

اندازه‌گیری مانگی فرین با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و

نانوذرات $NiFe_2O_4$ هادی بیت الهی^{۱*}، شهره جهانی^۲^۱ پژوهشگاه علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران^۲ مرکز نانوبیوالکتروشیمی، دانشگاه علوم پزشکی، بم، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۱۰

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۷/۱۵

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۲۰

چکیده

یک حسگر الکتروشیمیایی بسیار حساس بر اساس الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات $NiFe_2O_4$ برای تعیین مانگی فرین ساخته شد. الکتروود اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار خوبی را نسبت به اکسیداسیون مانگی فرین در محلول بافر فسفات ($pH=7.0$) نشان داد. برای بررسی واکنش الکتروشیمیایی مانگی فرین با الکتروود اصلاح شده، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، کروئوآمپرومتری (CHA) و ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) مورد استفاده قرار گرفت. جریان اکسیداسیون مانگی فرین افزایش جریان چشمگیری را نشان داد و در مقایسه با الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده پتانسیل اکسیداسیون مانگی فرین در پتانسیل‌های کمتری صورت گرفت. تغییرات جریان ولتاگرام‌های رسم شده بر حسب غلظت مانگی فرین در محدوده ۰/۱-۵۰۰/۰ میکرومولار با شیب $0.0576 \mu A \cdot \mu M^{-1}$ خطی می‌باشد. حد تشخیص به دست آمده با استفاده از DPV برابر با ۰/۰۹ میکرومولار ($S/N=3$) می‌باشد. حسگر پیشنهاد شده برای تعیین مانگی فرین در نمونه‌های ادرار مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: مانگی فرین، حسگر الکتروشیمیایی، ولتامتری، الکتروود خمیر کربن.

۱- مقدمه

استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مستلزم مراحل پیچیده‌ی خالص سازی و پیش تغلیظ نبوده و با یک مرحله آماده سازی ساده بر روی نمونه می‌توان تعیین مقدار آنالیت را انجام داد. کوتاه شدن زمان آنالیز و امکان تعیین غلظت‌های بسیار پایین دارو در نمونه‌های مختلف، حساسیت و دقت بالا از مزایای کاربرد این روش‌ها می‌باشد [۵-۱]. مایعات یونی دسته جدید و گسترده‌ای از نمک‌های آلی- معدنی هستند که در دمای پایین تر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مایع بوده و معمولاً از کاتیون‌های آلی نامتقارن بزرگ با آنیون‌های آلی یا معدنی کوچک‌تر تشکیل شده‌اند [۷ و ۶]. مایعات یونی به علت عدم انتشار بخارات سمی به مایعات سبز معروف شده و خواص بی‌نظیری از قبیل هدایت الکتریکی بالا، اشتعال ناپذیری، غیرفرار بودن، پایداری حرارتی بالا، تحرک یونی، قطبیت و گستره الکتروشیمیایی وسیع دارا می‌باشند. که این خواص با تغییر آنیون‌ها و کاتیون‌های آن‌ها قابل

تغییر می‌باشند. از این رو مایعات یونی به علت داشتن گستره الکتروشیمی مناسب، هدایت الکتریکی بالا و قدرت افزایش مبادله الکترون در سطح الکتروودها به طور قابل ملاحظه‌ای در بررسی‌های الکتروشیمیایی بکار برده می‌شوند [۸-۱۳]. در این راستا می‌توان به کاربرد این دسته از ترکیبات در اصلاح خصوصیات باطری‌ها [۱۴]، تهیه زیست حسگرها [۱۵] و حسگرهای الکتروشیمیایی اشاره کرد [۱۶].

مانگی فرین جزء غالب عصاره میوه انبه می‌باشد و در سیستم پزشکی هند برای درمان بیماری‌های نقص ایمنی مانند آرتریت، هپاتیت، قلبی، اختلالات روانی، سرطان، بیماری‌های خودایمنی، تصلب شراین و بیماری عروق کرونر قلب توصیه می‌شود. برخی از گزارش‌ها نشان داده‌اند که مانگی فرین دارای خاصیت آنتی‌اکسیدان، ضد تومور، ضد ویروسی، فعال سیستم ایمنی، ضد دیابت و ضد ویروس ایدز می‌باشد [۱۸، ۱۷]. از جمله تکنیک‌های رایج در اندازه‌گیری کمی مانگی فرین، کروماتوگرافی می‌باشد [۲۰، ۱۹].

اخیراً نانو تکنولوژی یکی از زمینه‌های رو به ترقی و جالب شیمی شده است. گستره وسیعی از نانو مواد به خصوص نانو ذرات با خواص متعدد کاربردهای زیادی در بسیاری از روش‌های شیمی تجزیه پیدا کرده‌اند. به خاطر اندازه کوچکشان (به طور معمول در گستره‌ی ۱-۱۰۰ نانومتر)، نانو ذرات خواص شیمیایی، فیزیکی و الکترونیکی بی‌نظیری را نشان می‌دهند و در ساخت حسگرهای جدید و پیشرفته و به خصوص حسگرهای الکتروشیمیایی و بیوحسگرها می‌توانند به کار برده شوند. انواع مختلفی از نانو ذرات با اندازه‌ها و ترکیب‌های متفاوت اکنون در دسترس هستند که کاربرد آن‌ها در الکتروشیمی تجزیه‌ای را آسان می‌سازد. انواع متفاوت نانو ذرات و گاهی انواع مشابه نانو ذرات می‌توانند در سیستم‌های حسگری الکتروشیمیایی متفاوت نقش‌های متفاوت را ایفا کنند مانند حسگرهای آنزیمی، حسگرهای DNA و ... می‌توانند نقش بهبود واکنش‌های انتقال الکترون زمانی که به عنوان ماده الکتروودی در ساخت وسایل الکتروشیمیایی، الکتروکاتالیست و فرآیندهای الکترو تجزیه‌ای به کار برده می‌شوند را ایفا کنند و این ایفای نقش به خاطر قدرت مکانیکی بالا، هدایت الکتریکی بالا، مساحت سطح زیاد، پایداری شیمیایی خوب و بی اثر بودن از لحاظ شیمیایی در بسیاری از محلول‌های الکترولیت و پنجره پتانسیل کاری وسیع است. خواص الکترونیکی این نانو ذرات به عنوان ابزاری برای بهبود واکنش‌های انتقال الکترون برای گستره وسیعی از ملکول‌ها و گونه‌های بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است [۳۶-۲۰].

الکتروودهای خمیر کربن به گروه ویژه‌ای از الکتروودهای کربن هتروژن تعلق دارند. این الکتروودها به طور وسیعی در اندازه‌گیری ولتامتری، آمپرومتری و پتانسیومتری استفاده می‌شوند. الکتروودهای خمیر کربن به روشی ساده و با کمترین قیمت به دست می‌آیند. این الکتروودها برای تهیه‌ی الکتروودهای اصلاح شده که می‌توان از مواد مختلفی به عنوان اصلاحگر استفاده کرد، به کار می‌روند. این نوع از الکتروودها برای ترکیبات آلی و معدنی بسیار گزینش‌پذیر هستند [۳۷-۵۰].

هدف از این مطالعه طراحی یک حسگر اصلاح شده با مایع یونی و نانو ذرات NiFe_2O_4 جهت اندازه گیری مانگی فرین با حد تشخیص پایین به منظور تعیین مقدار این ماده در نمونه های بیولوژیکی و محیطی می باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- فهرست مواد استفاده شده در این کار تحقیقاتی

نام شرکت سازنده	نام ترکیب شیمیایی	نام شرکت سازنده	نام ترکیب شیمیایی
مرک	مانگی فرین	مرک	کلرید نیکل
سیگما	۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیموم هگزافلوروفسفات	مرک	کلرید آهن
مرک	هیدروکلریک اسید	مرک	فسفریک اسید
مرک	پلی اتیلن گلیکول	مرک	سدیم هیدروکسید

۲-۲- وسایل و تجهیزات

از تجهیزات ذیل برای انجام واکنش های الکتروشیمیایی در این کار استفاده شد:

۱- دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات Autolab model 302N Eco Chemi B.V.A

۲- سل سه الکترودی ساخت شرکت آذر الکترو

۳- الکتروکد خمیر کربن به عنوان الکتروکد کار

۴- الکتروکد مرجع $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

۵- الکتروکد کمکی سیم پلاتین

۶- pH متر ساخت شرکت Metrohm مدل Metrohm 827 pH/Ion Meter

۷- دستگاه تراسونیک، جهت حل کردن نمونه ها، ساخت شرکت Falk ایتالیا، مدل LBS2

۲-۳- سنتز نانو ذرات NiFe_2O_4

برای سنتز نانو ذرات NiFe_2O_4 از روش هیدروترمال استفاده شد. ابتدا کلرید آهن، کلرید نیکل و اوره با نسبت های ۲:۱:۳۰ در ۶۰ میلی لیتر آب حل شد. سپس ۲۰ میلی لیتر پلی اتیلن گلیکول به آن اضافه شد و محلول حاصل به دستگاه اتوکلاو ۲۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. رسوب حاصل با آب و اتانول شستشو داده شد.

۲-۴- آماده‌سازی بافر فسفات

برای تهیه بافر فسفات، ابتدا محلولی ۰/۱ M از فسفریک اسید با آب دیونیزه تهیه گردید (برای این کار ۱/۶۷ ml فسفریک اسید با خلوص ۸۵ درصد در بالن ژوژه ۱۰۰۰ ml به حجم رسانده شد)، سپس توسط دستگاه pH متر و با استفاده از محلول سود، pH مورد نظر به دست آمد.

۲-۵- روش تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات NiFe_2O_4

برای تهیه ۱ گرم الکتروود اصلاح شده، ۰/۹۶ گرم پودر گرافیت و ۰/۰۴ گرم نانوذرات NiFe_2O_4 را به همراه ۱ قطره مایع یونی (۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluوروفسفات (BMIM-PF_6)) در هاون دستی ریخته و با ساییدن، مخلوط شده و سپس قطره قطره روغن پارافین اضافه کرده و بعد از هر مرحله اضافه کردن به مدت چندین دقیقه مخلوط ساییده شده تا خمیر کامل یکنواخت دارای اصلاحگر به دست آمد. مقدار روغن اضافه شده باید به گونه‌ای باشد که خمیر حاصل، قوامی شبیه کره داشته باشد.

خمیر کربن تهیه شده را به انتهای باز و کاملاً صاف یک لوله شیشه‌ای به قطر ۳/۴ میلی متر وارد نموده و با مالیدن سطح آن بر روی یک ورق سفید، سطح کاملاً صاف و یکنواختی حاصل گردید. برای اتصال الکتریکی الکتروود، از یک سیم مسی استفاده شد که از یک طرف وارد لوله شیشه‌ای شده و با خمیر کربن اتصال پیدا می‌کند و از طرف دیگر توسط یک رابط به دستگاه الکتروشیمیایی مربوطه متصل گردید. ساختار الکتروود به گونه‌ای است که می‌تواند مانند پیستون عمل کند. بدین طریق که با فشار دادن سیم مسی موجود در لوله به طرف پایین می‌توان خمیر کربن موجود در انتهای لوله را به راحتی از لوله خارج نموده و سطح الکتروود را تجدید نمود. الکتروود خمیر کربن ساده نیز مانند الکتروود توضیح داده شده بدون حضور نانوذرات NiFe_2O_4 و مایع یونی تهیه شد.

۲-۶- روش تهیه نمونه حقیقی

برای بررسی توانایی حسگر پیشنهادی در آنالیز نمونه‌های حقیقی از نمونه‌ی ادرار استفاده شد. مقدار موجود در این نمونه از طریق افزایش استاندارد تعیین شد. نمونه‌ی ادرار تهیه شده را سانتریفیوژ کرده و سپس نمونه تهیه شده از صافی مناسب عبور داده شد.

۳- نتایج و بحث

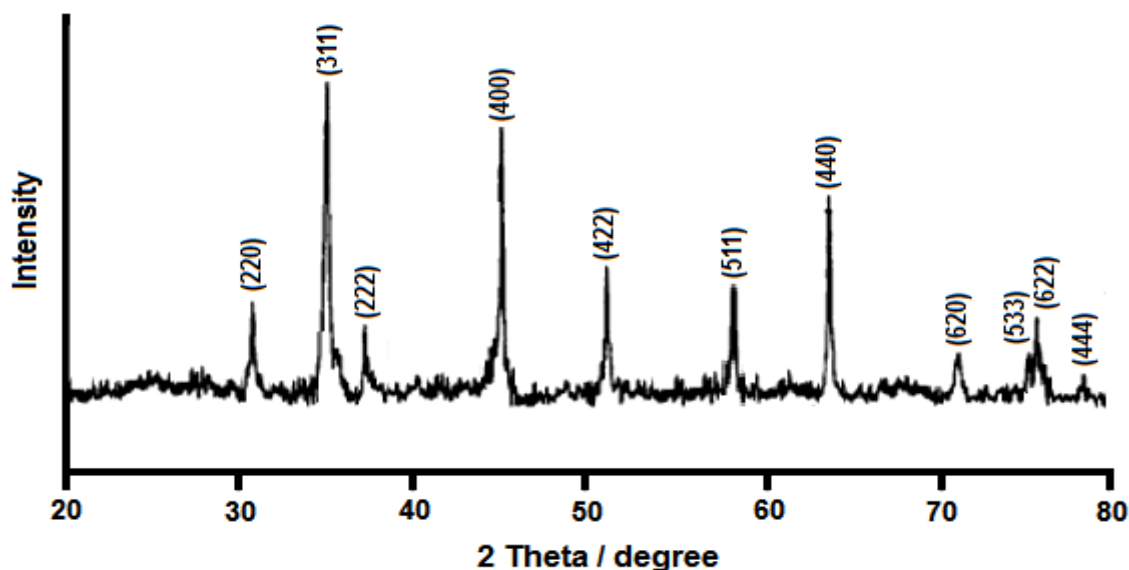
۳-۱- شناسایی نانوذرات NiFe_2O_4

طیف XRD، محصول بدست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است که با نمونه استاندارد ترکیب NiFe_2O_4 (JCPDS ۵۴-۰۹۶۴) کاملاً مطابقت دارد و به وسیله سه پراش با شدت بالا در مقادیر ۳۵/۸۷، ۴۵/۵۲ و ۶۳/۶۳ از 2θ مشخص می‌شود. با توجه به

الگوی XRD نانوذرات سنتز شده مشخص می‌شود که فقط از یک فاز تشکیل شده و پراش‌ها فقط مربوط به نانوذرات NiFe_2O_4 می‌باشند که نشان دهنده این حقیقت است که، فاز کریستالی بدست آمده بسیار خالص می‌باشد. با استفاده از رابطه‌ی دبی-شر (معادله ۱)، اندازه ذرات ۴۰ نانومتر بدست آمد.

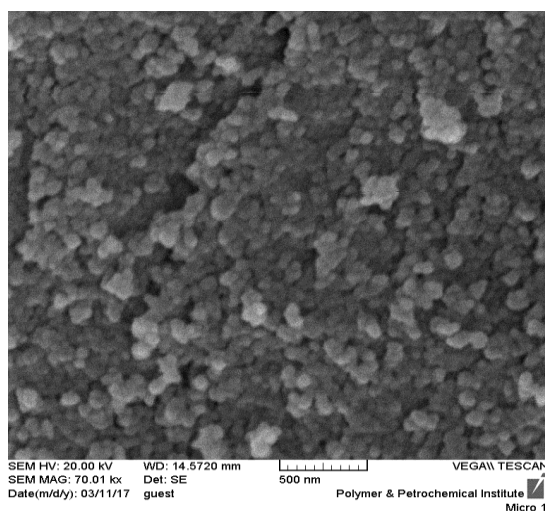
$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

در رابطه (۱)، D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج بر حسب آنگستروم، θ زاویه پراش و β پهنای پرتو (بر حسب رادیان) در نصف شدت پرتو افکنی ماکزیمم است و مقدار K (۰/۹) در نظر گرفته شده است.



شکل ۱- طیف XRD نانوذرات NiFe_2O_4

تصویر SEM نانوذرات NiFe_2O_4 در شکل ۲ نشان داده شده است همانگونه که مشخص است مورفولوژی این نانوذرات به صورت کروی است.

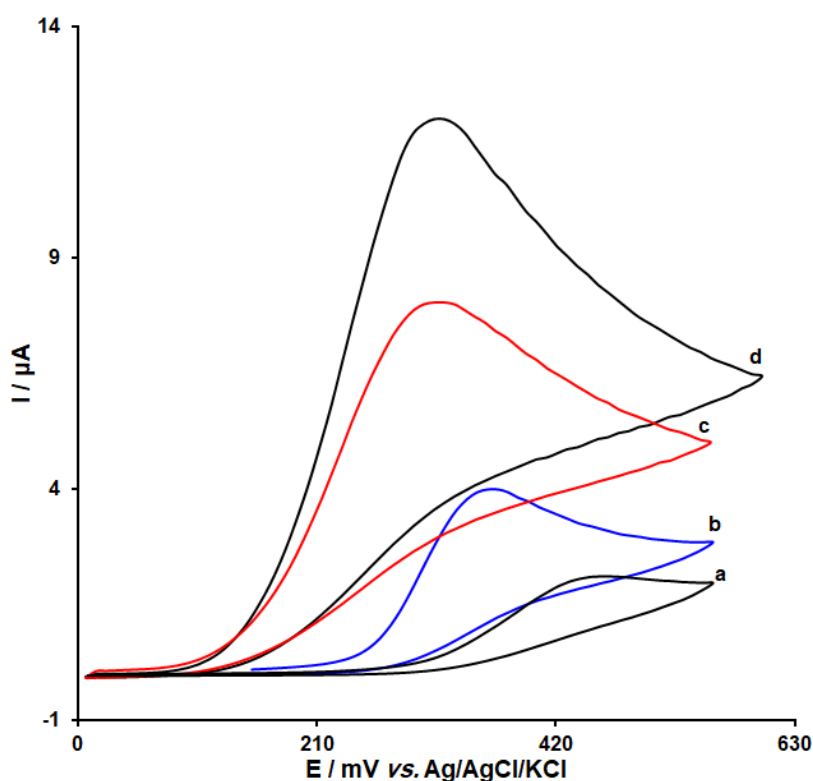


شکل ۲- تصویر SEM نانوذرات NiFe_2O_4

۳-۲- بررسی تاثیر نانوذرات NiFe_2O_4 و مایع یونی در اکسایش مانگی فرین

شکل ۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده (a)، خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات NiFe_2O_4 (b)، خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی (c) و خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات NiFe_2O_4 (d) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7$ را در حضور ۱۰۰/۰ میکرومولار مانگی فرین را نشان می‌دهد.

همانگونه که مشاهده می‌شود افزایش نانوذرات NiFe_2O_4 و یا مایع یونی به تنهایی به الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده باعث افزایش جریان (افزایش حساسیت اندازه‌گیری) و همچنین کاهش اضافه ولتاژ اکسایش مانگی فرین می‌شود. همچنین با مقایسه ولتاگرام d با ولتاگرام‌های b و c مشاهده می‌شود که بهترین افزایش جریان و همچنین کاهش پتانسیل مربوط به حالتی است که از هردوی نانوذرات NiFe_2O_4 و مایع یونی برای اصلاح الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده استفاده شده است.



شکل ۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (a) الکتروود خمیر کربن ساده در غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار مانگی فرین (b) الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات NiFe_2O_4 در غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار مانگی فرین (c) الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی در غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار مانگی فرین (d) الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات NiFe_2O_4 و مایع یونی در غلظت ۱۰۰/۰ میکرومولار مانگی فرین، $\text{pH}=7$ در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت/ثانیه.

۳-۳- بررسی اثر سرعت روبش

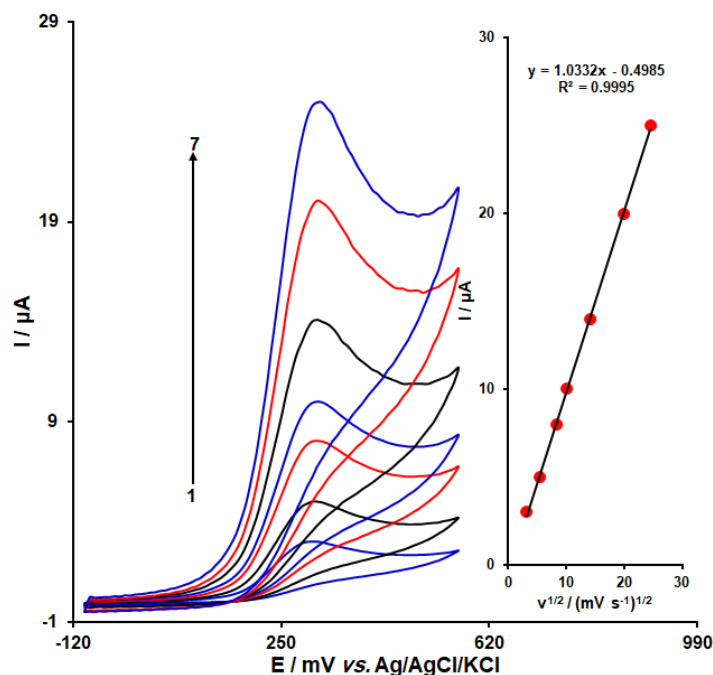
شکل ۴ ولتاگرام‌های چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات NiFe_2O_4 و مایع یونی را در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7$ را در حضور ۱۰۰/۰ میکرومولار مانگی فرین در سرعت روبش‌های مختلف نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده

می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل پیک اکسایش مانگی فرین به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جا به جا می‌شود که بیانگر ایجاد محدودیت سینتیکی در واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد. ضمیمه‌ی شکل ۵ نشان می‌دهد که نمودار تغییرات جریان دماغه‌آندی مربوط به اکسایش مانگی فرین بطور خطی متناسب با ریشه‌ی دوم سرعت روبش پتانسیل ($v^{1/2}$) در محدوده‌ی mVs^{-1} ۶۰۰-۱۰، افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان براساس معادله‌ی راندلز-سویک (معادله ۲) نتیجه گرفت که فرآیند اکسایش الکتروکاتالیستی مانگی فرین در سطح الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده‌ی مورد نظر، تحت کنترل انتقال جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکتروکد نفوذ می‌کند [۵۱].

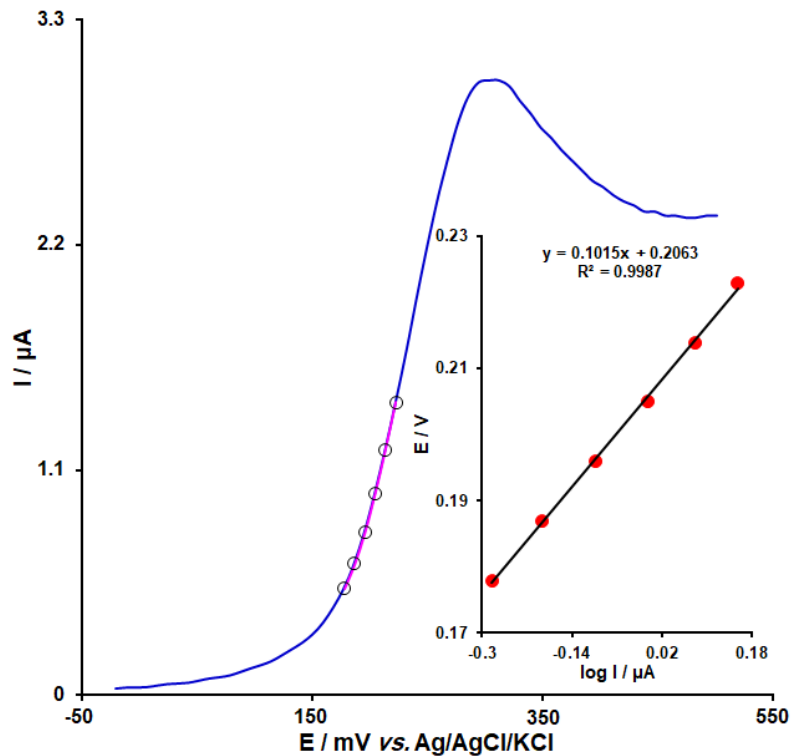
$$I_p = 2/69 \times 10^{-5} n^3/2 ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

که در این رابطه A تعداد الکترون، D ضریب انتشار (cm^2s^{-1})، C غلظت گونه الکترواکتیو در توده محلول (M) و v (Vs^{-1}) سرعت روبش پتانسیل است.

برای تعیین ضریب انتقال الکترون مانگی فرین در سطح الکتروکد اصلاح شده از منحنی تافل استفاده شد. شکل ۵ منحنی تافل به دست آمده برای الکتروکد اصلاح شده در حضور ۷۵/۰ میکرومولار مانگی فرین در سرعت روبش $10 mV.s^{-1}$ را با استفاده از ولتاموگرام روبش خطی نشان می‌دهد. شیب تافل به دست آمده برابر است با $0.1015 V$ ، که نشان دهنده‌ی ماهیت مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت فرآیند الکتروکاتالیستی به صورت یک فرآیند انتقال بار تک الکترونی می‌باشد. مقدار ضریب انتقال (α) نیز برابر با 0.41 به دست آمد [۵۱].



شکل ۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای اکسیداسیون مانگی فرین در سطح الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده در سرعت روبش‌های مختلف؛ شماره ۱-۷ به ترتیب سرعت‌های روبش ۱۰، ۳۰، ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $pH=7$ است. ضمیمه: نمودار تغییرات جریان بر حسب جذر سرعت روبش برای اکسیداسیون مانگی فرین در سطح الکتروکد اصلاح شده است.



شکل ۵- ولتاموگرام‌های روبش خطی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷/۰ حاوی ۷۵/۰ μM مانگی فرین در سرعت ۱۰ mV s⁻¹. ضمیمه: نمودار تغییرات پتانسیل پیک نسبت به لگاریتم جریان

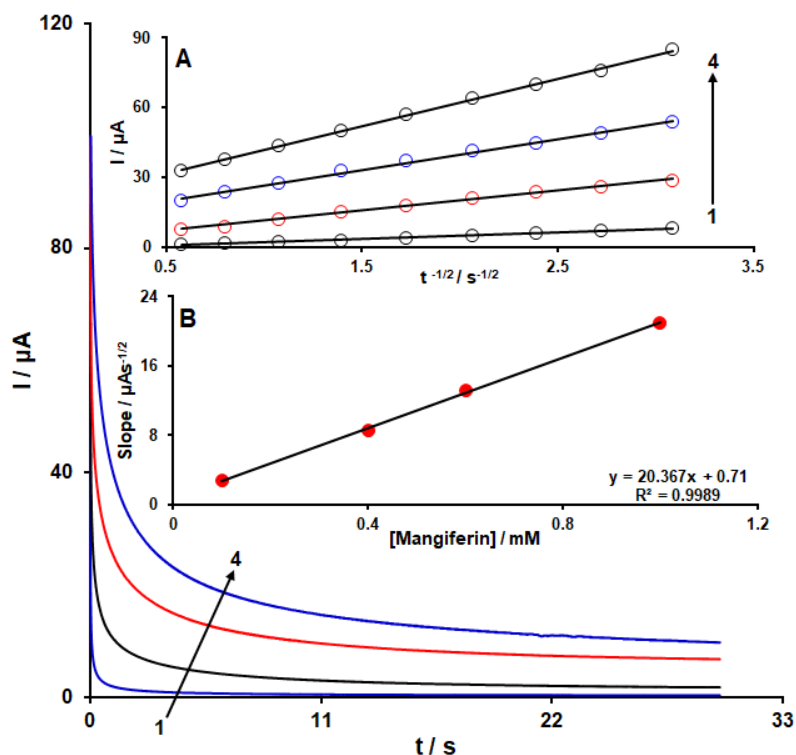
۳-۴- مطالعه کروآمپرومتری

اکسایش مانگی فرین در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات NiFe₂O₄ و مایع یونی توسط روش کروآمپرومتری نیز مورد مطالعه قرار گرفت. کروآمپروگرام‌های حاصل از اعمال پله پتانسیل ۲۵۰ mV به الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH= ۷/۰ دارای غلظت‌های متفاوت از مانگی فرین در شکل ۶ نشان داده شده است.

داده‌های کروآمپروگرام‌های حاصل نشان می‌دهند که با افزایش غلظت مانگی فرین، جریان کروآمپرومتری نیز افزایش می‌یابد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد جریان نسبت به زمان روند نزولی دارد که به خوبی نمایانگر رفتار کاترلی در سطح الکتروود است. در صورتیکه فرآیند مورد نظر تحت کنترل نفوذ باشد، مقادیر جریان برحسب زمان براساس معادله‌ی کاترل (۳) بدست می‌آید [۵۱].

$$I = nFAD^{1/2}C_b\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (3)$$

ضمیمه‌ی A شکل (۶) تغییرات I-t^{-1/2} را برای غلظت‌های متفاوت از مانگی فرین نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، این تغییرات خطی هستند که بیانگر کنترل فرآیند توسط نفوذ می‌باشد. در ضمیمه‌ی B این شکل تغییرات شیب خطوط I-t^{-1/2} برحسب غلظت مانگی فرین رسم شده است. از روی شیب نمودار حاصل و با استفاده از معادله‌ی کاترل، مقدار میانگین ضریب نفوذ مانگی فرین برابر با ۴/۳ × ۱۰^{-۶} cm²s⁻¹ به دست آمد.

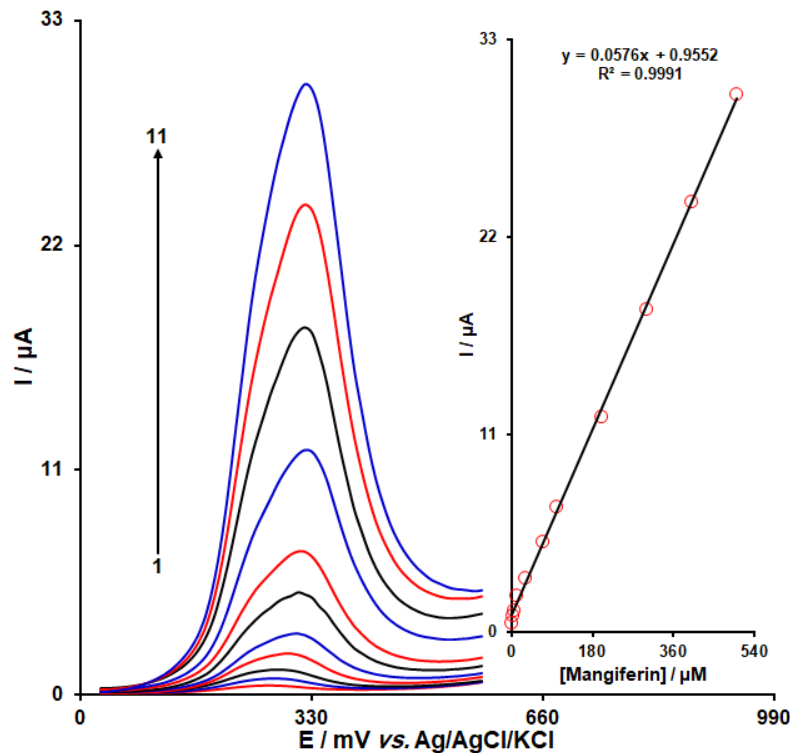


شکل ۶- کروئوآمپروگرام به دست آمده برای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات NiFe_2O_4 و مایع یونی در حضور غلظت‌های مختلف مانگی فرین، شماره ۱-۴ به ترتیب مربوط به غلظت‌های ۰/۱، ۰/۴، ۰/۶ و ۱/۰ میلی مولار مانگی فرین در محلول بافر فسفات با $\text{pH} = 7$ است. ضمیمه: (A) منحنی‌های کاترل به دست آمده از کروئوآمپروگرام‌های شماره ۱-۴ (B) نمودار شیب خطوط رسم شده در A بر حسب غلظت مانگی فرین.

۳-۵- تعیین محدوده خطی و حد تشخیص مانگی فرین با استفاده از الکتروود اصلاح شده

از روش ولتامتری پالس تفاضلی به علت حساسیت بالای آن نسبت به ولتامتری چرخه‌ای برای تعیین گستره خطی و حد تشخیص مانگی فرین استفاده شد. شکل ۷ ولتاگرام‌های پالس تفاضلی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات NiFe_2O_4 و مایع یونی را در حضور مقادیر فزاینده از مانگی فرین نشان می‌دهد.

آنالیز داده‌های حاصل از ولتاگرام‌های پالس تفاضلی نشان داده شده در شکل ۷ نشان می‌دهد که نمودار تغییرات جریان ولتاگرام‌های رسم شده بر حسب غلظت مانگی فرین در محدوده ۰/۰۵-۵۰/۰ میکرومولار با شیب $0.0576 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ (شکل ضمیمه) خطی می‌باشد و حد تشخیص آن 9×10^{-8} مولار به دست آمد.



شکل ۷- ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده در غلظت‌های مختلف مانگی فرین، شماره ۱-۱۱ به ترتیب مربوط به غلظت‌های ۰/۱، ۱/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۳۰/۰، ۷۰/۰، ۱۰۰/۰، ۲۰۰/۰، ۳۰۰/۰، ۴۰۰/۰ و ۵۰۰/۰ میکرومولار مانگی فرین در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷/۰ است. ضمیمه: منحنی تغییرات جریان بر حسب غلظت مانگی فرین در محدوده غلظتی ۰/۱-۵۰۰/۰ میکرومولار است.

۳-۶- اندازه‌گیری در نمونه‌های حقیقی

برای بررسی توانایی حسگر تهیه شده در آنالیز نمونه‌های حقیقی از نمونه‌های ادرار انسانی استفاده شد. بدین منظور ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی برای گونه‌های اضافه شده به نمونه‌های اصلی مورد نظر ثبت شد. در ادامه با استفاده از روش افزایش استاندارد مقدار ترکیب مورد نظر در نمونه‌های حقیقی مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که حسگر پیشنهادی توانایی بالایی در آنالیز نمونه‌های حقیقی دارد.

۳-۷- بررسی اثر گونه‌های مزاحم

تأثیر گونه‌های مزاحم در تعیین مانگی فرین نیز مورد بررسی قرار گرفت. گونه‌ی مزاحم گونه‌ای در نظر گرفته شد که موجب خطای نسبی حدود $\pm 5\%$ درصد در تعیین مانگی فرین شود. بر اساس نتایج، ال-لیزین، گلوکز، NADH، ال-سربین، ال-پرولین، هیستیدین، گلیسین، متیونین، تریپتوفان، فنیل آلانین، لاکتوز، ساکاروز، فروکتوز، بنزوئیک اسید، متانول، اتانول، Mg^{2+} ، Al^{3+} ، NH_4^+ ، Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} ، F^- و SO_4^{2-} مزاحمتی در تعیین مانگی فرین ایجاد نمی‌کنند.

۴- نتیجه گیری

ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی با استفاده از نانو مواد برای اندازه‌گیری مواد بیولوژیکی، مواد و فلزات سمی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر عملکرد حسگر در شرایط آزمایشگاهی و استفاده از آن در نمونه استاندارد امروزه بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این مطالعه به منظور تشخیص سریع سطوح کم مقدار مانگی فرین در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی، طراحی یک حسگر با گزینش پذیری بالا مورد توجه قرار گرفت. کاربرد مایع یونی و نانو ذرات NiFe_2O_4 در ساختار حسگر، پاسخ گزینش پذیر آن را برای تعیین مقدار آنالیت به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داد. حسگرهای اصلاح شده‌ی نانوکامپوزیتی منجر به سیگنال‌های بهتر یا شدت جریان‌های بالاتری می‌گردند که به دلیل افزایش سطح ناشی از کاربرد نانوذرات و نیز بهبود انتقال الکترونی بین الکتروود و الکترولیت حامل می‌باشد. بر اساس هدف در نظر گرفته شده در مطالعه، حسگر نامبرده با اعتبارسنجی تأیید شده و بدون نیاز به مراحل خاص و پیچیده‌ی آماده سازی نمونه به طور موفقیت آمیز جهت تعیین مقدار غلظت‌های پایین مانگی فرین در نمونه‌ی ادرار مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده برای اندازه گیری مانگی فرین در نمونه‌ی ادرار ($n=5$)

نمونه	(μM) غلظت افزوده شده	(μM) غلظت یافت شده	(%) درصد باز یابی	(%) انحراف استاندارد
	۰	-	-	-
	۱۰/۰	۹/۹	۹۹/۰	۲/۳
ادرار	۲۰/۰	۲۰/۲	۱۰۱/۰	۱/۹
	۳۰/۰	۳۰/۷	۱۰۲/۳	۳/۱
	۴۰/۰	۳۹/۲	۹۸/۰	۲/۷

۵- مراجع

- [1] Y. Qian, C. Ma, S. Zhang, J. Gao, M. Liu, K. Xie and H. Song, *Sens. Actuators B*, **255** (2018) 1655.
- [2] H. R. Zare-Mehrjardi, *Iran. Chem. Commun.*, **6** (2018) 56.
- [3] W. Hu, W. Zhang, M. Wang and F. Feng, *J. Electron. Mater.*, **47** (2018) 1151.
- [4] Z. Sepehri, H. Bagheri, E. Ranjbari, M. Amiri-Aref, S. Amidi, M. Rouini and Y. H. Ardakani, *Ionics*, **24** (2018) 1253.
- [5] M. A. Deshmukh, R. Celiesiute, A. Ramanaviciene, M. D. Shirsat and A. Ramanavicius, *Electrochim. Acta*, **259** (2018) 930.
- [6] J. H. Hwang, H. Park, D. W. Choi, K. T. Nam and K. M. Lim, *Toxicol. In Vitro.*, **46** (2018) 194.
- [7] S.Z. Mohammadi, H. Beitollahi and M. Hassanzadeh, *Anal. Bioanal. Chem.*, **5** (2018) 55.
- [8] S. Chaiyo, E. Mehmeti, W. Siangproh, T.L. Hoang, H.P. Nguyen, O. Chailapakul and K. Kalcher, *Biosens. Bioelectron.*, **102** (2018) 113.
- [9] X. Wang, Y. Wang, X. Ye, T. Wu, H. Deng, P. Wu and C. Li, *Biosens. Bioelectron.*, **99** (2018) 34.
- [10] Y. Wang, C. Li, T. Wu and X. Ye, *Carbon*, **129** (2018) 21.

- [11] X. Zhuang, D. Chen, S. Zhang, F. Luan and L. Chen, *Microchim. Acta*, **185** (2018) 166.
- [12] Y. Liu, J. Liu, Q. Liu, H. Zhang, Z. Li, X. Jing and J. Wang, *Sens. Actuators B*, **254** (2018) 490.
- [13] S. Mert, B. Bankoğlu, A. Özkan, N. Atar and L. Yola, *J. Molecul. Liq.*, **254** (2018) 8.
- [14] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta and E. Ishikoc, *J. Power Sources*, **162** (2006) 658.
- [15] Y. Zheng, Z. Liu, Y. Jing, J. Li and H. Zhan, *Sens. Actuators B*, **210** (2015) 389.
- [16] H. Beitollahi, S. Tajik and P. Biparva, *Measurement*, **56** (2014) 170.
- [17] S. Tajik, M.A. Taher and H. Beitollahi, *J. Electroanal. Chem.*, **720-721** (2014) 134.
- [18] S. Tajik, M.A. Taher and H. Beitollahi, *Ionics*, **20** (2014) 1155.
- [19] J. yotshna, P. Srivastava, B. Killadi and K. Shanker, *Food Chem.*, **176** (2015) 91.
- [20] N. K. Sethiya, A. Trivedi and S. H. Mishra, *Rev. Bras. Farmacogn.*, **25** (2015) 193.
- [21] L. X. Xie, H. L. Wu, Y. Fang, C. Kang, S. X. Zhu, L. Xiang, X. L. Yin, H.W. Gu, Z. Liu, X. Yan, D. Pan, H. Wang, X. Bo and L. Guo, *J. Electroanal. Chem.*, **663** (2011) 36.
- [22] Sh. Jahani and H. Beitollahi, *Electroanalysis*, **28** (2016) 2022.
- [23] V. K. Gupta, M. L. Yola, M. S. Qureshi, A. O. Solak and N. Atar, *Sens. Actuators B*, **188** (2013) 1201.
- [24] M. L. Yola, N. Atar, T. Eren, H. Karimi-Maleh and S. Wang, *RSC Adv.*, **5** (2015) 65953.
- [25] N. Atar, T. Eren, M. L. Yola, H. Karimi-Maleh and B. Demirdcgen, *RSC Adv.*, **5** (2015) 26402.
- [26] O. Akyıldırım, H. Medetalibeyoglu, S. Manap, M. Beytur, F. S. Tokalı, M. Yola and N. Atar, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015) 7743.
- [27] A. K. Yagati, Y. Choi, J. Park, J.W. Choi, H. S. Jun and S. Cho, *Biosens. Bioelectron.*, **80** (2016) 307.
- [28] N. Atar, T. Eren, M. L. Yola, H. Gerengi and S. Wang, *Ionics*, **21** (2015) 3185.
- [29] M. Carbone, L. Gorton and R. Antiochia, *Electroanalysis*, **27** (2015) 16.
- [30] N. Atar, T. Eren and M. L. Yola, *Thin Solid Films*, **590** (2015) 156.
- [31] N. Atar, T. Eren and B. Demirdcgen, M. L. Yola, *Ionics*, **21** (2015) 2285.
- [32] Y. Bai, M. Liu, J. Sun and L. Gao, *Ionics*, **22** (2016) 535.
- [33] G. Kotan, F. Kardas, A. Yokus, O. Akyıldırım, H. Saral, T. Eren, M. L. Yola and N. Atar, *Anal. Methods*, **8** (2016) 401.
- [34] W. Dai, L. Ma, M. Gan, S. Wang, X. Sun, H. Wang, H. Wang and T. Zhou, *Mater. Res. Bull.*, **76** (2016) 344.
- [35] M. L. Yola, V. K. Gupta, T. Eren, A. Emre and N. Atar, *Electrochim. Acta*, **120** (2014) 204.
- [36] M. H. Mahmoudi, H. Beitollahi, S. Tajik, H. Karimi Maleh and N. Dehghan. *Res. Chem. Intermediat.*, **41** (2015) 6885.
- [37] Sh. Ali, B. Hasan, *J. of Applied chemistry*, **47** (1397) 197.
- [38] H. R. Zare-Mehrjardi, *Iran. Chem. Commun.*, **6** (2018) 56.
- [39] R. Mostafa, Z. Rozan, M. Ali Akbar, A. Maryam, *J. of Applied chemistry*, **47** (1397) 91.

- [۳۹] مصطفی رحیم نژاد، مصطفی؛ زختاره، رزان؛ مقدم نیا، علی اکبر؛ اصغری، مریم؛ دانشگاه سمنان، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۷ (۱۳۹۷) ص ۹۱.
- [40] H. Karimi-Maleh, M. Moazampour, H. Ahmar, H. Beitollahi and A. A. Ensafi. *Measurement*, **51** (2014) 91.
- [41] H. Biuck, A. Zahra, R. Jalal, *J. of Applied chemistry*, **46** (1397) 9.
- [42] H. Beitollahi, S. Ghofrani Ivani and M. Torzadeh-Mahani, *Biosens. Bioelectron.*, **110** (2018) 97.
- [43] T. nahid, S. Nasrin, A. Abdol Mohammad, S. hossein, Z. Samira, *J. of Applied chemistry*, **46** (1397) 249.
- [44] M. Fouladgar and H. Karimi-Maleh. *Ionics*, **19** (2013) 1163.
- [45] N. Hossein, F. farnoosh, E. mehrnaz, *J. of Applied chemistry*, **46** (1397) 367.
- [46] V. K. Gupta, Z. Shamsadin-Azad, S. Cheraghi, S. Agarwai, M. A. Taher and F. Karimi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13** (2018) 4309.
- [47] A. A. Ensafi and H. Karimi-Maleh. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1484.
- [48] M. Mahanthappa, N. Kottam and S. Yellappa, *Anal. Methods*, **10** (2018) 1362.
- [49] H. Karimi-Maleh, M. Keyvanfard, K. Alizad, M. Fouladgar, H. Beitollahi, A. Mokhtari and F. Gholami-Orimi. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6** (2011), 6141.
- [50] Y. Li, J. Liu, Y. Zhang, M. Gu, D. Wang, Y. Y. Dang and Y. Li, *Biosens. Bioelectron.*, **106** (2018) 71.
- [51] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, second ed, Wiley, New York, (2001).