

جذب و اندازه گیری ولتامتری گالیک اسید بر روی دولایه آلزینات/نانوذرات کربنی

آمین دار در برخی گیاهان دارویی

مینا رحیمی زاده^۱، ماندانا امیری^{۱*}، صابر زهری^۲^۱ اردبیل - خیابان دانشگاه - دانشگاه محقق اردبیلی - دانشکده علوم - گروه شیمی^۲ اردبیل - خیابان دانشگاه - دانشگاه محقق اردبیلی - دانشکده علوم - گروه زیست‌شناسی

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۲/۱۹

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۲/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۱۳

چکیده

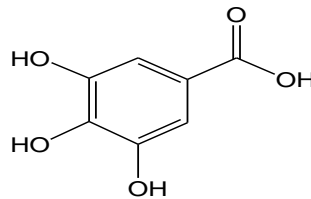
در این پژوهش از روش لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه با استفاده از پلیمر سدیم آلزینات و نانوذرات کربنی آمین‌دار برای اصلاح سطح الکتروکدک کربن‌شیشه‌ای استفاده شده است. الکتروکدک اصلاح شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مطالعه شد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی، اندازه‌ی ذرات نانوکربن در سطح الکتروکدک بین 72 تا 12 نانومتر، تخمین زده شده است. گالیک اسید به عنوان ترکیب آنتی‌اکسیدانی طبیعی موجود در مواد غذایی با استفاده از الکتروکدک کربن‌شیشه‌ای اصلاح شده و به روش ولتامتری پالس تفاضلی، اندازه‌گیری شد. پارامترهای pH و سرعت روبش پتانسیل بهینه شدند. در شرایط بهینه، با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی، محدوده‌ی خطی غلظت برای گالیک‌اسید ۰.۱ تا ۱۰۰.۰ میکرومولار و حد تشخیص معادل ۰.۰۵۷ میکرومولار شد. در انتها، خواص آنتی‌اکسیدانی گیاهان دارویی: مرزنجوش، آویشن و پنیرک، با استفاده از الکتروکدک کربن‌شیشه‌ای اصلاح شده، اندازه‌گیری شد.

کلمات کلیدی: الکتروکدک کربن‌شیشه‌ای اصلاح شده، گالیک‌اسید، نانوذرات کربنی آمین‌دار، ولتامتری.

۱- مقدمه

گالیک‌اسید یا مشتقات آن، به طور گسترده در گیاهان و منابع غذایی مختلف از جمله: آجیل، چای، انگور، سماق، عسل، انواع توت، انار، انبه و سایر میوه‌ها و سبزیجات و نوشیدنی‌ها یافت می‌شود. گالیک‌اسید در بافت گیاهان به صورت استر و مشتقات استری گلوکوزیدها، پلی‌ال‌ها و فنول‌ها وجود دارد.

گالیک اسید یک آنتی اکسیدان قوی است و خاصیت محافظت کنندگی در برابر آسیب های اکسیداتیو ناشی از گونه های فعال موجود در سیستم های بیولوژیکی از جمله رادیکال های هیدروکسیل، سوپراکسید، پروکسیل و گونه های غیررادیکالی مثل پروکسید هیدروژن و هیپوکلرواسید، از خود نشان می دهد. گالیک اسید و مشتقات آن، به عنوان ترکیب سرآمد و مؤثر در عصاره گیاهان که باعث خواص ضد میکروبی، ضد التهابی و ضد سرطانی آن ها می شود، شناخته شده است [۱].



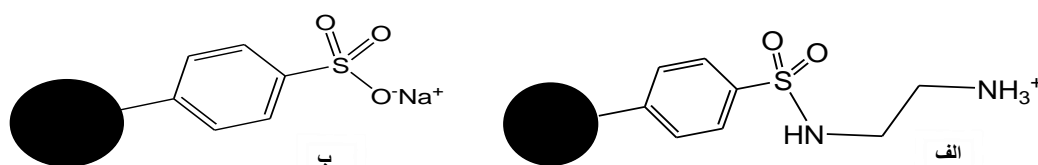
شکل ۱- الف) ساختار گالیک اسید

چون گالیک اسید یکی از اصلی ترین و رایج ترین ترکیبات فنولی طبیعی موجود در مواد غذایی است، به همین دلیل تشخیص سریع آن در شیمی تجزیه، به دلیل خواص و پتانسیل بالقوه آن در سلامتی بدن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در سال های اخیر از روش های مختلفی از جمله: تزریق جریان [۲]، پراکندگی نور رزونانسی [۳]، کروماتوگرافی لایه نازک [۴]، کروماتوگرافی فاز- معکوس مایع با فشار بالا [۵] و روش های الکتروشیمیایی [۶]، برای اندازه گیری گالیک اسید استفاده شده است. اکسایش مستقیم گالیک اسید، یک روش سریع برای تعیین آن در نمونه های حقیقی را ایجاد می کند. واکنش الکتروشیمیایی گالیک اسید در سطح الکتروده رخ می دهد بنابراین انتخاب صحیح الکتروده اصلاح شده از اهمیت بالایی برخوردار است [۷]. اهمیت روش های الکتروشیمیایی در اصلاح سطح الکتروده با توجه به مزیت الکترودهای اصلاح شده مشخص می شود که شامل: پایین بودن مقاومت انتقال بار، حساسیت بالا، پاسخ سریع، کم هزینه بودن، قابل حمل بودن و انتخاب پذیری بالا برای نمونه های الکترواکتیو است. الکترودهای اصلاح شده شیمیایی یک رویکرد نسبتاً مدرن برای دستیابی به سیستم های الکترودی برای یافتن روش های سودمند برای دستیابی به طیف گسترده ای از مطالعات الکتروشیمیایی اساسی، شامل ارتباط انتقال الکترون ناهمگن و فعالیت شیمیایی با توجه به شیمی سطح الکتروده، انتقال الکترون و یون در پلیمرها، طراحی دستگاه ها و سیستم های الکتروشیمیایی برای ساخت حسگر شیمیایی، تبدیل و ذخیره انرژی، حفاظت در برابر خوردگی و غیره است. ویژگی بارز الکترودهای اصلاح شده شیمیایی وجود فیلم نازک از یک ماده شیمیایی است که به صورت انتخابی روی سطح الکتروده قرار داده شده یا سطح الکتروده با آن پوشانده شده است که هدف از این اصلاح دستیابی به الکترودی با خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، نوری و الکتریکی مطلوب است [۸]. در سال های اخیر الکتروشیمیست ها علاقه مند به اصلاح هدفمندانه ی سطح الکتروده با استفاده از جذب، پوشش و یا اتصال مولکول های خاص به سطح الکتروده شده اند. اصلاح هدفمندانه و کنترل شده ی سطح الکتروده، الکترودهای جدید با خواص جالبی را بدست می دهد که کاربرد اساسی در الکتروشیمی دارند. مطالعات اساسی الکترودهای اصلاح شده، بینش بهتری در مورد

طبیعت انتقال الکترون و فرآیند انتقال الکترون در لایه‌های نازک را ارائه می‌دهد [۹] هم‌چنین الکتروود اصلاح شده‌ی شیمیایی ممکن است بتواند یک واکنش شیمیایی خاص را کاتالیز کند و یا بتواند حضور یک مولکول خاص را تشخیص دهد. بدین ترتیب، با به کار بردن الکتروود اصلاح شده، می‌توان گزینش‌پذیری را در اندازه‌گیری‌های الکتروتجزیه‌ای بهبود بخشید [۱۰]. تا کنون، موادی زیادی از جمله نانولوله‌های کربنی [۱۱]، پلیمرها [۱۲] نانوذرات فلزی [۱۳] و کمپلکس‌های معدنی [۱۴] به عنوان اصلاح‌گر برای اصلاح سطح الکتروودها استفاده شده است.

نانوذرات کربن یکی از جدیدترین نانوذرات وارد شده به دنیای نانو مواد هستند و به دلیل سمیت پایین، زیست‌سازگاری، ثبات فوتوشیمیایی خوب و سازگاری با محیط‌زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. مزایای نانوذرات کربن در بسیاری از زمینه‌ها، مثل ابزارهای نشر نور، کاتالیز نوری و حسگرها، در سال‌های اخیر، نمایان شده است [۱۵]. اگرچه ساختار این مواد در مقایسه با نانولوله‌های کربنی یا گرافن کمتر تشریح شده است، ولی کاربردهای زیادی را در صنایع و تکنولوژی، دارا هستند.

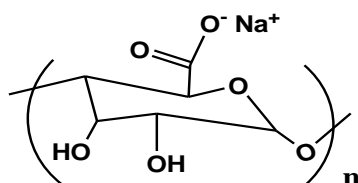
نانوذرات کربنی (شکل ۲ الف) به صورت تجاری، از شرکت کابوت با نام تجاری (امپرور ۲۰۰۰) قابل دسترس است، سطح آن حاوی گروه عاملی سولفونات است که نقش مؤثری در آب‌دوست بودن این نانومواد دارد.



شکل ۲ الف) ساختار نانوذرات کربن تجاری ب) ساختار نانوذرات کربن با بار مثبت (کربن سولفون‌آمید)

با اتصال آمین به گروه سولفونات نانوذرات کربن (با بار منفی)، کربن سولفون‌آمید دارای بار مثبت (شکل ۲ ب) تشکیل می‌شود. نانوذرات کربن با بار مثبت (کربن سولفون‌آمید) به عنوان مکمل نانوذرات کربن با بار منفی (کربن سولفونات) بوده و در حسگرها و اصلاح الکتروودها، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶].

سدیم آلژینات (شکل ۳)، یک پلی-ساکارید خطی آب‌دوست، زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی است [۱۷] و کاربردهای فراوانی به عنوان تثبیت‌کننده، غلیظ‌کننده، امولسیون‌کننده و عامل ژل‌ساز، داشته است. این ترکیب به آرامی در آب حل شده و یک محلول ویسکوز ایجاد می‌کند و نامحلول در اتر و اتانول می‌باشد.



شکل ۳- ساختار سدیم آلژینات

در این تحقیق، نانوذرات کربن آمین دار و آلزینات به عنوان اصلاحگر با روش قطره‌نشانی به صورت دولایه بر سطح الکتروود خمیر کربن قرار گرفت. الکتروود اصلاح شده برای اندازه‌گیری گالیک اسید مورد استفاده قرار گرفت. شرایط آزمایش مانند pH و سرعت روبش پتانسیل مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت، گالیک اسید در نمونه‌های گیاهان دارویی با خواص آنتی‌اکسیدانی مانند پنیرک، مرزنجوش و آویشن با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی به طور موفقیت‌آمیزی اندازه‌گیری شد.

۲- روش تجربی

۲-۱- وسایل و دستگاه‌ها

مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه پلاروگراف مدل VA Computrace ۷۹۷ ساخت شرکت مترواهم سوئیس، به صورت سیستم سه الکتروودی شامل الکتروود مرجع کالومل اشباع، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود کربن شیشه‌ای به عنوان الکتروود کار. در تهیه محلول‌های بافر (به عنوان الکتروولیت پشتیبان در آزمایشات) از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت مترواهم کشور سوئیس استفاده شد.

۲-۲- مواد و محلول‌ها

استیک‌اسید محصول شرکت مرک آلمان، فسفریک‌اسید محصول شرکت مرک آلمان، نمک پتاسیم‌دی‌هیدروژن‌فسفات (KH_2PO_4)، محصول شرکت لوباکم هند، نمک استات پتاسیم (CH_3COOK)، محصول شرکت رنکم هند، محصول شرکت لوباکم هند، نمک گالیک‌اسید محصول شرکت لوباکم هند، الکل اتیلیک طبی ۹۶٪ محصول شرکت زکریای جهرم، نانوذرات-کربنی آمین دار، سدیم آلزینات

۲-۳- روش کار

۲-۳-۱- تهیه نانوذرات کربنی عامل دار

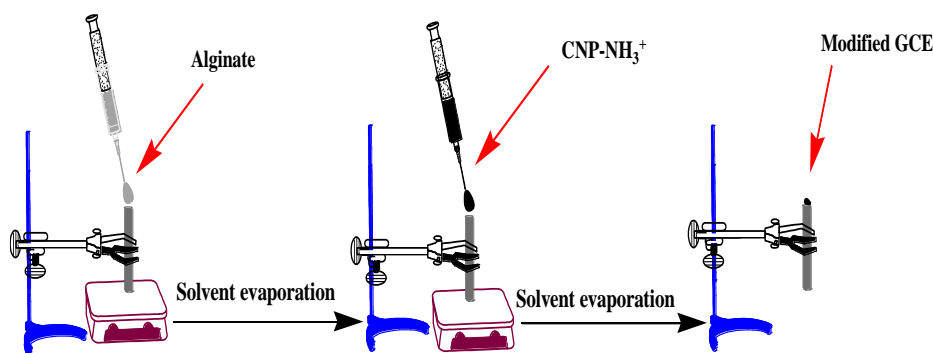
مرحله‌ی اول یک گرم از نانوذرات کربنی (امپرور ۲۰۰۰) در دی‌کلرومتان خشک در داخل فلاسک ته‌گرد به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت. بالن با استفاده از نیتروژن (در صفر درجه-ی سانتیگراد) و ۱۰ سانتی‌متر مکعب از تیول کلرید که قطره قطره همزمان با همزدن اضافه می‌شد، گاززدایی شد. سپس همزمان با همزدن به مدت ۲-۳ ساعت، دمای بالن به دمای اتاق رسید. تیونیل کلرید و حلال اضافی با استفاده از تبخیر چرخشی، حذف شد.

مرحله‌ی دوم: ۱۰ سانتی‌متر مکعب اتیلن‌دی‌آمین به بالن ته‌گرد با حجم ۲۵۰ سانتی‌متر مکعبی که حاوی ۳۰ سانتی‌متر مکعب دی‌کلرومتان خشک بود، اضافه شد و تا صفر درجه‌ی سرد شد. نانوذرات فعال سولفونیل کلرید، در مقادیر کم و در چند مرحله، اضافه شد. سپس همزمان با همزدن به مدت ۲ ساعت، دمای واکنش به دمای اتاق رسید. آمین و دی‌کلرومتان اضافی با استفاده

از تبخیر چرخشی حذف شد. سپس ۱ میلی لیتر، هیدروکلریک اسید ۱ مولار آبی، اضافه شد و جامد سیاه رنگ (CNPs-NH_3^+) با استفاده از صافی بوختر، جمع آوری شد [۱۸].

۲-۳-۲ تهیه الکتروود اصلاح شده

اصلاح سطح الکتروود با قرار دادن دولایه آلژینات/نانوذرات کربنی آمین دار روی سطح الکتروود و به روش قطره نشانی انجام گرفت. محلول آلژینات با غلظت ۰/۳ میلی گرم در میلی لیتر در آب مقطر تهیه شد. همچنین محلول نانوذرات کربنی آمین دار با غلظت ۰/۵ میلی گرم در میلی لیتر در آب مقطر تهیه و به مدت ۱۲۰ دقیقه در حمام امواج مافوق صوت قرار داده و سوسپانسیون مربوطه تهیه شد. سطح الکتروود کربن شیشه‌ای توسط سایش مکانیکی توسط آلومینا تمیز شده و آماده سازی شد. الکتروود در سطحی صاف قرار گرفته و ۱۰ میکرو لیتر از محلول آلژینات در سطح آن قرار داده شد. پس از تبخیر حلال، ۱۰ میکرو لیتر از سوسپانسیون نانوذرات کربنی تهیه شده در سطح الکتروود قرار داده شد. پس از تبخیر حلال، الکتروود اصلاح شده و آماده برای اندازه گیری آنالیت است. شکل (۴) مراحل اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای و شکل سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با دولایه آلژینات/نانوذرات کربنی آمین دار را نشان می‌دهد.



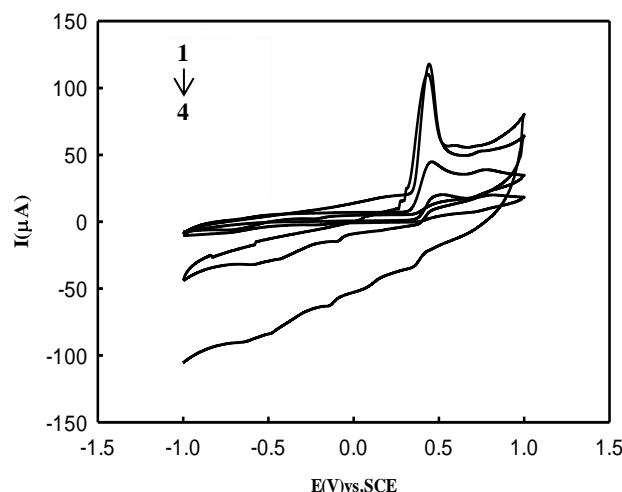
شکل ۴- مراحل اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مطالعه رفتار ولتامتری گالیک اسید با استفاده از الکتروود اصلاح شده و اصلاح نشده

نانوذرات کربن به دلیل سطح بالا و تعداد بالای سایت‌های فعال سطحی در مطالعه فرآیندهای الکتروشیمیایی بسیار سودمند هستند. نانوذرات کربنی آمین دار دارای بار مثبت با آلژینات دارای بار منفی با استفاده از لایه نشانی لایه به لایه، فیلم تشکیل می‌دهند. سودمندی وجود چنین فیلم‌هایی در سطح الکتروود شناسایی آنالیت‌های باردار است. مزایای عمده الکتروود اصلاح شده با نانوذرات کربن نسبت به الکتروودهای معمول، وجود سطح مؤثر بیشتر، تجمع آنالیت و کنترل سایت‌های سطحی برای انتخاب پذیری بالاتر است [۱۹]. در پژوهش حاضر نقش آلژینات به عنوان یک پلیمر آنیونی [۲۰] به همراه نانوذرات کربنی آمین دار (دارای بار مثبت)، مشابه نقش کیتوسان (پلیمر کاتیونی) و نانوذرات کربنی سولفون دار (دارای بار منفی) در اصلاح سطح الکتروود

در کارهای مشابه است [۱۹] و [۲۱]. فیلم آلزینات در الکتروآنالیز به عنوان اتصال دهنده ی آنیونی نانوذرات کربنی آمین دار، در اصلاح سطح الکتروود عمل می کند. به این صورت که نانوذرات کربنی دارای بار مثبت با پلی آنیون آلزینات برهمکنش الکترواستاتیک برقرار کرده و در سطح الکتروود، فیلم آلزینات/ نانوذرات کربنی آمین دار را ایجاد می کند. استفاده از فیلم آلزینات به عنوان اتصال دهنده ی فیلم نانوذرات کربنی در اصلاح سطح الکتروود، باعث بهبود چسبندگی و پایداری آن در سطح الکتروود شده است. ولتاموگرام های مربوط به گالیک اسید روی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده (با سه اصلاح گر) که به ترتیب عبارتست از: دولایه ی آلزینات/ نانوذرات کربنی آمین دار، تک لایه ی آلزینات و الکتروود اصلاح نشده در بافر فسفات ۰/۱ مولار با PH ۳ در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به نمودارها، در ولتاموگرام گالیک اسید برای الکتروود اصلاح نشده، یک پیک آندی در پتانسیل ۴۹۶ میلی ولت با جریان ۱۳/۹ میکروآمپر مشاهده می شود. برای الکتروود اصلاح شده بیشترین جریان در الکتروود اصلاح شده با دولایه ی آلزینات/ نانوذرات کربنی آمین دار وجود دارد. پیک آندی برای این الکتروود، پتانسیل ۴۴۴ میلی ولت و جریان ۸۹/۷ میکروآمپر را دارا می باشد. با توجه به نتایج، اصلاح سطح الکتروود (با دولایه ی آلزینات/ نانوذرات کربنی آمین دار) باعث کاهش پتانسیل اضافی آندی به میزان ۵۲ میلی ولت و افزایش قابل توجه جریان آندی شده است که حاکی از عملکرد اصلاح گر (دولایه ی آلزینات/ نانوذرات کربنی آمین دار) بوسیله بهبود واکنش اکسایش گالیک اسید، در سطح الکتروود است. این اثر کاهش اضافه ولتاژ و افزایش جریان را می توان به افزایش مساحت سطح الکتروود در اثر وجود نانوذرات کربنی به علاوه ی دسترسی بیشتر آنالیت به سطح الکتروود به علت تخلخل نانوذرات و ماهیت آبدوستی نانوذرات کربنی عامل دار شده می باشد. حضور آلزینات باعث می شود نانوذرات کربن بهتر به سطح الکتروود چسبیده و خواص مکانیکی الکتروود اصلاح شده بهبود یابد.

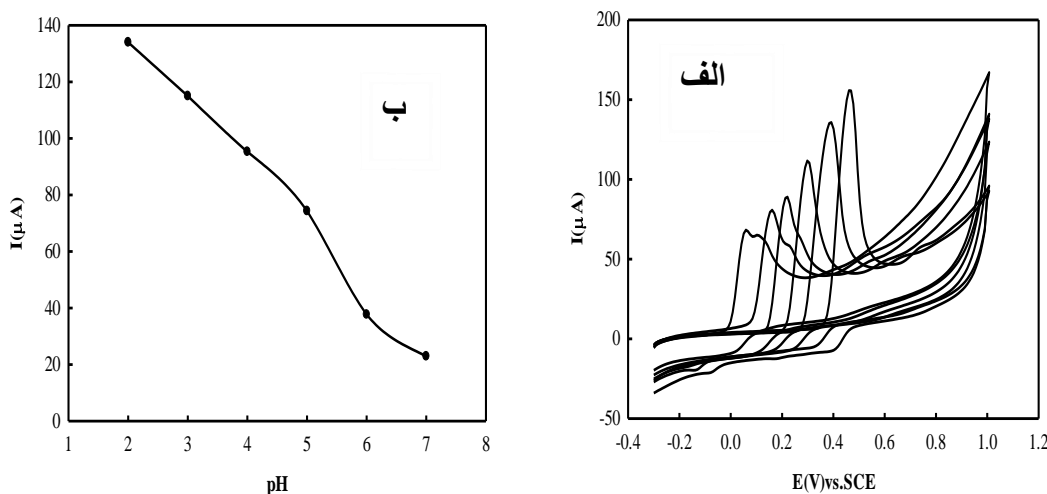


شکل ۵- ولتاموگرام های چرخه ای محلول ۱ میلی مولار گالیک اسید در سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح نشده (۴)، کربن شیشه ای اصلاح شده با: (۱) دولایه ی آلزینات/ نانوذرات کربنی آمین دار (۲). تک لایه ی آلزینات/ نانوذرات کربنی آمین دار (۳). تک لایه ی آلزینات، در بافر فسفات ۰/۱ مولار (PH ۳) و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

۳-۲- مطالعات ولتامتری در سطح الکترو

۳-۲-۱- اثر pH

برای انتخاب pH مناسب برای مطالعات آتی، اثر pH سل ولتامتری در مقادیر مختلف pH از ۲/۰ تا ۷/۰ مورد بررسی قرار گرفت. در این محدوده‌ی pH گالیک‌اسید دارای پیک اکسایشی برگشت‌ناپذیر است. جریان پیک آندی با افزایش pH کاهش یافته و پتانسیل اکسایش به سمت پتانسیل‌های منفی شیف‌ت می‌کند. پروتون در واکنش الکتروشیمیایی گالیک‌اسید دخیل است و به همین دلیل در محلول‌های بازی، به دلیل کاهش مقدار پروتون، اکسایش گالیک‌اسید، سخت‌تر می‌شود. گالیک‌اسید دارای دو ثابت اسیدی، با مقادیر ۴/۴۱ و ۹/۸ [۲۲] می‌باشد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح‌شده در pHهای مختلف در شکل ۶-الف) نشان داده شده است. با توجه به نمودار جریان بر حسب pH (شکل ۶-ب) بیشترین جریان در pHهای ۲ و ۳ مشاهده می‌شود و به دلیل انحلال‌پذیری پایین گالیک‌اسید در محلول با pH ۲، بافر با pH ۳ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۶-الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱ میلی‌مولار گالیک‌اسید در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده در pHهای ۲/۰ تا ۷/۰، (ب) نمودار تغییرات شدت جریان محلول ۱ میلی‌مولار گالیک‌اسید نسبت به pH محلول ولتامتری

۳-۲-۲- مکانیسم احتمالی اکسایش

در ولتاموگرام‌ها دو پیک اکسیداسیون قابل مشاهده است که پیک دوم از pH ۵ به بعد، به صورت شانه روی پیک اول ظاهر می‌شود. در شکل ۷) که رابطه‌ی بین پتانسیل با pH برای پیک اکسایش اول را نشان می‌دهد، پتانسیل دماغه‌ی آندی با افزایش pH با شیب -0.083 به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا می‌شود (معادله ۱)

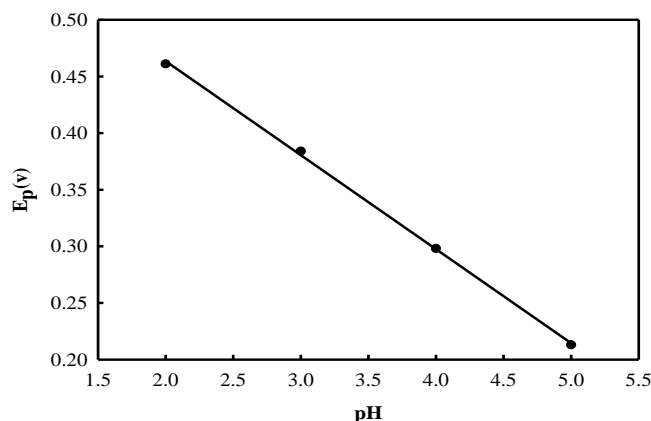
$$E_p (V) = -0.083 \text{ pH} + 0.6295 \quad R^2 = 0.9994 \quad \text{معادله (۱)}$$

طبق معادله‌ی نرنست (۲) تغییر پتانسیل گالیک‌اسید در pHهای ۲ تا ۵، برای پیک اکسایشی اول، شامل انتقال تعداد مساوی الکترون و پروتون در فرآیند الکترواکسایش گالیک‌اسید است.

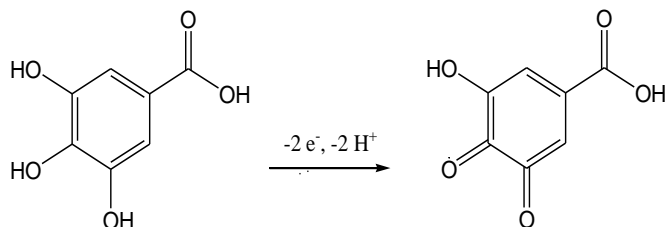
$$E_p = E^0 + (0.0591/n) \log (OX)a/(R)b - (0.0591 m)/n \text{ pH} \quad \text{معادله (۲)}$$

مکانیسم واکنش اکسایش گالیک اسید از pH 2 الی 5 شامل انتقال دو الکترون و دو پروتون در یک مرحله اکسایش و تشکیل مستقیم کینون است (شکل ۸). با افزایش pH (> 5) مکانیسم واکنش تغییر کرده (شکل ۹) و احتمالاً اکسایش در دو مرحله ی تک الکترونی و تک پروتونی انجام می شود. اکسایش اول شامل اکسایش برگشت ناپذیر گالیک اسید (از دست دادن یک الکترون و یک پروتون) و تشکیل رادیکال سمی کینون و اکسایش دوم شامل اکسایش رادیکال سمی-کینون (از دست دادن الکترون و پروتون دوم) و تشکیل کینون است [۲۳].

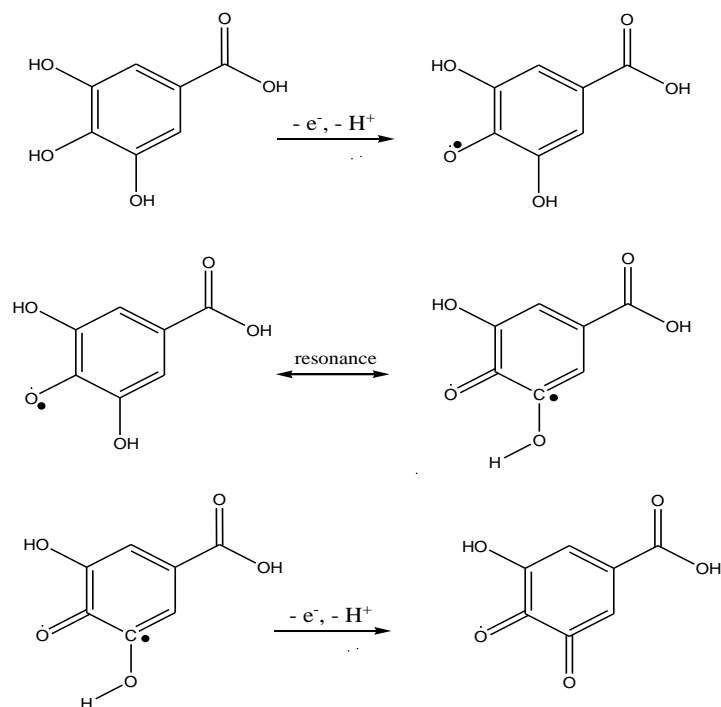
وجود انحراف از شیب معادله ی نرنست در رابطه ی بین پتانسیل و pH مربوط به پیک اکسایشی اول، به دلیل وجود واکنش های الکتروشیمیایی همزمان در سطح الکتروود [۲۴] و احتمالاً وجود یون های مزاحم در محیط است [۲۵] همچنین به دلیل عدم پایداری گالیک اسید در محیط بازی، امکان ثبت پیک ولتامتری گالیک اسید در pH های بالاتر از ۷ و محاسبه ی شیب معادله ی نرنستی (برای پیک اکسایشی دوم) و مطالعه ی دقیق مکانیسم واکنش، میسر نشد.



شکل ۷- نمودار پتانسیل پیک اکسایشی بر حسب pH، شرایط آنالیز: محلول یک میلی مولار گالیک اسید، سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۸- مکانیسم الکترواکسایش تک مرحله ای گالیک اسید [۲۶]



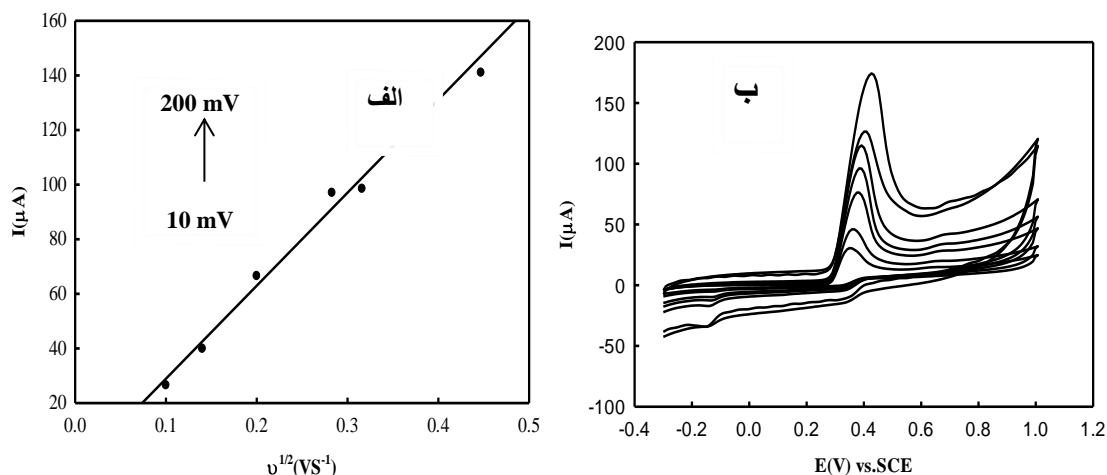
شکل ۹- مکانیسم الکترواکسایش دومرحله‌ای گالیک‌اسید

۳-۲-۳ اثر سرعت روبش پتانسیل

ولتامتری چرخه‌ای دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی مربوط به واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد و قدرتمندترین ابزار در مورد تعیین مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی است. با استفاده از این تکنیک و تغییر سرعت روبش پتانسیل، و در نتیجه تغییر جریان پیک، می‌توان اطلاعات ارزشمندی در مورد برگشت‌پذیری و برگشت‌ناپذیری واکنش و واکنش شیمیایی همراه، بدست آورد. با تغییر سرعت روبش پتانسیل، جریان متناسب با توانی از سرعت روبش تغییر می‌کند [۲۷].

شکل ۱۰-الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به گالیک‌اسید ۱ میلی‌مولار (بافر فسفات ۰/۱ مولار، pH ۳) در سرعت‌های روبش مختلف را (۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه) نشان می‌دهد. با افزایش سرعت روبش، جریان در پیک آندی نیز افزایش یافته است. مطابق شکل (۱۰-ب) جریان با جذر سرعت در پیک آندی رابطه‌ی خطی با ضریب همبستگی ۰/۹۸۴۵ طبق معادله‌ی (۳) دارد و می‌توان نتیجه گرفت که اکسایش گالیک‌اسید در سطح الکتروود، تحت کنترل نفوذ است.

$$I_p (\mu A) = 399.43 v^{1/2} (\text{mV/s}) - 4.1017 \quad \text{معادله (۳)}$$



شکل ۱۰- الف) ولتاگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱ میلی‌مولار گالیک‌اسید در سطح الکتروود اصلاح‌شده‌ی کربن‌شیشه‌ای در سرعت‌های روبش مختلف (۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت)؛ ب) نمودار تغییرات شدت جریان نسبت به جذر سرعت روبش پتانسیل. شرایط آنالیز: ولتامتری چرخه‌ای، بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH^3 .

با افزایش سرعت روبش پتانسیل، پیک اکسایش به سمت مقادیر مثبت جابه‌جا می‌شود، این امر نشان‌دهنده‌ی برگشت‌ناپذیر بودن اکسایش گالیک‌اسید در سطح الکتروود اصلاح‌شده است. طبق شکل (۱۱) بین پتانسیل پیک و لگاریتم سرعت اسکن، رابطه‌ی خطی با ضریب همبستگی ۰/۹۷۲۸ به صورت معادله‌ی (۴) می‌باشد.

$$E_p(\text{V}) = 0.0653 \log v (\text{mV/s}) + \text{معادله (۴)}$$

$$0.4731$$

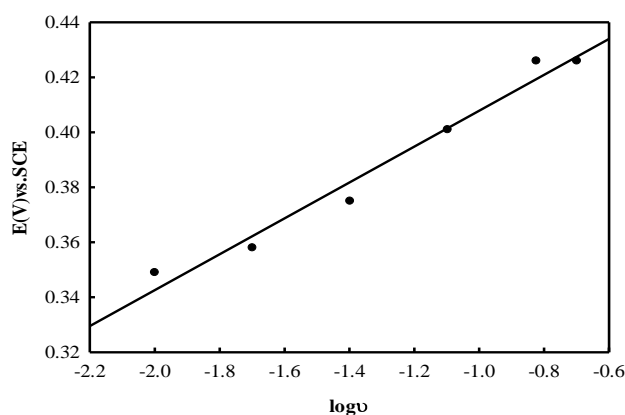
طبق معادله‌ی (۵) که معادله‌ی لاویرون نام دارد. برای فرآیندهای الکتروودی برگشت‌ناپذیر، E_p با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$E_p = E^{\circ'} + (2.303 RT)/(1-\alpha)nF \log (RTK^{\circ})/(1-\alpha)nF + (2.303 RT)/(1-\alpha)nF \log \text{معادله (۵)}$$

در این رابطه v سرعت روبش پتانسیل، α ضریب انتقال، n تعداد الکترون‌های مبادله شده و:

$$b = (2.303RT)/(1-\alpha)nF$$

شیب خط است. در سیستم‌های برگشت‌ناپذیر α برابر با ۰/۵ در نظر گرفته می‌شود. بدین ترتیب مقدار n به طور تقریبی، برابر با ۲ است.



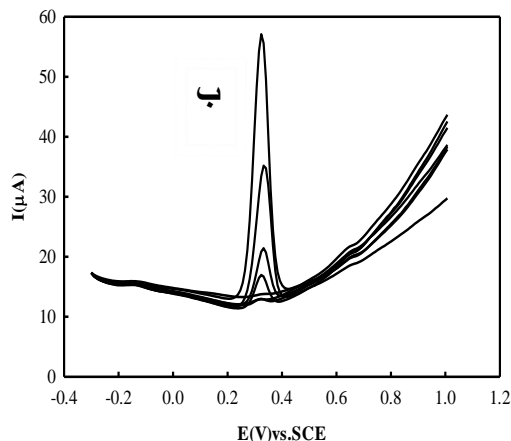
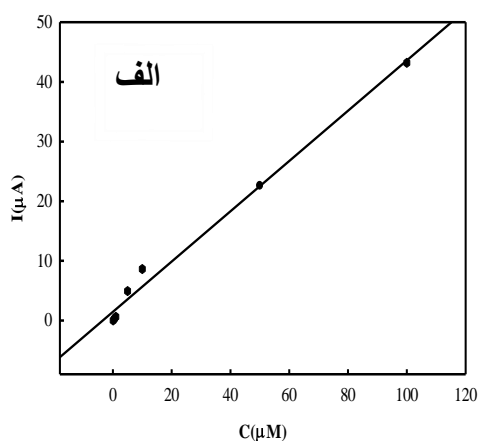
شکل ۱۱- نمودار پتانسیل نسبت به لگاریتم سرعت روبش، روی الکتروود اصلاح شده، شرایط آنالیز: بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH ۳، محلول ۱ میلی مولار گالیک اسید، سرعت های روبش ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

۳-۳- اندازہ گیری های تجزیه ای

۳-۳-۱ نمودار کالیبراسیون

ولتامتری پالس تفاضلی به دلیل حساسیت بالا یک روش بسیار مفید برای اندازه گیری کمی گونه های مختلف است. در این روش، شدت پیک دقیقاً متناسب با غلظت گونه ی مورد نظر است که دلیل آن حذف جریان خازنی و پایین بودن حد تشخیص است. ولتاموگرام های پالس تفاضلی مربوط به گالیک اسید با استفاده از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده تحت شرایط بهینه ی آزمایش، ثبت شد و نتایج در شکل (۱۲) قابل مشاهده است. در محدوده ی غلظتی ۰/۱ الی ۱۰۰ میکرومولار بین جریان I_{pa} و غلظت گالیک اسید رابطه ی خطی با ضریب همبستگی ۰/۹۹ طبق معادله ی (۶) وجود دارد.

$$I (\mu A) = 0.4212 C (\mu M) + 1.4629 \quad (۶) \text{ معادله ی}$$



شکل ۱۲- (الف) ولتاموگرام های پالس تفاضلی برای غلظت های ۰/۱ الی ۱۰۰ میکرومولار گالیک اسید، (ب) نمودار کالیبراسیون گالیک اسید، شرایط آنالیز: بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH ۳، محلول های ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۵۰/۰ و ۱۰۰ میکرومولار گالیک اسید، سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.

جدول مقایسه‌ای بین تحقیقات گذشته و تحقیق حاضر برای اندازه‌گیری گالیک اسید ارائه نموده است.

جدول ۱- تحقیقات الکتروشیمی انجام شده برای اندازه‌گیری گالیک اسید

| مرجع | حد تشخیص (میکرومولار) | محدوده‌ی خطی برای گالیک اسید (میکرومولار) | روش آنالیز | آنالیت | اصلاح‌گر | نوع الکتروود |
|------------|-----------------------|---|------------|--------------------------|--|--------------|
| [۲۸] | ۱/۶ | ۴/۹۹-۱۲۰۰/۰ | DPV | گالیک اسید | تیونین/هگزاسیانوفرات نیکل | گرافیت |
| [۲۶] | ۲۰۰ | ۱۰/۳۰-۰/۰ | DPV | گالیک اسید | نانولوله‌های کربنی چند - دیواره | کربن پیست |
| [۲۹] | ۰/۶۶۳ | ۱/۲۰-۰/۰ | SWV | گالیک اسید | پلی‌اپی‌نفرین | کربن شیشه‌ای |
| [۷] | ۰/۲۵ | ۰/۱۰۰-۸/۰ | DPV | گالیک اسید | سیلیکن‌دی‌اکسید | کربن پیست |
| [۶] | ۰/۱۵ | ۱/۱۰۰-۰/۰ | DPV | گالیک اسید | فریک‌اکسید/کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته | کربن شیشه‌ای |
| [۳۰] | ۰/۲۸ | ۸/۶۸ - ۰/۶ ۸/۶۸ - ۶۲۵/۸ | CV | گالیک اسید | نانوذرات نقره/دلفینیدین | کربن شیشه‌ای |
| [۳۱] | ۰/۱۱ | ۰/۱۵۰-۳/۰ | DPV | گالیک اسید | نانوصفحه‌های گرافن | کربن پیست |
| [۳۲] | ۰/۱۴۴ | ۱۰۰/۱۳۰۰-۰/۰ | CV | گالیک اسید | مشتق ارتو-دی‌انسیسیدین تثبیت شده‌ی نانولوله‌های کربنی چند دیواره | کربن شیشه‌ای |
| [۳۳] | ۳/۰ | ۱/۵۰-۰/۰ | DPV | گالیک اسید | - | قطره‌ی جیوه |
| [۳۴] | ۰/۳ | ۵/۰ - ۱۵/۰ | DPV | گالیک اسید | نانولوله‌های کربنی | کربن پیست |
| [۳۵] | ۱/۶ | ۴/۶۰۰-۰/۰ | DPV | گالیک اسید و کافتیک اسید | لایه‌ی دوگانه‌ی هیدروکسید روی/آلومینیوم | کربن شیشه‌ای |
| پژوهش حاضر | ۰/۰۵۷ | ۰/۱۰۰-۱/۰ | DPV | گالیک اسید | آلزینات/نانوذرات کربنی - آمین‌دار | کربن شیشه‌ای |

۳-۳-۲ نمونه‌های واقعی

اندازه‌گیری گالیک اسید در گیاهان دارویی مرزنجوش، پنیرک و آویشن به عنوان نمونه‌ی حقیقی با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی و افزایش استاندارد تک نقطه‌ای انجام شد. به محلول‌های گالیک اسید با سه غلظت مختلف، قبل از به حجم رساندن با بافر فسفات با pH ۳، ۲/۵ میلی‌لیتر عصاره‌ی اتانولی از نمونه‌های حقیقی، اضافه شد. ولتاموگرام‌های محلول‌های تهیه شده، ثبت شد و درصد بازیابی برای این محلول‌ها در جداول (۲)، (۳) و (۴) قابل مشاهده است.

جدول ۲- درصد بازیابی گالیکاسید در عصاره‌ی مرزنجوش

| درصد بازیابی | غلظت محاسبه شده برای گالیکاسید (اضافه شده) | غلظت کلی بدست آمده (موجود + اضافه شده) | غلظت استاندارد |
|--------------|--|--|----------------------|
| - | ۰/۰ | $26/24 \times 10^{-6}$ | ۰/۰ |
| ۹۱٪/۸۷ | $7/35 \times 10^{-6}$ | $33/59 \times 10^{-6}$ | $8/0 \times 10^{-6}$ |
| ۱۰۵٪/۸ | $5/29 \times 10^{-6}$ | $7/91 \times 10^{-6}$ | $5/0 \times 10^{-6}$ |
| ۱۱۸٪/۰ | $1/18 \times 10^{-6}$ | $1/44 \times 10^{-6}$ | $1/0 \times 10^{-6}$ |

جدول ۳- درصد بازیابی گالیکاسید در عصاره‌ی آویشن

| درصد بازیابی | غلظت محاسبه شده برای گالیکاسید (اضافه شده) | غلظت کلی بدست آمده (موجود + اضافه شده) | غلظت استاندارد |
|--------------|--|--|----------------------|
| - | ۰/۰ | $13/13 \times 10^{-6}$ | ۰/۰ |
| ۹۷٪/۴ | $4/87 \times 10^{-6}$ | $18/0 \times 10^{-6}$ | $5/0 \times 10^{-6}$ |
| ۸۴٪/۱۶ | $4/23 \times 10^{-6}$ | $5/54 \times 10^{-6}$ | $5/0 \times 10^{-6}$ |
| ۱۰۳٪/۰ | $8/24 \times 10^{-6}$ | $95/53 \times 10^{-6}$ | $8/0 \times 10^{-6}$ |

جدول ۴- درصد بازیابی گالیکاسید در عصاره‌ی پنیرک

| درصد بازیابی | غلظت محاسبه شده برای گالیکاسید (اضافه شده) | غلظت کلی بدست آمده (موجود + اضافه شده) | غلظت استاندارد |
|--------------|--|--|----------------------|
| - | ۰/۰ | $48/78 \times 10^{-6}$ | ۰/۰ |
| ۹۵٪/۰ | $4/75 \times 10^{-6}$ | $53/53 \times 10^{-6}$ | $5/0 \times 10^{-6}$ |
| ۱۰۱٪/۴ | $3/04 \times 10^{-6}$ | $7/92 \times 10^{-6}$ | $3/0 \times 10^{-6}$ |
| ۱۰۲٪/۰ | $5/1 \times 10^{-6}$ | $9/98 \times 10^{-6}$ | $5/0 \times 10^{-6}$ |

۴- نتیجه گیری

نانوذرات کربن به دلیل خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد خود، از جمله مساحت سطح بالا، رسانایی بالا و دارا بودن سطح واکنش پذیر در اصلاح سطح الکتروود، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پروژه سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با استفاده از دو لایه‌ی آلژینات/ نانوذرات کربنی سولفون آمین دار اصلاح شده و به عنوان یک سنسور ولتامتری برای اندازه‌گیری گالیکاسید به عنوان ترکیب آنتی‌اکسیدانی طبیعی موجود در مواد غذایی، مورد استفاده قرار گرفت و به طور قابل توجهی باعث افزایش پاسخ‌های الکتروشیمیایی ترکیب مورد اندازه‌گیری شده است. پارامترهای pH و سرعت روبش پتانسیل بهینه شدند. در شرایط بهینه، با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی، محدوده‌ی خطی غلظت برای گالیکاسید ۰/۱ تا ۱۰۰/۰ میکرومولار و حد تشخیص معادل ۰/۰۵۷ میکرومولار تخمین زده شده است. در انتها، خواص آنتی‌اکسیدانی گیاهان دارویی: مرزنجوش، آویشن و پنیرک، با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده، اندازه‌گیری شد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه محقق اردبیلی برای پشتیبانی از این تحقیق تشکر می کنند.

۷- مراجع

- [1] B. Badhani, N. Sharma, R. Kakkar, RSC Advances, **5** (2015) 27540.
- [2] S. Li, H. Sun, D. Wang, L. Qian, Y. Zhu, S. Tao, Chinese Journal of Chemistry, **30** (2012) 837.
- [3] A. Andreu-Navarro, J. Fernández-Romero, A. Gómez-Hens, Analytica chimica acta, **695** (2011) 11.
- [4] K. Dhalwal, V. Shinde, Y. Biradar, K. Mahadik, Journal of food composition and analysis, **21** (2008) 496.
- [5] J. Tashkhourian, S.N. Ana, S. Hashemnia, M. Hormozi-Nezhad, Journal of Solid State Electrochemistry, **17** (2013) 157.
- [6] F. Gao, D. Zheng, H. Tanaka, F. Zhan, X. Yuan, Q. Wang, Materials Science and Engineering C, **57** (2015) 279.
- [7] J. Tashkhourian, S. Nami-Ana, Materials Science and Engineering C, **52** (2015) 103.
- [8] R. Durst, Pure and Applied Chemistry, **69** (1997) 1317.
- [9] A.J. Bard, Chemical modification of electrodes, J. Chem. Educ, **60** (1983) 302.
- [10] S. Cheraghi, M.A. Taher, H. Karimi-Maleh, Journal of Food Composition and Analysis, **62** (2017) 254.
- [۱۱] حبیبی، بیوک؛ ایازی، زهرا؛ رستمی، جلال، مجله ی شیمی کاربردی، شماره ۴۶ (۱۳۹۷) ص ۹.
- [۱۲] تاجیک، آتنا؛ محمدعلی تهرانی، رامین، مجله ی شیمی کاربردی، شماره ۳۶ (۱۳۹۴) ص ۱۵۹.
- [۱۳] امیری، ماندانا؛ علمیرادی، محسن؛ نکوییان، خدیجه، مجله ی شیمی کاربردی، شماره ۲۲ (۱۳۹۱) ص ۹.
- [۱۴] کامیابی، محمد؛ نیازی، سارا؛ عسگری، زهره، مجله ی شیمی کاربردی، (۱۳۹۸).
- [15] S. Li, J. Qu, Y. Wang, J. Qu, H. Wang, Analytical Methods, **8** (2016) 4204.
- [۱۶] قلخانی، معصومه؛ شاهرخیان، سعید مجله ی شیمی کاربردی، شماره ۳۶ (۱۳۹۴) ص ۹.
- [17] S. Wei, W. Dandan, G. Ruifang, J. Kui, Electrochemistry Communications, **9** (2007) 1159.
- [18] H. Salehniya, M. Amiri, Y. Mansoori, RSC Advances, **6** (2016) 30867.
- [19] M. Amiri, S. Ghaffari, A. Bezaatpour, F. Marken, Sensors and Actuators B: Chemical, **162** (2012) 194.
- [20] H. Yan, X. Chen, Z. Shi, Y. Feng, J. Li, Q. Lin, X. Wang, W. Sun, Journal of Solid State Electrochemistry, **20** (2016) 1783.
- [21] M. Amiri, H. Salehniya, A. Habibi-Yangjeh, Industrial & Engineering Chemistry Research, **55** (2016) 8114.
- [22] S.F. Wang, X.G. Chen, Z.D. Hu, Y. Ju, Biomedical Chromatography, **17** (2003) 306.
- [23] R. Abdel-Hamid, E.F. Newair, Journal of Electroanalytical Chemistry, **704** (2013) 32.

- [24] T.Hibino, S. Kakimoto, M. Sano, Journal of The Electrochemical Society, **146** (1999) 3361.
- [25] Y.M. Issa, A.F. Khorshid, Journal of Advanced Research, **2** (2011) 25-34.
- [26] S.M. Ghoreishi, M. Behpour, M. Khayatkashani, M.H. Motaghedifard, Analytical Methods, **3** (2011) 636.
- [27] J. Wang, Analytical electrochemistry, John Wiley & Sons, (2000), 28.
- [28] N. Sangeetha, S.S. Narayanan, Analytica chimica acta, **828** (2014) 34.
- [29] R. Abdel-Hamid, E.F. Newair, Journal of Electroanalytical Chemistry, **704** (2013) 32.
- [30] M. Ghaani, N. Nasirizadeh, S.A.Y. Ardakani, F.Z. Mehrjardi, M. Scampicchio, S. Farris, Analytical Methods, **8** (2016) 1103.
- [31] M.A. Sheikh-Mohseni, Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, **3** (2016) 217.
- [32] S. Sundaram, M. Jagannathan, M.R.A. Kadir, S. Palanivel, T. Hadibarata, A.R.M. Yusoff, RSC Advances, **5** (2015) 45996.
- [33] Ü.T. Yilmaz, A. Kekillioglu, R. Mert, Journal of Analytical Chemistry, **68** (2013) 1064.
- [34] L.P. Souza, F. Calegari, A.J. Zarbin, L.H. Marcolino-Júnior, M.r.F. Bergamini, Journal of agricultural and food chemistry, **59** (2011) 7620.
- [35] M. Kahl, T.D. Golden, Electroanalysis, **26** (2014) 1664.

