



الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلی آلیزارین قرمز S به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری جم فیبروزیل

عطیه احمدی رسکتی^۱، منصور عرب جم جنگلی*^۱، ناصر گودرزی^۱، قدمعلی باقریان^۱ و مجید سلامی^۲

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۲- دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۰/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۱/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۱/۲۰

چکیده

حسگر ولتامتری جدیدی برای اندازه‌گیری جم فیبروزیل با استفاده از اصلاح الکتروُد کربن شیشه‌ای با فیلمی از پلی آلیزارین قرمز S و نانولوله‌های کربنی چند دیواره تهیه شد. برای تهیه این حسگر از مزایای هر دو عامل اصلاح‌کننده نظیر سطح مقطع و هدایت بالای نانولوله‌های کربنی و توانایی انتقال الکترون سریع آلیزارین قرمز S استفاده شد. برای بررسی ویژگی‌های الکتروُد اصلاح شده با پلی آلیزارین قرمز S/نانولوله‌های کربنی چند دیواره از SEM، طیف‌بینی امپدانس و ولتامتری چرخه‌ای بهره‌برده شد. بررسی اکسایش الکتروشیمیایی جم فیبروزیل در سطح الکتروُد اصلاح شده با تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی انجام شد. پارامترهای تاثیرگذار تجربی اعم از شیمیایی و دستگاهی مورد بررسی قرار گرفت و برای اندازه‌گیری جم فیبروزیل بهینه شد. تحت شرایط بهینه، پاسخ حسگر در ناحیه $1/00-22/0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ خطی می‌باشد. حد تشخیص بدست آمده در این مطالعه، $0/240 \mu\text{mol.L}^{-1}$ میکرو مولار بوده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری جم فیبروزیل با غلظت $2/0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ، ۱/۵٪ محاسبه شد. بررسی‌ها نشان داد که حسگر تهیه شده از پایداری، تکرارپذیری و تکنیرپذیری بالایی برخوردار است. اثر مزاحمت ترکیبات گوناگون بر اندازه‌گیری جم فیبروزیل نیز مورد بررسی قرار گرفت. حسگر به خوبی برای اندازه‌گیری جم فیبروزیل در نمونه‌های دارویی و سرم خون مورد استفاده قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: حسگر ولتامتری، الکتروُد اصلاح شده، نانولوله‌های کربنی چند دیواره، پلی آلیزارین قرمز S، جم فیبروزیل.

۱- مقدمه

می‌گیرد [۱]. این دارو برای پایین آوردن کلسترول لیپوپروتئین کم‌چگال و تری‌گلسیریدها و افزایش سطح لیپوپروتئین پرچگال در خون استفاده می‌شود [۲]. لیپوپروتئین پرچگال به عنوان کلسترول خوب شناخته

جم فیبروزیل، داروی تنظیم‌کننده کلسترول و چربی خون است که در طبقه‌بندی یکی از مشتقات فیبریک اسید قرار

* عهده‌دار مکاتبات: منصور عرب جم جنگلی

نشانی: شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی، کد پستی: ۳۶۱۹۹۵۱۶۱

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۴۴۱، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۴۴۱، پست الکترونیکی: marab@shahroodut.ac.ir

گزینش پذیری و حساسیت خوبی برخوردار نیستند. بنابراین، توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه الکترودهای اصلاح شده شیمیایی در شیمی تجزیه بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۲-۲۰]. تنها یک مطالعه الکتروشیمیایی برای اندازه گیری جم فیروزیل توسط الکترودهای اصلاح شده شیمیایی در سال ۲۰۱۳، گزارش شده است که در آن سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای با استفاده از فیلمی از نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار و دی هگزا دیسیل هیدروژن فسفات اصلاح شد و برای اندازه گیری ولتامتری جم فیروزیل مورد استفاده قرار گرفت [۲۳]. اگر چه این حسگر از حد تشخیص و گستره خطی مناسبی برخوردار است، اما تهیه و ساخت حسگر ولتامتری پایدار و ساده همواره مورد نیاز بوده است. در سال‌های اخیر، از ترکیب نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای هادی برای تهیه کامپوزیت نانولوله کربنی-پلیمر به منظور توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری گونه‌های مختلف استفاده شده است [۲۶-۲۴]. اگر چه حلالیت پایین نانولوله‌های کربنی در بسیاری از حلال‌های متداول به عنوان یک نقطه ضعف شناخته می‌شود. برای غلبه بر این نقطه ضعف و افزایش کاربرد نانولوله‌های کربنی، بهبود حلالیت آنها از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از روش‌های موثر برای تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌های کربنی، عامل دار کردن زنجیره جانبی آنها با استفاده از گروه‌های عاملی مناسب است. این فرآیند با استفاده از تشکیل پیوند کووالانسی یا جذب سطحی فیزیکی گروه عاملی روی نانولوله‌های کربنی صورت می‌گیرد [۲۷-۲۹]. از بین این روش‌ها، جذب سطحی فیزیکی که از طریق برهمکنش‌های واندروالس و پیوندهای π صورت می‌گیرد ارجح است، چرا که این روش ساختار اولیه نانولوله‌ها را تغییر نمی‌دهد [۲۹]. Wu و همکارانش گزارش دادند که مولکول‌های آلیزارین قرمز S (ARS) از طریق برهمکنش‌های غیر کووالانسی منجر به حل شدن نانولوله‌های کربنی چند دیواره در محیط آبی می‌شوند [۳۰]. علاوه بر این، آنها ترسیب موفق فیلم پلیمری پلی آلیزارین

می‌شود، چرا که غلظت‌های بالاتر لیوپروتئین پرچگال در خون منجر به کاهش ریسک بیماری‌های قلبی می‌شود. از سوی دیگر، جم فیروزیل منجر به کاهش لیوپروتئین کم‌چگال (کلسترول بد) می‌گردد. جم فیروزیل همراه با رژیم غذایی مناسب برای معالجه سطح بالای کلسترول و تری گلیسرید در خون مورد استفاده قرار گیرد. این دارو از تجزیه چربی در بافت چربی جلوگیری می‌کند و ساخت تری گلیسرید کبد را کاهش می‌دهد [۳]. از این رو، اندازه گیری دقیق همراه با حساسیت بالای جم فیروزیل در نمونه‌های دارویی و مایعات بیولوژیکی مانند پلاسما خون به منظور کنترل کیفیت در صنعت داروسازی و مطالعات فیزیولوژیک دارویی امری ضروری به نظر می‌رسد. اندازه گیری جم فیروزیل با استفاده از روش‌های مختلف تجزیه‌ای مانند کروماتوگرافی مایع عملکرد بالا [۶-۴]، کروماتوگرافی گازی [۷۸]، اسپکتروفلوریمتری [۹-۱۱]، کروماتوگرافی لایه نازک [۱۲] و پلاروگرافی [۱۳] در پلاسما، ادرار، دارو و نمونه‌های کلینیکی مورد مطالعه قرار گرفته است. اگر چه این تکنیک‌ها از گزینش پذیری بالایی برخوردارند، اما از معایب نظیر پیچیدگی و گران قیمت بودن دستگاه‌ها، وقت گیر بودن و مصرف بالای حلال و مواد شیمیایی رنج می‌برند.

از آنجائیکه مشاهده سیگنال تجزیه‌ای در روش‌های الکتروشیمیایی وابسته به حضور گونه‌های الکتروفعال در محیط آزمایش می‌باشد، این روش‌ها از گزینش پذیری بالاتری نسبت به سایر روش‌های تجزیه‌ای نظیر کروماتوگرافی و اسپکتروسکوپی برخوردارند. چرا که گونه‌های غیر الکتروفعال قادر به ایجاد مزاحمت در اندازه گیری گونه مورد نظر نیستند [۱۶-۱۴]. الکترودهای سطح آن در افزایش کارایی روش الکتروشیمیایی بکار گرفته شده نقش مهمی دارد. گزارش‌های زیادی مبنی بر اندازه گیری گونه‌های مختلف در سطح الکترودهای اصلاح نشده به روش‌های الکتروشیمیایی ارائه شده است [۱۹-۱۷]. در بسیاری از این موارد، الکترودهای اصلاح نشده از

دیواره مورد استفاده قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روشی هیتاچی مدل S4160، ساخت کشور ژاپن نیز برای آنالیز سطح در این مطالعه استفاده شد.

۲-۲- مواد و محلول‌ها

نانولوله‌های کربنی چند دیواره با قطر خارجی ۱۵-۵ nm، خلوص ۹۵٪ و طول ۵۰ μm از شرکت US Research Nanomaterials تهیه شد. جم فیروزیل از شرکت دارویی نوکام تهیه شد که منبع آنها نیز شرکت Dipharma ایتالیا می‌باشد. کپسول جم فیروزیل از شرکت تولید دارو، تهران-ایران تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از درجه آنالیتیکال بوده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. وسایل شیشه‌ای با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. تمامی محلول‌ها نیز به کمک آب دو بار تقطیر تهیه شد. محلول مادر جم فیروزیل ($1/0 \text{ mmol.L}^{-1}$) از انحلال مستقیم در متانول تهیه شد و محلول رقیق شده بصورت روزانه با رقیق سازی محلول مادر به کمک آب مقطر تهیه شد. محلول بافر استات از مخلوط کردن مقدار مناسب محلول‌های سود ($1/0 \text{ mol.L}^{-1}$) و اسید استیک ($1/0 \text{ mol.L}^{-1}$) و تنظیم pH تا ۴/۵ بوسیله pH متر انجام شد.

۲-۳- تهیه الکتروود

برای تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره بدین صورت عمل شد: ابتدا سطح الکتروود کربن شیشه‌ای به منظور دستیابی به یک سطح صیقلی و براق، با استفاده از دوغابی از پودر آلومینا (با میانگین اندازه ذرات $0/05 \mu\text{m}$) در سطح صفحه پولیش مخصوص الکتروود، به طور مکانیکی آماده شد. به منظور زدودن ناخالصی‌های احتمالی موجود در سطح الکتروود، الکتروود به وسیله محلول رقیق نیتریک اسید با غلظت $0/10 \text{ mmol.L}^{-1}$ در حمام فراصوت به مدت ۵ دقیقه شستشو داده شد. سپس ۶/۰ mg از ARS در ۱۰/۰ mL بافر فسفات با $\text{pH}=7/0$ حل شد. پس از آن ۸/۰ mg از MWCNTs به

قرمز/نانولوله کربنی چند دیواره روی سطح الکتروود کربن شیشه را به روش الکتروشیمیایی گزارش کردند. این فیلم نازک، یکنواخت و هموار باعث بهبود خواص الکتریکی، افزایش سطح مقطع و تقویت مقاومت مکانیکی نانولوله‌های کربنی از طریق خاصیت انتقال بار ذاتی پلی آلیزارین قرمز می‌شود و از این رو توانایی بالقوه‌ای برای ساخت الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی با اهداف الکتروآنالیتیکی دارد. تاکنون گزارش‌های کمی مبنی بر استفاده الکتروکاتالیزوری از این فیلم‌های نازک و مسطح ارائه شده است [۳۰، ۳۱].

در این مطالعه تحقیقاتی با توجه به توانایی ARS برای برهمکنش با نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) از طریق پیوندهای غیر کووالانسی و حل کردن آن در محیط‌های آبی اقدام به اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه با پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی ARS موجود در محلول MWCNTs-ARS شد. الکتروود اصلاح شده سپس برای اندازه گیری جم فیروزیل مورد استفاده قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها

آزمایش‌ها در سل الکتروشیمیایی یکپارچه با سیستم سه الکتروودی انجام شد. اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات ایوبوم (مدل Compactstat)، ساخت کشور هلند انجام شد. الکتروودهای مورد استفاده شامل الکتروود سیم پلاتین به عنوان الکتروود کمکی، الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره (کلرید پتاسیم $3/0 \text{ mol.L}^{-1}$) و الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی آلیزارین قرمز/نانولوله کربنی چند دیواره به عنوان الکتروود کار بوده است. اندازه گیری pH با استفاده از pH متر، مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متروهم، انجام شد. دستگاه فراصوت باندلین-سونورکس دیجیتیک مدل DT510H، ساخت کشور آلمان به منظور پخش کردن نانولوله‌های کربنی چند

نمونه خون فرد سالم با سرعت ۴۰۰۰ rpm، به مدت ۳۰ min در دمای اتاق بدست آمد. سپس به ۲/۰ mL از نمونه سرم، ۱/۰ mL استون نیتریل برای جداسازی پروتئین‌های موجود در سرم اضافه شد. در مرحله بعد جم فیروزیل با غلظت مشخص به سرم اضافه شد و محلول به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. بعد از جداسازی پروتئین، محلول حاصل به بالن حجمی ۵/۰ mL منتقل شد. ۱/۰ mL از محلول رقیق شده برای انجام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۶- روش تجزیه‌ای

به منظور دسترسی به بهترین سیگنال تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری جم فیروزیل به کمک الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم MWCNTs-PARS، از روش تک متغیره استفاده شد. به این ترتیب که هنگام بهینه‌سازی هر پارامتر سایر پارامترهای موثر ثابت در نظر گرفته شدند. فرآیند انجام آزمایش‌ها به این صورت بود که پس از تهیه الکتروود اصلاح شده، حجم مشخصی از محلول استاندارد جم فیروزیل به سل الکتروشیمیایی منتقل شد و pH محیط با افزودن مقدار مشخصی از محلول بافر در pH معین تنظیم شد، سپس حجم محلول با استفاده از آب دو بار تقطیر به ۱۰/۰ mL رسانده شد. سپس الکتروودها داخل سل الکتروشیمیایی قرار داده شدند و ولتاموگرام تفاضلی در محدوده +۰/۹ تا +۱/۳ V نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره (کلرید پتاسیم $3/0 \text{ mol.L}^{-1}$) با سرعت روبش 50 mV.s^{-1} ثبت شد. پارامترهای دستگاهی ولتامتری پالس تفاضلی به هنگام ثبت ولتاموگرام‌ها طی بهینه‌سازی عبارت بود از ارتفاع پالس ۵۰ mV و مدت زمان اعمال پالس ۵۰ ms. پس از ثبت ولتاموگرام تفاضلی در محلول حاوی جم فیروزیل شدت جریان در پتانسیل ۱/۲۱ V اندازه‌گیری و ثبت شد. برای ثبت سیگنال شاهد، الکتروود کار در محلول با شرایط pH و نوع بافر یکسان با مرحله اندازه‌گیری جم فیروزیل قرار گرفت و شدت جریان متناظر

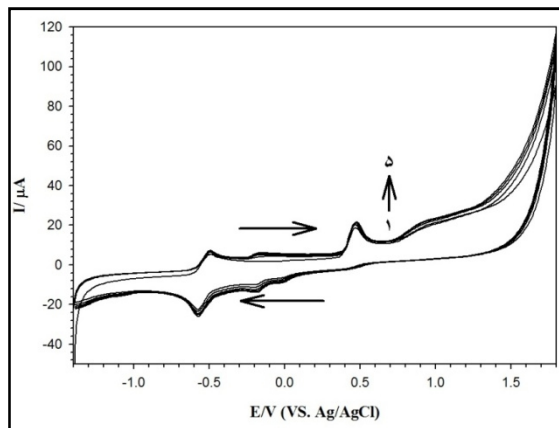
محلول فوق افزوده شد. به منظور تهیه محلول همگنی از MWCNTs-ARS، این ترکیب برای مدت ۱۵ min در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. محلول بدست آمده به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. به منظور تهیه الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی آلزاین قرمز S/نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs-PARS)، الکتروود کربن شیشه در سل حاوی محلول MWCNTs-ARS قرار گرفت و پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی از طریق تکنیک ولتامتری چرخه‌ای با روبش پتانسیل طی پنج چرخه متوالی در گستره ۱/۴- تا +۱/۸ V نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره (کلرید پتاسیم $3/0 \text{ mol.L}^{-1}$) با سرعت روبش ۱۰۰ mV بر ثانیه انجام شد. پس از الکتروپلیمریزاسیون، الکتروود اصلاح شده با آب دو بار تقطیر شسته شد تا هر گونه ناخالصی از سطح آن پاک شود. سپس به منظور اطمینان از عدم حضور منومر و یا دیم‌های باقی مانده و پلیمریزه نشده در سطح الکتروود کربن شیشه، الکتروود MWCNTs-PARS/GC در محلول بافر فسفات $\text{pH}=7/0$ قرار داده شد و روبش پتانسیل در محدوده تشکیل پلیمر به تعداد ۵ سیکل متوالی انجام شد.

۲-۴- آماده‌سازی نمونه‌های دارویی

سه کپسول جم فیروزیل که هر یک حاوی ۳۰۰/۰ mg جم فیروزیل است، وزن و به خوبی با هم مخلوط شد. سپس مقدار یک ششم از پودر مخلوط شده در مقدار کافی متانول حل شد. سپس محلول بدست آمده به بالن حجمی ۵۰۰/۰ mL منتقل و با آب دو بار تقطیر به حجم رسانده شد (کلیه رقیق‌سازی‌ها پس از این مرحله با استفاده از آب دو بار تقطیر انجام شد). رقیق‌سازی بیشتر از طریق انتقال ۱۰/۰ mL از این محلول به بالن ۱۰۰/۰ mL انجام شد. در هر مرحله ۱/۰ mL از این نمونه به سل الکتروشیمیایی (با حجم ۱۰/۰ mL) منتقل شد.

۲-۵- آماده‌سازی سرم

نمونه حقیقی بیولوژیکی سرم خون از سانتریفیوژ کردن



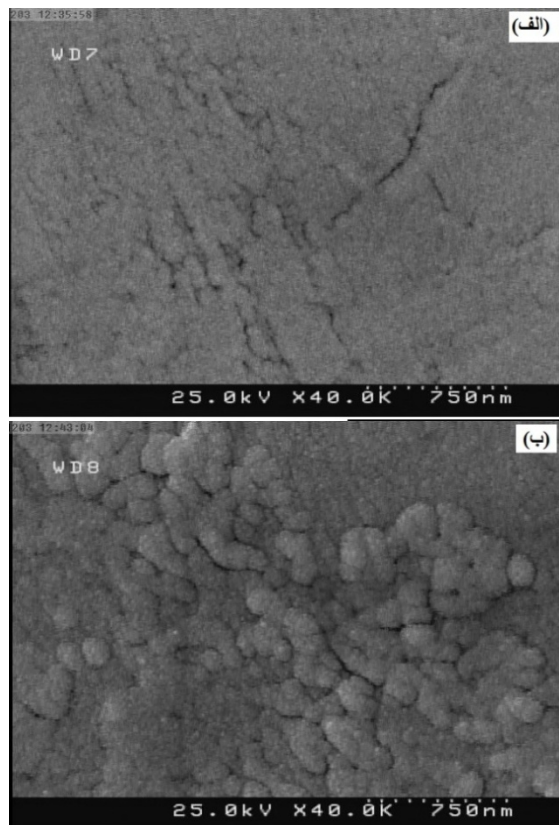
شکل ۱: الکتروپلیمریزاسیون MWCNTs-ARS در سطح الکتروود کربن شیشه در ۱۰/۰ mL بافر فسفاتی با pH=۷/۰ با غلظت ۰/۰۶۷ mol.L⁻¹ حاوی ۶/۰ mg و ۸/۰ mg MWCNTs، سرعت روبش: ۰/۱۰۰ mV.s⁻¹.

با پتانسیل دماغه اکسایش جم فیروزیل به عنوان سیگنال شاهد در نظر گرفته شد. اختلاف بین شدت جریان نمونه و شدت جریان شاهد در پتانسیل ۱/۲۱ V به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. شدت جریان میانگین این اندازه‌گیری‌ها در بررسی‌های انجام شده مورد استفاده قرار گرفت. به منظور پاک‌سازی سطح الکتروود و از بین بردن اثر حافظه جم فیروزیل باقیمانده روی سطح الکتروود اصلاح شده بعد از هر اندازه‌گیری، پنج روبش چرخه‌ای متوالی در محدوده ۰/۹ تا ۱/۳ V در محلول شاهد انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی ARS در سطح GCE

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای متوالی جهت تشکیل پلیمر از محلول حاوی ۰/۶۰ mg.mL⁻¹ از ARS و ۰/۸۰ mg.mL⁻¹ از MWCNTs در شکل ۱ نشان داده شد. همانطور که در شکل دیده می‌شود یک جفت دماغه اکسایش و کاهش در اکسایش در پتانسیل ۰/۴۷ V در چرخه اول دیده می‌شود. دماغه ردکس اول مربوط به واکنش اکسایش و کاهش آنتراکینون است در حالی که پیک اکسایش در پتانسیل‌های مثبت‌تر (E_{pa}=۰/۴۷ V) می‌تواند مربوط به بخش کتکولی باشد [۳۲]. در چرخه‌های بعدی، یک دماغه اکسایشی در ۰/۰۵ V و دو دماغه کاهش در پتانسیل‌های ۰/۰۲ V- و ۰/۲۰ V- مشاهده می‌شود که به تدریج با افزایش چرخه‌های الکتروپلیمریزاسیون افزایش می‌یابند. دلیل این امر می‌تواند محصول واکنش شیمیایی مربوط به گونه‌های فعال اورتو-کینونی باشد [۳۳].



شکل ۲: تصاویر SEM الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با، (الف) PARS و (ب) MWCNTs-PARS.

MWCNTs-PARS از تصاویر برداری میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل (۲-الف)، سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PARS را نشان

۳-۲- مورفولوژی و مشخصه‌یابی سطح الکتروود

به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح الکتروود به هنگام بکارگیری پلی آلیزارین قرمز S و همچنین فیلم

بررسی نمودارهای نایکوئیست الکترودهای GC، PARS/GC و MWCNTs-PARS/GC اطلاعات مفیدی در زمینه مقاومت در برابر انتقال بار هر یک از این الکترودها بدست آمد. نتایج حاصله در شکل (۳-الف) ارائه شده است. مدار معادل شده برای طیف‌های امپدانس مشاهده شده در شکل (۳-ب) نشان داده شده است.

برای انجام این مطالعات الکترودها در محلول 5.0 mmol.L^{-1} از $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ حاوی KCl با غلظت 0.50 mol.L^{-1} قرار گرفتند. پس از برآش داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار ایویوم، میزان مقاومت انتقال بار برای الکترودهای GC، PARS/GC و MWCNTs-PARS/GC، به ترتیب برابر با ۵۴۰، ۸۶۰ و 670Ω بدست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود، میزان مقاومت انتقال بار در حضور PARS نسبت به الکترودهای GC افزایش می‌یابد. دلیل این امر دافعه الکترواستاتیکی بین PARS با بار منفی و مولکول‌های $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ می‌باشد [۳۵]. در حضور MWCNTs به هنگام تشکیل پلیمر مقاومت انتقال بار نسبت به PARS کاهش می‌یابد که این امر نشانگر اصلاح موفق سطح الکترودها به وسیله فیلم MWCNTs-PARS است.

۳-۳- معرفی سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده برای اندازه‌گیری جم فیروزیل

الکترودها کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم MWCNTs-PARS در غیاب جم فیروزیل در محلول بافر استات با $pH=4.5$ قرار داده شد (ولتاموگرام ۱ در شکل ۴). همانطور که مشاهده می‌شود در محدوده پتانسیلی $+0.9$ تا $+1.4 \text{ V}$ هیچ دماغه‌ای مشاهده نمی‌شود، که این امر نشانگر غیر الکتروفعال بودن الکترودها اصلاح شده در ناحیه پتانسیلی آزمایش است.

همچنین در شکل ۴، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (۲)، اصلاح شده با PARS (۳) و اصلاح شده با MWCNTs-PARS (۴) در محلول بافر استاتی ($pH=4.5$) حاوی $20.0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ جم فیروزیل،

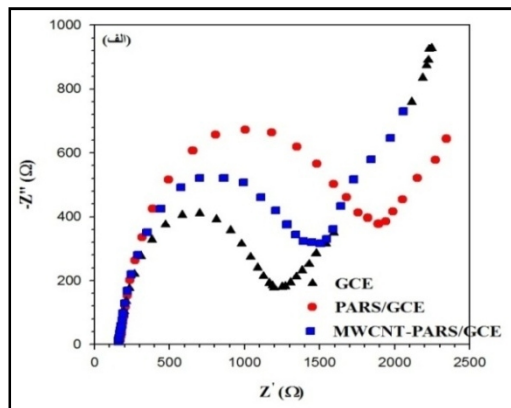
می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از پلیمریزاسیون سطح الکترودها کربن به شکل یکنواختی در آمده است. از سوی دیگر با توجه به شکل (۲-ب) می‌توان دریافت که MWCNTs به طور یکنواختی در فیلم PARS پخش شده است و کامپوزیت MWCNTs-PARS به خوبی تشکیل شده است.

برای درک بهتر خواص الکتروشیمیایی MWCNTs-PARS/GCE، سطح مقطع الکتروشیمیایی موثر الکترودهای اصلاح نشده و اصلاح شده با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای و در پروب برگشت پذیر $K_4Fe(CN)_6$ مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور الکترودها اصلاح شده در محلول 1.0 mmol.L^{-1} $K_4Fe(CN)_6$ حاوی KCl 0.10 mol.L^{-1} قرار گرفت و روبش پتانسیل در سرعت‌های مختلف در محدوده ۲۵ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. طبق معادله راندلس-سویک برای یک سیستم برگشت پذیر (معادله ۱)، شدت جریان دماغه با جذر سرعت روبش ارتباط خطی دارد [۳۴]. خطی بودن این نمودار تایید کننده انتشاری بودن فرآیند انتقال الکترون در سطح PARS/GCE و MWCNTs-PARS/GCE می‌باشد.

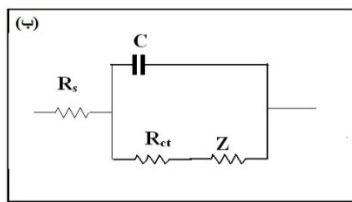
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

که در آن $n=1$ تعداد الکترون‌های مشارکت کننده در فرآیند ردوکس، A مساحت الکترودها (cm^2)، D ضریب نفوذ مولکول است (cm^2s^{-1}) که برابر با $6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ می‌باشد، C غلظت گونه الکتروفعال موجود در محلول است (mol.cm^{-3}) و ν سرعت روبش پتانسیل می‌باشد (V.s^{-1}). سطوح الکتروفعال الکترودهای GC، PARS/GC و MWCNTs-PARS/GC به ترتیب برابر با 0.028 cm^2 ، 0.054 cm^2 و 0.117 cm^2 محاسبه شد.

نمودارهای نایکوئیست در طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی ابزاری برای اندازه‌گیری میزان مقاومت انتقال بار بین واکنشگر و سطح الکترودها هستند. در این بخش از مطالعه با

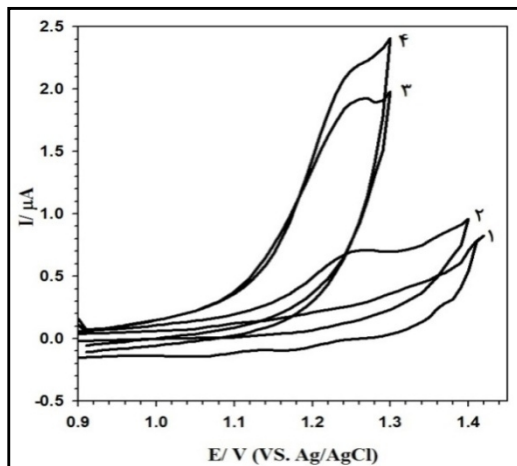


(الف)



(ب)

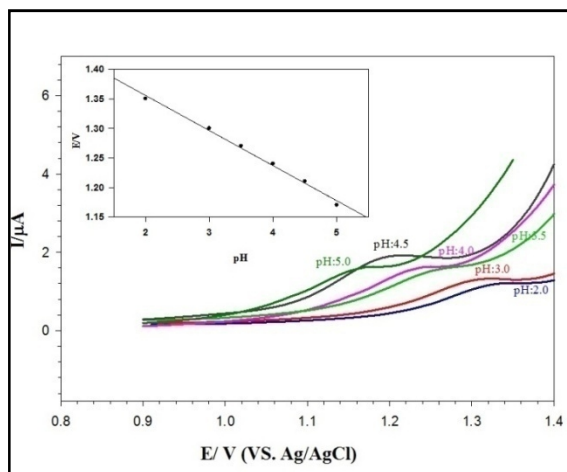
شکل ۳: (الف) نمودار نایکوئیست در سطح الکترودهای GC اصلاح نشده، PARS/GC و MWCNTs-PARS/GC در محلول 5.0 mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم/فروسیانید پتاسیم حاوی 0.50 mol.L^{-1} پتاسیم کلرید، محدوده فرکانس 0.1 تا 100000 Hz و (ب) نمایش طرح نموداری مدار معادل شده.



شکل ۴: ولتاموگرام (۱)، مربوط به ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم MWCNTs-PARS در غیاب جم فیروزیل می‌باشد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای $2.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ جم فیروزیل در محلول بافر استانی با $\text{pH}=4.5$ در سطح الکتروودهای کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (۲)، اصلاح شده با PARS (۳) و اصلاح شده با فیلم MWCNTs-PARS (۴) (سرعت روبش 100 mVs^{-1}).

در گستره 0.9 تا 1.4 V نسبت به الکتروود مرجع دیده می‌شود. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود اکسایش GEM در سطح همه این الکتروودها بطور برگشت ناپذیر اتفاق می‌افتد. در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (ولتاموگرام (۲) شکل ۴) پاسخ ولتامتری جم فیروزیل به صورت دماغه‌ای با شدت جریان کم و در پتانسیل 1.25 V نسبت به الکتروود مرجع دیده می‌شود. ولتاموگرام‌های حاصل از اکسایش جم فیروزیل در سطح PARS/GCE (ولتاموگرام (۳) شکل ۴) شدت جریان بیشتری را در پتانسیل‌های اندکی منفی‌تر ($E_{pa}=1.21 \text{ V}$) در مقایسه با الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده نشان می‌دهد. افزایش جریان و کاهش پتانسیل (حدود 40 mV) در این مورد می‌تواند ناشی از سهولت انتقال الکترون در حضور پلیمر الکتروفعال PARS در سطح GCE باشد. حضور نانولوله‌های کربنی چند دیواره در سطح الکتروود باعث افزایش مساحت سطح الکتروفعال آن می‌شود. علاوه بر این نانولوله‌های کربنی چند دیواره به دلیل دارا بودن ابعاد نانومتری، ساختار الکترونیکی و نقص‌های موجود در ساختار آنها موجب افزایش جریان اکسایش ترکیبات الکتروفعال می‌شوند [۳۶]. چنان که در ولتاموگرام (۴) شکل ۴ مشاهده می‌شود در سطح MWCNTs-PARS/GCE، شدت جریان دماغه اکسایش جم فیروزیل نسبت به الکتروود PARS/GC افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل افزایش سطح مقطع موثر الکتروود در حضور نانولوله‌های کربنی چند دیواره باشد. در این حالت نسبت به الکتروود PARS/GC جابجایی اندکی در پتانسیل مشاهده می‌شود (حدود 10 mV). دلیل این امر می‌تواند بهره‌گیری همزمان از هر دو عامل اصلاحگر باشد. نتایج این بررسی تایید می‌کند که فیلم MWCNTs-PARS سینتیک انتقال الکترون را در سطح کربن شیشه بصورت موثری تسهیل می‌کند. تاثیرگذاری ریزساختار بر تست‌های مکانیکی سختی و سایش را مورد بررسی قرار داده و با یکدیگر مقایسه می‌شوند.

در بخش دیگری از این مطالعات، از تکنیک ولتامتری پالس



شکل ۵: ولتاموگرام پالس تقاضلی محلول $10/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ جم فیروزیل در سطح MWCNTs-PARS/GCE در محلول بافر فسفاتی با pH های مختلف از ۲٫۰ تا ۵٫۰. سرعت روبش 50 mV.s^{-1} ، ارتفاع پالس 70 mV ، مدت زمان اعمال پالس 20 ms ، تغییرات پتانسیل دماغه اکسایش جم فیروزیل را بر حسب pH نشان می‌دهد.

مورد بررسی قرار گرفتند. این بررسی به منظور تعیین بهترین الکترولیت حامل برای اندازه‌گیری شدت جریان اکسایش جم فیروزیل انجام شد. نتایج بدست آمده، نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای اکسایش جم فیروزیل در بافر استاتی و بافر فسفاتی در سطح این الکترود تقریباً یکسان بوده اما تکرارپذیری در بافر استاتی بهتر بود. در نتیجه در مطالعات بعدی از بافر استاتی $0/250 \text{ mol.L}^{-1}$ به عنوان بافر بهینه برای اندازه‌گیری اکسایش جم فیروزیل در سطح MWCNTs-PARS/GCE استفاده شد.

تاثیر سرعت روبش پتانسیل (v) بر پتانسیل و شدت جریان دماغه آندی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در محلول بافر استاتی $\text{pH}=4/5$ حاوی $20/0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ جم فیروزیل با استفاده از الکترود MWCNTs-PARS/GCE در سرعت‌های روبش مختلف در گستره ۲۰ تا 200 mV.s^{-1} ثبت شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که تغییرات شدت جریان الکترود اکسایش جم فیروزیل در سطح الکترود اصلاح شده بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل طبق معادله ۳ خطی است. بر این

تفاضلی برای بررسی اکسایش جم فیروزیل در بافر استاتی ($\text{pH}=4/5$) با سرعت روبش 50 mV.s^{-1} (ارتفاع پالس 70 mV و مدت زمان اعمال پالس 20 ms)، در سطح الکترودهای GC، PARS/GC و MWCNTs-PARS/GC استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی‌های ولتامتری تفاضلی مشابه با ولتامتری چرخه‌ای بوده است. بنابراین، با توجه به نتایج بدست آمده و به دلیل حساسیت بالاتر روش ولتامتری تفاضلی نسبت به ولتامتری چرخه‌ای در اندازه‌گیری‌های کمی، از تکنیک ولتامتری تفاضلی برای توسعه این حسگر الکتروشیمیایی استفاده شد. تاثیر تغییر pH بر پاسخ الکتروشیمیایی جم فیروزیل در سطح الکترود MWCNTs-PARS/GC، در محلول بافر فسفاتی با pH های متفاوت در گستره ۲٫۰ تا ۵٫۰ بررسی شد. نتایج بدست آمده (شکل ۵)، نشان می‌دهد که پتانسیل دماغه اکسایش با افزایش pH به سمت مقادیر منفی جابجا می‌شود این امر بیان می‌کند که پروتون در فرآیند اکسایش جم فیروزیل نقش ایفا می‌کند. همانطور که در شکل دیده می‌شود پتانسیل دماغه اکسایش جم فیروزیل با تغییر pH محیط به طور خطی تغییر می‌کند (شکل ۵-ضمیمه).

معادله ۲ بیانگر رابطه بین پتانسیل دماغه اکسایش جم فیروزیل با تغییرات pH می‌باشد:

$$E(V)=1.47-0.059 \text{ pH} \quad R^2=0.9937 \quad (n=6) \quad (2)$$

شیب خط بدست آمده، نشان‌دهنده برابری تعداد الکترون مبادله شده با تعداد پروتون دخیل در فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی جم فیروزیل در سطح این الکترود اصلاح شده می‌باشد.

با توجه به شکل ۵، مشخص است که بیشترین شدت جریان اکسایش جم فیروزیل در $\text{pH}=4/5$ اتفاق می‌افتد. با توجه به اهمیت نقش الکترولیت حامل در واکنش‌های الکتروشیمیایی، علاوه بر بافر فسفات، الکترولیت‌های حامل مختلفی نظیر بافر سیترات، فتالات و استات در $\text{pH}=4/5$

کرد [۳۴]. بر اساس روش گفته شده، مقدار پتانسیل فرمال گونه آزمایشی در سطح این الکتروود اصلاح شده برابر $1/28 V$ تعیین شد. بنابراین، با داشتن مقدار E_0' و مقدار شیب نمودار لایرون و قرار دادن در معادله ۴، مقدار ثابت سرعت انتقال بار ناهمگن (k_0) در سطح این الکتروود اصلاح شده، برابر با $0.1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ محاسبه گردید.

۳-۴- مطالعات کرونوآمپرومتری

کرونوآمپروگرام تک پله مربوط به غلظت‌های مختلف جم فیروزیل را در سطح MWCNTs-PARS/GCE با اعمال پله پتانسیل $1/4 V$ رسم شد. در مطالعات کرونوآمپرومتری ضریب نفوذ جم فیروزیل در سطح الکتروود اصلاح شده با کمک معادله کاترل قابل محاسبه است [۳۴].

به منظور دسترسی به D با استفاده از داده‌های تجربی، تغییرات $I-t^{-1/2}$ برای غلظت‌های متفاوت از جم فیروزیل بعد از کم کردن از جریان زمینه رسم شد. از آنجائیکه شیب این خطوط همچنان وابسته به غلظت است، بنابراین برای رهایی از این وابستگی شیب خطوط بدست آمده بر حسب غلظت جم فیروزیل رسم شد و خط مستقیمی با شیب $45/51 \mu\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ بدست آمد. از روی شیب نمودار حاصل، مقدار ضریب انتشار جم فیروزیل در سطح این الکتروود اصلاح شده برابر با $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ بدست آمد (با در نظر گرفتن $n=2$ و $A=0.117 \text{ cm}^2$).

۳-۵- بهینه‌سازی پارامترهای تجربی

به منظور دسترسی به بهترین سیگنال تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری جم فیروزیل به کمک الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم MWCNTs-PARS، پارامترهای موثر مانند شرایط آماده‌سازی الکتروود (مقدار اصلاحگر و تعداد چرخه‌های لازم برای تشکیل پلیمر) و شرایط اندازه‌گیری (سرعت روبش و ارتفاع پالس) بهینه شد. بهینه‌سازی به روش تک متغیره انجام شد و شدت جریان دماغه

اساس می‌توان نتیجه گرفت، فرآیند اکسایش جم فیروزیل در سطح الکتروود MWCNTs-PARS/GC تحت کنترل انتشار است.

$$I_p(\mu\text{A}) = 0.125 v^{1/2} (\text{mV}^{1/2} \text{s}^{-1/2}) + 0.146 \quad R^2 = 0.9894 \quad (3)$$

از سوی دیگر، داده‌های بدست آمده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نشان می‌دهد که نمودار تغییرات پتانسیل دماغه آندی نسبت به لگاریتم طبیعی سرعت روبش پتانسیل خطی بوده و در نتیجه امکان تعیین ضریب انتقال (α) و ثابت سرعت انتقال بار ناهمگن (k_s) با استفاده از تئوری لایرون (معادله ۴) فراهم می‌باشد [۳۴].

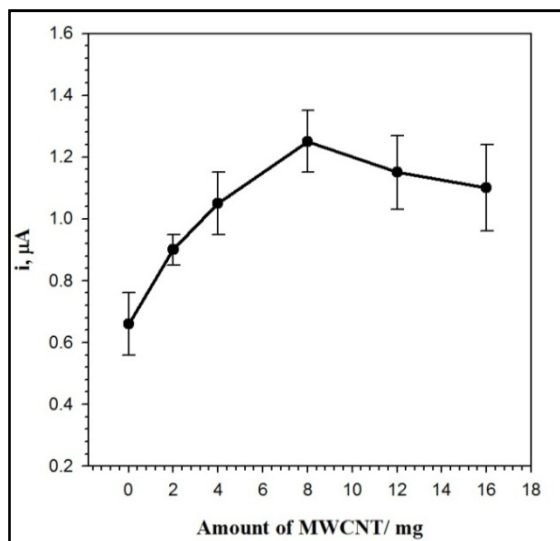
$$E(V) = E_0'(V) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \left[0.78 + \ln \left[\frac{D^{1/2}}{k_0} \right] + \ln \left(\frac{(1-\alpha)nFv}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

که در این معادله E_0' پتانسیل استاندارد فرمال، v سرعت روبش پتانسیل، α ضریب انتقال الکترون، n تعداد الکترون‌های مبادله شده، F عدد فارادی، R ثابت جهانی گازها، T دمای محیط بر حسب کلوین و k_s ثابت سرعت انتقال بار ناهمگن می‌باشند.

$$\frac{RT}{2(1-\alpha)nF} = \text{شیب} = 0.021 \quad (5)$$

با توجه به شیب نمودار (0.021) و قرار دادن آن در معادله مربوط به شیب نمودار لایرون (معادله ۵)، مقدار ضریب انتقال الکترون در سطح الکتروود MWCNTs-PARS/GC برابر 0.70 محاسبه شد (با در نظر گرفتن $n=2$).

از طرف دیگر، با رسم تغییرات پتانسیل دماغه آندی گونه آزمایشی بر حسب سرعت روبش پتانسیل و با برون‌یابی از نمودار حاصل در سرعت روبش صفر (محور عمودی نمودار) می‌توان مقدار پتانسیل فرمال گونه آزمایشی در سطح الکتروود اصلاح شده و در شرایط آزمایش را محاسبه



شکل ۶: تاثیر مقدار MWCNTs روی شدت جریان دماغه جم فیروزیل با غلظت $10/0 \mu mol L^{-1}$ در محلول بافر استاتی با $pH=4/5$ ، ارتفاع پالس $50 mV$ و مدت زمان اعمال پالس $50 ms$ و سرعت روبش $50 mVs^{-1}$.

مقدار $6/0 mg$ آلزارین قرمز S به عنوان مقدار بهینه در سایر اندازه گیری‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

ضخامت فیلم MWCNTs-PARS، تاثیر بسزایی در پاسخ ولتاژمتری جم فیروزیل دارد. با توجه به اهمیت این پارامتر و به منظور دریافت تاثیر آن بر شدت جریان اکسایش جم فیروزیل، پس از تعیین مقادیر بهینه پلیمریزاسیون الکتروود اصلاح شده با تعداد چرخه‌های روبش متوالی پتانسیل در گستره ۳ تا ۱۵ چرخه و با سرعت روبش $100 mV.s^{-1}$ صورت گرفت.

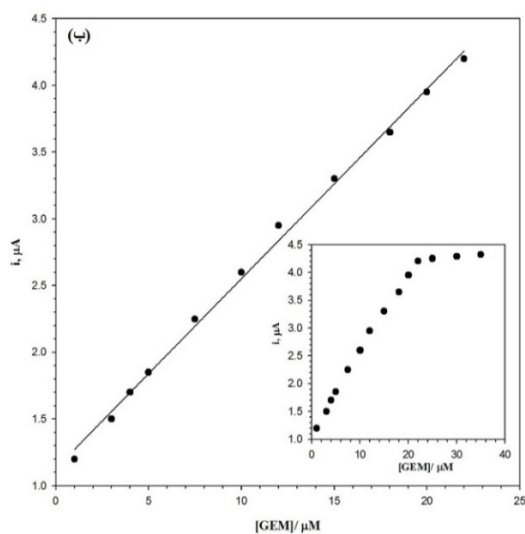
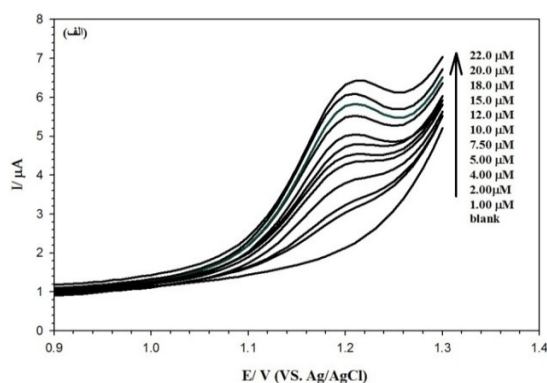
بر اساس نتایج بدست آمده دماغه اکسایش محلول $10/0 \mu mol.L^{-1}$ جم فیروزیل در بافر استاتی $pH=4/5$ با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر تا ۵ سیکل افزایش می‌یابد در حالیکه پس از آن با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر شدت جریان کاهش می‌یابد. این پدیده می‌تواند به ضخامت فیلم MWCNTs-PARS مربوط باشد که در صورت افزایش بیش از حد لازم می‌تواند مانع انتقال الکترون در سطح الکتروود شود. از این رو، تعداد ۵ چرخه برای تشکیل پلیمر به روش الکتروشیمیایی به عنوان بهینه انتخاب شد.

ولتاموگرام پالس تفاضلی (Δi_p) به عنوان سیگنال تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گرفت.

واضح است که حساسیت اندازه‌گیری‌ها به میزان رسیدن به مقدار بهینه MWCNTs در این مرحله، سطح الکتروود کربن شیشه با استفاده از مقادیر متغیری از MWCNTs و مقادیر ثابتی از ARS و از طریق ترسیب الکتروشیمیایی پلیمر اصلاح شد. به این منظور مقادیر متغیری از MWCNTs ($0/0$ تا $16/0 mg$) به $10/0 mL$ بافر فسفاتاتی $pH=7/0$ حاوی $4/0 mg$ از ARS افزوده شد. همانطور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی چند دیواره تا $8/0 mg$ شدت جریان سیگنال تجزیه‌ای جم فیروزیل افزایش می‌یابد و در مقادیر بالاتر شدت جریان با کاهش روبرو می‌شود. این مسئله می‌تواند مربوط به افزایش شدت جریان زمینه در حضور مقادیر بالاتر CNT شود که این امر در نهایت موجب کاهش سیگنال تجزیه‌ای جم فیروزیل می‌گردد. از سوی دیگر به هنگام استفاده از مقادیر بالاتر نانولوله‌های کربنی، چسبندگی آنها به سطح الکتروود کاهش یافته و در نتیجه تکرارپذیری سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. از این رو، مقدار $8/0 mg$ به عنوان مقدار بهینه MWCNTs در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

تاثیر مقدار ARS در گستره $0/0$ تا $12/0 mg$ بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش میزان ARS تا $6/0 mg$ ، سیگنال تجزیه‌ای اکسایش جم فیروزیل افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به این صورت توجیه کرد که اگر چه در حضور مقادیر کمتر ARS، فیلم MWCNTs-PARS تهیه شده به عنوان حد واسط مناسبی برای انتقال الکترون عمل می‌کند و شدت جریان اکسایش جم فیروزیل را افزایش می‌دهد اما با افزایش مقدار این عامل پلیمرکننده ضخامت لایه پلیمری در سطح الکتروود افزایش می‌یابد و این امر می‌تواند منجر به عایق شدن سطح الکتروود و در نهایت کاهش سیگنال تجزیه‌ای شود. بنابراین،

به منظور اطمینان از تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکترودهای ساخته شده، اکسایش الکتروشیمیایی جم فیروزیل در سطح MWCNTs-PARS/GCE، توسط سه الکتروود مختلف (ساخته شده در سه روز متفاوت) با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده، به صورت آماری با کمک روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس مقدار F محاسبه شده ($F_{cal}=0/07$) کوچکتر از



شکل ۷: الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی جم فیروزیل در محلول بافر استات با $\text{pH}=4/5$ در سطح الکتروود MWCNTs-PARS/GC در غلظت‌های مختلف و ب) نمودار تغییرات شدت جریان اکسایش بر حسب غلظت جم فیروزیل در محدوده $1/00$ تا $22/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ به کمک ولتامتری پالس تفاضلی، سرعت روبش 50 mV.s^{-1} ، ارتفاع پالس 70 mV و مدت زمان اعمال پالس 20 ms .

تاثیر سرعت روبش در گستره $80-10 \text{ mV.s}^{-1}$ بررسی شد. با افزایش سرعت روبش تا 50 mV.s^{-1} شدت جریان افزایش می‌یابد و در سرعت‌های بالاتر ثابت باقی می‌ماند. از آنجائیکه پهن شدگی پیک در سرعت‌های روبش بالاتر منجر به کاهش گزینش‌پذیری می‌شود. از این رو سرعت روبش 50 mV.s^{-1} به عنوان سرعت روبش بهینه در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت.

اثر ارتفاع پالس در گستره $90-10 \text{ mV}$ بر شدت جریان دماغه اکسایش جم فیروزیل بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای با اعمال ارتفاع پالس 70 mV افزایش می‌یابد و بعد از آن ثابت می‌شود. بنابراین، در این مطالعه تحقیقاتی برای رسیدن به حداکثر جریان بدون به خطر افتادن گزینش‌پذیری روش، از ارتفاع پالس 70 mV به عنوان مقدار بهینه استفاده شد.

۳-۶- بررسی پارامترهای تجزیه‌ای حسگر در اندازه‌گیری جم فیروزیل

رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین ناحیه خطی جم فیروزیل توسط الکتروود اصلاح شده به روش ولتامتری تفاضلی انجام شد. شکل (۷-الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی ثبت شده در غلظت‌های مختلف جم فیروزیل را با استفاده از الکتروود MWCNTs-PARS/GC، نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت جم فیروزیل از $1/00$ تا $22/0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ، جریان اکسایش در ولتاموگرام پالس تفاضلی به طور خطی افزایش می‌یابد (شکل ۷-ب). معادله منحنی کالیبراسیون با معادله (۶) قابل توصیف است:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0.145 C_{\text{GEM}} (\mu\text{mol L}^{-1}) + 1.09 \quad (6)$$

$$R^2=0.9906$$

حد تشخیص جم فیروزیل با استفاده از شیب منحنی‌های کالیبراسیون حاصل و بر مبنای سه برابر انحراف استاندارد سیگنال شاهد محاسبه شد که این مقدار برابر با $0/240 \mu\text{mol.L}^{-1}$ می‌باشد.

جدول ۱: بررسی تاثیر حضور گونه‌های آزمایشی مختلف بر شدت جریان دماغه آندی جم فیروزیل (۲/۵۰ μg/mL) در سطح MWCNTs-PARS/GC.

حد مجاز غلظت گونه مزاحم به غلظت جم فیروزیل	گونه‌های مورد بررسی
۵۰۰	L-آلانین، سیتریک اسید، اوره، K^+ ، Ca^{2+} ، Ni^{2+} ، Ba^{2+} ، Mg^{2+} ، Cu^{2+} ، Na^+ ، ClO_3^- ، NH_4^+ ، HCO_3^- ، BrO_3^- ، Zn^{2+} ، Cr^{6+}
۲۵۰	گلوکز، لاکتوز، نارتاریک اسید، NO_3^-
۵۰	ویتامین B ₁ و ویتامین B ₁₂
۲۵	دوپامین، استامینوفن، اوریک اسید، ترامادول
۵	تیووره، ویتامین B ₆ ، متیونین، وراپامیل، آترواستاتین، لوزارتان

غیاب گونه مزاحم ثبت شد. بر این اساس، وقتی تغییرات شدت جریان بدست آمده بیشتر از $\pm 3S$ (انحراف استاندارد سیگنال تجزیه‌ای پنج اندازه‌گیری مربوط به جم فیروزیل) باشد گونه آزمایشی مزاحم است. نتایج بدست آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که اکثر یون‌ها مزاحمتی در اندازه‌گیری جم فیروزیل ندارند. در حالی که، حضور گونه‌هایی، نظیر تیووره، ویتامین B₆، متیونین، وراپامیل و آترواستاتین در اندازه‌گیری جم فیروزیل مزاحمت ایجاد می‌کنند.

۳-۸- آنالیز نمونه حقیقی

به منظور ارزیابی کارایی الکتروود تهیه شده برای اندازه‌گیری جم فیروزیل در نمونه‌های حقیقی، از نمونه کپسول جم فیروزیل، آب شهر و سرم خون انسان استفاده شد. کپسول و سرم طبق روش توضیح داده شده در بخش تجربی تهیه شد. نمونه آب بعد از صاف کردن با کاغذ صافی واتمن بدون آماده‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. ۱/۰ mL از این نمونه‌ها در هر مرحله به سل الکتروشیمیایی که حاوی مقدار مشخص و متفاوتی از محلول استاندارد جم فیروزیل بود منتقل شد. هر کدام از اندازه‌گیری‌ها سه بار تکرار شد و از منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت جم فیروزیل در نمونه‌های حقیقی مورد نظر استفاده شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ گزارش شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن

مقدار F بحرانی ($F_{tab}=4/76$) برای آزمون دو طرفه بدست آمد. این نتیجه نشانگر دقت الکتروودهای ساخته شده در روزهای مختلف است.

بررسی دقت و صحت، از طریق اندازه‌گیری جم فیروزیل توسط MWCNTs-PARS/GCE در غلظت‌های ۲/۰۰، ۱۲/۰ و $1 \mu mol.L^{-1}$ و در محلول بافر استاتی با $pH=4/5$ ، با بکارگیری روش ولتامتری پالس تفاضلی انجام شد. به این منظور پنج اندازه‌گیری تکراری از محلول‌های مورد نظر در شرایط کالیبراسیون انجام و ولتاموگرام‌ها مربوطه ثبت شد.

درصد خطای نسبی و درصد بازیابی به ترتیب بین ۱/۴۷ تا ۳/۰۰٪ و ۵/۰۰ تا ۲/۶۰٪ محاسبه شد. نتایج بدست آمده دقت و صحت روش را تایید می‌کند.

علاوه بر این، پایداری الکتروود اصلاح شده برای اندازه‌گیری جم فیروزیل مطالعه شد. نتایج نشان داد که جریان دماغه آندی بعد از ۵۰ روبش متوالی، کمتر از ۷ درصد نسبت به جریان در روبش اول، کاهش نشان داد که این نتایج حاکی از پایداری خوب حسگر تهیه شده می‌باشد.

۳-۲- بررسی اثر مزاحمت

تحت شرایط بهینه تاثیر گونه‌های خارجی بر شدت جریان اکسایش جم فیروزیل بررسی شد. به این منظور ولتاموگرام پالس تفاضلی جم فیروزیل $2/50 \mu g/mL$ در حضور و

جدول ۲: نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری جم فیروزیل در نمونه‌های آب شهر، سرم و کپسول (n=۳).

نمونه	مقدار اضافه شده ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	SD \pm مقدار اندازه‌گیری شده ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	مقدار محاسبه شده t	درصد بازیابی
آب شهر	----	مشاهده نشد		----
	۳/۰	۳/۱ \pm ۰/۱	۱/۷۳	۱۰۳/۳
	۵/۰	۵/۱ \pm ۰/۴	۰/۴۳	۱۰۲/۰
	۷/۵	۷/۴ \pm ۰/۴	۰/۴۳	۹۸/۷
سرم	----	مشاهده نشد	----	----
	۱۰/۰	۹/۶ \pm ۰/۲	۳/۴۶	۹۶/۰
	۱۲/۰	۱۲/۶ \pm ۰/۷	۱/۴۸	۱۰۵/۰
	۲۰/۰	۲۰/۲ \pm ۱/۰	۰/۳۵	۱۰۱/۰
کپسول*	----	۱۲/۳ \pm ۰/۲	----	----
	۳/۰۰	۱۵/۱ \pm ۰/۳	۱/۱۵	۹۵/۰
	۶/۰۰	۱۸/۷ \pm ۰/۳	۲/۳۱	۱۰۶/۷
	۹/۰۰	۲۰/۹ \pm ۰/۸	۰/۸۷	۹۵/۵
	مقدار برچسب روی کپسول (mg)	مقدار اندازه‌گیری شده (mg)		
	۳۰۰/۰	۳۰۷/۵ \pm ۶/۰		

* نمونه کپسول جم فیروزیل از شرکت داروسازی تولید دارو، ایران (مقدار ماده موثر در هر کپسول ۳۰۰ میلی‌گرم).

نظیر ثابت سرعت استاندارد و ضریب انتقال الکترون گونه مورد نظر در سطح الکتروود اصلاح شده تعیین شد که این مقادیر به ترتیب برابر با ۰/۰۱ و $۰/۷ \text{ cm.s}^{-1}$ محاسبه شد. تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده از طریق ساخت الکترودهای مختلف در روزهای مختلف و با بهره‌گیری از روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج بدست آمده از آزمون F نشان داد که جدول $F < F_{\text{محاسبه شده}} (۰/۰۷ < ۴/۷۶)$ می‌باشد. بنابر نتایج بدست آمده الکترودهای تهیه شده در روزهای مختلف از دقت بالایی برخوردار هستند. علاوه بر این، مطالعه گزینش‌پذیری الکتروود اصلاح شده برای اندازه‌گیری جم فیروزیل در حضور سایر گونه‌های آنیونی، کاتیونی و ترکیبات دارویی نشان داد که حضور اکثر یون‌ها مزاحمتی در اندازه‌گیری جم فیروزیل ندارند. این مزایا به همراه

مقدار ۴/۳۰ برای t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه اندازه‌گیری و درصد بازیابی‌ها نشانگر صحت خوب روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری جم فیروزیل می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

رفتار الکترو شیمیایی جم فیروزیل روی سطح الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با MWCNTs-PARS توسط ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی بررسی شد. نتایج بدست آمده نشانگر افزایش شدت جریان دماغه اکسایش جم فیروزیل در سطح الکتروود اصلاح شده با MWCNTs-PARS، نسبت به الکتروود اصلاح شده با PARS و الکتروود اصلاح نشده می‌باشد. پارامترهای سینتیکی

- [14] J. Luo, S. Jiang, H. Zhang, J. Jiang, X. Liu, *Analytica Chimica Acta*, **709**, 2012, 47.
- [15] R. Thota, V. Ganesh, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **227**, 2016, 169.
- [16] X. Yu, Y. Chen, L. Chang, L. Zhou, F. Tang, X. Wu, *Sensors and Actuators B*, **186**, 2013, 648.
- [17] L. Janikova-Bandzuchova, R. Selesovska, K. Schwarzova-Peckova, *Electrochimica Acta*, **154**, 2015, 421.
- [18] K. Tyszczyk-Rotko, I. Beczkowska, A. Nosal-Wiercinska, *Diamond and Related Materials*, **50**, 2014, 86.
- [19] M. Velmurugan, B. Thirumalraj, S. Chen, F.M.A. Al-Hemaid, M.A. Ali, M.S. Elshikh, *Journal of Colloid and Interface Science*, **485**, 2017, 123.
- [20] J.V. Piovesan, C.A. de Lima, E.R. Santana, A. Spinelli, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **240**, 2017, 838.
- [21] S.K. Vashist, J.H.T. Luong, *Carbon*, **84**, 2015, 519.
- [22] H. Salehzadeh, M. Ebrahimi, D. Nematollahi, A. Salarian, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **767**, 2016, 188.
- [23] J.A. Ardila, G.G. Oliveira, R.A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **690**, 2013, 32.
- [24] M.M. Barsan, M.E. Ghica, C.M.A. Brett, *Analytica Chimica Acta*, **881**, 2015, 1.
- [25] H.V. Tran, B. Piro, S. Reisberg, L.D. Tran, H.T. Duc, M.C. Pham, *Biosensors and Bioelectronics*, **49**, 2013, 164.
- [26] H.J. Liu, D.W. Yang, H.H. Liu, *Analytical Methods*, **4**, 2012, 1421.
- [27] J.L. Stevens, A.Y. Huang, H. Peng, I.W. Chiang, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave, *Nano Letters*, **3**, 2003, 331.
- [28] R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *Journal of American Chemical Society*, **123**, 2001, 3838.
- [29] A. Star, Y. Liu, K. Grant, L. Ridvan, J.F. Stoddart, D.W. Steuerman, M.R. Diehl, A. Boukai, J.R. Heath, *Macromolecules*, **36**, 2003, 553.
- [30] K.B. Wu, S.S. Hu, *Carbon*, **42**, 2004, 3237.
- [31] J. Liu, D. Zhou, X. Liu, K. Wu, Ch. Wan, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **70**, 2009, 20.
- [32] M.P. Soriaga, A.T. Hubbard, *Journal of American Chemical Society*, **104**, 1982, 2735.
- [33] S. Schumacher, Th. Nagel, F.W. Scheller, N. Gajovic-Eichelmann, *Electrochimica Acta*, **56**, 2011, 6607.
- [34] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods: fundamentals and applications", Wiley, New York, 1980.
- [35] H.T. Han, X.R. Wu, S.J. Wu, Q. Zhang, W.J. Lu, H.Y. Zhang, D.W. Pan, *Journal of Material Science*, **48**, 2013, 3422.
- [36] R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, "Advances in electrochemical science and engineering", John Wiley and Sons, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2006.

راحتی تهیه الکتروود و عدم نیاز به صیقل دادن سطح، امکان استفاده از این سیستم را به عنوان یک حسگر ولتاژمتری و مناسب، فراهم می‌سازد. در نهایت، الکتروود اصلاح شده به کمک روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری ولتاژمتری جم فیروزیل در نمونه‌های حقیقی به کار گرفته شد. نتایج بدست آمده کارایی حسگر پیشنهادی را برای اندازه‌گیری این ترکیب در نمونه‌های حقیقی تایید می‌کند.

مراجع

- [1] P.A. Todd, A. Ward, *Drugs*, **36**, 1988, 314.
- [2] C.M. Spencer, L.B. Barradell, *Drugs*, **51**, 1996, 982.
- [3] C.R. Craig, R.E. Stitzel, "Modern pharmacology with clinical applications", Lippincott Williams & Wilkins, 2004.
- [4] R.F. Hussein, M.M. Hammami, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, **3**, 2014, 174.
- [5] H. Ahmad Panahi, A. Feizbakhsh, M. Karimpour, E. Moniri, *Journal of Food and Drug Analysis*, **21**, 2013, 109.
- [6] E. Kublin, B. Kaczmarek-Graczyk, E. Malanowicz, A.P. Mazurek, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, **67**, 2010, 455.
- [7] N.N. Naing, S. Fong, Y. Li, H.K. Lee, *Journal of Chromatography A*, **1426**, 2015, 69.
- [8] S. Huang, F. Zhu, R. Jiang, S. Zhou, D. Zhu, H. Liu, G. Ouyang, *Talanta*, **136**, 2015, 198.
- [9] J.L. Manzoori, M. Amjadi, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical*, **3**, 2003, 507.
- [10] M.M.K. Sharaf El-Din, K.A.M. Attia, M.W.I. Nassar, M.M.Y. Kaddah, *Talanta*, **82**, 2010, 1708.
- [11] A.M. Sierra Villara, A.C.C. Campmany, L.H. Bellowaa, M. Trenchsa, B. Naverosc, *Spectrochimica Acta*, **113**, 2013, 22.
- [12] Z.A. Elsherif, S.S. Abas, M.H. Abdelwahab, S. El-Weshahy, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, **5**, 2013, 886.
- [13] M.T. Xu, J.F. Song, W. Guo, N. Li, *Electroanalysis*, **16**, 2004, 1038.