

طراحی و ساخت حسگر الکتروشیمیایی نانوکامپوزیتی گرافن-بتاسیکلودکسترتین به منظور جذب

اختصاصی داروهای کورکومین، کلروپرومازین و کلومیپرامین

بهزاد میرزایی^۱، علی ضرابی^{۲*}، محمد رفیعی نیا^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۱۰، ش.ص. ۱۲۴-۱۱۳، تاریخ پذیرش ۱۳۹۴/۰۹/۰۱)

چکیده

در این پژوهش یک حسگر الکتروشیمیایی جدید به منظور شناسایی داروهای کورکومین، کلروپرومازین و کلومیپرامین طراحی و ساخته شد. در این حسگر از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترتین استفاده شد. نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترتین با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه، میکروسکوپ الکترونی با حد تفکیک بالا، ولتامتری چرخه‌ای و تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی مشخصه‌یابی شد. نتایج FTIR به خوبی نشان داد که مولکول‌های بتاسیکلودکسترتین با پیوندهای هیدروژنی به صفحات گرافنی متصل می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که مولکول‌های بتاسیکلودکسترتین به طور همگن روی سطح صفحات گرافنی توزیع شده‌اند. حسگر ساخته شده پاسخ الکتروشیمیایی مناسبی به داروهای مذکور با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی نشان داد و برای داروهای کورکومین، کلروپرومازین و کلومیپرامین به ترتیب پیک‌های اکسایشی ۰/۴۸ ولت، ۰/۶۱ ولت و ۰/۳۱ ولت ثبت گردید.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکسید، بتاسیکلودکسترتین، نانوکامپوزیت، حسگری الکتروشیمیایی.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، گروه زیست فناوری، اصفهان، ایران

^۲ - استادیار، دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، گروه زیست فناوری، اصفهان، ایران

^۳ - دانشیار، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: a.zarrabi@ast.ui.ac.ir

پیشگفتار

چنین خاصیتی می‌توانند در حسگرها به عنوان یک عنصر تشخیصی به کار گرفته شوند.

امروزه نانوکامپوزیت‌های مختلف در زمینه‌های مختلف کاربردهای فراوانی یافته‌اند [۱۴]. مولکول‌های بتاسیکلودکسترین، قادر هستند با صفحات گرافنی یک نانوکامپوزیت منحصر به فرد تشکیل دهند. نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترین (β -CD-GO) به دلیل خواص منحصر به فرد گرافن (رسانایی الکتریکی و ناحیه سطحی بالا) و بتاسیکلودکسترین (توانایی تشکیل کمپلکس درجا با مولکول‌های آب‌گریز کوچک) کاربردهای فراوانی در حوزه حسگرهای الکتروشیمیایی دارند [۱۵، ۱۶].

در حسگرهای الکتروشیمیایی یکی از مهم‌ترین آزمایش‌ها برای بررسی میزان جریان عبوری از سطح حسگر روش ولتامتری چرخه‌ای است. برای یک آزمون ولتامتری چرخه‌ای ساده، جریان پیک اندازه‌گیری شده به عوامل متعددی بستگی دارد. معادله زیر ارتباط جریان الکتریکی عبوری از سطح الکتروود را با سایر عوامل نشان می‌دهد [۱۷]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^{1/2} v^{1/2}$$

که در آن i_p جریان الکتریکی اندازه‌گیری شده در سطح الکتروود برحسب آمپر، n تعداد الکترون‌های لازم برای اکسید یا احیا شدن یک مولکول از گونه الکتروفعال مورد نظر، A سطح موثر الکتروود برحسب سانتی‌متر مربع، C_0 غلظت اولیه آنالیت با واحد مول بر سانتی‌متر مکعب، D_0 ضریب نفوذ گونه مورد نظر بر حسب سانتی‌متر مربع بر ثانیه و v سرعت روبش بر حسب ولت بر ثانیه می‌باشد. به هنگام انجام آزمون درون محلول فری/فروسیانید یک واکنش اکسایشی-کاهش‌ی رخ می‌دهد؛ یون فری سیانید $[Fe(CN)_6]^{3-}$ دارای عنصر آهن (III) می‌باشد و یون فروسیانید $[Fe(CN)_6]^{4-}$ دارای عنصر آهن (II) می‌باشد. یون فری سیانید با دریافت یک الکترون می‌تواند به سادگی احیا شود و به یون فروسیانید تبدیل شود. این واکنش در جهت عکس نیز انجام‌پذیر است. به این صورت که یون فروسیانید با از دست دادن یک الکترون اکسید می‌شود و به یون فری سیانید تبدیل می‌شود.

حسگرهای الکتروشیمیایی در آنالیز و شناسایی بسیاری از ترکیبات آلی و غیر آلی استفاده شده‌اند [۱]. در سال‌های اخیر به کارگیری نانومواد در این حسگرها بسیار مورد توجه بوده است. طیف وسیعی از نانو ساختارها از قبیل نانولوله‌های کربنی، نانوذرات، نانوسیم‌ها و نانوکامپوزیت‌ها به علت ناحیه سطحی بالا، خواص الکتریکی مناسب و پایداری بالا در حسگرهای الکتروشیمیایی به کار گرفته شده‌اند. به علاوه استفاده از نانومواد در حسگرهای الکتروشیمیایی موجب استفاده آسان، کارایی بسیار بالا و قابل حمل بودن این حسگرها شده است [۲، ۳].

گرافن^۱، آرایش دوبعدی جدیدی از اتم‌های کربن است که در سال ۲۰۰۴ کشف شد. [۴] این نانو ساختار ویژگی‌های فوق العاده‌ای از قبیل نسبت سطح به حجم بالا، رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالا و همچنین سختی بسیار بالایی را دارا می‌باشد. از این رو این ماده افق جدیدی در علوم فیزیک، شیمی و علم مواد باز کرده است. نانو ساختارهای مبتنی بر گرافن به دلیل وجود همین خواص منحصر به فرد، کاربردهای فراوانی در حسگرهای الکتروشیمیایی دارند [۵، ۶]. از حسگرهای مبتنی بر گرافن جهت شناسایی بسیاری از ترکیبات از جمله گلوکز [۷]، دوپامین [۸] و فلزات سنگین [۹] استفاده شده است.

بتاسیکلودکسترین^۲ (β -CD)، یک اولیگوساکارید حلقوی است که از ۷ واحد گلوکوپیرانوزی تشکیل شده است. این مولکول دارای یک حفره درونی آب‌گریز و یک بخش بیرونی آب دوست است [۱۰]. مولکول‌های بتاسیکلودکسترین به دلیل توانایی تشکیل کمپلکس با مولکول‌های آب‌گریز کوچک می‌تواند، موجب جذب اختصاصی این مولکول‌ها درون حفره خود گردد. در نتیجه‌ی وجود چنین ساختاری، این مولکول قادر است با بسیاری از مولکول‌های آب‌گریز کمپلکس درجا تشکیل دهد [۱۱-۱۳]. مولکول‌های بتاسیکلودکسترین با داشتن

¹- Graphene

²-Beta cyclodextrin

ساخت گرافن اکسید

برای ساختن گرافن اکسید (GO) از روش اصلاح شده هامر طبق دستورالعمل زیر استفاده شد [۱۸]:

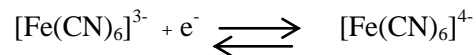
۳۶ میلی لیتر اسید سولفوریک با خلوص ۹۸ درصد و ۴ میلی لیتر اسید فسفریک غلیظ با خلوص ۹۸ درصد (با نسبت ۹ به ۱) را با هم مخلوط شد و ۰/۳ گرم پودر گرافیت و ۱/۸ گرم پرمنگنات پتاسیم را به آن اضافه گردید و ظرف واکنش را بر روی همزن در حال هم زدن به صورت آرام در دمای ۵۰ درجه برای مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. پس از ۱۲ ساعت حرارت همزن را قطع کرده و حدود ۴۰ میلی لیتر یخ به ظرف واکنش اضافه کرده و منتظر می مانیم تا محلول با محیط هم دما شود، سپس حدود ۲/۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۲۵ درصد با هدف اکسیژن دار کردن گرافن به آن اضافه می کنیم. در این مرحله یک واکنش گرمازا اتفاق می افتد. در این مرحله اجازه می دهیم محلول حدود ۴۰ دقیقه در حالت هم زدن باقی بماند تا با محیط هم دما گردد. پس از ۴۰ دقیقه محلول زرد رنگی به دست می آید که آن را حدود ۱۵ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریوفیوژ کرده و محلول رویی دور ریخته می شود. رسوب باقی مانده را که همان اکسید گرافن ورقه ورقه شده است به ترتیب دو مرتبه توسط ۲۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده، دو مرتبه توسط ۲۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۳۰ درصد و دو مرتبه توسط ۲۰ میلی لیتر اتانول ۹۶ درصد توسط همزن در دمای اتاق شست و شو (جمعا ۶ مرتبه) می شود. پس از هر مرحله شست و شو محلول مورد نظر با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریوفیوژ می شود و محلول رویی دور ریخته می شود. در مرحله آخر رسوب زرد رنگ را به مدت یک شبانه روز در دستگاه آون خلا در دمای اتاق تحت فشار کم تر از ۸ میلی بار خشک می کنیم.

ساخت نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترین

در این پژوهش نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترین به روش زیر ساخته شد (۱۵):

۲۰ میلی لیتر از محلول آبی همگن ۱ میلی گرم بر میلی لیتر گرافن اکسید درون ظرف ریخته شد، سپس به ظرف ۲۰ میلی لیتر از محلول آبی بتاسیکلودکسترین با غلظت ۱ میلی گرم بر میلی لیتر اضافه گردید. در ادامه حدود ۳۰۰

بنابراین، هنگامی که به یک محلول الکترولیت شامل فری/فروسیانید پتانسیل رفت و برگشتی اعمال می شود، چنین واکنش های اکسایشی و کاهشی در سطح الکتروده به وقوع می پیوندد و ولتاموگرام های چرخه ای ثبت می -گردد که دارای پیک های اکسایشی و کاهشی می باشند. در زیر واکنش فری سیانید و فروسیانید به هنگام اکسایش و کاهش نشان داده شده است:



با توجه به توضیحات ارائه شده و معادله مربوط به جریان عبوری از سطح الکتروده، میزان جریان عبوری از سطح الکتروده با سطح موثر الکتروده رابطه مستقیم دارد.

در این پژوهش نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترین با هدف حسگری و شناسایی برخی از داروهای آب گریز از جمله کورکومین^۱، کلروپرومازین^۲ و کلومپرامین^۳ به روش الکتروشیمیایی ساخته شده است.

مواد و روش ها

پودر گرافیت، بتاسیکلودکسترین، کورکومین و کلروپرومازین از شرکت سیگما خریداری شد. الکتروده کربن شیشه ای^۴ از شرکت آذر الکترو تبریز تهیه شد. سایر مواد از جمله پرمنگنات پتاسیم، اسید سولفوریک، اسید فسفریک، اسید هیدرکلریک، نمک های فسفات از شرکت مرک آلمان خریداری شد. کلیه آزمایش های الکتروشیمیایی مرتبط با کار توسط یک دستگاه اتولب ساخت کشور هلند و مجهز به نرم افزار Nova 1.9 انجام شد. در این پژوهش از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز فوریه JASC ساخت کشور ژاپن استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز با دستگاه JEM-2100F ساخت کشور ژاپن تهیه شد.

1- Curcumin

2- Chlorpromazine

3- Clomipramine

4-Glassy Carbon Electrode

لیتر از محلول ۰/۳ مولار KCl حل شد تا محلول ۵ میلی مولار فری/فروسیانید به دست آید. از این محلول به منظور الکترولیت در بررسی سطوح الکترودهای اصلاح شده استفاده خواهد شد.

تهیه بافر فسفات ۰/۱ مولار

برای این کار مقدار ۰/۴۳۵ گرم نمک پتاسیم هیدروژن فسفات با ۰/۳۴ گرم از نمک پتاسیم دی-هیدروژن فسفات درون ۲۵ میلی لیتر آب حل گردید. pH محلول حاصل ۷ بود.

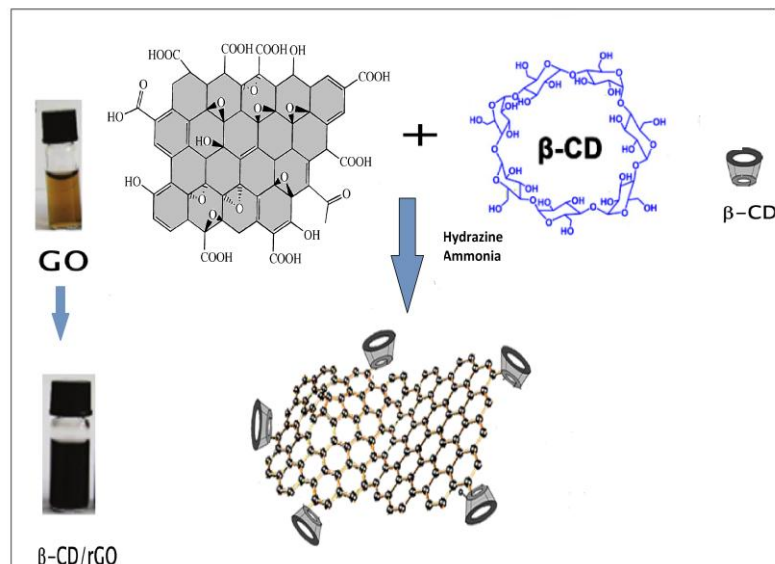
آماده سازی الکترود کربن شیشه‌ای قبل از اصلاح سطح آن

قبل از هر آزمایش الکتروشیمیایی لزوماً بایستی از عدم آلودگی سطح الکترود کربن شیشه‌ای اطمینان حاصل شود. به همین منظور پیش از اصلاح سطح الکترود ابتدا الکترود توسط پودر آلومینا به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه پولیش داده می‌شود؛ سپس چندین مرتبه توسط آب مقطر شست‌وشو داده می‌شود. به منظور حصول اطمینان از عدم آلودگی سطح الکترود از تکنیک های امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه‌ای استفاده می‌شود.

میکرولیتر از محلول آمونیاک و ۲۰ میکرولیتر از محلول هیدرازین مونوهیدرات به مخلوط واکنش اضافه گردید. پس از چند دقیقه هم‌زدن شدید ظرف واکنش درون حمام آب ۶۰ درجه تحت هم‌زدن قرار گرفت؛ پس از گذشت ۴ ساعت محلول سیاه‌رنگ همگنی به دست آمد. در ادامه محلول مورد نظر به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول رویی به منظور حذف هیدرازین دور ریخته شد و رسوب مورد نظر دو مرتبه با آب دوبار یونیزه شست‌وشو داده شد به همین منظور در هر مرتبه ۲۰ میلی لیتر آب دوبار یونیزه به هر ظرف اضافه شد و پس از حل کردن کامل حدود چند دقیقه درون سونیکیتور قرار گرفت و مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت رسوب مورد نظر درون دستگاه آون خلاء در دمای ۳۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. نسبت گرافن اکسید به بتاسیکلودکسترین نانوکامپوزیت ۱ به ۱ می‌باشد. شکل ۱ به صورت شماتیک سنتز این نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

تهیه محلول فری/فروسیانید

به منظور تهیه محلول فری/فروسیانید، ۰/۰۵۲ گرم پتاسیم هگزاسیانوفرید $K_4(FeCN)_6$ و ۰/۰۴۱ گرم پتاسیم هگزاسیانوفرات $K_3(FeCN)_6$ درون ۲۵ میلی-



شکل ۱- طرح شماتیک سنتز نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکستری

ساخت الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن اکسید، بتاسیکلودکسترین و نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترین

به منظور اصلاح سطح الکتروُد، محلول با غلظت ۴ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر (غلظت بهینه شده) از ماده مورد نظر تهیه شده و برای مدت ۵ دقیقه درون دستگاه سونیکیتور قرار می‌گیرد تا به خوبی یکنواخت و همگن گردد. سپس ۲ میکرولیتر از آن توسط میکروپیپت برداشته شده و بر روی سطح الکتروُد تمیز شده گذاشته می‌شود و درون فضای اتاق به مدت یک ساعت خشک می‌گردد. پس از خشک شدن سطح الکتروُد آزمایش‌های الکتروشیمیایی مورد نظر بر روی آن صورت می‌گیرد.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی مواد با استفاده از طیف‌سنجی مادون

قرمز تبدیل فوریه

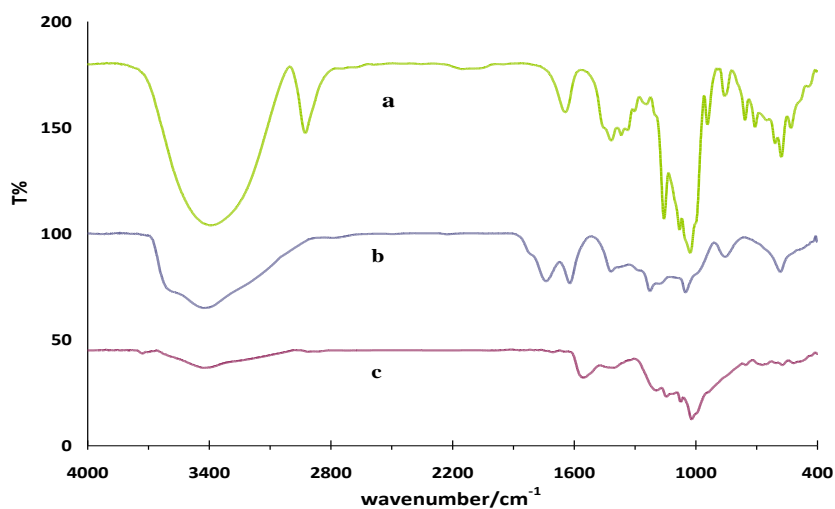
پس از ساختن گرافن اکسید و نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترین طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بر روی سه ماده بتاسیکلودکسترین، گرافن اکسید و نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترین صورت گرفت. طیف مادون قرمز مربوط به این سه ماده در شکل ۲ نشان داده شده است. در این بررسی‌ها به نحوه اتصال بتاسیکلودکسترین به گرافن اکسید پی‌برده شد. با انجام اکسیداسیون بر روی گرافیت و تشکیل اکسید گرافن ارتعاش پیوندهای کربن اکسیژن شامل گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیل ظاهر شده است. در طیف مادون قرمز گرافن اکسید (منحنی a) مشاهده می‌شود. دو نوار ارتعاش کششی در نواحی 1051 cm^{-1} و 1401 cm^{-1} مشاهده می‌شود که متعلق به کربن متصل به گروه هیدروکسیل و کربوکسیل است. همچنین نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوندهای C-O-C از گروه اپوکسی در ناحیه 1226 cm^{-1} ظاهر شده است. از طرف دیگر دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=C متعلق به کربن-های اکسید نشده در ناحیه 1621 cm^{-1} و پیوند C=O گروه کربوکسیل در ناحیه 1738 cm^{-1} و در نهایت یک

ارتعاش خمشی قوی هیدروکسیل (OH) در 3429 cm^{-1} مشاهده می‌شود (۱۵، ۱۹). مهم‌ترین نوارهای مشاهده شده برای مولکول‌های بتاسیکلودکسترین (شکل ۲ منحنی b) شامل ارتعاشات کششی O-H، CH_2 و C-C به ترتیب در نواحی 3396 cm^{-1} ، 2926 cm^{-1} و 1157 cm^{-1} ، ارتعاشات خمشی O-H در ناحیه 1027 cm^{-1} می‌باشد (۱۵، ۱۶). طیف جذبی نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترین (شکل ۲ منحنی c) بسیاری از باندهای جذبی مشاهده شده برای طیف جذبی بتاسیکلودکسترین را نشان می‌دهد (برای مثال در 1020 cm^{-1} ، 943 cm^{-1}). حضور این باندهای جذبی خود می‌تواند تاییدی بر اتصال مولکول‌های بتاسیکلودکسترین بر روی سطح صفحات گرافنی باشد. به علاوه مشخص شده است زمانی که پیوند هیدروژنی شکل می‌گیرد، ارتعاش کششی O-H خاصیت Red-shift از خود نشان می‌دهد (۲۰). همان‌گونه که در طیف جذبی کامپوزیت گرافن - بتاسیکلودکسترین و طیف جذبی بتاسیکلودکسترین دیده می‌شود، ارتعاش کششی O-H (3427 cm^{-1}) در کامپوزیت مربوطه نسبت به همین ارتعاش در طیف جذبی بتاسیکلودکسترین (3396 cm^{-1}) پدیده Red-shift می‌شود. این پدیده نیز می‌تواند تاییدی بر اتصال مولکول‌های بتاسیکلودکسترین به گرافن اکسید از طریق پیوند هیدروژنی باشد (۱۵، ۲۱).

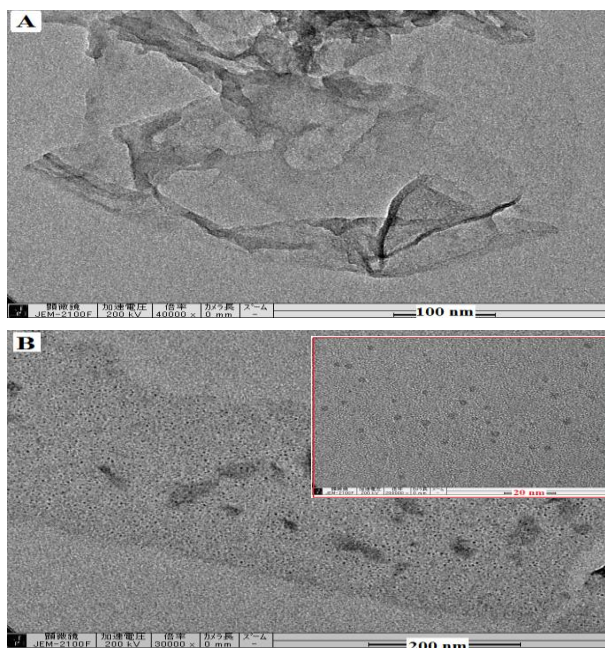
تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی

عبوری با بزرگ‌نمایی بالا

در این قسمت از پژوهش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی با حد تفکیک بالا (HRTEM)، شکل، نحوه‌ی توزیع و اندازه ذرات تهیه شده بررسی شد. این تصاویر از گرافن اکسید و نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترین گرفته شد. این تصاویر در شکل ۳ نشان داده شده اند. در تصویر مربوط به گرافن اکسید، چندلایه‌های گرافنی به وضوح مشخص می‌باشند. در این تصاویر صفحات گرافنی به صورت کاملاً مسطح دیده می‌شوند. همچنین، در تصویر نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترین، مولکول‌های بتاسیکلودکسترین به صورت نقاط سیاه رنگی بر روی صفحات گرافنی دیده می‌شوند.



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به بتاسیکلودکسترین (a)، گرافن اکسید (b) و نانوکامپوزیت گرافن اکسید بتاسیکلودکسترین (c)



شکل ۳- تصاویر HRTEM از گرافن اکسید (شکل A) و نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترین (شکل B)

بررسی الکتروشیمی الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید و الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید احیا شده-سیکلودکسترین با روش ولتامتری چرخه‌ای

نخستین بررسی‌های الکتروشیمیایی انجام شده در این تحقیق آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و امپدانس

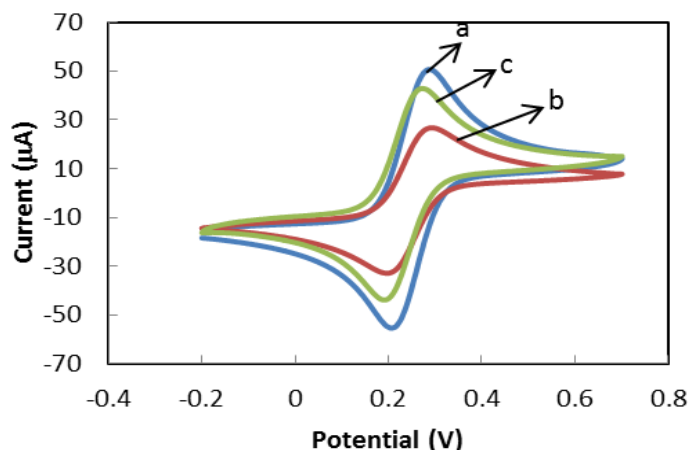
همان‌گونه که در شکل به وضوح مشخص است، این مولکول‌ها با توزیع تقریباً یکنواختی بر روی گرافن اکسید نشانده شده‌اند که این خود یکی از مهم‌ترین خصوصیات کامپوزیت‌ها می‌باشد و نشان دهنده سنتز صحیح این نانوکامپوزیت می‌باشد.

این پدیده می‌تواند علت اصلی کم‌تر بودن جریان عبوری از سطح این الکتروود باشد. زمانی که گرافن اکسید احیا می‌شود، بسیاری از بارهای منفی سطح آن حذف می‌شوند. هرچند مولکول‌های بتاسیکلودکستین نیز دارای گروه‌های اکسیژن‌دار با بار منفی می‌باشند؛ اما کاهش بارهای منفی گرافن اکسید حین احیا شدن بسیار بیش‌تر از بارهای منفی اضافه شده توسط مولکول‌های بتاسیکلودکستین است؛ نتیجه آن که نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکستین دارای بار منفی خالص بسیار کم‌تری نسبت به گرافن اکسید است. بنابر مطالب گفته شده، زمانی که الکتروود با نانوکامپوزیت مربوطه اصلاح می‌شود، دافعه بسیار کم‌تری بین یون‌های فری/فروسیانید و سطح الکتروود ایجاد می‌شود. این پدیده نیز می‌تواند توجیحی برای بیش‌تر بودن جریان عبوری از سطح الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت نسبت به الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید باشد.

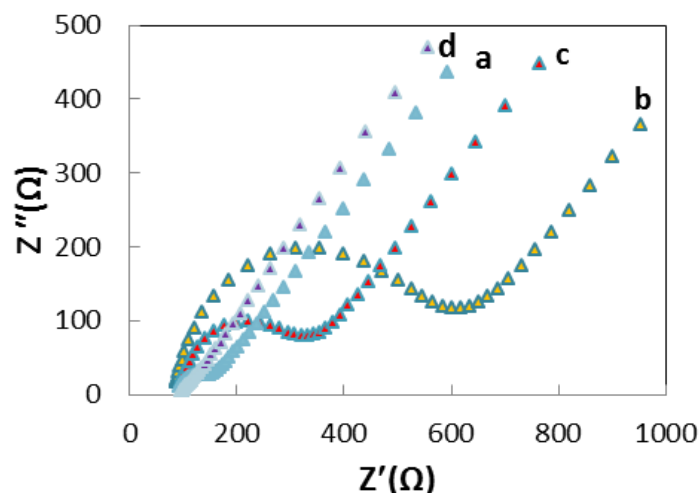
بررسی الکتروودهای اصلاح شده با روش امپدانس الکتروشیمیایی

روش امپدانس الکتروشیمیایی یک روش بسیار موثر برای دنبال کردن تغییرات مقاومت بار سطح الکتروود می‌باشد. به همین منظور الکتروود کربن شیشه‌ای با اکسید گرافن، بتاسیکلودکستین و نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکستین اصلاح گردید و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل ۰/۲۲ ولت در بازه فرکانسی ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی‌هرتز درون محلول ۵ میلی مولار فری/فروسیانید حاوی ۰/۳ مولار پتاسیم کلرید بر روی آن‌ها انجام گرفت. شعاع نیم‌دایره‌های منحنی‌های نایکوئیست نشان دهنده میزان مقاومت سطح الکتروود می‌باشند و به عبارتی مقاومت انتقال بار بین الکتروود و گونه مورد نظر را نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود زمانی که الکتروود کربن شیشه‌ای به-طور مجزا توسط مولکول‌های بتاسیکلودکستین و گرافن اکسید اصلاح می‌شود، شعاع نیم دایره‌های منحنی‌های نایکوئیست نسبت به الکتروود اصلاح نشده افزایش می‌یابد؛ یعنی رسانایی سطح الکتروود کاهش پیدا می‌کند (منحنی‌های b و c).

الکتروشیمیایی به منظور بررسی سطح موثر الکتروودهای اصلاح شده و همچنین میزان رسانش سطح الکتروود می‌باشد. منحنی‌های شکل ۴ مربوط به ولتامتری چرخه‌ای برای الکتروود کربن شیشه‌ای (a)، الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن (c) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکستین (b) می‌باشند. همه این آزمون‌ها درون محلول فری/فروسیانید با غلظت ۵ میلی‌مولار حاوی ۰/۳ مولار از پتاسیم کلرید در بازه پتانسیلی بین ۰/۲- تا ۰/۸ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه صورت گرفت. در هر سه آزمون ولتامتری، غلظت محلول فری/فروسیانید یکسان و برابر با ۵ میلی‌مولار بود؛ n یعنی تعداد الکترون‌های مبادله شده، ضریب نفوذ و سرعت روبش نیز در هر سه آزمون یکسان است بنابراین آنچه موجب تفاوت میزان جریان پیک می‌گردد، تفاوت در سطح موثر الکتروود مورد آزمایش بوده است. بنابراین از روی جریان عبوری از سطح الکتروود می‌توان به سطح موثر الکتروود پی برد. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود از سطح الکتروود کربن شیشه‌ای بیش‌ترین جریان عبور می‌کند؛ بنابراین می‌توان گفت که این الکتروود بالاترین سطح موثر را در میان سایر الکتروودها دارد و الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید دارای کم‌ترین سطح موثر و الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکستین در میان این دو الکتروود قرار می‌گیرد. زمانی که الکتروود کربنی با گرافن اکسید و نانوکامپوزیت مربوطه اصلاح می‌گردد به دلیل این‌که گرافن صفحه‌ای کاملاً مسطح است، تمام پستی و بلندی‌های سطح الکتروود توسط این صفحات مسطح پوشانده می‌شود که این خود می‌تواند، موجب کاهش سطح موثر الکتروود و در نتیجه کاهش جریان پیک شود؛ به همین دلیل جریان عبوری از سطح الکتروود اصلاح نشده بیش‌تر از الکتروودهای اصلاح شده است. همان‌گونه که در بخش‌های پیشین گفته شد. گرافن اکسید دارای گروه‌های اکسیژن-دار با بار منفی می‌باشد و یون‌های فری/سیانید و فروسیانید نیز دارای بار منفی می‌باشند. بنابراین دافعه میان این بارهای منفی، مانع از نزدیک شدن یون‌ها به سمت سطح الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید می‌شود.



شکل ۴- نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای برای الکتروود کربن شیشه‌ای (a)؛ الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکستریین (b) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن (c). در محلول ۵ میلی-مولار حاوی ۰/۳ مولار پتاسیم کلرید در بازه‌ی پتانسیلی بین ۰/۲- تا ۰/۸ ولت



شکل ۵- نمودارهای نایکوئیست مربوط به: الکتروود کربن شیشه‌ای (a)؛ الکتروود اصلاح شده با مولکول‌های بتاسیکلودکستریین (b)؛ الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید (c) و الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکستریین (d). در محلول ۵ میلی-مولار فری/فروسیانید حاوی ۰/۳ مولار پتاسیم کلرید

سیانید از سطح الکتروود می‌شوند و انتقال الکترون را کند می‌کنند. این دو پدیده می‌تواند توجیح مناسبی برای کم‌تر بودن رسانایی الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید نسبت به الکتروود اصلاح نشده باشد؛ اما زمانی که گرافن اکسید احیا می‌شود، رسانایی آن افزایش و بارهای منفی آن کاهش می‌یابد. در مجموع این دو واقعه منجر به تسهیل انتقال الکترون در سطح الکتروود و کاهش قابل توجهی در مقاومت بار می‌شود.

اما هنگامی که الکتروود با نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکستریین اصلاح می‌شود (منحنی d) بخش نیم دایره‌ای این نمودار به میزان چشم‌گیری کاهش می‌یابد. به این معنی که رسانایی سطح الکتروود بسیار افزایش یافته است. گرافن اکسید، مولکولی نیمه‌رسانا است و زمانی که بر روی سطح الکتروود نشاندگی می‌شود، مقاومت انتقال بار را افزایش می‌دهد. در ضمن این ماده به دلیل حضور گروه‌های اکسیژن‌دار دارای بارهای منفی می‌باشد؛ این بارهای منفی خود، باعث دفع یون‌های فروآفری-

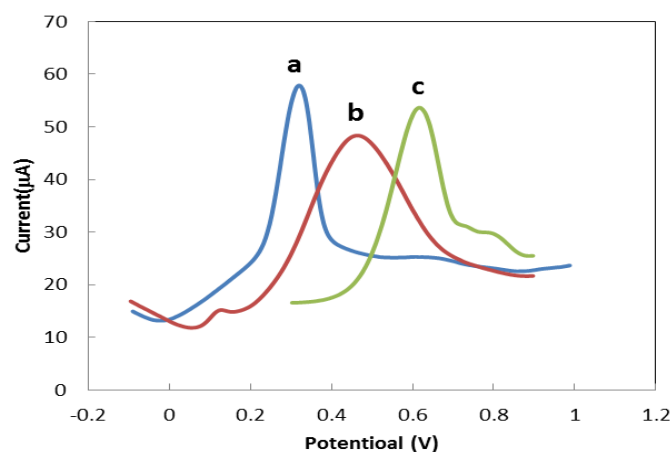
بررسی الکتروشیمی داروهای کورکومین، کلروپرومازین و کلومیپرامین با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی

در این پژوهش به منظور شناسایی و بررسی رفتار الکتروشیمیایی کورکومین، کلروپرومازین و کلومیپرامین از الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترتین استفاده شد. تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی برای شناسایی الکتروشیمیایی این سه دارو به کار رفت. به همین منظور محلول ۱۰ میلی مولار از این داروها با حلال دی متیل سولفوکسید تهیه شد. الکتروده کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترتین درون این محلول شناور شد و پس از آبکشی الکتروده، تحت آزمون ولتامتری پالس تفاضلی در محدوده پتانسیلی مشخص با سرعت روبش ۱۰ میلی-ولت بر ثانیه قرار گرفت. در شکل ۶ نمونه‌ای از منحنی‌های ولتامتری پالس تفاضلی برای این داروها نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل‌ها مشخص است، برای کورکومین در پتانسیل ۰/۴۸ ولت پیک اکسایشی مشاهده می‌شود. داروی کلروپرومازین در پتانسیل ۰/۶۱ ولت و داروی کلومیپرامین در پتانسیل ۰/۳۱ ولت متحمل اکسایش می‌شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان پی‌برد که این سه دارو به دلیل

تناسب ابعادی و آب‌گریز بودن به خوبی جذب حفره مولکول‌های بتاسیکلودکسترتین شده و بر روی الکتروده کربنی متحمل اکسایش می‌گردند. با توجه به اینکه هر سه دارو در پتانسیلی مشخص و متفاوت متحمل اکسایش می‌گردند، از نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترتین می‌توان به‌طور موثر جهت شناسایی این داروها استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک نانوحسگر الکتروشیمیایی حساس، ساده و ارزان برای شناسایی داروهای کورکومین، کلروپرومازین و کلومیپرامین طراحی و ساخته شد. برای این کار از نانوکامپوزیت گرافن بتاسیکلودکسترتین بر روی الکتروده کربن شیشه‌ای استفاده شد. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترتین می‌تواند به‌طور ویژه سرعت انتقال الکترون در سطح الکتروده را افزایش دهد و بستر مناسبی جهت کاربردهای حسگری را فراهم کند. از این رو سه داروی مذکور توسط این حسگر به‌طور موثر شناسایی شدند. حسگر ساخته شده می‌تواند به-عنوان یک مدل برای ساختن حسگرهای الکتروشیمیایی به‌کار رود.



شکل ۶- ولتاموگرام پالس تفاضلی برای الکتروده کربنی اصلاح شده با نانوکامپوزیت گرافن-بتاسیکلودکسترتین انکوبه شده در محلول ۰/۱ میلی مولار کلومیپرامین (a)، کورکومین (b) و کلروپرومازین (c). زمان انکوباسیون ۳۰ دقیقه؛ تمامی تست‌ها درون بافر فسفات (pH=7) گرفته شد

References:

- 1- J. E. Frew, H. A. O. Hill, Electrochemical biosensors. *Analytical Chemistry* 59, 933A-944A ,1987.
- 2- F. Berti, A. P. Turner, New Micro-and Nanotechnologies for Electrochemical Biosensor Development .*Nanomaterials for the Life Sciences*, 2011.
- 3- J. Wang, Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst* 130, 421-426, 2005.
- 4- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* 306, 666-669 ,2004.
- 5- M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews* 110, 132-145 ,2009.
- 6- Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis* 22, 1027-1036 ,2010.
- 7- S. Alwarappan, C. Liu, A. Kumar, C.-Z. Li, Enzyme-doped graphene nanosheets for enhanced glucose biosensing. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 12920-12924 ,2010.
- 8- S. Alwarappan, A. Erdem, C. Liu, C.-Z. Li, Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 8853-8857 ,2009.
- 9- E. Norkus, Metal ion complexes with native cyclodextrins. An overview. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 65, 237-248 ,2009.
- 10- E. M. Del Valle, Cyclodextrins and their uses: a review. *Process biochemistry* 39, 1033-1046,2004.
- 11- A. Zarrabi, M. Adeli, M. Vossoughi, M. A. Shokrgozar, Design and synthesis of novel polyglycerol hybrid nanomaterials for potential applications in drug delivery systems. *Macromolecular bioscience* 11, 383-390 ,2011.
- 12- A. Zarrabi, M. Shokrgozar, M. Vossoughi, M. Farokhi, In vitro biocompatibility evaluations of hyperbranched polyglycerol hybrid nanostructure as a candidate for nanomedicine applications. *J Mater Sci: Mater Med* 25, 499-506 , 2014.
- 13- A. Zarrabi, M. Vossoughi, Paclitaxel/ β -CD-g-PG inclusion complex: an insight into complexation thermodynamics and guest solubility. *Journal of Molecular Liquids* 208, 145-150 , 2015.
- 14- A. Amiri, F. Hafezi, Design and fabrication of Nanotechnologies for Electrochemical Biosensor Development .*Nanomaterials for*,30-11, 2013.
- 15- Y. Guo, S. Guo, J. Ren, Y. Zhai, S. Dong, E. Wang, Cyclodextrin functionalized graphene nanosheets with high supramolecular recognition capability: synthesis and host- guest inclusion for enhanced electrochemical performance. *Acs Nano* 4, 4001-4010, 2010.
- 16- M. Chen, Y. Meng, W. Zhang, J. Zhou, J. Xie, G. Diao, β -Cyclodextrin polymer functionalized reduced-graphene oxide: Application for electrochemical determination imidacloprid. *Electrochimica Acta* 108, 1-9 , 2013.
- 17- K. Oldham, D. Raleigh, Modification of the Cottrell Equation to Account for Electrode Growth; Application to Diffusion Data in the Ag-Au System. *Journal of The Electrochemical Society* 118, 252-255, 1971.
- 18- D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano* 4, 4806-4814 , 2010.
- 19- Z. Bacsik, J. Mink, G. Keresztury, FTIR spectroscopy of the atmosphere. I. Principles and methods. *Applied spectroscopy reviews* 39, 295-363, 2004.

20- L. Scatena, M. Brown, G. Richmond, Water at hydrophobic surfaces: weak hydrogen bonding and strong orientation effects. *Science* 292, 908-912 , 2001.

21- H. Hu, J. H. Xin, H. Hu, X. Wang, X. Lu, Organic Liquids-Responsive β -Cyclodextrin-Functionalized Graphene-Based Fluorescence Probe: Label-Free Selective Detection of Tetrahydrofuran. *Molecules* 19, 7459-7479 , 2014.

