

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره شش، شهریور ماه ۹۹

اندازه‌گیری الکتروشیمیایی بیس فنول آ با استفاده از الکتروکد خمیر کربن اصلاح‌شده با آدنین و

نانولوله‌های کربنی

هدی ازوجی^۱

مصطفی رحیم نژاد^{۲*}

rahimnejad@nit.ac.ir

مریم اصغری^۳

فرید طالب نیا^۴

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: بیس فنول آ، به‌عنوان جزء اصلی پلی‌کربنات‌ها و رزین‌های اپوکسی به‌طور گسترده‌ای در صنعت پلاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب، یک مختل‌کننده‌ی شناخته‌شده‌ی غدد درون‌ریز است که می‌تواند در عملکرد هورمونی طبیعی انسان‌ها و سایر جانداران مداخله کند و در نتیجه تهدید بالقوه‌ای برای سلامت انسان‌ها و محیط زیست به‌شمار می‌آید. پلی‌کربنات‌ها و رزین‌های اپوکسی حاوی بیس فنول آ به‌طور معمول برای تولید شیشه‌های شیر کودکان، ظروف نگهدارنده‌ی مواد غذایی و بطری‌های نوشیدنی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ به‌این‌ترتیب بیس فنول آ امکان ورود به غذا و محیط زیست را پیدا می‌کند؛ بنابراین، یافتن یک روش آنالیتیکی ساده و با حساسیت بالا برای اندازه‌گیری میزان بیس فنول آ اهمیت بسزایی دارد.

روش بررسی: در این پژوهش، یک حس‌گر الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروکد خمیر کربن اصلاح‌شده با آدنین و نانولوله‌های کربنی (Adenine/CNT/CPE) برای اندازه‌گیری بیس فنول آ آرایه شد.

یافته‌ها: نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که الکتروکد اصلاح‌شده‌ی به‌کار رفته در این پژوهش، فعالیت کاتالیتیکی قوی نسبت به اکسایش بیس فنول آ داشته است؛ همچنین استفاده از آدنین و نانولوله‌های کربنی در پیکره‌ی الکتروکد خمیر کربن، سبب کاهش مقاومت در برابر انتقال الکترون و افزایش چشم‌گیر نرخ انتقال الکترون گشته است.

۱- کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات سوخت‌های زیستی و انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات سوخت‌های زیستی و انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران (مسوول مکاتبات)

۳- دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

۴- استادیار، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران

بحث و نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج، نوع اصلاح‌کننده‌ی مورد استفاده تأثیر بسزایی در میزان حساسیت و گزینش‌پذیری سنسجش بیس فنول آ دارد؛ بنابراین یافتن عناصر سنسجش با پایداری بالا، فعالیت کاتالیتیکی مطلوب و رسانایی مناسب، می‌تواند فرآیند اندازه‌گیری این ترکیب را بهبود بخشد.

واژه‌های کلیدی: بیس فنول آ، آدنین، نانولوله‌های کربنی، حس‌گر الکتروشیمیایی.

Electrochemical Determination of Bisphenol A at Adenine and Carbon Nanotubes Modified Carbon Paste Electrode

Hoda Ezoji¹

Mostafa Rahimnejad^{1*}

rahimnejad@nit.ac.ir

Maryam Asghary²

Farid Talebnia³

Accepted: 2017.09.13

Received: 2016.02.12

Abstract

Background: Bisphenol A (BPA), as a major component of polycarbonate and epoxy resins is widely used in the plastic industry. This compound is a well-known endocrine disruptor that can interfere with the normal, hormonal function of human or animal, and thus, pose a potential threat to the environment and human health. The polycarbonate and epoxy resins containing BPA are commonly used to produce baby bottles, food packages, and beverage containers; thus bisphenol A may enter food and the environment. Therefore, developing a simple and highly sensitive analytical method for the determination of BPA is of great importance.

Methods: In this study, an electrochemical sensor based on an adenine/carbon nanotube (Adenine/CNT) modified carbon paste electrode (CPE) was proposed for determination of BPA.

Results: The obtained results demonstrate that the modified electrode used in this research had strong catalytic activity toward the oxidation of BPA. Also, applying adenine and carbon nano-tubes in carbon paste electrode resulted in reduction of the electron transfer resistance and significant increase of electron transfer rate.

Discussion: According to the results, type of the employed modifier has a significant effect on sensitivity and selectivity of detection. Therefore, novel sensing materials with high stability, good catalytic activity and excellent conductivity can improve its measurement process.

Keywords: Bisphenol A, Adenine, Carbon nanotube, Electrochemical Sensor.

1-M.Sc., Student, Biofuel & Renewable Energy Research Center, Department of Biotechnology, Faculty of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

2-Associate Professor, Biofuel & Renewable Energy Research Center, Department of Biotechnology, Faculty of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

3-Ph.D., Student, Department of Analytical Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

4-Assistant Professor, Department of Biotechnology, Faculty of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

مقدمه

ارزان قیمت، هزینه‌ی پایین، عملکرد ساده، صرفه‌جویی در زمان، حساسیت بالا و گزینش مناسب، مطلوب هستند. بیس فنول آ با ساختار مولکولی که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، به واسطه‌ی داشتن دو گروه هیدروکسی فنیل^۷ از نظر الکتروشیمیایی فعال است؛ با این حال اندازه‌گیری مستقیم این ترکیب با استفاده از حس‌گرهای الکتروشیمیایی قدیمی با توجه به پاسخ ضعیف آن بسیار نادر است؛ به علاوه اکسیداسیون بیس فنول آ شامل اضافه ولتاژ نسبتاً بالاتری است که سبب افزایش تداخل امواج در اندازه‌گیری شده و در نهایت به گزینش‌پذیری و حساسیت کم منجر می‌شود؛ به همین دلیل اندازه‌گیری بیس فنول آ به روش الکتروشیمیایی، اغلب در سطح الکترودهای اصلاح‌شده صورت می‌پذیرد (۹)؛ بنابراین یافتن مواد مناسب با پایداری بالا، فعالیت کاتالیتیکی مطلوب و هدایت عالی برای اصلاح سطح الکترودها، همچنان به‌عنوان یک چالش مطرح است. با توجه به خواص منحصربه‌فرد الکترونیکی و هدایتی نانولوله‌های کربنی، ثابت شده است که الکترودهای اصلاح‌شده با این نانومواد، سبب بهبود عملکرد الکتروآنالیتیکی گونه‌های مختلف می‌شوند (۱۰).

هدف از مطالعه‌ی حاضر، ایجاد یک روش آنالیتیکی پایدار، حساس و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری بیس فنول آ در یک مسیر ساده، سریع و ارزان است. در این مقاله روش اندازه‌گیری بیس فنول آ بر اساس بررسی ولتامتری اکسیداسیون آن در سطح الکترودها، خمیر کربن اصلاح‌شده با آدنین و نانولوله‌های کربنی گزارش می‌گردد. پیک اکسیداسیون بیس فنول آ در سطح الکترودها اصلاح‌شده در مقایسه با الکترودها ساده به‌میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است و این مسئله نشان دهنده‌ی افزایش حساسیت در اندازه‌گیری این ترکیب است؛ بنابراین آدنین و نانولوله‌های کربنی می‌توانند عناصر سنجش مناسبی برای حس‌گرهای اندازه‌گیری بیس فنول آ باشند.

امروزه، آلودگی محیط زیست، به‌خصوص آلودگی اکوسیستم‌های آبی، جوامع انسانی و سایر موجودات زنده را درگیر مشکلات جدی نموده است. ترکیبات مختل‌کننده‌ی غدد درون‌ریز یا ترکیبات شبه استروژنی، به‌علت ایجاد اثرات منفی در انسان و حیوانات (ماهیان و دوزیستان) بسیار شایان توجه هستند. بیس فنول آ^۱ (BPA)، ۲ و ۲ بیس (۴-هیدروکسی فنیل) پروپان، یکی از اولین مواد شیمیایی کشف شده با خاصیت شبه استروژنی است. تا سال ۱۹۹۸، بیس فنول آ یک ماده‌ی شیمیایی بی‌خطر با سمیتی به‌مراتب کم‌تر از فنول ارزیابی می‌شد؛ اما با تحقیقات وسیع صورت‌گرفته در این سال، مشخص شد که این ترکیب نمی‌تواند به‌عنوان یک ماده‌ی شیمیایی کاملاً بی‌خطر تلقی گردد؛ چرا که بر هورمون‌های تولید مثل اثرات نامطلوبی دارد و باعث از کار افتادگی، ترشح بی‌رویه و تغییرات غیر قابل پیش‌بینی دیگری در آن‌ها می‌شود؛ لذا از اواخر سال ۱۹۹۸، این ترکیب در لیست مواد شیمیایی خطرآفرین طبقه‌بندی شد (۱). بیس فنول آ سبب کاهش قدرت باروری در انسان (۲)، انواع مختلف سرطان و اختلال در سیستم قلبی-عروقی و فعالیت مغزی نیز می‌شود (۳)؛ بنابراین یافتن یک روش تشخیص مؤثر برای تعیین سطح BPA بسیار ضروری است.

تاکنون روش‌های آنالیتیکی متعددی برای تشخیص بیس فنول آ مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به سنجش جذب ایمنی آنزیمی^۲ (۴)، کروماتوگرافی گازی/ طیف سنجی جرمی^۳ (۵)، کروماتوگرافی مایع/ طیف‌سنجی جرمی^۴ (۶)، فلورسانس^۵، کروماتوگرافی مایع^۶ (۷) و حس‌گرهای الکتروشیمیایی (۸) اشاره کرد. در میان این روش‌ها، حس-گرهای الکتروشیمیایی به‌دلیل اعتبار بالا، پاسخ سریع، تجهیزات

- 1- Bisphenol A
- 2- Enzyme linked immunosorbent assays (ELISA)
- 3- Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS)
- 4- Liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LC-MS)
- 5- Fluorescence
- 6- Liquid chromatography

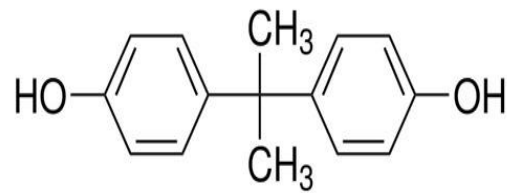
خوبی در یک هاون ساییده شدند تا خمیر کربن همگنی حاصل گردد. بخشی از این خمیر، به انتهای باز یک لوله‌ی شیشه‌ای فشرده شد و برای برقراری اتصال الکتریکی الکتروود، از یک سیم مسی استفاده شد که از یک سمت به خمیر کربن و از سمت دیگر توسط فیش به دستگاه الکتروشیمیایی متصل بود. قبل از ساخت الکتروود خمیر کربن، لوله‌ی شیشه‌ای مورد استفاده کاملاً با سمباده صاف و یک‌دست شده و با آب مقطر شست‌وشو داده شد. الکتروود آماده نیز پیش از هر بار استفاده بر روی کاغذ نرمی پولیش داده شده و با آب مقطر شسته شد. الکتروود اصلاح‌شده نیز به همین روش و با افزودن مقدار مناسبی از آدنین و نانولوله‌های کربنی به پودر گرافیت در آغاز کار، آماده شد.

یافته‌ها

بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروودها

در ابتدا، رفتار الکتروشیمیایی الکتروودها با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. تصویر شماره‌ی ۲- الف، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (a) CPE و (b) Adenine/CNT/CPE را در محلول ۱ mM پتاسیم فری سیانید/ پتاسیم فروسیانید (با نسبت حجمی یک به یک) و دامنه‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۸ ولت نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ارتفاع دماغه‌های اکسایشی و کاهش‌ی زوج ردوکس پتاسیم فری سیانید/ پتاسیم فروسیانید در سطح Adenine/CNT/CPE به‌طور واضحی نسبت به CPE افزایش می‌یابد؛ همچنین اختلاف پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی در سطح الکتروود اصلاح‌شده نسبت به الکتروود برهنه، به آهستگی کاهش می‌یابد. این نتایج حاکی از آن است که پس از اصلاح پیکره‌ی CPE با آدنین و نانولوله‌های کربنی، مقاومت در برابر انتقال الکترون به شدت کاهش یافته و نرخ انتقال الکترون بین سطح الکتروود و زوج ردوکس پتاسیم فری سیانید/ پتاسیم فروسیانید به‌طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد.

برای دستیابی به اطلاعات تکمیلی در رابطه با Adenine/CNT/CPE و نیز بررسی تغییرات مقاومت الکتریکی سطح الکتروودها، از تکنیک طیف‌سنجی امپدانس



شکل ۱- ساختار ملکولی بیس فنول آ (۱۱)

Figure 1- Molecular structure of BPA

مواد و روش‌ها

مواد و تجهیزات

بیس فنول آ از شرکت ترکیبات شیمیایی سیگما آلدریج^۱ (آلمان) خریداری شد. نانولوله‌های کربنی از شرکت آکادمی علوم تیمس نانو^۲ (چین)، پودر گرافیت از دایجونگ^۳ (کره جنوبی) و روغن پارافین از مرک^۴ (آلمان) تهیه شدند. محلول استوک ۰/۱ مولار بیس فنول آ در متانول آماده شده و در دمای ۴ درجه‌ی سانتی-گراد در یخچال نگهداری شد. محلول‌های مورد استفاده در آزمایش به‌صورت کاملاً تازه قبل از انجام آزمایش، از طریق رقیق کردن محلول استوک آماده شدند. همه‌ی مواد دیگر از درجه‌ی آنالیتیکی بوده و بدون تصفیه‌ی مجدد استفاده شدند. همه‌ی محلول‌ها با آب دو بار تقطیر آماده شدند.

آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از یک دستگاه پتانسیوستات/گالوانوستات (IVIUMTECHNOLOGY- VERTEX) ساخت کشور هلند و یک سل سه الکتروودی معمولی انجام شدند. یک الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با آدنین و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان الکتروود کار، یک سیم پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و یک الکتروود دابل جانکشن Ag/AgCl به‌عنوان الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. همه‌ی آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام شدند.

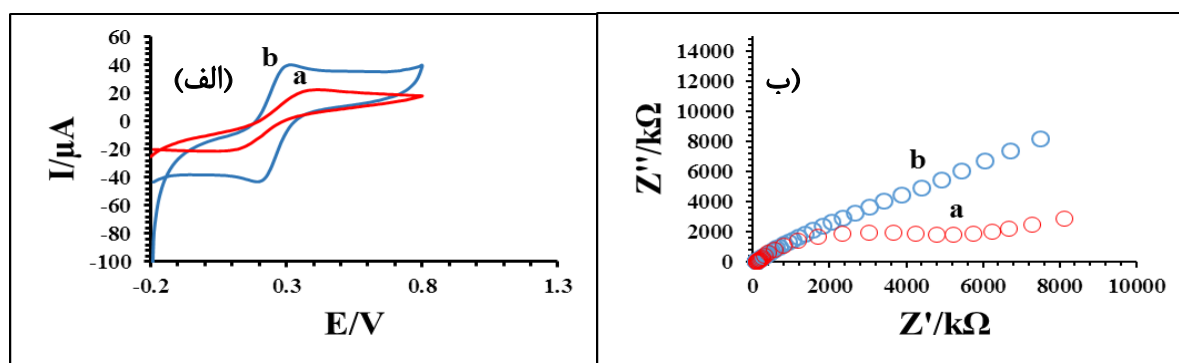
آماده‌سازی الکتروودهای خمیر کربن ساده و اصلاح‌شده

برای تهیه‌ی الکتروود خمیر کربن، پودر گرافیت و روغن پارافین به نسبت ۷۰ به ۳۰ (درصد وزنی-وزنی) با هم مخلوط و به

1-Sigma-Aldrich
2-Timesnano
3-Daejung
4-Merck

مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی مقاومت در برابر انتقال بار است؛ در صورتی که در سطح Adenine/CNT/CPE، این مقاومت به‌طور محسوسی کاهش یافته و یک خط راست قابل رؤیت است (شکل ۲-ب)؛ این امر را می‌توان ناشی از تاثیر بسزای CNT در افزایش فعالیت‌های الکتروکاتالیستی، بهبود واکنش‌های انتقال الکترون و کاهش رسوب سطح و همچنین فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب آدنین دانست. بنابراین، نتایج حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تأیید می‌کند که الکتروود اصلاح‌شده می‌تواند نرخ انتقال الکترون $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ را به نحو مؤثری افزایش دهد.

الکتروشیمیایی^۱ (EIS) بهره‌گرفته شد. نتایج حاصل، اطلاعات ارزش‌مندی را در رابطه با خصوصیات سطح الکترودهای مورد بررسی فراهم نموده است. نمودارهای نایکوئیست CPE و Adenine/CNT/CPE در محلول ۱ mM پتاسیم فری سیانید/ پتاسیم فروسیانید (با نسبت حجمی یک‌به‌یک) ثبت شدند (شکل ۲-ب). در منحنی نایکوئیست، شعاع نیم‌دایره به مقاومت در برابر انتقال بار (R_{ct}) در فصل مشترک الکترولیت و سطح الکتروود مربوط است که سینتیک انتقال الکترون را در سطح الکتروود و محلول نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲-ب، در سطح CPE یک نیم‌دایره‌ی متصل به یک خط راست



شکل ۲-الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱ mM پتاسیم فری سیانید/ پتاسیم فروسیانید (با نسبت حجمی یک به یک) در سطح CPE (a) و Adenine/CNT/CPE (b) در سرعت روبش 50 mV/s . ب) نمودارهای نایکوئیست CPE (a) و Adenine/CNT/CPE در محلول ذکر شده.

Figure 2- A) Cyclic voltammograms of 1 mM potassium ferricyanide/ potassium ferrocyanide solution (1:1) at the surface of a) CPE and b) Adenine/CNT/CPE at the scan rate of 50mV/s. B) EIS of a) CPE and b) Adenine/CNT/CPE in the mentioned solution.

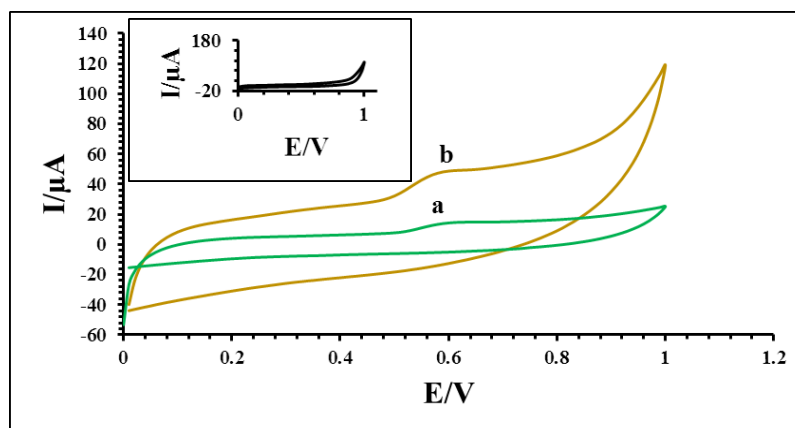
در محلول شاهد بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 7$) و سرعت روبش 50 mV/s نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود، الکترواکسایش Adenine/CNT/CPE در محلول شاهد بافر فسفات، الکتروفعال نیست و هیچ‌گونه دماغه‌ی آندی یا کاتدی نشان نمی‌دهد. به طوری که در منحنی a مشاهده می‌شود، بیس فنول آ در سطح CPE، یک دماغه‌ی اکسایشی در پتانسیل 0.16 V (با جریان دماغه‌ی $14/6 \text{ μA}$) نسبت به الکتروود مرجع ایجاد می‌کند و پس از اصلاح پیکره‌ی CPE با آدنین و نانولوله‌های کربنی، ارتفاع این دماغه در حدود $34/1164 \text{ μA}$

مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی بیس فنول آ در سطح (Adenine/CNT/CPE) به‌منظور مطالعه‌ی رفتار الکتروشیمیایی بیس فنول آ، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بیس فنول آ ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) در محلول بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 7$) در سطح CPE (a) و Adenine/CNT/CPE (b) ثبت شدند (شکل ۳)؛ همچنین کادر

1-Electrochemical impedance spectroscopy
درون شکل، ولتاموگرام چرخه‌ای Adenine/CNT/CPE را

در این کار با نتایج مربوط به پژوهش آقای جایشروسی سرینیوس و همکاران (۱۳) که از نانولوله‌های کربنی در پیکره-ی الکتروکد خیمیر کربن استفاده کردند، ملاحظه می‌گردد که آدنین تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر افزایش جریان دماغه‌ی اکسایشی بیس فنول آ داشته است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که آدنین انتخاب مناسبی برای اصلاح الکتروکد خیمیر کربن بوده است.

افزایش می‌یابد (منحنی b)؛ بنابراین می‌توان دریافت که وجود آدنین و نانولوله‌های کربنی در پیکره‌ی CPE، به واسطه‌ی ویژگی‌های الکتروکاتالیستی مطلوب این ترکیبات سبب افزایش جریان دماغه‌ی اکسایشی در ولتاموگرام چرخه‌ای بیس فنول آ می‌گردد؛ همچنین، با توجه به شکل ۳ و سایر گزارش‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که پاسخ الکتروکد به بیس فنول آ کاملاً غیر قابل برگشت است (۱۲). علاوه بر این، از مقایسه جریان دماغه-ی اکسایشی بیس فنول آ در سطح Adenine/CNT/CPE



شکل ۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بیس فنول آ ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) در محلول بافر فسفات ($\text{pH} = 7$) در سطح (a) CPE و (b) Adenine/CNT/CPE در سرعت روبش 50 mV/s . کادر درون شکل، ولتاموگرام چرخه‌ای Adenine/CNT/CPE را در محلول شاهد بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 7$) و سرعت روبش 50 mV/s نشان می‌دهد.

Figure 3- Cyclic voltammograms of BPA ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) in 0.1 M phosphate buffer solution ($\text{pH} = 7$) at the surface of a) CPE and b) Adenine/CNT/CPE at the scan rate of 50 mV/s . The inset displays CV of Adenine/CNT/CPE in blank and at the scan rate of 50 mV/s .

دماغه‌های اکسایشی افزایش یافته و به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شوند. این امر نشان دهنده‌ی وجود محدودیت‌های سینتیکی در فرآیند انتقال بار است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، بین شدت جریان دماغه‌ی آندی و جذر سرعت روبش پتانسیل رابطه‌ای خطی برقرار است که این مسأله حاکی از انتشاری بودن فرآیند اکسایش بیس فنول آ در سطح الکتروکد اصلاح‌شده است (۱۴) (کادر درون شکل ۴-الف).

$$y = 10/435x - 17/661 \quad (1)$$

$$R^2 = 0/9927$$

مطالعه‌ی اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی بیس فنول آ در سطح (Adenine/CNT/CPE) اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی بیس فنول آ از روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول 0.1 M بافر فسفات ($\text{pH} = 7$) حاوی سدیم کلراید 1 M در سرعت‌های روبش مختلف ($5-120 \text{ mV/s}$) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴-الف). به‌طوری‌که مشاهده می‌شود، جریان و پتانسیل دماغه‌ی بیس فنول آ در سطح Adenine/CNT/CPE کاملاً تحت تأثیر سرعت روبش پتانسیل است و با افزایش آن، جریان

$$\Delta E_{pa} = E_p - E_{p/2} = (47.7/\alpha) \text{ mV} \quad (3)$$

از این رو، مقدار α معادل 0.52 محاسبه شده است. همچنین، تعداد الکترون‌های انتقال یافته (n) نیز طبق معادله-۱۵ زیر قابل محاسبه است:

$$E_{pa} = E^{0'} - \{RT / [(1-\alpha) nF]\} \ln \{RTk_0 / [(1-\alpha) nF]\} + \{RT / (1-\alpha) nF\} \ln v \quad (4)$$

پتانسیل (V)، بر روی محور عمودی که $v = 0$ است، $E^{0'}$ تعیین مقدار می‌شود. بدین ترتیب مقدار n نیز برابر ۲ محاسبه شده است.

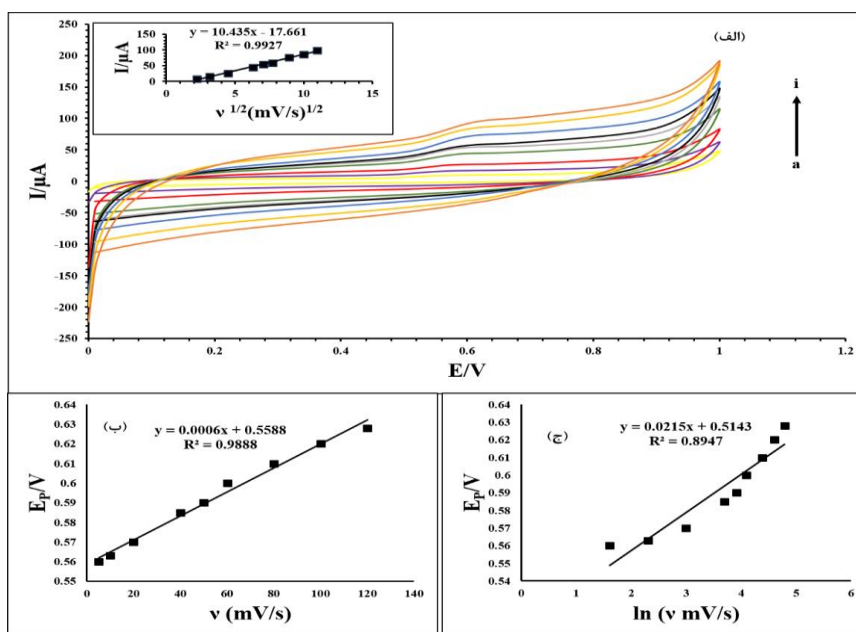
علاوه بر این، یک رابطه‌ی خطی بین پتانسیل پیک اکسایشی و لگاریتم سرعت روبش پتانسیل نیز برقرار است:

$$y = 0.215x + 0.5 \quad (2)$$

$$R^2 = 0.8947$$

برای واکنش‌های برگشت ناپذیر آندی کنترل شده با انتشار، ضریب انتقال الکترون (α) مطابق معادله‌ی زیر از تفاوت میان پتانسیل پیک (E_p) و پتانسیل نیم موج ($E_{p/2}$) به دست می‌آید:

در این معادله $E^{0'}$ پتانسیل فرمال است. با برون یابی نمودار پتانسیل دماغه‌های آندی (E_{pa}) نسبت به سرعت روبش



شکل ۴- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بیس فنول آ ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) در محلول بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 7$) حاوی سدیم کلراید 1 M در سطح Adenine/CNT/CPE در سرعت‌های روبش مختلف (a) ۵، (b) ۱۰، (c) ۲۰، (d) ۴۰، (e) ۵۰، (f) ۶۰، (g) ۸۰، (h) ۱۰۰ و (i) ۱۲۰ mV/s . کادر درون شکل (الف) نمودار تغییرات شدت جریان دماغه‌های اکسایشی را بر جذر حسب سرعت روبش پتانسیل نشان می‌دهد. (ب) و (ج) به ترتیب نمودارهای پتانسیل دماغه‌های آندی بر حسب v و $\ln v$.

Figure 4- A) Cyclic voltammograms of BPA ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) in 0.1 M phosphate buffer solution ($\text{pH} = 7$) containing 1 M NaCl at the surface of Adenine/CNT/CPE and different scan rates of a) 5, b) 10, c) 20, d) 40, e) 50, f) 60, g) 80, h) 100 and i) 120 mV/s . The inset displays the dependence of oxidation peak current on square root of scan rate. B and C) The relationship between E_p and v , $\ln v$, respectively.

معیارگیری با رسم نمودار I_{pa} بر حسب غلظت بیس فنول آ در سطح Adenine/CNT/CPE و در سرعت روبش 50 mV/s به دست می‌آید (شکل ۵-ب). همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، Adenine/CNT/CPE دارای دو محدوده‌ی خطی، یکی از 30 تا $600 \mu\text{M}$ و دیگری از 1000 تا $6000 \mu\text{M}$ است:

$$y = 0.0344x + 45 \quad (5)$$

$$R^2 = 0.9951$$

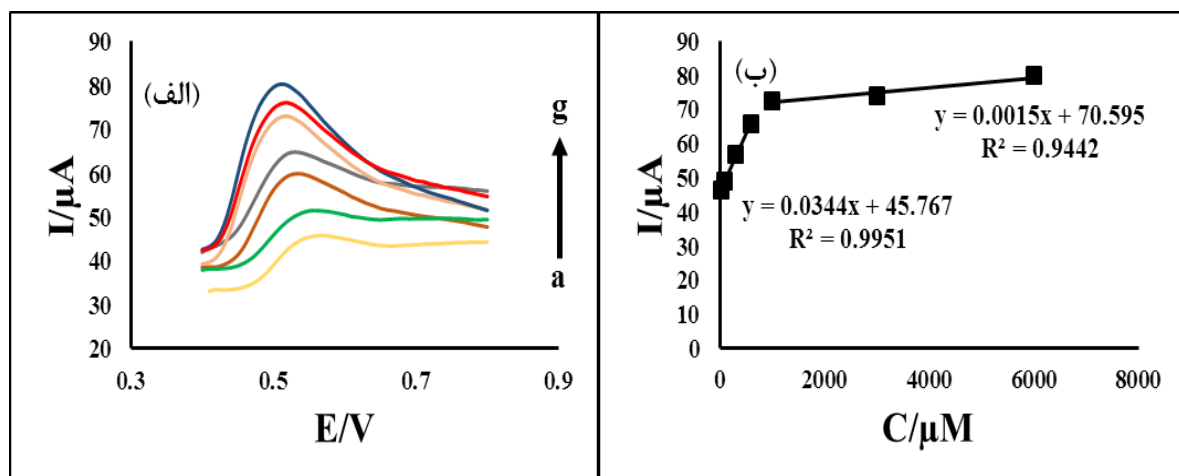
$$y = 0.0015x + 70.595 \quad (6)$$

$$R^2 = 0.9442$$

که با استفاده از معادله‌ی (۷) حد تشخیص بیس فنول آ در اولین محدوده‌ی خطی برابر با $10/2 \mu\text{M}$ محاسبه شد.

تعیین محدوده‌ی خطی غلظت و محاسبه حد تشخیص

برای تعیین رابطه‌ی بین غلظت بیس فنول آ و جریان حاصل از اکسایش الکتروشیمیایی آن، از روش ولتامتری پالس تفاضلی در محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از بیس فنول آ استفاده شد و شدت جریان الکتروکاتالیستی اکسایش بیس فنول آ در سطح الکتروود، به‌عنوان علامت تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی آن در نظر گرفته شد. شکل ۵-الف، ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی را در محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از بیس فنول آ در سطح Adenine/CNT/CPE در سرعت روبش 50 mV/s نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت بیس فنول آ در محلول، ارتفاع دماغه‌ی اکسایش آن نیز به‌طور واضحی افزایش می‌یابد. نمودار



$$LOD = 3\sigma/S$$

شکل ۵-الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی در حضور غلظت‌های متفاوت بیس فنول آ در سرعت روبش 50 mV/s به ترتیب: (a) 30 ، (b) 100 ، (c) 300 ، (d) 600 ، (e) 1000 ، (f) 3000 و (g) $6000 \mu\text{M}$ در محلول بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 7$) حاوی سدیم کلراید 1 M در سطح Adenine/CNT/CPE. (ب) نمودار معیارگیری بر مبنای داده‌های قسمت الف.

Figure 5- A) Differential pulse voltammograms of various concentrations of BPA a) 30, b) 100, c) 300, d) 600, e) 1000, f) 3000 and g) 6000 μM at the scan rate of 50 mV/s and in 0.1 M phosphate buffer solution ($\text{pH} = 7$) containing 1 M NaCl at the surface of Adenine/CNT/CPE. B) Calibration curve according to data of chart A.

سنسورهای الکتروشیمیایی در جدول ۱ ارایه شده است.

مقایسه‌ی کم‌ترین حد تشخیص به دست آمده در این پژوهش با نتایج حاصل از الکترودهای اصلاح شده‌ی بکار رفته در سایر

جدول ۱- مقایسه‌ی عملکرد الکترودهای اصلاح شده‌ی مختلف در اندازه‌گیری بیس فنول آ

Table 1- Comparison of the performance of different modified electrodes in BPA determination

الکتروده	تکنیک	pH	کم‌ترین حد تشخیص (μM)	محدوده‌ی خطی (μM)	مراجع
CoPc/CPE	DPV	۷/۶	۰/۰۱	۰/۰۸۷۵-۰/۱۲۵	(۳)
Graphene/GCE	DPV	۷	۰/۰۴۶۸۹	۰/۰۵-۱	(۱۴)
PEDOT/GCE	DPV	۷/۸	۵۵	۹۰-۴۱۰	(۶)
MWCNTs-TiN/GC	DPV	۶	۰/۰۵	۰/۱-۵۰	(۱۲)
Adenine/CNT/CPE	DPV	۷	۱۰/۲	۳۰-۶۰۰	This work

بحث و نتیجه‌گیری

با استفاده از خواص عالی آدنین و نانولوله‌های کربنی، یک روش الکتروشیمیایی دقیق، حساس و معتبر برای اندازه‌گیری بیس فنول آ ارائه شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی بیس فنول آ در سطح Adenine/CNT/CPE با بهره‌گیری از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی صورت پذیرفت. در مقایسه با الکتروده ساده، الکتروده اصلاح‌شده‌ی به‌کار رفته در این پژوهش، نه تنها فعالیت کاتالیزوری قوی بلکه عملکرد آنالیتیکی و تکرارپذیری قابل ملاحظه‌ای نسبت به بیس فنول آ از خود نشان داد. این روش از مزایایی نظیر حساسیت بالا، سادگی، پاسخ سریع و هزینه‌ی کم برخوردار است.

منابع

1. induces growth, differentiation, and c-fos gene expression in the female reproductive tract. *Endocrinology*. 1998;139(6):2741-7.
2. Kim A, Li C-R, Jin C-F, Lee KW, Lee S-H, Shon K-J, et al. A sensitive and reliable quantification method for bisphenol A based on modified competitive ELISA method. *Chemosphere*. 2007;68(7):1204-9.
3. Gómez M, Agüera A, Mezcua M, Hurtado J, Mocholí F, Fernández-Alba A. Simultaneous analysis of neutral and acidic pharmaceuticals as well as related compounds by gas chromatography-tandem mass spectrometry in wastewater. *Talanta*. 2007;73(2):314-20.
4. Mazzotta E, Malitesta C, Margapoti E. Direct electrochemical detection of bisphenol A at PEDOT-modified glassy carbon electrodes. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2013;405(11):3587-92.
5. Rezaee M, Yamini Y, Shariati S, Esrafil A, Shamsipur M. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance
6. Pojana G, Gomiero A, Jonkers N, Marcomini A. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environment International*. 2007;33(7):929-36.
7. Safe SH. Endocrine disruptors and human health--is there a problem? An update. *Environmental Health Perspectives*. 2000;108(6):487.
8. Steinmetz R, Mitchner NA, Grant A, Allen DL, Bigsby RM, Ben-Jonathan N. The xenoestrogen bisphenol A

12. Wang J-Y, Zhangl J-W, Xu H-H, Lv W-X, Kong F-Y, Wang W. Facile and Sensitive Determination of bisphenol A Based on MWCNTs-TiN Nanocomposites Modified Glassy Carbon Electrode. *Int J Electrochem Sci.* 2016;11:10246-55.
13. Srinivas J, Mascarenhas RJ, D'Souza O, Satpati AK, Mekhalif Z. Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A at Oxidized Multi-walled Carbon Nanotube Modified Carbon Paste Electrode. *Analytical Chemistry Letters.* 2017;7(1):52-64.
14. Ntsendwana B, Mamba B, Sampath S, Arotiba O. Electrochemical detection of bisphenol A using graphene-modified glassy carbon electrode. *Int J Electrochem Sci.* 2012;7(4):3501-12.
15. Liu H-H, Lu J-L, Zhang M, Pang D-W, Abruña HD. Direct electrochemistry of cytochrome c surface-confined on DNA-modified gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2003;544:93-100.
- liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water samples. *Journal of Chromatography A.* 2009;1216(9):1511-4.
8. Inoue K, Kato K, Yoshimura Y, Makino T, Nakazawa H. Determination of bisphenol A in human serum by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications.* 2000;749(1):17-23.
9. Ngundi MM, Sadik OA, Yamaguchi T, Suye S-i. First comparative reaction mechanisms of β -estradiol and selected environmental hormones in a redox environment. *Electrochemistry communications.* 2003;5(1):61-7.
10. Wang J, Li M, Shi Z, Li N, Gu Z. Electrocatalytic oxidation of norepinephrine at a glassy carbon electrode modified with single wall carbon nanotubes. *Electroanalysis.* 2002;14(3):225-30.
11. Jacoby M. Trading places with bisphenol A. *Chemical and Engineering News,* Dec. 2008;15:31.