

## تهیه حسگر الکتروشیمیایی بر پایه خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن برای اندازه‌گیری D-پنیسیل آمین

بنفشه نوروزی<sup>۱\*</sup> و فرشید رستمی<sup>۲</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم‌شهر، قائم‌شهر، ایران  
۲- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم‌شهر، قائم‌شهر، ایران

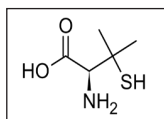
دریافت: مرداد ۱۳۹۵، بازنگری: آبان ۱۳۹۵، پذیرش: دی ۱۳۹۵

**چکیده:** در کار حاضر، یک حسگر الکتروشیمیایی برای D-پنیسیل آمین به وسیله خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن تهیه شد. برای نخستین بار رفتار الکتروشیمیایی D-پنیسیل آمین در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای و کروئوآمپرومتری بررسی شد. نتیجه‌های تجربی بیانگر آن است که الکتروود اصلاح شده، اثرات الکتروکاتالیستی روی اکسایش D-پنیسیل آمین دارد و در نتیجه با افزایش مشخصی در پاسخ جریان دماغه آندی همراه است. تحت شرایط بهینه، جریان دماغه آندی وابستگی خطی خوبی نسبت به غلظت D-پنیسیل آمین در گستره غلظتی ۰٫۰۷ تا ۱ میلی‌مولار و ۰٫۰۰۲ تا ۰٫۰۲۲ میلی‌مولار به ترتیب به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای و آمپرومتری نشان داد. حد آشکارسازی (۳ برابر انحراف استاندارد) نیز برابر با ۰٫۰۵ و ۰٫۰۰۱ میلی‌مولار محاسبه شد. برخی عامل سینتیکی مانند ثابت سرعت کاتالیستی محاسبه شد (k برابر با  $2,88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). سادگی، ارزانی، حساسیت بالا، تکرارپذیری خوب الکتروود همراه با حد تشخیص پایین از جمله ویژگی‌های برجسته این الکتروود است.

**واژه‌های کلیدی:** الکتروود اصلاح شده، پنیسیل آمین، استیل فروسن، اکسایش الکتروکاتالیستی

### مقدمه

را کاهش می‌دهد و سبب کاهش التهاب، درد و تورم می‌شود. این دارو، پادزهر مسمومیت با فلزات سنگین نیز است. سازوکار اثر این دارو به نحوی است که با یون‌های فلزات سنگین مانند سرب، جیوه، مس، آهن و روی ترکیب شده و ترکیب محلول در آب را تشکیل می‌دهد که از کلیه دفع می‌شود.



شکل ۱ ساختار شیمیایی پنیسیل آمین

پنیسیل آمین (شکل ۱) یک آمینواسید سولفوردار است. این ترکیب در دو شکل انانتیومری وجود دارد که ویژگی‌های متفاوتی نشان می‌دهند. ایزومر D-پنیسیل آمین خواص دارویی دارد و ایزومر L-پنیسیل آمین سمی (بازدارنده عملکرد پیریدوکسین) است. همچنین، این ترکیب یک  $\alpha$ -آمینواسید متابولیکی از پنیسلین است که ویژگی آنتی‌بیوتیکی ندارد [۱ و ۲]. D-پنیسیل آمین دارویی است که در درمان التهاب روماتیسمی قابل استفاده است. در واقع با کاهش تعداد T-لیمفوسیت‌ها، عامل روماتوئیدی

اصلاح شده با استیل فروسن برای اکسایش الکتروکاتالیستی و اندازه‌گیری آمپرومتری هیدرازین استفاده کردند [۲۷]. در کار پژوهشی حاضر از الکترواد اصلاح شده فوق به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی ساده و ارزان برای آشکارسازی D-پنیسیل آمین استفاده شده است.

### بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

استیل فروسن و D-پنیسیل آمین از شرکت فلوکا خریداری شدند. روغن پارافین با گرانیوی بالا (d برابر با  $0.88 \text{ g.cm}^{-3}$ ) از شرکت فلوکا و پودر گرافیت از شرکت مرک برای تهیه الکترواد خمیر کربن استفاده شدند. پتاسیم کلرید از شرکت فلوکا به عنوان الکترولیت زمینه استفاده شد. در تهیه بافرها از فسفریک اسید، سدیم مونو هیدروژن فسفات، سدیم دی هیدروژن فسفات، استیک اسید، سدیم استات، سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید استفاده شده است که همگی از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین، برای تهیه محلول‌های بافر و سایر محلول‌ها از آب دوبار تقطیر شده استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده

تمام مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات  $\mu$ -Auto lab ساخت کشور هلند، انجام شد. اندازه‌گیری ولتامتری در یک سل سه الکترودی متشکل از الکترواد شاهد: Ag/AgCl حاوی محلول اشباع پتاسیم کلرید، الکترواد کمکی: سیم پلاتین و الکترواد کار: خمیر کربن (اصلاح شده و یا اصلاح نشده) انجام شد. برای تنظیم دقیق pH محلول‌های بافر نیز از یک دستگاه pH متر (۷۷۴ متروهم) ساخت کشور سوئیس استفاده شد.

تهیه الکترواد خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن

خمیر کربن از مخلوط پودر گرافیت و دی اتیل اتر به دست آمد. ابتدا پودر گرافیت با حلال دی اتیل اتر در یک هاون دستی ریخته شد و بعد از تبخیر کامل حلال، پارافین به اندازه‌ای افزوده شد تا خمیر یکنواختی با قوامی شبیه به کره به دست آید. سپس خمیر کربن تهیه شده را به انتهای بازوی صاف یک لوله شیشه‌ای (قطر درونی = ۳ mm) وارد

همچنین، این دارو در افراد مبتلا به اختلالات ژنتیکی نادر، مانند بیماری ویلسون مؤثر است و به عنوان یک عامل پیونددهنده فلزی در درمان این بیماری عمل می‌کند. بیماری ویلسون یک بیماری ژنتیکی است که در اثر رسوب دادن مس در بافت‌های بدن به وجود می‌آید. عملکرد این دارو با اثر بر پیوندهای کلاژن و شکستن آن‌ها و نیز مهار ساختن کلاژن در جریان ترمیم عمل جراحی، باعث جلوگیری و کاهش باندهای چسبیده در جراحی‌های شکمی می‌شود [۳ تا ۵]. بنابراین، اندازه‌گیری پنیسیل آمین از لحاظ زیستی و فارماکولوژی اهمیت زیادی دارد.

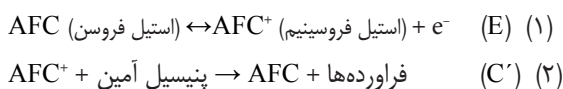
تاکنون از روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری پنیسیل آمین مانند کالری متری [۶]، فلوری متری [۷، ۸]، لومینسانس شیمیایی [۹]، طیف نورسنجی [۱۰ و ۱۱]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا [۱۲ و ۱۳] و الکتروفورز موئینه [۱۴ و ۱۵] استفاده شده است.

به‌رحال این روش‌ها به دلیل معایبی مانند قیمت بالا، زمان تجزیه طولانی و نیاز به آماده‌سازی نمونه سخت و پیچیده و در برخی موارد حساسیت و گزینش پذیری پائین، مناسب نیستند. روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل سادگی، قیمت پایین و حساسیت بالا در مقایسه با روش‌های فوق مناسب هستند [۱۶].

اکسایش الکتروشیمیایی D-پنیسیل آمین در سطح الکترواد برهنه به پتانسیل مازاد بالایی نیاز دارد و پاسخ‌های ولتامتری روی سطح این الکتروادها بسیار پایین است و بدین ترتیب آشکارسازی با این الکتروادها مناسب نیست. اما روش‌های الکتروشیمیایی بر پایه اصلاح الکتروادها برای اندازه‌گیری D-پنیسیل آمین مناسب‌تر است. تاکنون برخی از الکتروادهای اصلاح شده با اصلاحگرهای متفاوت مانند کبالت فتالوسیانین [۱۷ و ۱۸]، کبالت سالوفن [۱۹]، ۴-ترسیو بوتیل کتکول [۲۰]، دوپامین [۲۱]، تیروسیناز [۲]، فروسن کربوکسیلیک اسید [۲۲] و فروسیانید [۲۳] برای اندازه‌گیری D-پنیسیل آمین گزارش شده است. از طرف دیگر فروسن و مشتقات آن از جمله ترکیبات آلی-فلزی هستند که اصلاحگر مناسب و مفید برای اندازه‌گیری بسیاری از داروها و مواد زیستی هستند [۲۴] و [۲۶]. مطالعات نشان می‌دهد تاکنون از استیل فروسن برای اکسایش الکتروکاتالیستی و اندازه‌گیری D-پنیسیل آمین، استفاده نشده است. در سال‌های اخیر گروه پژوهشی ما از قابلیت الکترواد خمیر کربن

بررسی پاسخ الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در حضور پنسیل آمین

پاسخ ولتامتری الکترودهای خمیر کربن برهنه و خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در محلول بافر فسفات (pH برابر با ۷) در حضور یک میلی مولار پنسیل آمین با سرعت روبش  $20 \text{ mV s}^{-1}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، در سطح الکتروکود خمیر کربن برهنه دماغه اکسایشی در پتانسیل  $0.95$  ولت دیده می شود. به بیان دیگر، اکسایش پنسیل آمین در سطح الکتروکود خمیر کربن با سینتیک کندی همراه است و در پتانسیل بالا دیده می شود و رفتار برگشت ناپذیری نشان می دهد. درحالی که در سطح الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در حضور پنسیل آمین جریان دماغه اکسایشی استیل فروسن افزایش و جریان دماغه احیای استیل فروسن اندکی کاهش می یابد. به بیان دیگر، تفاوت جریان دماغه اکسایشی در غیاب و حضور پنسیل آمین را می توان به حضور پنسیل آمین ارتباط داد و به عنوان جریان اکسایش الکتروکاتالیستی است. همچنین میزان جابه جایی پتانسیل برای اکسایش پنسیل آمین در سطح این الکتروکود در مقایسه با الکتروکود خمیر کربن برهنه  $0.45$  ولت است (از پتانسیل  $0.95$  ولت در سطح الکتروکود خمیر کربن به  $0.5$  ولت در سطح الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن). این مشاهدات بیانگر تأثیر مثبت ترکیب اصلاح گر در بهبود پاسخ است و می توان به اکسایش الکتروکاتالیستی پنسیل آمین در سطح الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن ارتباط داد. در ادامه به سازوکار پیشنهادی ( $EC'$ ) اشاره شده است:



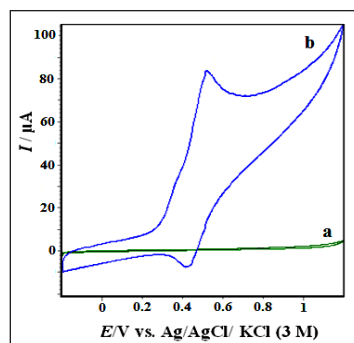
بررسی اثر pH محلول بر میزان جریان اکسایش الکتروکاتالیستی اثر تغییرات pH محلول بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد، الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در محلول های بافر با pH های متفاوت تغییر چندانی را نشان نمی دهد

کرده و با مالیدن سطح آن بر روی یک ورق کاغذ گلاسه، سطح صاف و یکنواختی به دست آمد. برای اتصال الکتروکی الکتروکود، از یک سیم مسی استفاده و سپس با یک فیش به دستگاه الکتروشیمیایی مربوط متصل شد. برای تهیه الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن نیز از  $0.09$  گرم پودر گرافیت و  $0.01$  گرم استیل فروسن به همراه  $2$  الی  $3$  قطره دی اتیل اتر استفاده شد. این مواد در هاون به طور کامل مخلوط شدند و سپس خمیر حاصل در انتهای یک لوله شیشه ای قرار گرفت و به کمک یک سیم مسی به دستگاه متصل شد.

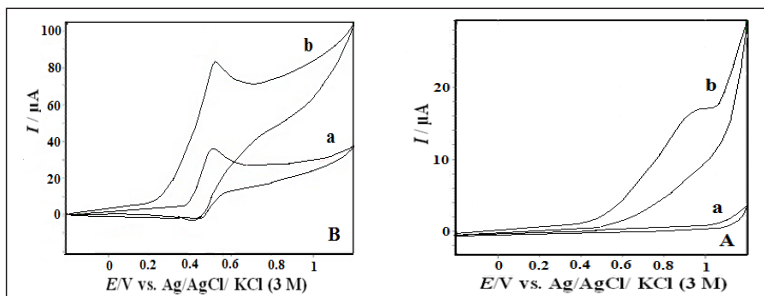
## نتیجه ها و بحث

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن

شکل ۱، ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکود خمیر کربن و الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن را در محلول بافر فسفات (pH برابر با ۷) و پتاسیم کلرید  $0.1$  مولار نشان می دهد. همان طوری که در شکل ۱ دیده می شود، الکتروکود خمیر کربن هیچ گونه دماغه اکسایش و کاهش در این محدوده پتانسیلی نشان نمی دهد. اما در سطح الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن، یک زوج ردوکس (استیل فروسن / استیل فریسنیم) دیده می شود و پتانسیل دماغه اکسایش و کاهش آن به ترتیب  $0.57$  و  $0.43$  ولت است. با توجه به اختلاف پتانسیل دماغه ها که برابر با  $0.13$  ولت است رفتار شبه برگشت پذیر الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن تأیید می شود.



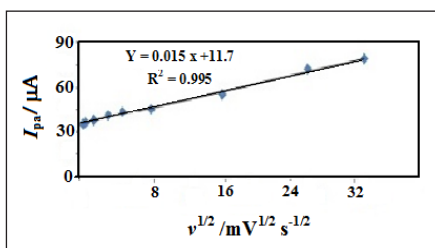
شکل ۱ ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکود خمیر کربن (a) و الکتروکود کربن اصلاح شده با استیل فروسن (b) در محلول بافر فسفات (pH برابر با ۷) و پتاسیم کلرید  $0.1$  مولار و سرعت روبش پتانسیل برابر با  $50 \text{ mV s}^{-1}$



شکل ۲ (A) ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن برهنه و (B) الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در محلول بافر فسفات (pH برابر با ۷) و پتاسیم کلرید ۰٫۱ مولار در غیاب (a) و حضور (b)، ۱ mM پنسیل آمین و سرعت روبش پتانسیل برابر با  $20 \text{ mV s}^{-1}$

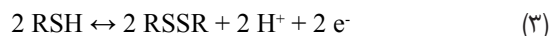
### اثر سرعت روبش پتانسیل

اثر سرعت‌های روبش متفاوت پتانسیل بر رفتار الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در محلول بافر فسفات  $0.1 \text{ M}$  (pH برابر با ۷) و در حضور ۱ mM پنسیل آمین بررسی شد. با افزایش سرعت روبش پتانسیل جریان دماغه‌های آندی و کاتدی افزایش می‌یابد. در سرعت‌های روبش پتانسیل بالاتر، فرصت کافی برای انجام واکنش شیمیایی بین استیل فروسن (کاتالیست) و پنسیل آمین وجود ندارد. به همین دلیل دماغه‌های کاتدی ظاهر می‌شود و هرچقدر این فرصت کمتر باشد، دماغه‌های کاتدی بزرگ‌تری، ظاهر می‌شود. این مشاهدات اکسایش الکتروکاتالیستی پنسیل آمین در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن را تأیید می‌کند. شکل ۴، تغییرات جریان دماغه آندی را برحسب تغییرات جذر سرعت روبش پتانسیل نشان می‌دهد. ارتباط خطی در این نمودار نشان‌دهنده آن است که رفتار الکتروودی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در حضور پنسیل آمین تحت کنترل انتشار است.

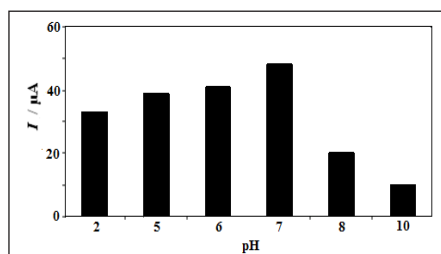


شکل ۴ منحنی تغییرات شدت جریان دماغه آندی برحسب جذر سرعت روبش پتانسیل

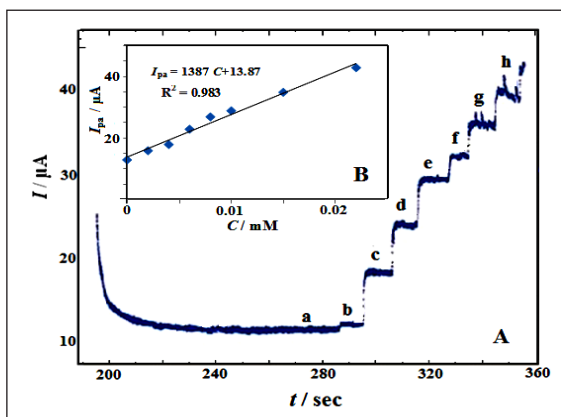
و پتانسیل دماغه ردوکس در پتانسیل یکسانی دیده می‌شود. به عبارتی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن وابسته به pH محلول نیست. اما پتانسیل اکسایش پنسیل آمین در سطح الکتروود خمیر کربن برهنه وابسته به pH محلول است. به طوری که با افزایش pH محیط، پتانسیل اکسایش پنسیل آمین به پتانسیل‌های کم مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود. این وابستگی را می‌توان به واکنش‌های زیر نسبت داد:



در حضور پنسیل آمین نیز رفتار الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در محلول‌های بافر با pHهای متفاوت بررسی شده است. شکل ۳، تغییرات جریان اکسایش الکتروکاتالیستی (تفاوت جریان دماغه آندی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در غیاب و حضور پنسیل آمین) برحسب pH را نشان می‌دهد. با توجه به این که در pH برابر با ۷ بیشترین جریان الکتروکاتالیستی مشاهده می‌شود، در ادامه کار از محلول بافر فسفات با pH برابر با ۷ استفاده شد.



شکل ۳ منحنی تغییرات جریان الکتروکاتالیستی برحسب pH، سرعت روبش پتانسیل برابر با  $20 \text{ mV s}^{-1}$



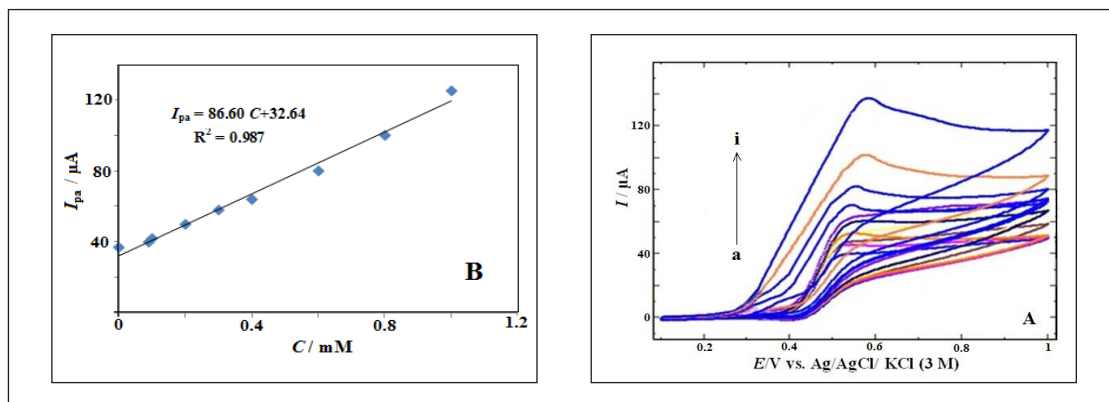
شکل ۶ نمودار پاسخ آمپرومتری الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن (A) در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M (pH برابر با ۷) در حضور غلظت‌های متفاوت پنیسیل آمین (a) ۰، (b) ۰٫۰۰۲، (c) ۰٫۰۰۴، (d) ۰٫۰۰۶، (e) ۰٫۰۰۸، (f) ۰٫۰۱، (g) ۰٫۰۱۵ و (h) ۰٫۰۲۲ mM (مقدار پتانسیل اعمالی V ۰٫۵۸) و منحنی کالیبراسیون (B) بر اساس ولتاموگرام‌های رسم شده (A)

#### تعیین ثابت سرعت واکنش شیمیایی به کمک روش کروئوآمپرومتری با پله دوگانه پتانسیل

همچنین از روش کروئوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه برای بررسی فرایند اکسایش الکتروکاتالیستی استفاده شد. در این روش، به الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در غیاب و در حضور غلظت‌های فزاینده از پنیسیل آمین، پله پتانسیلی به میزان ۰٫۵۸ ولت نسبت به الکتروکود شاهد به مدت ۲۰ ثانیه و

#### تعیین کمی پنیسیل آمین با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای و آمپرومتری

تحت شرایط بهینه، اندازه‌گیری کمی پنیسیل آمین توسط روش ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از الکتروکود اصلاح شده با استیل فروسن انجام گرفت. شکل ۵، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن را در محلول بافر فسفات و غلظت‌های متفاوت پنیسیل آمین نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش غلظت پنیسیل آمین، جریان آندی افزایش و جریان کاتدی کاهش نشان می‌دهد. این مشاهده تأییدی بر سازوکار اکسایش الکتروکاتالیستی است. بر اساس ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، گستره خطی پاسخ گویی ۰٫۰۷ تا ۱ میلی‌مولار و حد آشکارسازی نیز بر مبنای دو برابر انحراف استاندارد برابر با ۰٫۰۵ میلی‌مولار است. همچنین، برای دستیابی به حساسیت بیشتر در اندازه‌گیری از روش آمپرومتری هیدرودینامیک استفاده شد. در این روش پس از اعمال پتانسیل ثابت ۰٫۵۸ ولت نسبت به الکتروکود شاهد و هم‌زدن محلول، منحنی آمپرومتری ثبت شد. شکل ۶، آمپروگرام‌های مربوط به الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن را در حضور غلظت‌های متفاوت پنیسیل آمین نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۶، گستره خطی پاسخ‌گویی و حد آشکارسازی بر مبنای سه برابر انحراف استاندارد به ترتیب برابر با ۰٫۰۰۲ تا ۰٫۰۲۲ و ۰٫۰۰۱ میلی‌مولار محاسبه شد.



شکل ۵ (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در محلول با فرفسفات ۰٫۱ M (pH=۷) در حضور غلظت‌های متفاوت پنیسیل آمین: (a) ۰، (b) ۰٫۰۰۷، (c) ۰٫۰۰۹، (d) ۰٫۰۱۲، (e) ۰٫۰۱۳، (f) ۰٫۰۱۴، (g) ۰٫۰۱۶، (h) ۰٫۰۱۸ و (i) ۰٫۱ mM، سرعت روبش برابر با ۱۲۰-mV s<sup>-۱</sup> و (B) منحنی کالیبراسیون بر اساس ولتاموگرام‌های شکل (A)

با استفاده از روش کروئوآمپرومتری و مطابق رابطه زیر می‌توان مقدار ثابت سرعت واکنش شیمیایی را محاسبه کرد [۲۸].

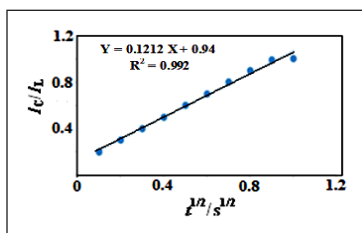
$$I_c/I_L = \lambda^{1/2} [\pi^{1/2} \operatorname{erf}(\lambda^{1/2}) + \exp(-\lambda)/\lambda^{1/2}] \quad (۴)$$

در رابطه بالا، مقدار  $I_c$ ، جریان کاتالیستی الکتروود اصلاح شده در حضور پنسیل آمین،  $I_L$ ، جریان در غیاب پنسیل آمین در سطح همین الکتروود،  $\operatorname{erf}$  تابع خطا و  $\lambda$  برابر با  $kc_0 t$ ،  $(\lambda)$  آرگمان تابع خطا و  $c_0$  غلظت گونه آزمایشی در محلول است. در مواردی که مقدار  $\lambda$  از ۱/۵ بزرگ‌تر باشد، تابع خطا برابر با یک شده و معادله بالا به صورت زیر ساده می‌شود:

$$I_c/I_L = \lambda^{1/2} \pi^{1/2} = \pi^{1/2} (kc_0 t)^{1/2} \quad (۵)$$

در رابطه بالا  $c_0$ ،  $k$  و  $t$  به ترتیب ثابت سرعت کاتالیستی  $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ ، غلظت گونه آزمایشی  $(\text{mol cm}^{-3})$  و زمان سپری شده (s) است. مقدار  $k$  را به کمک شیب نمودار  $I_c/I_L$  نسبت به  $t^{1/2}$  می‌توان به آسانی برای یک غلظت از سوپسترا به دست آورد.

همچنین، مقدار میانگین  $k$  برای پنسیل آمین از شیب منحنی  $I_c/I_L$  نسبت به  $t^{1/2}$ ، برابر با  $۲,۸۸ \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  محاسبه شد. در شکل ۸ نمودار وابستگی  $I_c/I_L$  به  $t^{1/2}$  نشان داده شده است. این نمودار از کروئوآمپروگرام‌های شکل ۷ به دست آمده است.

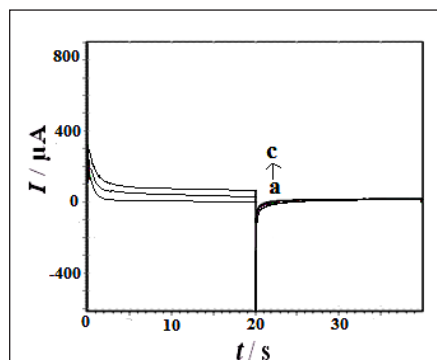


شکل ۸ منحنی  $I_c/I_L$  بر حسب  $t^{1/2}$  بر اساس کروئوآمپروگرام شکل ۷

#### تکرارپذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده

تکرارپذیری از عامل‌های بسیار با اهمیت برای ارزیابی کارایی یک حسگر است. برای بررسی تکرارپذیری پاسخ الکتروود اصلاح شده، ۵ مرتبه اندازه‌گیری متوالی محلول ۱ میلی مولار از پنسیل آمین انجام شد و مقدار انحراف استاندارد ۴/۵ درصد به دست

سپس پتانسیل ۰/۳۸ ولت نسبت به الکتروود شاهد به مدت ۲۰ ثانیه اعمال شد و تغییرات شدت جریان‌های آندی و کاتدی نسبت به زمان اندازه‌گیری و ثبت شد (شکل ۷). همان گونه که مشاهده می‌شود با اعمال پله‌های پتانسیل آندی و کاتدی به الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن در غیاب پنسیل آمین، جریان‌های اکسایش و کاهش وابسته به زوج کاهش-اکسایش  $AFC/AFC^+$  به ترتیب ظاهر می‌شود. اما در حضور پنسیل آمین در اثر اعمال پله پتانسیل آندی، شدت جریان مربوط به اکسایش  $AFC$  به  $AFC^+$  افزایش می‌یابد، ولی شدت جریان مربوط به احیای  $AFC^+$  به  $AFC$  کم می‌شود. این نتیجه‌ها وقوع فرایند الکتروکاتالیستی در سطح این الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن را تأیید می‌کند. بدین صورت که با اعمال پله پتانسیل آندی فرایند اکسایش  $AFC$  به  $AFC^+$  انجام می‌شود. در حضور پنسیل آمین، یک واکنش شیمیایی بین پنسیل آمین و  $AFC^+$  تولید شده در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با استیل فروسن روی می‌دهد که حاصل این واکنش تبدیل  $AFC^+$  به  $AFC$  است. در مرحله بعدی، با اعمال پله پتانسیل کاتدی جریان مربوط به احیای  $AFC^+$  به  $AFC$  به دلیل انجام واکنش شیمیایی بالا، کاهش می‌یابد. بدین ترتیب جریان آندی مربوط به اکسایش  $AFC$  افزایش می‌یابد که این امر به طور دقیق نشان دهنده سازوکار  $EC'$  است [۲۲ تا ۲۳ و ۲۵].



شکل ۷ کروئوآمپروگرام‌ها با پله دوگانه پتانسیل برای الکتروود اصلاح شده با استیل فروسن حضور غلظت‌های متفاوت از پنسیل آمین: (الف) ۰/۰، (ب) ۱/۰ و (ج) ۵/۰ mM در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH برابر با ۷)، پله‌های پتانسیل اول و دوم به ترتیب ۰/۳۸ و ۰/۵۸ ولت نسبت به الکتروود شاهد در طول مدت ۴۰ ثانیه

مانند تکرارپذیری خوب، پایداری مناسب و ناحیه دینامیکی خطی گسترده را نشان داد. نتیجه‌های بررسی‌های الکتروشیمیایی نشان داد، خمیر کربن اصلاح‌شده با استیل فروسن بستری مناسب برای اکسایش الکتروکاتالیستی پنسیل آمین است و موجب افزایش قابل توجه جریان پیک اکسایش پنسیل آمین می‌شود. همچنین، مقدار جابه‌جایی پتانسیل برای اکسایش پنسیل آمین با استفاده از این الکتروود اصلاح‌شده برابر با ۴۵۰ میلی ولت است که نسبت به کارهای انجام شده در این زمینه برتری دارد. گستره خطی پاسخگویی و حد آشکارسازی بر مبنای سه برابر انحراف استاندارد، به کمک روش آمپرومتری به ترتیب برابر با ۰٫۲۲ تا ۰٫۰۰۲ و ۰٫۰۰۱ میلی مولار محاسبه شد. بر اساس مطالعات کروئوآمپرومتری، مقدار ثابت سرعت واکنش شیمیایی بین مکان‌های الکتروفعال در سطح الکتروود و پنسیل آمین برابر با  $2,88 \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  محاسبه شد.

### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم‌شهر صمیمانه سپاسگزارند.

آمد که بیانگر تکرارپذیری عالی پاسخ الکتروود اصلاح‌شده است. همچنین، با کاربرد روزانه الکتروود اصلاح‌شده برای اندازه‌گیری محلول ۱ میلی مولار از پنسیل آمین و نگهداری الکتروود تحت شرایط محیطی به مدت ۳ هفته، پاسخ اولیه آن در حد ۹۴٪ حفظ شد که نشانگر پایداری اصلاحگر در سطح الکتروود است.

### مقایسه نتیجه‌های این پژوهش با سایر پژوهشگران

به منظور مقایسه، در جدول ۱ برخی از نتیجه‌های ارایه شده توسط سایر پژوهشگران در اندازه‌گیری پنسیل آمین همراه با نتیجه‌های به دست آمده در این کار آورده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتیجه‌های به دست آمده در این کار، قابل مقایسه با نتیجه‌های سایر پژوهشگران در اندازه‌گیری پنسیل آمین است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خمیر کربن اصلاح‌شده با استیل فروسن برای ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی حساس و جدید به کار برده شد. الکتروود اصلاح‌شده فوق، مزایای الکتروشیمیایی قابل توجهی

جدول ۱ نتیجه‌های به دست آمده توسط سایر پژوهشگران برای اندازه‌گیری پنسیل آمین به کمک اصلاحگرهای متفاوت در سطح الکتروود

الکتروود	اصلاحگر	pH	روش‌های اندازه‌گیری	میزان جابه‌جایی پتانسیل /mV	LOD/ $\mu\text{M}$	LDR/ $\mu\text{M}$	منابع
کربن شیشه	نانوذرات کادمیم اکسید	۷٫۰	ولتامتری پالس	---	۰٫۱۴	۰٫۳-۱۵۰	[۳۰]
	پلی پیرول / فروسیانید	۶٫۴		---	۳٫۵۰	۱۰-۴۸۰	[۳۱]
خمیر کربن	کبالت سالوفن	۳٫۰	تفاضلی	۵۰	۱٫۰۰	۱۰-۱۰۰۰	[۱۹]
	فروسن کربوکسیلیک اسید	۷٫۰		۴۲۰	۶٫۱۵	۶٫۵-۱۰۰	[۲۲]
	فروسیانید	۷٫۰		۳۸۰	۳٫۲۰	۸-۱۸۰	[۲۳]
	ترسیو بوتیل کتکول	۷٫۰		۴۲۰	۰٫۰۰۷	۰٫۰۲-۸۰	[۲۹]
	استیل فروسن	۷٫۰	آمپرومتری	۴۵۰	۱٫۰۰	۲-۲۲	پژوهش حاضر

## مراجع

- [1] Chong, C.R.; Auld, D.S.; *Biochem.*, 39, 7580-7588, 2000.
- [2] Cervantes, G.; Moreno, V.; Molins, E.; Quiros, M.; *Polyhedron*, 17, 3343-3350, 1998.
- [3] Klein, D.; Lichtmanegger, J.; Heinzmann, U.; Summer, K.H.; *J. Hepatol*, 32, 193-201, 2000.
- [4] Preedy, V.R.; Wassif, W.S.; Baldwin, D.; Jones, J.; Falkous, G.; Marway, J.S.; Mantle, D.; Scout, D.L.; *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, 33, 1013-1026, 2001.
- [5] Committee of Chinese Pharmacopoeia (2005) Chinese pharmacopoeia (Part II). Chemical Industry Press, Beijing.
- [6] Al-Majed, A.A.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 21, 827-833, 1999.
- [7] Ruiz, T.P.; Martinez-Lozano, C.; Tomas, V.; de Cardona, C.S.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 15, 33-38, 1996.
- [8] Al-Majed, A.A.; *Anal. Chim. Acta*, 408, 169-175, 2000.
- [9] Zhang, Z.; Baeyens, W.R.G.; Zhano, X.; Weken, G.V.D.; *Anal. Chim. Acta*, 347, 325-328, 1997.
- [10] Suliman, F.E.O.; Al-Lawati, H.A.J.; Al-Kindy, A.M.Z.; Nour, I.E.M.; Salama, S.B.; *Talanta*, 61, 221-231, 2003.
- [11] Corominas, B.G.T.; Pferzschner, J.; Icardo, M.C.; Zamora, L.L.; Calatayud, J.M.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 39, 281-284, 2005.
- [12] Yusof, M.; Neal, R.; Aykin, N.; Ercal, N.; *Biomed. Chromatogr.*, 14, 535-540, 2000.
- [13] Saracino, M.A.; Cannistraci, C.; Bugamelli, F.; Morganti, E.; Neri, I.; Balestri, R.; Patrizi, A.; Raggi, M.A.; *Talanta*, 103, 355-360, 2013.
- [14] Yang, X.; Yuan, H.; Wang, C.; Su, X.; Hu, L.; Xiao, D.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 45, 362-366, 2007.
- [15] Zinellu, A.; Carru, C.; Sotgia, S.; Deiana, L.; *J. Chromatogr. B*, 803, 299-304, 2004.
- [16] Chwatko, G.; Bald, E.; *Talanta*, 52, 509-515, 2000.
- [17] Favaro, G.; Fiorani, M.; *Anal. Chim. Acta*, 332, 249-255, 1996.
- [18] Martin, R.S.; Gawron, A.J.; Fogarty, B.A.; Regan, F.B.; Dempsey, E.; Lunte, S.M.; *Analyst*, 126, 277-280, 2001.
- [19] Shahrokhian, S.; Sauri, A.; Khajehsharifi, H.; *J. Electroanal. Chem.*, 565, 95-101, 2004.
- [20] Torriero, A.A.J.; Salinas, E.; Marchevsky, E.J.; Raba, J.; Silber, J.J.; *Anal. Chim. Acta*, 580, 136-142, 2006.
- [21] Owen Jr, C.A.; Randall, R.V.; Goldstein, N.P.; *Am. J. Physiol.*, 228, 88-91, 1975.
- [22] Raouf, J.B.; Ojani, R.; Chekin, F.; *Electroanalysis*, 19, 1883-1889, 2007.
- [23] Raouf, J.B.; Ojani, R.; Majidian, M.; Chekin, F.; *J. Appl. Electrochem.*, 39, 799-805, 2009.
- [24] Fouladgar, M.; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 705-716, 2011.
- [25] Raouf, J.B.; Ojani, R.; Beitollah, H.; Hossienzadeh, R.; *Electroanalysis*, 18, 1193-1201, 2006.
- [26] Ensafi, A.A.; Khoddami, E.; Karimi-Maleh, H.; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 2596-2608, 2011.
- [27] Ojani, R.; Raouf, J.B.; Norouzi, B.; *Electroanalysis*, 20, 1378-1382, 2008.
- [28] Bard, A. J.; Faulkner, L.R.; "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 2001.
- [29] Torriero, A.A.J.; Piola, H.D.; Martinez, N.A.;



- Panini, N.V.; Raba, J.; Silber, J.J.; Talanta, 71, 1198-1204, 2007.
- [30]Khalilzadeh, B.; Hasanzadeh, M.; Sanati, S.; Saghatfroush, L.; Shadjou, N.; Ezzati
- Nazhad Dolatabadi, J.; Sheikhzadeh, P.; Int. J. Electrochem. Sci., 6, 4164-4175, 2011.
- [31]Li, B.L.; Luo, J.H.; Luo, H.Q.; Li, N.B.; Sens. Actuators B, 186, 96-102, 2013.

## Preparation and application of graphene oxide nanosorbent for adsorptive removal of Reactive Red 195 and Reactive Blue 19 from aquatic media

B. Norouzi<sup>1,\*</sup> and F. Rostami<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran
2. MSc Student in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

Received: August 2016, Revised: November 2016, Accepted: December 2016

**Abstract:** In the present work, an electrochemical sensor prepared for D-Penicillamine by modified carbon paste electrode with Acetylferrocene. For the first time, electrochemical behaviour of D-Penicillamine at the surface of Acetylferrocene modified carbon paste electrode has been investigated using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometric method. The experimental results suggest that the modified electrode exhibits electrocatalytic effect on the oxidation of D-penicillamine resulting in a marked enhancement of the anodic peak current response. Under the optimal conditions, the anodic peak current was linearly dependent on the concentration of D-penicillamine in the range of 0.07 to 1 mM and 0.002 to 0.022 mM with CV and amperometric method, respectively. The detection limits ( $3\delta$ ) were also estimated to be 0.05 and 0.001 mM. Some kinetic parameters, such as the catalytic rate constant ( $k = 2.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) of penicillamine, were calculated. Simplicity, cheapness, high sensitivity, good reproducibility of the electrodes with the low detection limit can be found including the outstanding properties of this electrode.

**Keywords:** Modified electrode, Penicillamine, Acetylferrocene, Electrocatalytic oxidation