

کاربرد نانوکامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید به عنوان نانو حسگر برای اندازه گیری داروی لووکارنتین

نرگس عجمی*⁺، شهلا مظفری، ژولیت اردوخانیان، سهیلا سهیلی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: در بین پلیمرهای هادی گوناگون، پلی پیرول به علت زیست سازگاری، پلیمریزاسیون ساده و پایداری شیمیایی بیش تر مورد توجه بوده است. در این پژوهش سنتز الکترو شیمیایی نانوکامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید به روش ولتامتری چرخه ای بر روی الکتروود گرافیت انجام شده، و از آن به عنوان حسگر استفاده شده است. سنتز نانو ذره های سریم (IV) اکسید (CeO_2) با روش رسوب شیمیایی انجام شد. نتیجه های به دست آمده از پراش پرتو X (XRD)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) سنتز نانو ذره ها در اندازه ۴۰-۱۰ نانومتر را تأیید می نمایند. نانوکامپوزیت سنتز شده به منظور حسگر داروی لووکارنتین، که یکی از مشتق های اسیدهای آمینه بوده و جهت اکسیداسیون اسیدهای چرب و تولید انرژی در بدن به کار می رود، به کار رفته است. نتیجه های به دست آمده از بررسی رفتار نانو حسگر حد تشخیص 6×10^{-9} مولار و حد اندازه گیری 2×10^{-8} مولار را تأیید می نمایند. همچنین درصد بازایی در نمونه حقیقی ۱۰۱ درصد به دست آمد که نشان دهنده حساسیت خوب این روش در اندازه گیری مقادارهای کم می باشد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت؛ سنتز الکترو شیمیایی؛ پلی پیرول - سریم (IV) اکسید؛ ولتامتری چرخه ای؛ لووکارنتین.

KEYWORDS: Nanocomposite; Electrochemical synthesis; Polypyrrole- cerium (IV) oxide; Cyclic voltammetry; Levocarnitine.

مقدمه

بارها را شبیه فلزها انتقال می دهند. همچنین این گروه از پلیمرها نسبت به پلیمرهای معمول به راحتی اکسایش و کاهش پیدا می کنند و با کنترل میزان اکسایش و کاهش، رسانایی آن ها تغییر پیدا می کند [۱۱]. پلیمرهای رسانا با دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز می شوند. روش های الکتروشیمیایی به علت حساسیت و گزینش پذیری بالا، ارزان، سریع و ساده بودن، دامنه کاربرد گسترده ای دارند [۱۲]. در بین پلیمرهای رسانا، پلی پیرول به علت ویژگی هایی مانند زیست سازگاری، پایداری شیمیایی، بازده حساسیت عالی

پلیمرهای رسانا که پلیمرهایی با قابلیت هدایت الکتریسته هستند، از چند دهه گذشته از جمله موضوع های مهم مورد پژوهش پژوهشگران بوده اند [۱]. این پلیمرها که بیش تر شامل: پلی استیلن [۲]، پلی آنیلین [۳]، پلی پیرول [۴-۷]، پلی فوران [۸]، پلی تیوفن [۹] و همچنین پلی سلنوفن و پلی ایندول می باشند [۱۰]، در ساختار خود پیوندهای ساده و دوگانه به صورت یک در میان دارند. برخی از این پیوندهای دوگانه آزاد شده و ابرهای الکترونی در طول زنجیر پلیمر تحرک پیدا می کنند. این الکترون های آزاد

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: n_ajami@pnu.ac.ir

اختصاص دارد [۲۵]. در سال ۲۰۱۴ میلادی شان یی و همکاران^(۱) میزان لووکارنتین را در شیر، محصول‌های لبنیاتی و مواد غذایی با دو روش طیف‌سنجی و کروماتوگرافی مایع با عملکرد بسیار بالا جفت شده با طیف‌سنجی جرمی به صورت جداگانه بررسی کردند. در روش اول، میزان لووکارنتین را با حد تشخیص ۲ گرم تا ۱۰۰ میلی گرم در میلی لیتر و درصد بازیابی ۱۰۴/۷-۹۶/۲ درصد به دست آوردند و در روش دوم حد تشخیص ۲ نانوگرم تا ۱۰۰ گرم در میلی لیتر و درصد بازیابی را ۱۰۹-۹۷/۸ درصد یافتند. با توجه به این یافته‌ها مشخص شد که روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بسیار بالا جفت شده با طیف‌سنجی جرمی روشی دقیق‌تر و کارآمدتر از طیف‌سنجی است [۲۵]. در سال ۲۰۱۰ میلادی لورا سانچز و همکاران^(۲)، میزان لووکارنتین را در مکمل‌های رژیم غذایی به روش الکتروفورز موئین جفت شده با طیف‌سنجی جرمی بررسی کردند و حد تشخیص ۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر را یافتند [۲۷]. در سال ۲۰۰۷ میلادی ناتل گستاوسن سلین و همکاران^(۳)، مقدار لووکارنتین را در چندین نمونه مواد غذایی به روش رادیو - آنزیمتیک محاسبه کردند. آن‌ها در این روش مقدار لووکارنتین را در محدوده غلظتی بین ۸ تا ۵۳۰ به دست آوردند [۲۸]. در سال ۲۰۰۵ میلادی ایکاترین کاکو و همکاران^(۴)، با استفاده از روش کروماتوگرافی جفت یون با شناسایی هدایت سنجی مستقیم میزان لووکارنتین را در ترکیب‌های غذایی در محدوده خطی ۱۰۰-۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر و حد تشخیص ۲/۷ میلی گرم بر میلی لیتر به دست آورده‌اند [۲۹]. در سال ۲۰۰۱ میلادی ژائو یان و همکاران^(۵)، با روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا با فاز ساکن تری کلرو اکتادسیل سیلان و فاز متحرک متانول - پتاسیم دی هیدروژن فسفات و آشکارساز فرابنفش با طول موج ۲۲۵ نانومتر اقدام به تعیین لووکارنتین در ترکیب‌های دارویی کرده‌اند. در این مطالعه مشخص شد که این روش دقیق و ساده بوده و بازه غلظتی ۰/۱ تا ۰/۸ میلی گرم در میلی لیتر و درصد بازیابی ۹۹/۸ درصد را فراهم می‌کند [۳۰]. تاکنون اندازه گیری دارویی یاد شده با استفاده از روش پژوهشی حاضر که روشی بسیار ساده و دقیق می‌باشد، انجام نگرفته است.

در این پژوهش پس از تشکیل نانو کامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید بر روی الکتروگرافیت به روش ولتامتری

از طریق افزایش برهمکنش با آنالیت‌ها، عملکرد بهتر در فرایند اکسیداسیون و احیا، و هدایت عالی بیش‌تر توجه بوده است [۱۳]. برای اولین بار کاناوا و همکاران به روش الکترو شیمیایی یک پلیمر رسانا از مونومر پیرول به دست آوردند. مولکول‌های پیرول به دلیل غنی بودن بار الکتریکی حلقه‌ها، به سطح آند نزدیک شده، اکسید می‌شوند و یک کاتیون رادیکال فعال ایجاد می‌کنند. از آنجا که دامنه کاربرد پلیمرهای رسانا برای کاربردهای نظامی، ضد خوردگی، قطعه‌های الکترونیکی، ذخیره اطلاعات، حسگرها، و سلولهای خورشیدی بسیار گسترده است، اصلاح خواص مکانیکی، هدایت پذیری، و گزینش پذیری مورد توجه می‌باشد [۱۴]. با افزایش نانو ذره‌ها به پلیمرها و تشکیل نانو کامپوزیت این ویژگی بهبود می‌یابد [۱۶، ۱۵]. سریم (IV) اکسید یا سریا یکی از نانوذره‌ها و اکسیدهای مفید است که به دلیل داشتن ویژگی‌های اکسایشی - کاهش و سطح ویژه بالا، کاربرد فراوانی به ویژه در پیل‌های سوختی، کاتالیست‌ها، جاذب‌های نور فرا بنفش و صافی‌های حسگر گازی دارد [۱۷، ۱۸]. نانو ذره‌های سریا با روش‌های گوناگونی مانند هیدروترمال [۱۹]، مکانیکی - شیمیایی [۲۰]، پیرولیز [۲۱]، احتراقی [۲۲]، سل - ژل [۲۳]، رسوب شیمیایی [۲۴] و آب فوق بحرانی [۲۵] سنتز می‌شوند. از میان این روش‌ها، روش رسوب شیمیایی به علت سرعت بالا و ارزانی مواد اولیه بسیار جذاب می‌باشد.

لووکارنتین نوعی مکمل غذایی است که در بافت عضله‌ها و کبد ساخته می‌شود و در برخی مواد غذایی مانند گوشت، ماهی، آجیل، غلات و برخی فرآورده‌های لبنی وجود دارد [۲۶]. داروی لووکارنتین برای درمان بیماری‌هایی که بدن آن‌ها به اندازه کافی لووکارنتین تولید نمی‌کند، بیماران دیابتی، بهبود آلزایم، بهبود خستگی مزمن، بهبود عملکرد قلب و رگ‌ها، ناباروری مردان، و جلوگیری از کرامپ عضلانی در همودیالیز کاربرد دارد [۲۷]. روش‌های متفاوتی برای اندازه گیری لووکارنتین در مقادیر کم و در ترکیب‌های غذایی، دارویی، بافت‌های انسانی و حیوانی به کار رفته‌اند. این روش‌ها شامل کروماتوگرافی، طیف سنجی جرمی، الکتروفورز، اسپکتروفوتومتری، فلوروسانس، و روش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. در صد کمی از روش‌های اندازه گیری لووکارنتین به روش‌های الکتروشیمیایی در عین حساسیت و گزینش پذیری بالا

(۱) Shan Yi et al.

(۲) Laura Sanchez et al.

(۳) Knuttel-Gustavsen Seline et al.

(۴) Aikaterini Kakou et al.

(۵) Gao Yian et al.

برای سنتز نانو کامپوزیت از پیرول (۰/۱ مولار، سدیم پرکلرات ۰/۱ مولار و نانو ذره‌های سریا استفاده شد. با کمک روش ولتامتری چرخه‌ای سه الکترودی فیلم سیاه رنگ نانو کامپوزیت بر روی الکترود کار سنتز شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه یابی نانو ذره‌های سریم (IV) اکسید سنتز شده به روش

رسوب شیمیایی

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذره‌های سریم (IV) اکسید تهیه شده به روش رسوب شیمیایی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، نانوذره‌های با ساختار شبکه‌ای سه بعدی با مساحت سطحی بیش‌تر سنتز شده‌اند. تصویر نشان می‌دهد که دانه‌ها کروی بوده و اندازه آن‌ها در حد ۱۹ نانومتر می‌باشد. همچنین نانوذره‌های به طور کامل به صورت توده‌ای و دارای خلل و فرج می‌باشند.

شکل ۲ تصویر پراش پرتو X نانوذره‌های سریم (IV) اکسید تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل مشخص است، پودرهای سنتز شده بلوری و مکعبی با ساختار وجه‌های مرکز پر بوده و پیک آن بدون داشتن هیچ پیک اضافی مطابق با پیک اصلی ماده در پایگاه داده‌ها (استاندارد شماره: ۰۳۹۴-۰۳۴۴) می‌باشد. پیک‌های اصلی در $2\theta = 28.6^\circ$ ، 33.4° ، 47.8° ، 56.7° درجه ظاهر شده‌اند.

از آنجا که اندازه ذره‌ها در حد نانو متر می‌باشد، معادله دبای - شرر^(۱) می‌تواند ارتباط بین پیک‌های پراش اشعه X و اندازه متوسط دانه‌ها را توجیه کند. اندازه تقریبی ذره‌ها با استفاده از پهنای پیک در نصف شدت پرتوافکنی بیشینه و معادله دبای - شرر $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ به دست می‌آید. مقدار K نزدیک به یک است که بسته به شکل بلور تغییر می‌کند و مقدار تقریبی آن ۰/۸۹ می‌باشد. D اندازه تقریبی ذره‌ها بر حسب نانومتر، λ طول موج، β عرض پیک، و θ زاویه پراش است [۲۴]. اندازه نانو ذره‌ها با فرمول شرر به میزان ۱۱/۷۴ نانومتر به دست آمد [۲۱].

سنتز الکترو شیمیایی نانو کامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید

ولتامتری چرخه‌ای مهم‌ترین روش در شناخت و بررسی مکانیسم سنتز پلیمرهای رسانا است. شکل ۳ ولتاموگرام چرخه‌ای در هنگام الکتروپلیمره شدن محلولی شامل پیرول با غلظت ۰/۱ مولار، سدیم پرکلرات ۰/۱ مولار و ۱ میلی گرم بر میلی لیتر نانوذره‌های CeO₂

چرخه‌ای، حسگری با قابلیت مؤثر برای اندازه‌گیری داروی لووکارنتین استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش همه مواد لازم شیمیایی اعم از سریم (III) نیترات ۶ آب، پلی اتیلن گلیکول، سدیم هیدروکسید سدیم پرکلرات مونو هیدرات، کلریدریک اسید از شرکت مرک خریداری شدند. پیرول با خلوص ۹۸٪ از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد. پودر لووکارنتین از شرکت مرک، و قرص‌های لووکارنتین ۲۵۰ میلی گرم شرکت پورسینا تهیه شدند.

دستگاه‌ها

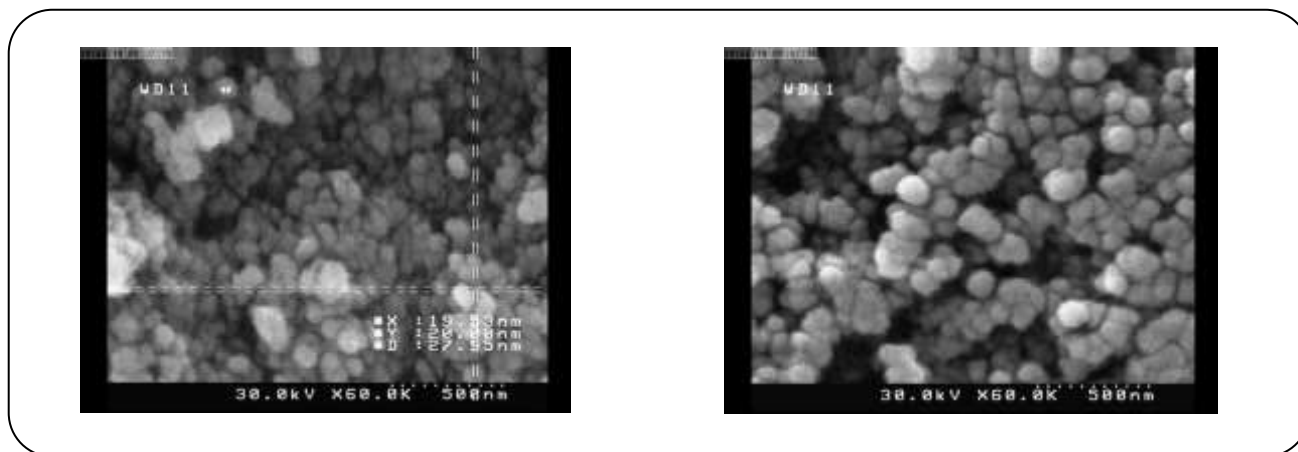
کلیه مطالعه‌های ولتامتری با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل AUT 72473 ساخت شرکت متروهم سوئیس انجام شد. این اندازه‌گیری‌ها در یک سل سه الکترودی متشکل از الکترود شاهد Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین ساخت شرکت متروهم سوئیس، و گرافیت (به اندازه‌های ۰/۶ × ۰/۹ × ۱/۸۵ میلی متر، تهیه شده از کشور ایران) به عنوان الکترود کار، انجام شد از دستگاه پراش پرتو X شرکت Shimadzu، مدل ۶۰۰۰ ساخت ژاپن جهت آنالیز، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Vega3 و طیف بینی پاشنده انرژی پرتو X (EDX) مدل SrusSD ساخت کشور انگلستان جهت تهیه تصویرهای میکروسکوپی استفاده شد. برای بررسی ساختار کامپوزیت دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل PHILIPS CM30، ساخت شرکت هلند استفاده شد.

روش

سنتز نانو ذره‌های سریم (IV) اکسید (سریا) و نانو کامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید

برای تهیه نانو ذره‌های CeO₂، ابتدا محلول‌هایی با غلظت مشخص از سریم (III) نیترات و سدیم هیدروکسید آماده شدند. محلول‌ها به کمک دستگاه فرا صوت در مدت یک ساعت در حضور فعال کننده سطحی پلی اتیلن گلیکول مخلوط شدند. رسوب تشکیل شده با آب یون‌زدایی شده شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار داده شد. سپس در کوره به مدت دو ساعت گرما داده شد. رسوب به دست آمده پودر سفید مایل به کرم رنگ است.

(۱) Debby-Scherer

شکل ۱- تصویر SEM نانوذره‌های CeO_2 .

بررسی شدت جریان الکتروود اصلاح شده G/PPy/CeO₂ و مقایسه

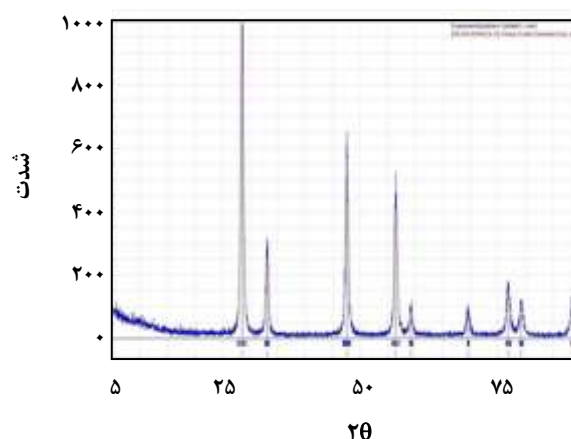
با الکتروود سنتز شده با پلی پیروول

رفتار الکتروشیمیایی الکتروود سنتز شده با نانو کامپوزیت پلی پیروول - سریم (IV) اکسید و الکتروود سنتز شده با پلی پیروول در نزدیکی الکتروولیت و در محلول بدون مونومر بررسی شد و نتیجه‌های این بررسی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل ۴ مشخص است، سنتز نانو کامپوزیت به صورت کامل و با شدت جریان چشمگیری انجام شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، شدت جریان دماغه اکسایش فیلم الکتروود اصلاح شده G/PPy/CeO₂ بیش‌تر از الکتروود G/PPy می‌باشد. این افزایش شدت جریان می‌تواند به دلیل افزایش سطح مقطع مؤثر الکتروود در حضور نانوذره‌ها باشد. نتیجه‌های این بررسی تأکید می‌کند که فیلم الکتروود اصلاح شده G/PPy/CeO₂ سینتیک انتقال الکترون را در سطح گرافیت به طور مؤثری تسهیل می‌کند. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که تشکیل یک لایه سریم اکسید خلل و فرج دار بر روی سطح الکتروود منجر به ایجاد کاتالیستی با سطح مؤثر بالا می‌شود. سطح کاتالیستی زیاد باعث افزایش فعالیت کاتالیستی و سرانجام افزایش شدت پیک ها در الکتروود می‌شود، که این را می‌توان به تحرک پذیری یونهای اکسیژن در سریم اکسید نسبت داد [۳۲، ۳۳].

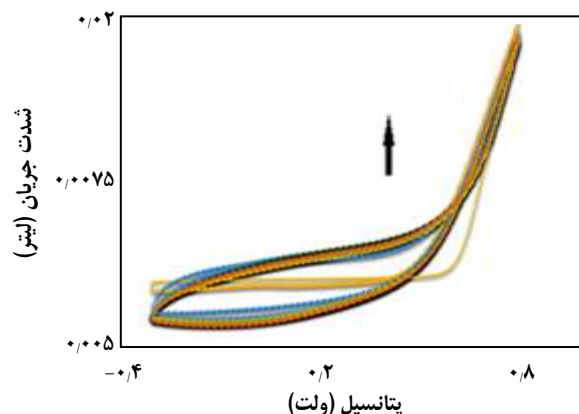
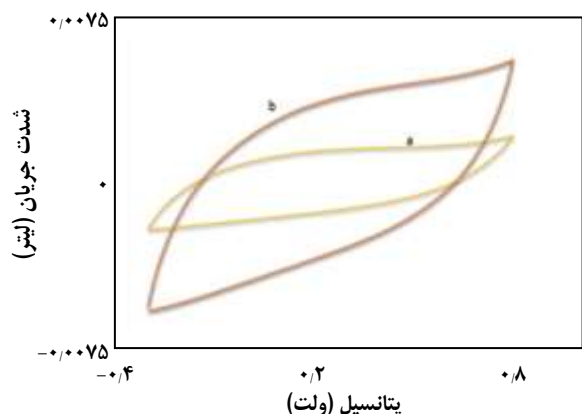
مشخصه یابی الکتروود پلی پیروول و الکتروود اصلاح شده

با پلی پیروول - سریم (IV) اکسید

شکل (۵-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و شکل (۵-ب) تصویر طیف بینی پاشنده انرژی پرتو X (EDX)

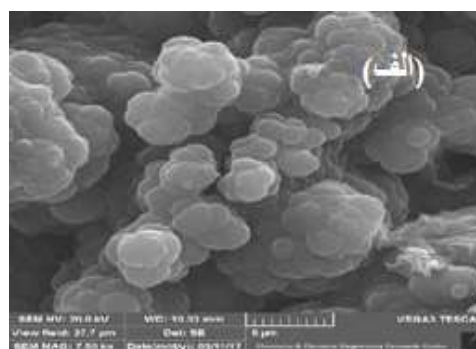
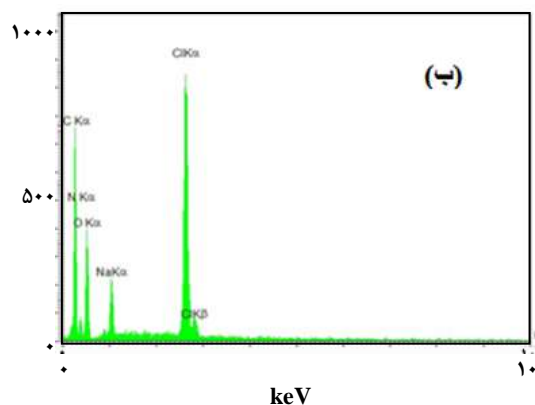
شکل ۱- تصویر XRD نانوذره‌های CeO_2 .

بر روی الکتروود گرافیت با سرعت رویش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه را در ۲۰ چرخه پشت سر هم نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، در اولین چرخه پویش، اکسایش مونومر پیروول در حدود ۰/۶ میلی‌ولت آغاز می‌شود. تشکیل کاتیون رادیکال‌های واسطه و الیگومرهای پلی پیروول نقطه‌های هسته‌زایی برای رشد زنجیرهای پلیمر را فراهم می‌سازد و در برگشت پتانسیل، پیک کاهش پهنی دیده می‌شود که مربوط به فرایند کاهش الیگومرهای اولیه پلی پیروول است. همگام با رشد نانو کامپوزیت جریان پیک‌های آندی و کاتدی افزایش می‌یابد و پتانسیل اکسایش و کاهش پلیمر به ترتیب به سوی مقدرهای مثبت و منفی جابه‌جا می‌شوند. این جابه‌جایی به علت افزایش مقاومت نانو کامپوزیت و افزایش مقاومت الکتریکی الکتروود پوشیده از پلیمر و نانو ذره‌ها است [۳۱].



شکل ۴- ولتامتری چرخه ای به دست آمده (a) پلی پیروول (b) نانوکامپوزیت پلی پیروول - سریم (IV) اکسید در حضور سدیم پرکلرات و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

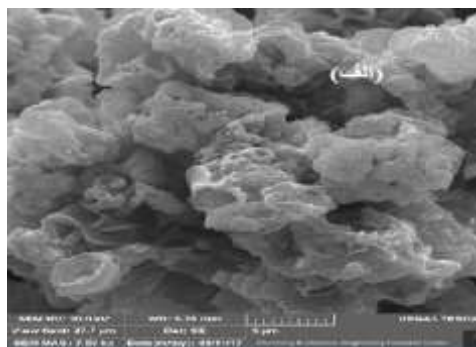
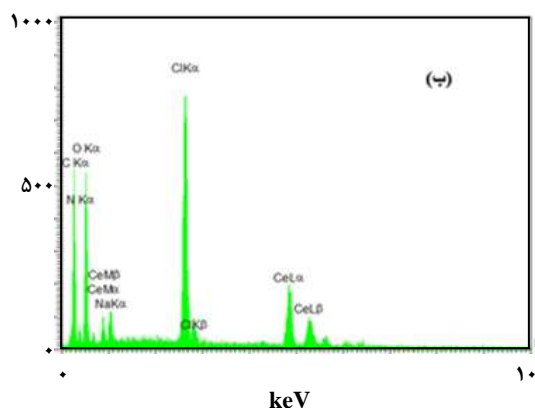
شکل ۳- ولتاموگرام چرخه ای در حین الکتروپلیمره شدن محلول شامل پیروول ۰/۱ مولار، سدیم پرکلرات ۰/۱ مولار و ۱ میلی گرم بر میلی لیتر CeO_2 در ۲۰ چرخه پشت سر هم با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۵- (الف) تصویر SEM، (ب) تصویر EDX پلی پیروول.

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) الکتروود اصلاح شده G/PPy/ CeO_2 را نشان می دهد. همان گونه که از تصویر مشخص است، نانوذره های سریم (IV) اکسید به صورت یکنواخت در درون ماتریکس پلی پیروول پراکنده شده اند. اندازه نانوذره ها به طور متوسط ۱۰ تا ۴۰ نانومتر قابل دیدن است. از الکتروود نانوکامپوزیت پلی پیروول - سریم (IV) به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی نسبت به داروی لووکارنتین استفاده شد. شکل ۸ ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای گرافیت، الکتروود اصلاح شده گرافیت/ پلی پیروول و الکتروود اصلاح شده با نانو کامپوزیت پلی پیروول - سریم (IV) اکسید را در محلول ۰/۱ میکرو مولار لووکارنتین نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود،

پلی پیروول را نشان می دهد. فیلم پلی پیروول از توده های نرم و ریز تشکیل شده است. شکل (۶ - الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) و شکل (۶ - ب) تصویر طیف بینی پاشنده انرژی پرتو X (EDX) نانو کامپوزیت پلی پیروول - سریم (IV) اکسید را نشان می دهد. همانطور که از شکل مشخص است، نانو ذره های CeO_2 در بستر پلیمر به خوبی توزیع شده اند و فیلم کامپوزیت دارای ساختاری متخلخل بوده و از ذره های کروی تشکیل شده که این ذره ها روی یکدیگر انباشته و تشکیل فیلمی را در سطح الکتروود می دهند. وجود کلر و سدیم در پیک های EDX مربوط به ذره های باقیمانده نمک سدیم پرکلرات می باشند که در اثر شستشوی کم باقی مانده اند.



شکل ۶- الف) تصویر SEM، ب) تصویر EDX مربوط به نانو کامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید.

الکتروود نانو کامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید در مقایسه با سایر الکترودهای یاد شده دارای بیشترین جریان اکسایش و کاهش به ترتیب در پتانسیل های $+0.50$ ، $+0.25$ ولت است. بنابراین، بیشترین پاسخدهی الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد و این مساله را می‌توان به افزایش تقویت هم افزایی ترکیب پلی پیرول و سریم اکسید، و افزایش فعالیت کاتالیستی برای اکسایش لووکارنتین نسبت داد.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی داروی لووکارنتین در سطح الکتروود اصلاح شده $G/PPy/CeO_2$

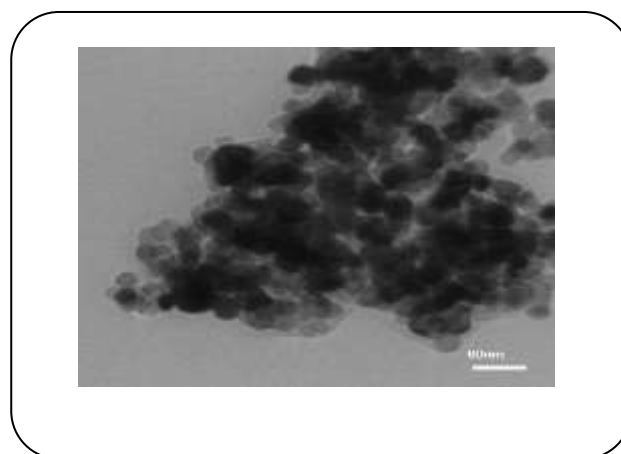
بررسی اثر سرعت روبش

تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی لووکارنتین توسط روش ولتامتری چرخه‌ای با غلظت 10^{-3} مولار داروی لووکارنتین و سدیم پرکلرات 0.1 مولار بررسی شد. نتیجه‌ها در سرعت‌های روبش 10 تا 300 میلی ولت بر ثانیه در شکل ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.

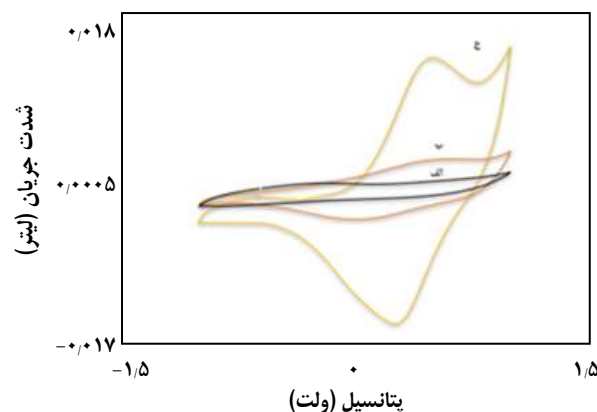
همان‌گونه که از شکل‌های ۹ و ۱۰ مشخص است، با افزایش سرعت روبش شدت جریان پیک‌های آندی و کاتدی افزایش پیدا می‌کند. تغییرهای شدت جریان برحسب سرعت روبش که در شکل ۹ نشان داده شده است، یک رابطه خطی با $R^2 = 0.992$ ، 300 میلی ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. این رفتار نشان می‌دهد که واکنش الکتروود توسط فرآیند جذب سطحی کنترل می‌شود و فرآیند نفوذ نقشی در مکانیسم ندارد [۳۴].

رسم منحنی برسنجی

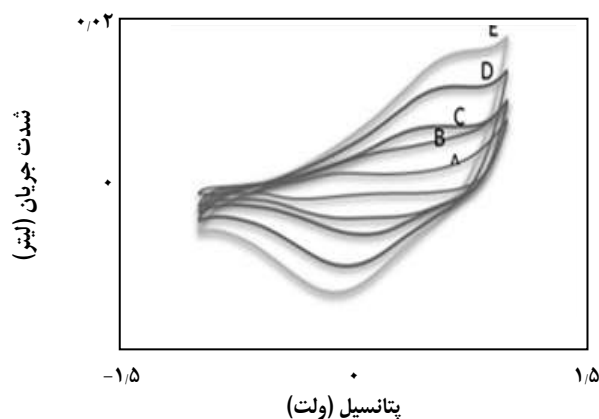
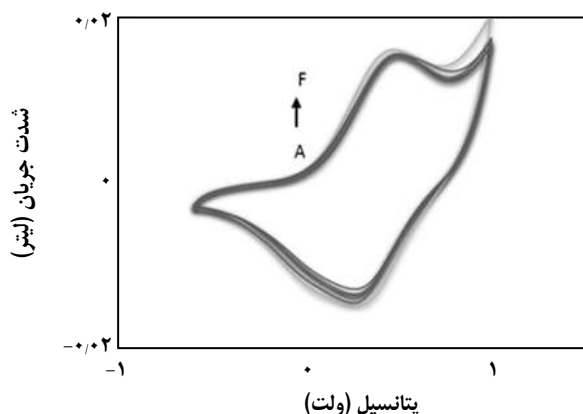
منحنی برسنجی لووکارنتین در محدوده غلظتی 10^{-8} - 10^{-3} مولار و در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام‌های



شکل ۷- تصویر TEM الکتروود اصلاح شده $G/PPy/CeO_2$.

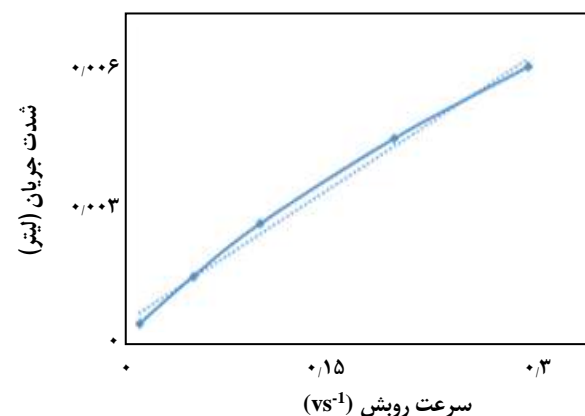
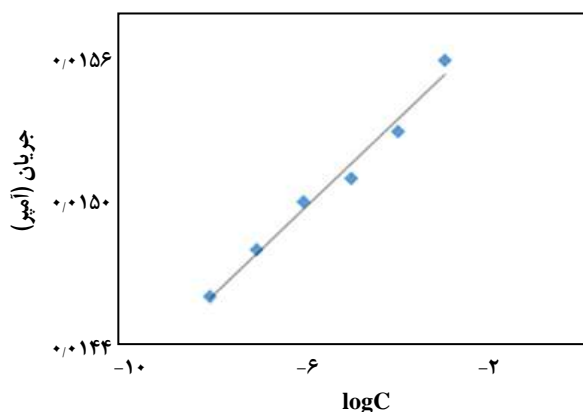


شکل ۸ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای (الف) گرافیت، (ب) گرافیت/ پلی پیرول، (ج) الکتروود نانو کامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید در محلول بافر $pH = 1.5$ حاوی لووکارنتین 0.1 میکرو مولار و سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۱۱ ولتاموگرام های غلظت های گوناگون لووکارتین 10^{-7} A، 10^{-8} B، 10^{-6} C، 10^{-5} D، 10^{-4} E و 10^{-3} F در حضور سدیم پرکلرات 10^{-1} مولار و سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه.

شکل ۹- ولتاموگرام چرخه ای لووکارتین با غلظت 10^{-3} مولار و سدیم پرکلرات 10^{-1} مولار در سرعت های روبش 100 ، 200 ، 300 ، 500 ، 1000 میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۱۲- منحنی برسنجی به دست آمده از داده های ولتامتری چرخه ای لووکارتین.

شکل ۱۰- منحنی تغییرهای شدت جریان بر حسب سرعت های روبش 100 ، 200 ، 300 ، 500 ، 1000 میلی ولت بر ثانیه.

کاربرد حسگر در نمونه حقیقی

در یک کار تجزیه ای هدف تعیین مقدار یک آنالیت در نمونه مجهول است. یکی از روش های متداول، روش افزایش استاندارد است. در این روش اثرهای مربوط به بافت نمونه و مزاحمت های احتمالی به مقدار زیاد حذف می شود. به منظور بررسی عملکرد نانوحسگر سنتز شده در اندازه گیری لووکارتین در نمونه های واقعی، بازیابی و تعیین درصد میزان لووکارتین در قرص لووکارتین 250 میلی گرمی که از داروخانه های سطح شهر تهیه شد، به روش افزایش استاندارد مورد مطالعه قرار گرفت. نمودارهای ولتاموگرام چرخه ای محلول $10^{-3} \times 1/5$ مولار قرص لووکارتین در شکل ۱۳ به نمایش درآمده است. با توجه به شکل ۱۴

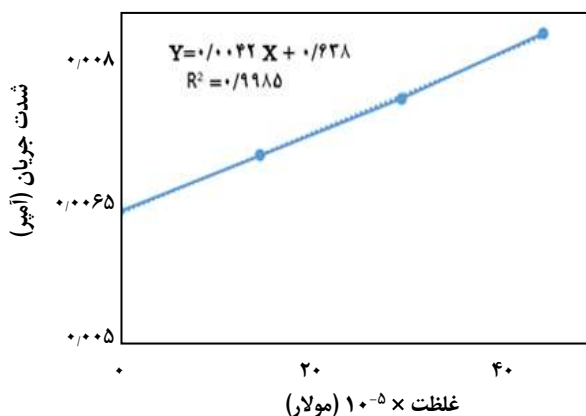
مربوط به این بررسی در شکل ۱۱ و منحنی برازش در شکل ۱۲ نشان داده شده است. دامنه خطی منحنی استاندارد 10^{-8} - 10^{-3} مولار با $R^2 = 0.9826$ به دست آمد.

تعیین ارقام شایستگی

حد اندازه گیری کمترین مقدار از دارو است، که قابل اندازه گیری بوده و از دقت و صحت خوبی برخوردار باشد. با استفاده از داده های ولتامتری حد اندازه گیری در این مطالعه 2×10^{-8} مولار به دست آمد. حد تشخیص که کمترین غلظتی است که یک روش می تواند با درجه اطمینان مشخصی آن را تشخیص دهد، در این مطالعه 6×10^{-6} مولار به دست آمد.

جدول ۱- نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری داروی لووکارنتین با استفاده از نانوحسگر تهیه شده.

نمونه	درصد بازیابی	غلظت نمونه لووکارنتین (مولار)	حد تشخیص	حد اندازه‌گیری
قرص لووکارنتین ۲۵۰ میلی‌گرمی	٪۱۰۱	۱.۵۲×10^{-۳}	۶×10^{-۹} مولار	۲×10^{-8} مولار



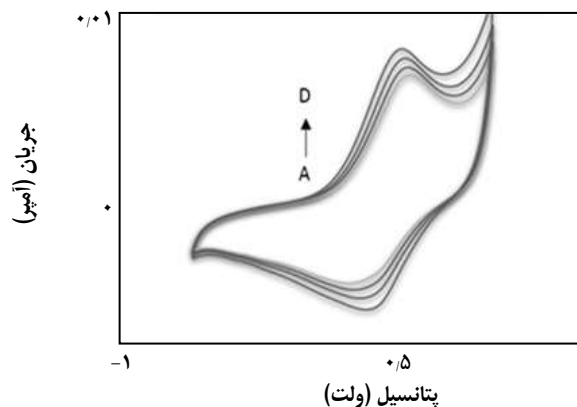
شکل ۱۴- نمودار تغییرهای شدت جریان برحسب غلظت نمونه استاندارد در قرص لووکارنتین.

حساسیت بالا، ارزان بودن و حد تشخیص این الکتروود سنتز شده، می‌تواند از آن برای اندازه‌گیری لووکارنتین در نمونه‌های شیمیایی و زیستی استفاده کرد. حد تشخیص نانوحسگر برابر ۶×10^{-۹} مولار محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده از این نانوحسگر نشان دهنده حساسیت خوب این روش برای تعیین لووکارنتین در نمونه‌های حقیقی با بازیابی ٪۱۰۱ است.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه پیام نور تهران شرق و ستاد توسعه فناوری نانو به دلیل همکاری با این گروه پژوهشی قدردانی می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۶/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۱

شکل ۱۳- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱.۵×10^{-۳} مولار قرص لووکارنتین به همراه صفر، ۱، ۲، و ۳ سی سی از محلول استاندارد در محلول بافر با $\text{pH} = ۱.۵$ و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

و معادله خط نمودار شدت جریان بر حسب غلظت استاندارد، غلظت نمونه لووکارنتین ۱.۵۲×10^{-۳} مولار و درصد بازیابی ٪۱۰۱ به دست آمد، که نتیجه‌های به دست آمده به طور کامل در جدول ۱ آورده شده است.

نتیجه‌گیری

تشکیل نانو کامپوزیت پلی پیرول - سریم اکسید و نانوذره‌های سریم اکسید با فناوری سطح مانند میکروسکوپ الکترونی پوشی مورد تأیید قرار گرفت. پس از تشکیل فیلم نانوکامپوزیت بر روی سطح الکتروود، رفتار الکتروشیمیایی الکتروود زیر در حضور لووکارنتین نشان داد که نانوحسگر الکتروشیمیایی سنتز شده با پلی پیرول و نانو ذره‌های سریم (IV) اکسید به طور موفقیت‌آمیزی برای اندازه‌گیری لووکارنتین مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس

مراجع

- [۱] سلیمانی، علی؛ حسینی، سید سعید؛ مروی بر روند توسعه و بهبود عملکرد غشاهای پلیمری به منظور جداسازی و استحصال هلیوم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۶: ۳۲ تا ۳۹ (۱۳۹۶).

- [2] Pollo L.A.E., Frederico M.J., Bortoluzzi A.J., Silva F.R.M.B., Biavatti M.W., *A New Polyacetylene Glucoside from Vernonia Scorpiodes and Its Potential Antihyperglycemic Effect*, *Chemico- Biological Interactions*, **29**(5): 95-101 (2018).
- [۳] اولاد، علی؛ ایل غمی، فهیمه؛ براتی، محمد؛ مروری بر روش‌های تهیه و کاربردهای نانوساختارهای پلی آنیلین، نشریه مهندسی شیمی ایران، (۶۱): ۱۱ تا ۴۷ (۱۳۹۱).
- [4] Sharma P.K., Gupta G., Singh V.V., Tripathi B.K., Pandey P., Boopathi M., Singh B., Vijayaraghavan R., *Synthesis and Characterization of Polypyrrole by Cyclic Voltammetry at Different Scan Rate and Its Use in Electrochemical Reduction of the Simulant of Nerve Agents*, *Synth.Met.*, **160**: 2631-2637 (2010).
- [5] Gonzalez M.J., *Polyfuran Conducting Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, *Synth.Met.*, **158**: 165-189 (2008).
- [6] Umer M., Al-Ahmad A., *Review on Recent Advances in Polythiophene Based Photovoltaic Devices*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **57**: 550-561 (2016).
- [7] Rose M., Amy G., *polyfuran and Co-Polymers: A Chemical Synthesis*, *Int. J. Polymer. Mater.*, **53**(8): 697-708 (2004).
- [8] Ehsani A., Mahjani M.G., Jafarian M., Naeemy A., *Electro Synthesis of Polypyrrole Composite Film and Electrocatalytic Oxidation of Ehanol*, *Electrochim. Acta*, **71**: 128-133 (2012).
- [9] Bard A.G., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [10] Diaz A.F., Gardini G.P., Gill W.D., Grant P.M., Kanazawa K., Kwak J.F., Street G.B., *polypyrrole: An Electrochemically Synthesized Conducting Organic Polymer*, *Synth.Met.*, **1**: 329-336 (1980).
- [11] Ansari A., *Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies*, *Eur. J. Chem.*, **3**(4): 186-201 (2006).
- [۱۲] نظافتی، نادر؛ حصارکی، سعید؛ نانوکامپوزیت‌ها و رهایش دارو، نشریه مهندسی شیمی ایران، (۸۸): ۸۳ تا ۹۷ (۱۳۹۵).
- [۱۳] آزاد مرد دمیرچی، صدیف؛ براتی، محمد؛ خلیفه، حسن؛ استفاده از زیست حسگرهای مبتنی بر پایه نانوساختارهای پلی آنیلین برای تشخیص گلوکز و کلسترول، نشریه مهندسی شیمی ایران، (۶۶): ۱۲ تا ۴۲ (۱۳۹۲).
- [14] Gu L., Meng G., *Powder Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂ via the Combustion Processes*, *Mater. Res. Bull.*, **42**: 1323-1331 (2007).
- [15] Angel G.D., Padilla J.M., Cuauhtemoc I., *Toluence Combustion on -Al₂O₃-CeO₂ Catalysts Prepared from Boehmite and Cerium Nitrate*, *J. Navarrete, J. Mol. Catal. A*, **281**: 173-178 (2008).
- [16] Zhau Y.C., Rahaman M.N., *Hydrothermal Synthesis and Sintering of Ultra - Fine CeO₂ Powder*, *J. Mater. Res.*, **8**(1): 1680-1686(1993).

- [17] Li Y.X., Chen W.F., Zhou X.Z., [Synthesis of CeO₂ Nanoparticles by Mechanochemical Processing and the Inhibiting Action of NaCl on Particle Agglomeration](#), *Mater. Lett.*, **59**: 48-52 (2005).
- [18] Yoshioka T., Dosaka K., Sato T., [Preparation of Spherical Ceria - Doped Tetragonal Zirconia by Spray- Pyrolysis Method](#), *J. mater. Sci. Lett.*, **11**: 51-55 (1999).
- [19] Chen W., Li F., Yu J., [Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂-Based Powders via Ethylene Glycol-Nitrate Process](#), *Mater. Lett.*, **60**: 57-62 (2006).
- [20] Alifanti M., Baps B., Blangenois N., [Characterization of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides Comparison of the citrate and Sol-Gel preparation Method](#), *Mater. Lett.*, **15**: 395-403 (2003).
- [21] Jasmine Ketzial J., Nesaraj S., [Synthesis of CeO₂ Nanoparticles by Chemical Precipitation and Effect of a Surfactant on the Distribution of Particle Size](#), *J. Ceram. Proc.*, **12**(1): 74-79 (2011).
- [22] Li H., Li Ch., Jiao Ch., Wang Sh., [Characterization of Cerium Dioxide Nanoparticles Prepared by Supercritical Water Oxidation](#), *Ceram. Inte.*, **41**: 10170-10176 (2015).
- [23] Rebouche C.J., Paulson D.J., [Carnitine Metabolism and Function in Humans](#), *Ann. Rev. Nutr.*, **6**: 41-66 (1986).
- [24] Rebouche C.J., Paulson D.J., [Carnitine Metabolism and Deficiency Syndromes](#), *Mayo Clin. Proc.*, **58**: 533-540 (1986).
- [25] Dgbrowska M., Starek. M., [Analytical Approaches to Determination of Carnitine in Biological Materials, Foods and Dietary Supplements](#), *Food Chemistry*, **1**: 220-232 (2014).
- [26] Yi SH., Xiang-Xii W., Qiu-lian Z., [Comparison of Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry and Spectrometry in the Determination of L-Carnitine in Milk and Dairly Products](#), *Food and Fermentation Industries*, **6**: 152-158 (2014).
- [27] Sanchez-Hernandez L., Castro-Puyana M., Luisa Marina M., [Determination of L- and D- Carnitine in Dietary Food Supplements Using Capillary Electrophoresis-Tandem Mass Spectrometry](#), *Food Chem.*, **120**: 921-928 (2010).
- [28] Gastavsen Seline K., Johein H., [The determination of L-Carnitine in Several Food Samples](#), *Food Chemistry*, **105**: 793-804 (2005).
- [29] Kakou A., Nikolas C., Michael M., Koupparis A., [Determination of L-Carnitine in Food Supplement Formulations Using Ion-Pair Chromatography with Indirect Conductimetric Detection](#), *Journal of chromatography A*, **2**: 209-215 (2005).
- [30] Yianxia G., Junde L., Jing Z., Yujie Ch., [Content of Levo Carnitine determined by HPLC](#), *China Pharmacist*, **1**: 26-27 (2001).

[۳۱] رستمی، عباسعلی؛ عیسی‌زاده، حسین؛ نیکوفرد، حسین؛ تأثیر شرایط پلیمرشدن بر رفتار الکتروشیمیایی و شکل شناسی فیلم پلی پیرول، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، (۲) ۱۰: ۱۶۷ تا ۱۷۵ (۱۳۷۶).

- [32] Alkire R.C., Kolb D.M., Lipkowski J., “[Advances in Electrochemical Science and Engineering](#)”, John wiley and Sons, Inc., Weinheim, (2006).
- [33] Melchionna, M., Fornasiero, P., [The role of Ceria- Based Nanostructured Materials in Energy Applications](#), *Materials Today*, **17**: 349-357 (2014).
- [34] Gosser D.K., [Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms](#), *VCH*, **64**: 589-600 (1994).