارها (0.099 - 69.513) مايكرومولاري ، في محلول الفوسفات المنظم (PBS pH7) ، باستخدام تقنية (DPV) ، وأعطى الفيتامين موجة اختزال واضحة عند الجهد (0.86-) فولت ضد قطب المرجع (Ag/AgCl.3M KCl) ، و كانت قيمة الانحراف القياسي النسبي (RSD) Relative standard deviation لتكرارية القطب و تكرارية الطريقة (التوافقية) بمقدار (0.1%) ، وتم حساب عمر القطب الذي انخفضت كفاءته بنسبة 29% خلال شهرين . و طُبِّقت الطريقة بنجاح لتقدير فيتامين B_{12} في عدد من مستحضراته الصيدلانية ، وكانت حدود الكشف Limit of detection (LOD) تساوي

(0.0104) مايكرومولاري و قد تأكدت الدراسة من عدم وجود أي تداخل للمواد المتواجدة في المستحضرات مع موجة فيتامين B_{12} ، إذ حُصِّل على نسبة خطأ نسبي ضمن المدى المقبول للخطأ و كانت مساوية ل (4±) .

الجزء الثالث :

يشمل هذا الجزء تحضير متحسّس كهروكيميائي (GCE /AuNPs-MIPO-PDA) لتقدير فيتامين B_{12} بصورة غير مباشرة على سطح قطب الكاربون الزجاجي المحوَّر بطبقة من دقائق الذهب النانوية بالاعتماد على بوليمر مطبوع جزيئيا ، و تمت عملية البلمرة الكهربائية لمونمر اورثو فنيل ثنائي الأمين O-PDA في محلول الكتروليتي حامضي بوجود جزيئات القالب B_{12} لتحضير البولي اورثو فنيل ثنائي الأمين PO-PDA غير الموصل (بوليمر مطبوع جزيئيا) . و تم تقدير الفيتامين بنجاح بصورة غير مباشرة بمدى من التراكيز (0.001 - 50) مايكرومولاري ، بالاعتماد على السلوك الكهروكيميائي لفري سيانيد البوتاسيوم ، باستخدام تقنية (DPV) ، حيث أعطى المركب فري سيانيد البوتاسيوم موجة اختزال عند الجهد (0.2) فولت ، وكانت قيمة الانحراف القياسي النسبي RSD لتكرارية القطب و تكرارية الطريقة (التوافقية) (0.5%) . و طُبِّقت الطريقة المقترحة بنجاح في تقدير الفيتامين في مستحضراته الصيدلانية ، و كانت حدود الكشف Limit of detection (LOD) تساوي (0.00013) مايكرومولاري ، و بنسبة خطأ ضمن المدى المقبول (5±) . ، وأثبتت دراسة بعض المواد الموجودة في المستحضرات خُلوّها من أي تأثير في تقدير فيتامين B_{12} .

Summary

This study considers the modification of a Glassy Carbon electrode to prepare an electrochemical sensor useing in the direct determination of vitamin B_{12} in the presence of a layer of poly(methylene blue) and zinc nanoparticles; it further considers a second indirect method, that is used of a molecular imprinted polymer on the surface of a glassy carbon electrode in the presence layer of gold nanoparticles. The measurements were carried out via the differential pulse voltammetry technique (DPV), and the study was divided into three parts as the following :

Part One

This part is focused on the determination of the optimum conditions of modifying glassy carbon electrodes via the electropolymerization of methylene blue in different buffer solutions with various pH rangs, in addition to use the different nanomaterials. After several experiments, the appropriate conditions of were established the electropolymerization of methylene blue on the surface of a glassy carbon electrode (GCE) to determination of vitamin B_{12}. The electrode was modified by adding 5 µl zinc nanoparticles to the surface of the electrode; after during the material dries up on the surface, the electropolymerization of the methylene blue monomer is performed in a phosphate buffer solution (PBS) at (pH 8) with a concentration of 0.1 M as a suitable solution for the polymerization process. Cyclic voltammetry was applied over 20 precipitation cycles

Part Two

This part was included the determination of vitamin B_{12} on the surface of a glassy carbon electrode covered by a layer of poly(methylene blue) with zinc nanoparticles (GCE/ ZnONPs /PMB), in the range of concentrations of vitamin B_{12} (0.099-69.513 µM) in phosphate-buffered solution (PBS pH 7), using the DPV technique. The vitamin B_{12} gave a clear reduction peak at -0.86 V against the reference electrode (Ag/AgCl/3M KCl

The limit of detection (LOD) was 0.014 μM, and the relative standard deviation (RSD) for the repeatability (precision) of the electrode is 0.1%, , and the lifetime of the electrode was calculated and it was found that efficiency decreased by 29% over two months. The method has been successfully applied to determine vitamin B_{12} quantitatively in a number of its pharmaceutical preparations , Also the method been confirmed that there was no interference of other species which hs presence in pharmaceuticals in the preparations with the vitamin peak. A relative error is obtained (± 4) within an acceptable range of error.

Part Three

This part includes the preparation of an electrochemical sensor (GCE /AuNPs-MIPO-PDA) for the indirect determination of vitamin B_{12} on the surface of a glassy carbon electrode covered by a layer of gold nanoparticles based on a molecular imprinted polymer. Electropolymerization of the O-PDA monomer was carried out in an acidic electrolyte solution with B_{12} template particles to prepare non-conductive poly (ortho-phenyl diamine) (PO-PDA) (molecularly printed polymer). The presence of the vitamin B_{12} was successfully determined indirectly based on the electrochemical behavior of potassium ferricyanide, using the DPV technique . The potassium ferricyanide gave a reduction peak at 0.2 V, and in the range of vitamin B_{12} concentrations (0.001-50 μM). The limit of detection (LOD) was 0.00013, and the relative standard deviation (RSD) for the repeatability (precision) of the electrode was 0.5% . The proposed method has been applied successfully for the quantitative determination of vitamin B_{12} in its pharmaceuticals with an acceptable range of error (± 5) . The study was proved that there was no effect due to potential interfering substances present in the pharmaceuticals on the estimation of the vitamin.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Mosul
College of Science
Depatrment of Chemistry

Voltammetric Determination of Vitamin B12 in some of Pharmaceutical Preparations Using Modified Glassy Carbon Electrode Covered by Nanoparticles Conducting Layer and Molecular Imprinted Polymer

Neam Abdul-Aziz Abdullah Nasser

M.Sc. Thesis

Chemistry / Physical Chemistry

Supervised by

Assist. Prof. Dr. Alaa Mohamadtayeb Hussein Al-Layla

1444 A.H. **2022A.D**