

اندازه گیری ولتامتری غیرمستقیم یون  $Zn^{2+}$  توسط الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با

## چیتوسان و فروسیانید

ابراهیم زارعی<sup>۱\*</sup>، محمدرضا جمالی<sup>۲</sup>، فریده احمدی<sup>۲</sup>

گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۱۸

## چکیده

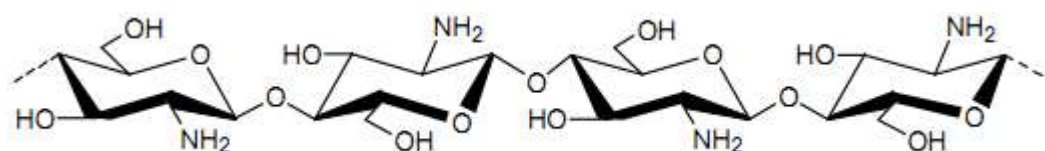
در این کار تحقیقاتی، یک الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چیتوسان و فروسیانید برای اندازه‌گیری ولتامتری غیرمستقیم یون  $Zn^{2+}$  به کار گرفته شده است. برای تهیه این الکتروود اصلاح شده، ابتدا، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چیتوسان (Ch/CPE) از طریق مخلوط نمودن نسبت مشخصی از پودر گرافیت، روغن پارافین و چیتوسان تهیه شد. سپس، فروسیانید به ویژه از طریق جذب الکتروستاتیک و به صورت مدار باز در سطح Ch/CPE قرار گرفت. کاهش جریان دماغه آندی ولتاموگرام چرخه‌ای فروسیانید جذب شده در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده چیتوسان و فروسیانید (Fe/Ch/CPE) در حضور یون  $Zn^{2+}$  برای اندازه‌گیری غیرمستقیم این یون مورد استفاده قرار گرفت. اثر عوامل مختلف بر پاسخ Fe/Ch/CPE مانند درصد چیتوسان در خمیر کربن، زمان تجمع فروسیانید در سطح الکتروود، غلظت فروسیانید و pH محلول بررسی و بهینه شد. مطالعات نشان داد که پاسخ Fe/Ch/CPE به یون روی، در دو محدوده از غلظت به ترتیب  $0.019-0.122$  mM و  $20.00-0.122$  mM خطی است و حد تشخیص (LOD) روش  $5.02 \times 10^{-7}$  M بر اساس سه برابر انحراف استاندارد (۳σ) می‌باشد. همچنین، این روش به طور موفق برای اندازه‌گیری یون  $Zn^{2+}$  در نمونه حقیقی دارو به کار گرفته شد. **کلمات کلیدی:** اندازه‌گیری ولتامتری غیرمستقیم، یون  $Zn^{2+}$ ، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده، چیتوسان، فروسیانید.

## ۱- مقدمه

روی دومین یون فلز واسطه از نظر فراوانی در بدن انسان است. روی یک عنصر مهم برای همه حیوانات از جمله انسان است. روی در غذاهای مختلف مانند برنج، غلات، گوشت، کبد، صدف، پنیر، آجیل، چندین آنزیم و پروتئین‌های متصل به DNA یافت می‌شود. این نقش فیزیولوژیکی قابل توجهی را در انسان ایفا می‌کند مانند تولید مثل پستانداران، رونویسی ژن، عملکرد سیستم ایمنی، عملکرد مغزی و آسیب شناسی [۱]. روی یکی از عوامل مهم در اختلالات عصبی مانند صرع و بیماری آلزایمر است و همچنین می‌تواند به طور مستقیم چندین عمل آنزیمی و سلولی را کنترل کند [۲]. دوز توصیه شده روزانه روی برای زنان ۱۲ میلی‌گرم و برای مردان ۱۵ میلی‌گرم است. روی در گالوانیزه فلزات آهنی، آلیاژهای برنجی و در پوست به عنوان مواد ضد عفونی، آماده‌سازی مواد معدنی ویتامین، قطره چشم، شستشوی دهان، کرم‌ها، پمادها و علیه انواع مختلف عفونت استفاده می‌شود. علائم

کمبود روی منجر به از دست دادن مو، کاهش باروری، بهبودی آهسته زخم، کاهش احساسات مزه و بوی، عقب ماندگی رشد کودکان، مشکلات پوستی، از دست دادن اشتها، بی حالی، دیابت، بیماری کبد داسی شکل، بیماری مزمن کبدی، بیماری مزمن کلیوی و افزایش حساسیت به عفونت. سطح بسیار بالایی از روی باعث بیماری ویلسون می شود، باعث آسیب به لوزالمعده می شود، احتمال ابتلا به سرطان پروستات را در سیستم انسان افزایش می دهد، متابولیسم پروتئین را مختل می کند و در گیاهان، محتوای کلروفیل را کاهش می دهد. قرار گرفتن در معرض روی کلرید می تواند باعث اختلالات تنفسی شود [۳]. بنابراین تعیین روی در چنین آماده سازی نیازمند نه تنها روش دقیق و با صحت بالا است، بلکه مهم تر از همه، انتخابی است. اندازه گیری روی در مقیاس میکرو به کمک چند روش تجزیه ای نظیر اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS)، پلاروگرافی، اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه X، اسپکتروسکوپی نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES)، ولتامتری و روش های دیگر انجام شده است [۴-۱۲]. از بین این روش ها، روش ولتامتری به دلیل قیمت ارزان و حساسیت مناسب مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. در بین روش های ولتامتری، تکنیک های ولتامتری با برهنه سازی آندی و کاتدی بیشترین کاربرد را در تعیین کمی یون  $Zn^{2+}$  داشته اند.

از طرف دیگر، چیتوسان یک زیست پلیمر شبیه سلولز می باشد، که شامل گروه های عاملی واکنش پذیر آمین و هیدروکسیل است (شکل ۱). این پلیمر به طور وسیع به عنوان پیکره ای برای تثبیت گونه های مختلف به کار برده شده است [۱۳، ۱۴]. به دلیل هدایت الکتریکی نسبتاً پایین این پلیمر، از ترکیب این پلیمر با نانو لوله های کربنی، واسطه گره های ردوکس و نانو ذرات فلزی به عنوان حسگرهای الکتروشیمیایی استفاده شده است [۱۵، ۱۶]. برخی ویژگی های کمپلکس های تثبیت شده فروسیانید و فری-سیانید در چیتوسان و برهمکنش های بین آنها توسط رودریگس و همکاران مطالعه شده است [۱۷].



شکل ۱- ساختار پلیمر چیتوسان

در این کار تحقیقاتی، از یک روش ساده، ارزان، با حساسیت و انتخابگری مناسب و به دور از مشکلات عملیاتی تکنیک های برهنه سازی نظیر هوادهی با گاز نیتروژن، برای اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$  استفاده شده است. برای این منظور، یک الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چیتوسان و فروسیانید برای اندازه گیری ولتامتری غیرمستقیم یون  $Zn^{2+}$  به کار گرفته شده است. مقدار برخی عوامل تأثیرگذار بر پاسخ نظیر درصد چیتوسان در خمیر کربن، زمان تجمع فروسیانید در سطح الکتروود، غلظت فروسیانید و pH بهینه گردید. همچنین، توانمندی این روش برای اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$  در نمونه دارویی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

پودر گرافیت، روغن پارافین با دانسیته بالا از شرکت فلوکا و پلیمر چیتوسان (با جرم مولکولی  $300000-1000000$  g/mol) از شرکت آکروس (Acros) کشور آمریکا برای تهیه Ch/CPE به کار گرفته شد. پتاسیم هگزاآسیانو فرات (II) یا فروسیانید  $(K_4Fe(CN)_6)$  و روی سولفات  $(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)$  از شرکت مرک استفاده گردید. همه محلول‌ها از آب دو بار تقطیر تهیه شد. همه مواد دیگر با خلوص تجزیه‌ای مورد استفاده گرفتند. بافرهای فسفات به عنوان الکترولیت پشتیبان و تنظیم کننده pH به کار رفتند.

### ۲-۲- دستگاہوری

برای انجام اندازه‌گیری‌های ولتامتری از پتانسیواستا-گالوانواستای متروهم مدل ۷۹۷ VA ساخت کشور هلند دارای سل الکتروشیمیایی سه الکترودی استفاده شد. الکترودهای خمیر کربن اصلاح نشده (CPE)، خمیر کربن اصلاح شده با چیتوسان (Ch/CPE) و الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده چیتوسان و فروسیانید (Fe/Ch/CPE) به عنوان الکترودهای کار استفاده شدند. همچنین الکترودهای میله پلاتینی به عنوان الکترودهای کمکی و  $Ag/AgCl/KCl$  (3M) در نقش الکترودهای مرجع بکار گرفته شدند. اندازه‌گیری‌های pH با کمک pH متر دنور (Denver) مدل ۸۲۷ مجهز به الکترودهای شیشه‌ای شرکت متروهم انجام شد.

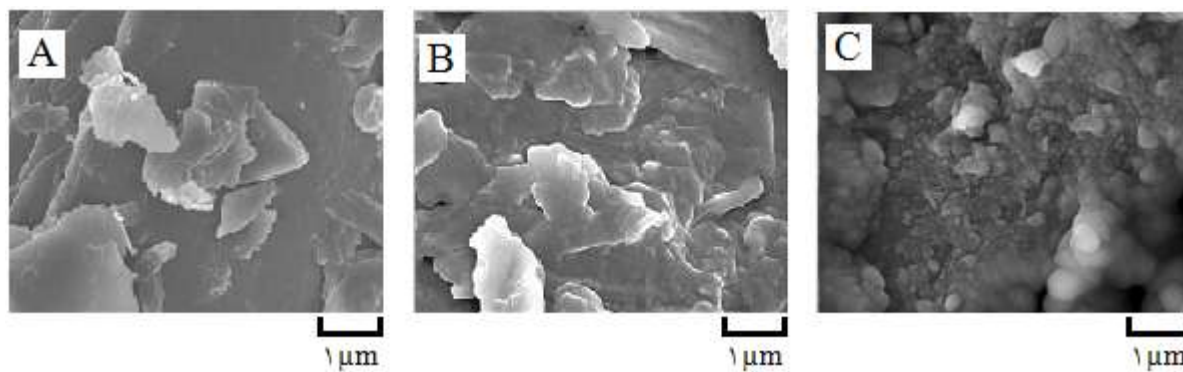
### ۲-۳- ساخت الکترودهای کار

CPE از مخلوط نمودن پودر گرافیت و روغن پارافین با نسبت وزنی/وزنی ۱۸:۷ در یک هاون دستی تهیه شد. برای ساختن Ch/CPE، ۰/۹۰ گرم پودر گرافیت، ۰/۳۵ گرم روغن پارافین و مقادیر معینی از چیتوسان استفاده گردید. به منظور به دست آوردن الکترودهای با درصدهای متفاوت چیتوسان، مقدار چیتوسان در Ch/CPE تغییر داده شد. Fe/Ch/CPE با قرار دادن Ch/CPE در محلول‌های با غلظت‌های مشخص فروسیانید برای مدت زمان‌های معین به صورت مدار باز، آماده‌سازی شد. برای تهیه Fe/Ch/CPE با بهترین پاسخ، غلظت و زمان تجمع فروسیانید در سطح Ch/CPE نیز مورد تغییر قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ریخت‌شناسی سطوح الکترودهای کار تهیه شده

ریخت‌شناسی سطوح الکترودهای کار ساخته شده، توسط SEM انجام شد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پس از اضافه نمودن چیتوسان در خمیر کربن، سطح Ch/CPE نسبت به سطح CPE اصلاح نشده (مقایسه شکل‌های ۲-A و ۲-B) ناهموارتر شد. در مورد Fe/Ch/CPE، می‌توان از شکل ۲-C نتیجه گرفت که پس از قرار دادن Ch/CPE در محلول فروسیانید، ذرات فروسیانید روی سطح الکترودها توزیع شده‌اند.



شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به سطوح الکترودهای کار (A) CPE، (B) Ch/CPE و (C) Fe/Ch/CPE

### ۲-۳- رفتار الکتروشیمیایی Fe/Ch/CPE

شکل ۳-A ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Fe/Ch/CPE را در محلول بافر فسفات ( $pH = 7$ ) در سرعت‌های روبش پتانسیل مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش سرعت روبش، جریان‌های دماغه آندی و کاتدی فروسیانید تثبیت شده در سطح این الکتروود افزایش می‌یابد. همچنین، پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی فروسیانید با افزایش سرعت روبش پتانسیل به ترتیب به مقادیر مثبت‌تر و کم منفی‌تر جابجا می‌شود. در نتیجه، اختلاف پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی فروسیانید افزایش می‌یابد. در سرعت‌های روبش پایین ( $50-10 \text{ mV s}^{-1}$ )، رابطه خطی بین پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی فروسیانید و سرعت روبش پتانسیل (شکل ۳-B) می‌تواند نشان دهنده این مورد باشد که فرایند انتقال الکترون در لایه انتشار، کنترل شده با سینتیک انتقال الکترون است. پوشش سطحی ( $\Gamma^*$ ) گونه‌های الکتروفعال فروسیانید در سطح الکتروود به کمک رابطه زیر،  $2/330 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  محاسبه شد.

$$I_p = (n^2 F^2 / 4RT) v A \Gamma^* \quad (1)$$

این رابطه برای گونه‌های جذب شده در سطح الکتروود و با رفتار الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر قابل کاربرد است [۱۸]. در این رابطه،  $I_p$ ،  $n$ ،  $v$  و  $A$  به ترتیب به معنای جریان دماغه ولتاموگرام‌ها، تعداد الکترون درگیر در واکنش انتقال الکترون ( $n = 1$ )، سرعت روبش پتانسیل و سطح الکتروود ( $0.28 \text{ cm}^2$ ) می‌باشند. در سرعت‌های روبش بزرگتر از  $75 \text{ mV s}^{-1}$ ، جریان دماغه‌های آندی و کاتدی فروسیانید به طور خطی به جذر سرعت‌های روبش وابسته است (شکل ۳-C). این وابستگی، مشخص می‌کند که در سرعت‌های روبش بالا، فرایند کنترل شده با انتشار غالب می‌باشد که دلیل این امر ممکن است به خنثی شدن سطح الکتروود با یون‌های محلول در طی فرایند اکسایش-کاهش مربوط باشد [۱۹].

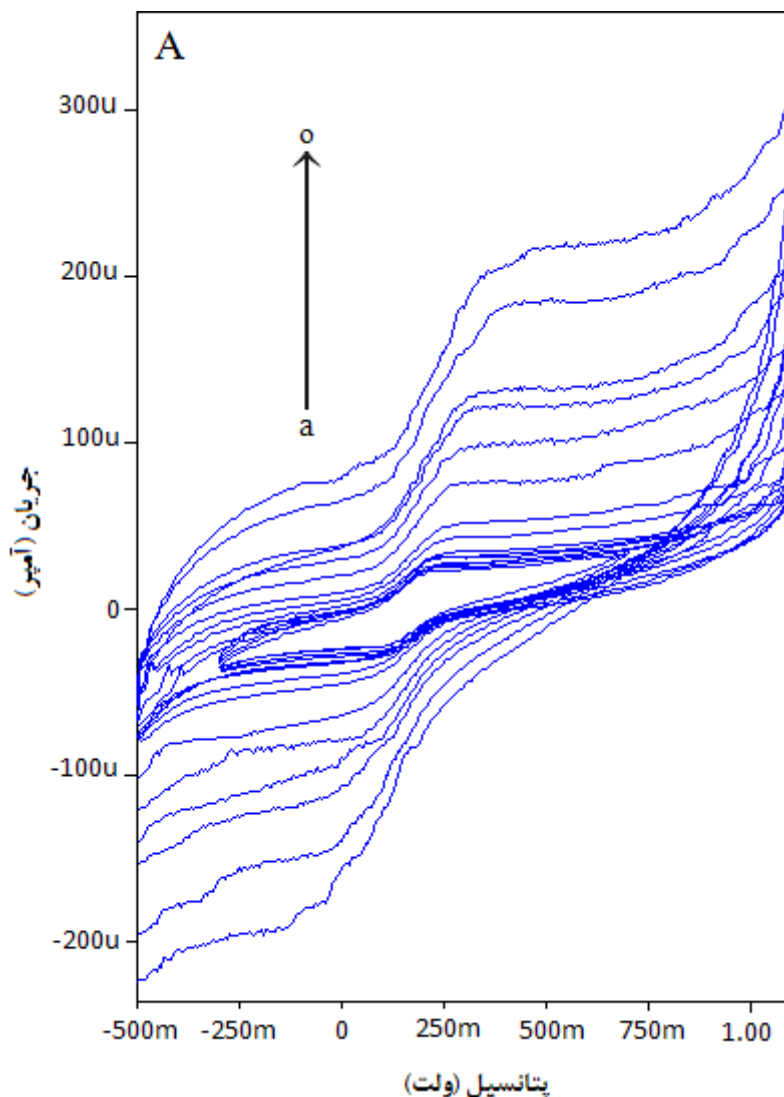
همچنین، اثر سرعت روبش بر پتانسیل دماغه مطالعه شد. همانطور که در شکل ۳-A مشاهده می‌گردد، پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی فروسیانید با افزایش سرعت روبش پتانسیل به ترتیب به مقادیر مثبت‌تر و کم منفی‌تر جابجا می‌شود. بر اساس روابط

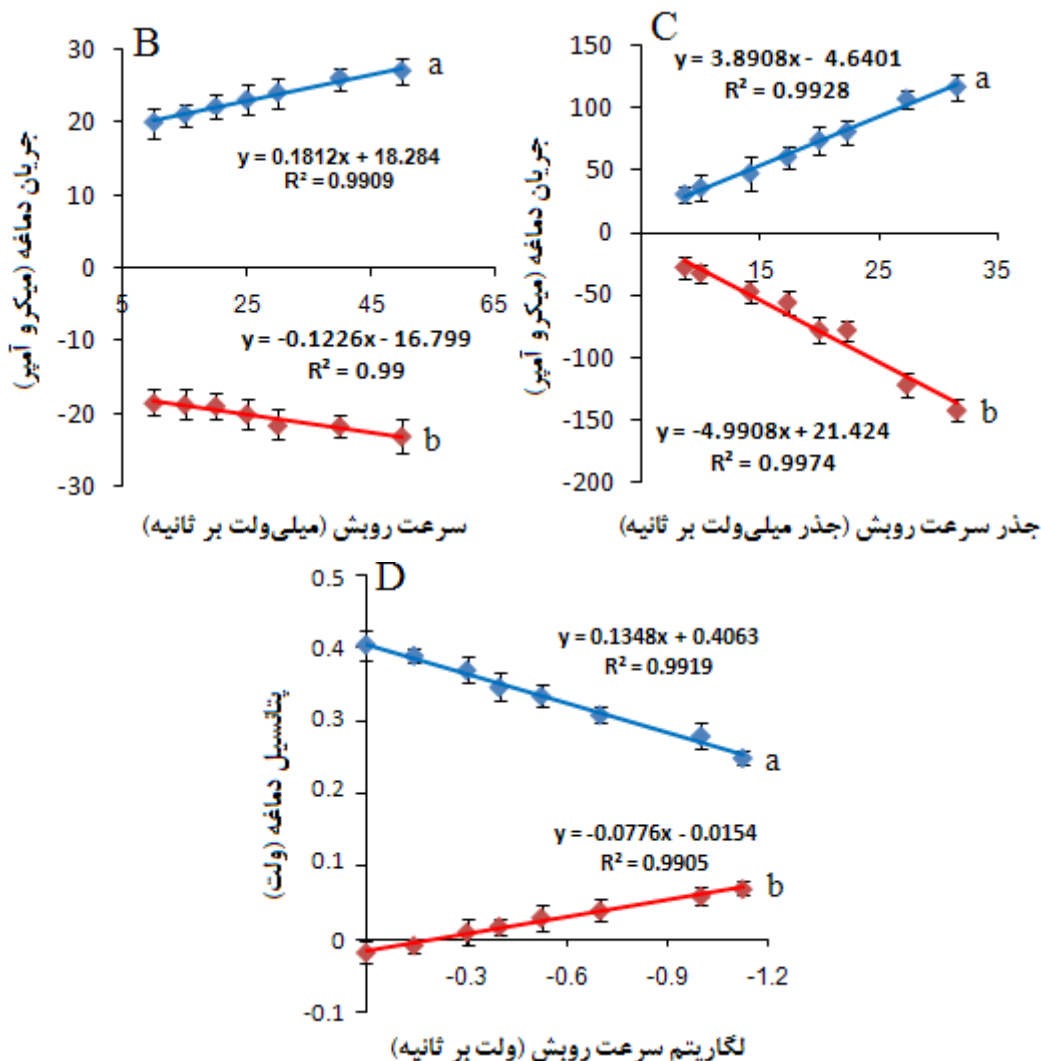
توسعه داده شده توسط لایرون (Laviron)، هنگامی که اختلاف پتانسیل‌های دماغه،  $\Delta E_p$ ، بزرگتر از  $200 \text{ mV/n}$  باشد، پتانسیل دماغه و سرعت روبش بر اساس رابطه زیر با یکدیگر متناسب هستند [۲۰]:

$$E_p = f(\log v) \quad (2)$$

در سرعت‌های روبش بزرگتر از  $75 \text{ mV s}^{-1}$ ، بین لگاریتم سرعت روبش و پتانسیل‌های دماغه رابطه خطی وجود دارد (شکل ۳- D). شیب نمودارهای این شکل برای دماغه‌های آندی و کاتدی به ترتیب برابر با  $2/3RT/(1-\alpha)nF$  و  $-2/3RT/\alpha nF$  است. به کمک این شیب‌ها، ضریب انتقال الکترون گونه‌های فروسیانید تثبیت شده در سطح الکتروود،  $\alpha$ ، به دست آمد. همچنین، به کمک رابطه زیر، ثابت سرعت استاندارد انتقال الکترون این یون‌های فروسیانید در سطح  $\text{Fe/Ch/CPE}$ ،  $k_s$ ،  $\text{cm s}^{-1}$  تخمین زده شد.

$$\log k_s = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha)\log\alpha - \log(RT/nFv) - [\alpha(1-\alpha)nF\Delta E_p]/(2/3RT) \quad (3)$$

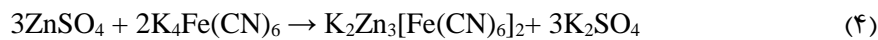




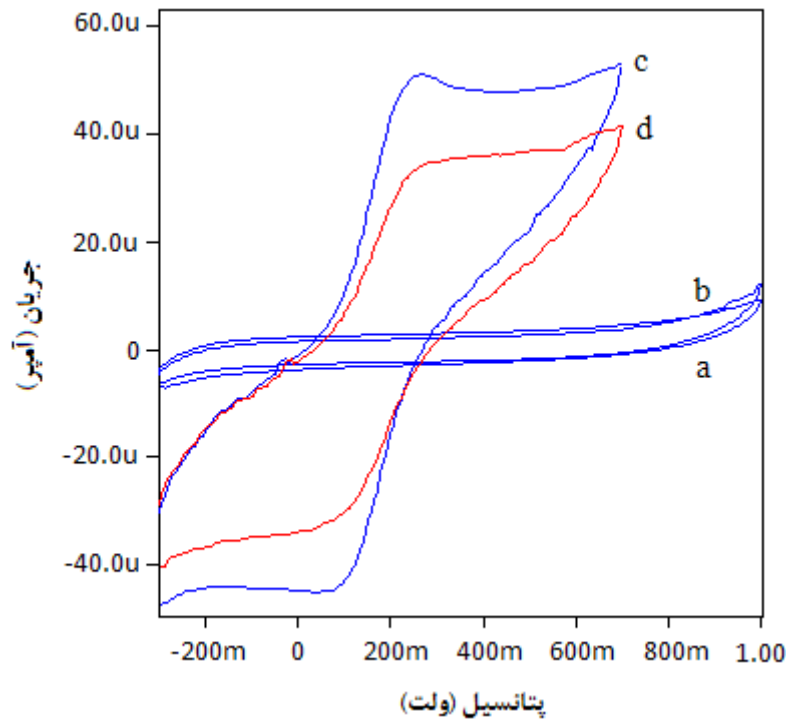
شکل ۳- (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Fe/Ch/CPE در محلول بافر فسفات (pH = 7) با سرعت‌های روبش مختلف: (a) ۱۰، (b) ۱۵، (c) ۲۰، (d) ۲۵، (e) ۳۰، (f) ۴۰، (g) ۵۰، (h) ۷۵، (i) ۱۰۰، (j) ۲۰۰، (k) ۳۰۰، (l) ۴۰۰، (m) ۵۰۰، (n) ۷۵۰ و (o)  $1.000 \text{ mV s}^{-1}$  و (B) و (C) وابستگی خطی جریان دماغه‌های آندی (a) و کاتدی (b) ولتاموگرام‌های (A) به ترتیب نسبت به سرعت روبش و جذر سرعت روبش. (D) ارتباط خطی پتانسیل دماغه‌های آندی (a) و کاتدی (b) ولتاموگرام‌های (A) نسبت به لگاریتم سرعت روبش

### ۳-۳- رفتار الکتروشیمیایی Fe/Ch/CPE در حضور یون $Zn^{2+}$

به منظور بررسی پاسخ Fe/Ch/CPE به یون  $Zn^{2+}$ ، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Ch/CPE و Fe/Ch/CPE در حضور و غیاب یون  $Zn^{2+}$  ثبت گردید (شکل ۴). همانطور که در این شکل دیده می‌شود، یون روی در سطح الکتروود خمیر کربن غیرالکتروفعال است (مقایسه شکل‌های ۴-a و ۴-b). در نتیجه امکان اندازه‌گیری ولتامتری مستقیم یون روی در سطح CPE وجود ندارد. از طرف دیگر، با توجه به ولتاموگرام‌های ۴-c و ۴-d که به ترتیب مربوط به رفتار الکتروشیمیایی Fe/Ch/CPE می‌باشد، توانمندی این الکتروود برای اندازه‌گیری غیرمستقیم اثبات می‌گردد. دلیل کاهش جریان دماغه آندی و کاتدی فروسیانید در حضور یون  $Zn^{2+}$  به واکنش زیر مربوط است:



در اثر انجام این واکنش، برخی از یون‌های فروسیانید به صورت  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  از سطح الکترود جدا شده و در محلول رسوب می‌کنند.

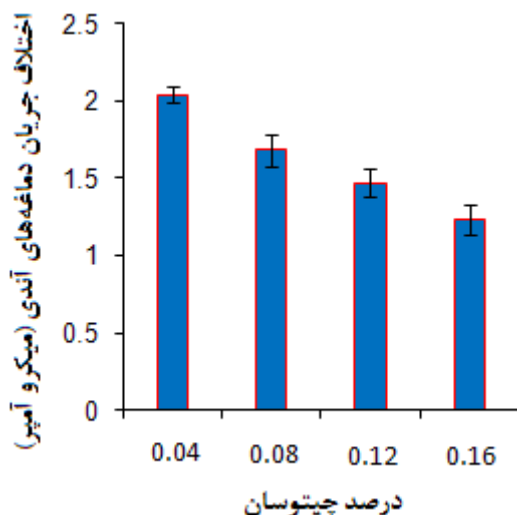


شکل ۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول بافر فسفات (pH = ۷) در سطح Ch/CPE (a) در غیاب یون  $\text{Zn}^{2+}$  و (b) در حضور ۰٫۰۲ مولار یون  $\text{Zn}^{2+}$  و Fe/Ch/CPE (c) در غیاب یون  $\text{Zn}^{2+}$  و (d) در حضور ۰٫۰۲ مولار یون  $\text{Zn}^{2+}$

### ۴-۳- اثر عوامل مختلف مؤثر بر پاسخ الکترود

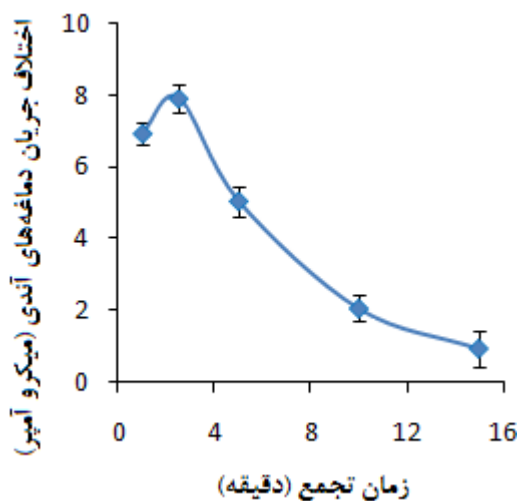
#### ۴-۳-۱- درصد چیتوسان

برای بررسی اثر درصد چیتوسان بر روی پاسخ Fe/Ch/CPE به یون  $\text{Zn}^{2+}$ ، مقادیر ۰٫۰۴، ۰٫۰۸، ۰٫۱۲ و ۰٫۱۶ گرم از چیتوسان برای تهیه این الکترود به کار برده شد. برای این منظور، الکترودهای دارای درصدهای مختلفی از چیتوسان در به مدت ۱۰ دقیقه در محلول فروسیانید ۱ مولار قرار داده شد. سپس، اختلاف جریان دماغه آندی Fe/Ch/CPE در محلول بافر فسفات (pH = ۷)، در غیاب و در حضور ۰٫۰۲ مولار یون  $\text{Zn}^{2+}$ ، به عنوان ملاکی برای بهینه کردن همه عوامل مختلف مؤثر بر پاسخ الکترود مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس شکل ۵، مقدار ۰٫۰۴ گرم به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. علت کاهش پاسخ الکترود با افزایش درصد چیتوسان، شاید به رسانایی کم چیتوسان و در نتیجه کاهش رسانایی الکتریکی الکترود مربوط باشد.

شکل ۵- تأثیر مقادیر مختلف چیتوسان بر روی پاسخ Fe/Ch/CPE به یون  $Zn^{2+}$ 

## ۳-۴-۲- زمان تجمع فروسیانید

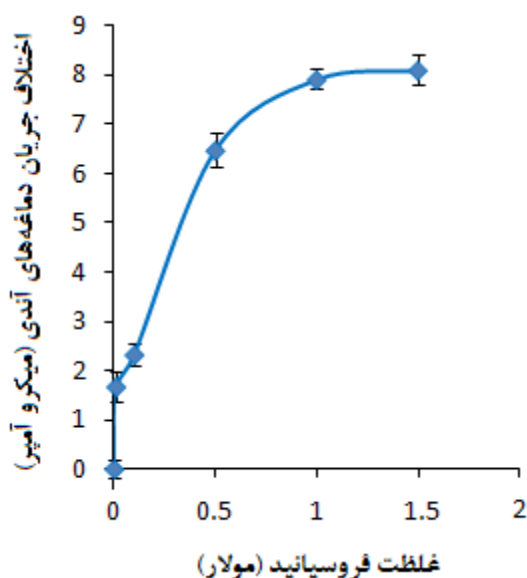
اثر این عامل، با در نظر گرفتن زمان‌های مختلف  $10/0$ ،  $5/0$ ،  $2/5$ ،  $1/0$  و  $15/0$  دقیقه برای جذب فروسیانید در سطح Ch/CPE به صورت مدار باز مطالعه شد. در این سری از آزمایش‌ها، Ch/CPE دارای ۴٪ چیتوسان، در زمان‌های مختلف در محلول ۱ مولار فروسیانید قرار داده شد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، زمان تجمع  $2/5$  دقیقه به عنوان بهترین زمان برای پاسخ‌دهی فروسیانید به یون  $Zn^{2+}$  در محلول بافر فسفات ( $pH = 7$ ) منظور گردید. احتمال می‌رود مکان‌های فعال دارای بار مثبت چیتوسان (اتم‌های نیتروژن با بار مثبت) در زمان‌های کمتر یعنی حدود  $2/5$  min، با توجه به غلظت بالای فروسیانید از این یون‌ها تکمیل گردند و افزایش زمان تجمع با توجه به ضعیف بودن این نوع جذب سطحی، باعث آزاد شدن مجدد یون‌های فروسیانید در درون محلول و کاهش پاسخ الکتروود به یون  $Zn^{2+}$  شود.

شکل ۶- اثر زمان‌های مختلف تجمع فروسیانید در سطح Ch/CPE بر روی پاسخ Fe/Ch/CPE به یون  $Zn^{2+}$



## ۳-۴-۳- غلظت فروسیانید

به منظور مطالعه اثر عامل غلظت فروسیانید در پاسخ Fe/Ch/CPE به یون  $Zn^{2+}$ ، غلظت‌های مختلف ۰/۵۰، ۰/۱۰، ۰/۰۱، ۰/۰۰۱ مولار فروسیانید برای جذب این گونه در سطح Ch/CPE به صورت مدار باز و در نتیجه تهیه Fe/Ch/CPE مورد بهره برداری قرار گرفت (شکل ۷). زمان ۲/۵ min به عنوان زمان تجمع در شرایط مدار باز و محلول بافر فسفات دارای  $pH = 7$  در شرایط اندازه‌گیری در نظر گرفته شد. بر اساس بررسی انجام شده، مقدار بهینه غلظت فروسیانید، ۱/۰۰ مولار تعیین شد. اشباع شدن سطح الکتروود توسط یون‌های فروسیانید در غلظت ۱ مولار این یون، می‌تواند دلیل ثابت ماندن پاسخ الکتروود به یون  $Zn^{2+}$  در غلظت‌های بالاتر از ۱ مولار باشد.



شکل ۷- وابستگی پاسخ Fe/Ch/CPE به یون  $Zn^{2+}$  به غلظت‌های مختلف تجمع فروسیانید در سطح Ch/CPE

## ۳-۴-۴- pH محلول

پاسخ الکتروشیمیایی فروسیانید بر اساس واکنش محصول اکسایش آن یعنی فری‌سیانید با یون‌های هیدروژن، وابسته به pH است [۲۱، ۲۲]:



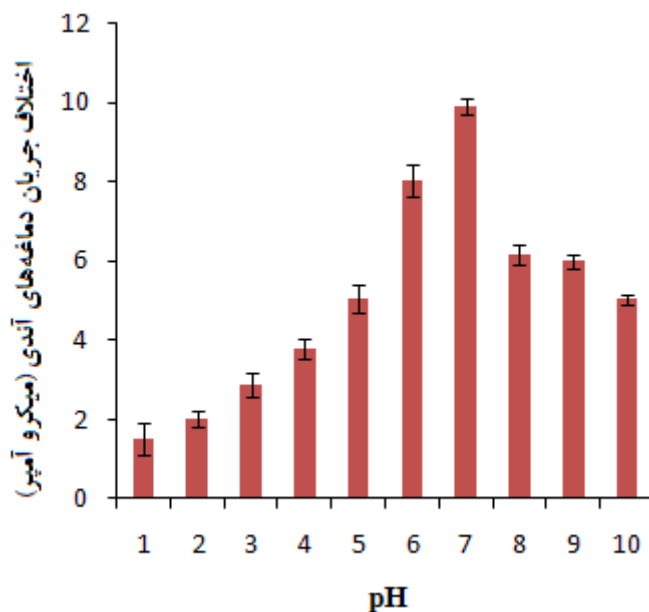
بنابراین، در این کار تحقیقاتی، اثر pH محلول به عنوان عاملی مهم بر روی پاسخ الکتروشیمیایی Fe/Ch/CPE به یون  $Zn^{2+}$  در محدوده pH ۱ تا ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۸). با توجه به این شکل،  $pH = 7$  به عنوان مقدار بهینه pH انتخاب گردید. همانطور که در قبلاً ذکر شد، علت اصلی جذب سطحی یون‌های فروسیانید در سطح Ch/CPE، جاذبه الکتروستاتیک بین این یون‌ها و اتم‌های نیتروژن گروه‌های آمین در ساختار چیتوسان است. با افزایش pH، از یک طرف، بار مثبت گروه‌های آمین پروتونه شده کاهش می‌یابد و در نتیجه تعداد یون‌های فروسیانید جذب شده در سطح Ch/CPE، کمتر می‌شود. از طرف

دیگر، رسوب کردن یون‌های  $Zn^{2+}$  به صورت هیدروکسید و کاهش غلظت این یون‌ها در محیط قلیایی نیز باعث کاهش پاسخ الکتروود به یون‌های  $Zn^{2+}$  می‌شود. برای یون‌های  $Zn^{2+}$  اضافه شده به محلول، انجام علاوه بر واکنش (۴)، واکنش رسوبی زیر نیز ممکن است:

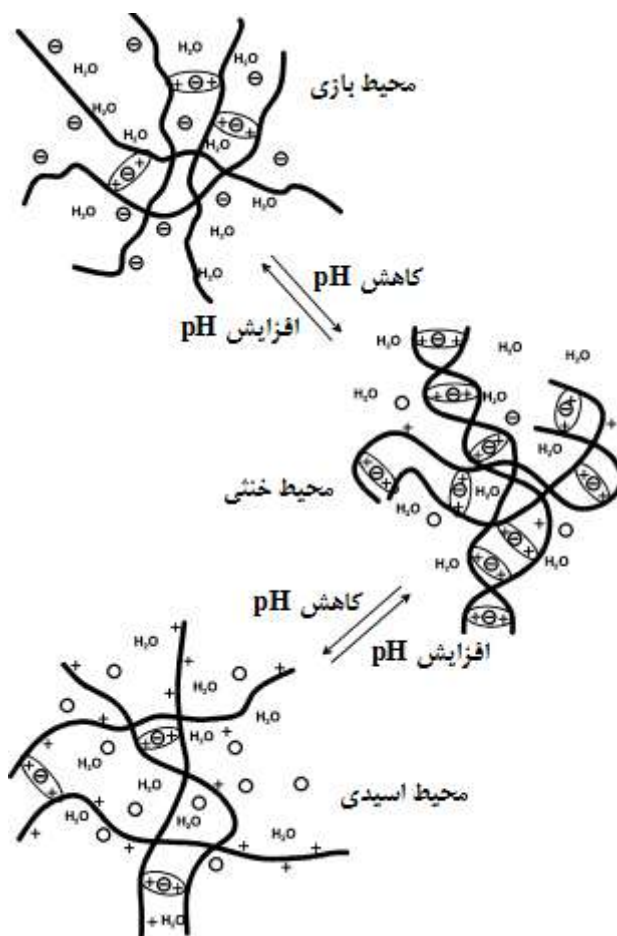


به دلیل حضور فروسیانید در ناحیه سطحی یا فیلم سطحی الکتروود، رسوب  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  در این قسمت از محلول می‌تواند تشکیل شود، در صورتی که رسوب  $Zn(OH)_2$  در همه قسمت‌های محلول به دلیل حضور یون هیدروکسید در این قسمت‌ها حتی ناحیه سطحی الکتروود می‌تواند تشکیل شود. از طرف دیگر، با توجه به اینکه  $K_{sp}$  مربوط به رسوب  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  و  $Zn(OH)_2$  در دمای اتاق به ترتیب برابر  $1 \times 10^{-95}$  و  $1/2 \times 10^{-17}$  می‌باشد [۲۳]. بنابراین، نه تنها در ناحیه سطحی الکتروود علیرغم حضور یون هیدروکسید امکان تشکیل رسوب  $Zn(OH)_2$  بسیار کم است، بلکه رسوب  $Zn(OH)_2$  تشکیل شده در قسمت‌های دیگر محلول، در اثر حرکت براونی و عوامل دیگر می‌تواند به ناحیه سطحی انتقال یابد و به علت برخورد آن با سطح الکتروود باعث جایگزینی این رسوب با رسوب  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  گردد.

همچنین، فروسیانید با تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های سیانید فروسیانید و هیدروکسیل چیتوسان نیز می‌تواند در سطح چیتوسان تثبیت شود [۱۷]. البته، این نوع پیوند با توجه به اختلاف قدرت پیوندها، نسبت به جاذبه الکتروستاتیک سهم کمتری در تثبیت فروسیانید در سطح چیتوسان دارد. سهم پیوند هیدروژنی می‌تواند در شرایط خنثی و بازی با کاهش جاذبه الکتروستاتیک و پروتونه نشدن گروه‌های هیدروکسیل چیتوسان افزایش یابد. بنابراین، بر اساس دلایل ذکر شده در محیط خنثی و بازی، همچنان فروسیانید می‌تواند در سطح الکتروود تثبیت شده و  $Fe/Ch/CPE$  به یون‌های  $Zn^{2+}$  پاسخ دهد. لازم به ذکر است که تثبیت فروسیانید در سطح چیتوسان در محیط‌های خنثی و بازی در کار تحقیقاتی دیگری نیز گزارش شده و مشخص شده است که زوج فروسیانید/فری‌سیانید در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانو چندسازه نانولوله‌های کربنی چند دیواره و چیتوسان در pHهای ۳ تا ۹ تثبیت می‌شود [۲۴]. در طرف مقابل، با وجود افزایش بار مثبت چیتوسان در pHهای اسیدی، دافعه گروه‌های آمین پروتونه شده دارای بار مثبت، باعث دافعه بین رشته‌های پلیمر چیتوسان شده و در نتیجه جدا شدن یون‌های فروسیانید به عنوان اتصال‌دهنده‌های عرضی از سطح چیتوسان تسهیل می‌شود. کاهش شدید اتصال‌دهنده‌های عرضی در pHهای بسیار کم، می‌تواند منجر به فروپاشی و انحلال شبکه پلیمری چیتوسان نیز شود (شکل ۹) [۲۵].



شکل ۸- تأثیر مقادیر مختلف pH محلول بافر فسفات بر روی پاسخ Fe/Ch/CPE به یون  $Zn^{2+}$

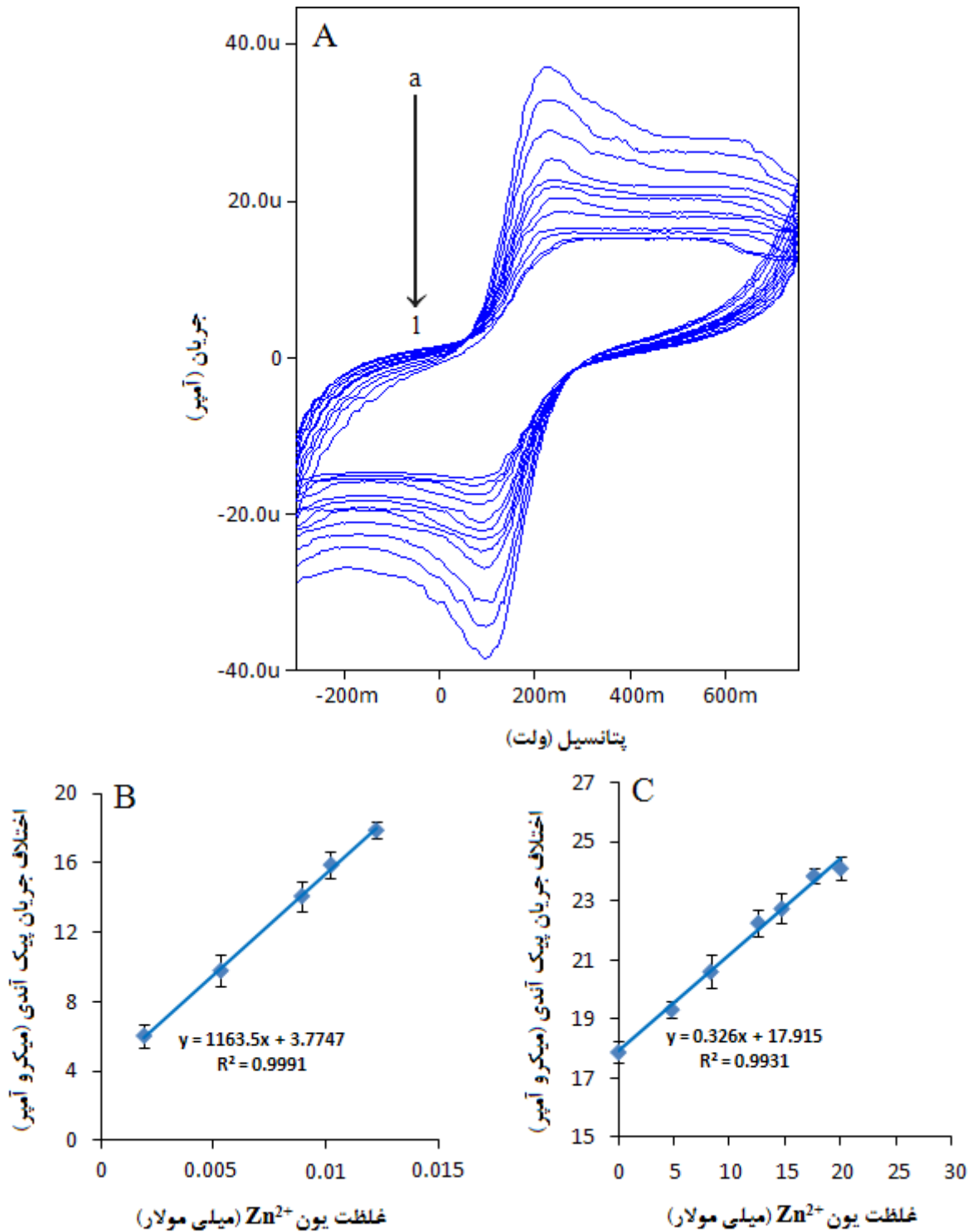


شکل ۹- تأثیر pH بر میزان اتصال عرضی رشته‌های پلیمری چیتوسان، دایره‌های دارای بار منفی؛ یون‌های فروسیانید، بارهای مثبت روی شبکه؛ گروه‌های آمین پروتونه شده، دایره‌های توخالی؛ اتصال دهنده‌های عرضی غیر یونی

## ۳-۵- نمودار کالیبراسیون

به منظور رسم نمودار کالیبراسیون روش پیشنهادی در اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$ ، ولتاموگرام های چرخه ای Fe/Ch/CPE در شرایط بهینه و در حضور غلظت های مختلف یون  $Zn^{2+}$  ثبت گردید (شکل ۱۰-A). بررسی ها نشان داد که جریان دماغه آندی فروسیانید در سطح Fe/Ch/CPE با غلظت یون  $Zn^{2+}$  متناسب است و محدوده دینامیکی خطی (LDR) در دو ناحیه از غلظت به ترتیب  $0.10122-2.0100$  mM و  $0.1019-0.10122$  mM خطی می باشد (شکل ۱۰-B). حد تشخیص روش پیشنهادی برای اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$   $5.02 \times 10^{-7}$  M (بر اساس  $3\sigma$ ) تخمین زده شد.

همچنین جهت مقایسه میزان کارایی الکتروود پیشنهادی در اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$ ، در جدول ۱ نتایج گزارش شده توسط برخی از محققین در اندازه گیری الکتروشیمیایی یون  $Zn^{2+}$  در سطح الکتروودهای اصلاح شده دیگر، فهرست شده است. همانطور که ملاحظه می شود، حد تشخیص روش پیشنهادی برای اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$  در سطح Fe/Ch/CPE، از همه الکتروودها کمتر بوده و محدوده خطی این روش نیز با کارهای دیگران قابل مقایسه است. از طرف دیگر، قیمت ارزان، تهیه سریع و آسان و عدم نیاز به پیش تغلیظ و تجمع روی در سطح الکتروود Fe/Ch/CPE، از دیگر مزایای روش پیشنهادی در تعیین الکتروشیمیایی یون  $Zn^{2+}$  می تواند در نظر گرفته شود.



شکل ۱۰- (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Fe/Ch/CPE در محلول بافر فسفات (pH = ۷)، در غیاب یون Zn<sup>2+</sup> (a) و در حضور غلظت‌های مختلف این یون: (b) ۰٫۰۰۱۹، (c) ۰٫۰۰۵۳، (d) ۰٫۰۰۸۹، (e) ۰٫۰۱۰۲، (f) ۰٫۰۱۲۲، (g) ۰٫۰۱۸۰، (h) ۰٫۰۳۰، (i) ۰٫۱۲۶۰، (j) ۰٫۱۴۷۰، (k) ۰٫۱۷۶۰ و (l) ۰٫۲۰۰۰ mM (B) و (C) وابستگی خطی جریان دامغه آندی ولتاموگرام‌های (A) نسبت به غلظت یون Zn<sup>2+</sup> به ترتیب در غلظت‌های (b) تا (f) و (f) تا (l).

جدول ۱. مقایسه نتایج اندازه گیری الکتروشیمیایی یون  $Zn^{2+}$  توسط سایر محققین با کار حاضر

نوع الکتروود	روش اندازه گیری	حد تشخیص ( $\mu g L^{-1}$ )	محدوده خطی ( $\mu g L^{-1}$ )	زمان تجمع یون $Zn^{2+}$ (s)	مراجع
MGCE <sup>۱</sup>	DPV	۶	۱۳-۱۹۱۰	۳۰۰	[۲۶]
CPE <sup>۲</sup>	DPASV	۰٫۴	۰٫۹-۳۰۲	۷۲۰	[۲۷]
CPE <sup>۳</sup>	POT <sup>۹</sup>	۰٫۵	۰٫۹-۱۰۷۹۰۰۰	-	[۲۸]
CPE <sup>۴</sup>	DPSV	۰٫۱	۰٫۳-۹۲	۳۶۰	[۲۹]
CPE <sup>۵</sup>	DPASV	۰٫۱	۰٫۵-۳۰۲	۷۲۰	[۳۰]
CPE <sup>۶</sup>	DPSV	۰٫۰۱	۰٫۰۵-۳۰	۱۸۰	[۳۱]
CPE <sup>۷</sup>	DPASV	۰٫۰۹	۰٫۵-۱۹۴	۵۴۰	[۳۲]
CPE <sup>۸</sup>	POT	۱۱	۵۴-۱۰۷۹۰۰۰	-	[۳۳]
Fe/Ch/CPE	CV	۰٫۰۰۸	-۰٫۱۸۷ و ۰٫۱۸۷-۳۰۷۶۹۲	-	کار حاضر

<sup>۱</sup> الکتروود کربن شیشه‌ای آهن ربایی اصلاح شده با نانوذرات  $Fe_3O_4$  و Au

<sup>۲</sup> الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با ۳-آمینو-۲-مرکاپتو کینازولین-۴(۳H)-یک

<sup>۳</sup> الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوصفحات گرافن-تیونین-دی فنیل استیلن

<sup>۴</sup> الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلیمر قالب گیر پلی وینیل کلرید

<sup>۵</sup> الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با ۴-(۲-پیریدیلازو)-رزوسینول

<sup>۶</sup> الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و مایع یونی

<sup>۷</sup> الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با N,N-بیس (۲-هیدروکسی بنزیدین)-۲,۲' (آمینو فنیل تیو) اتان

<sup>۸</sup> الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با دی پیریدیل-سیلیکاژل عامل دار شده

<sup>۹</sup> پتانسیومتری

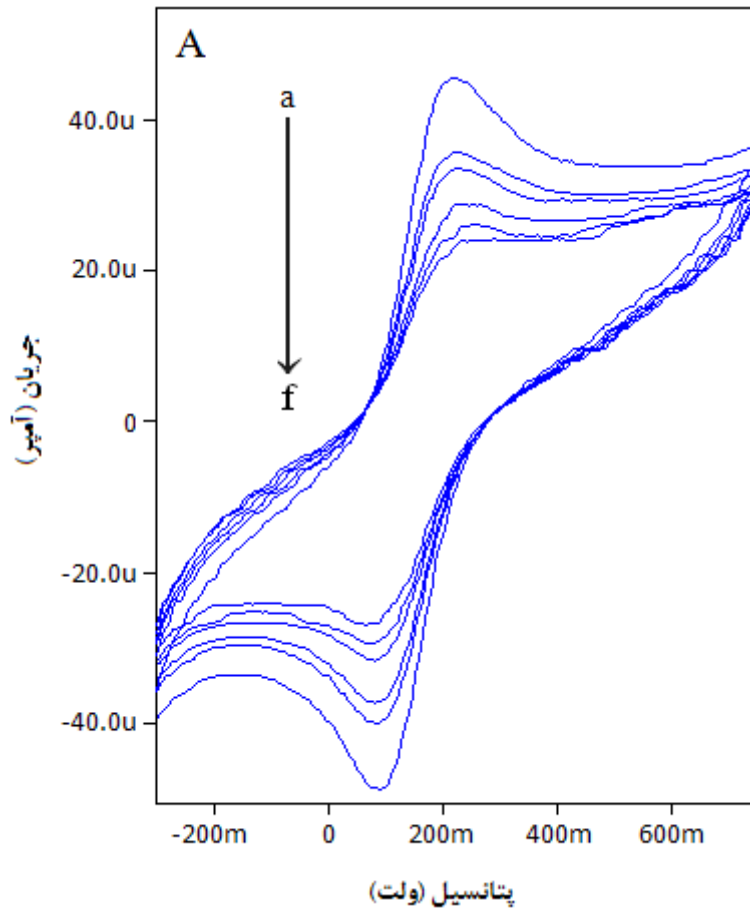
### ۳-۶- مطالعه اثر گونه‌های مزاحم در اندازه گیری یون $Zn^{2+}$

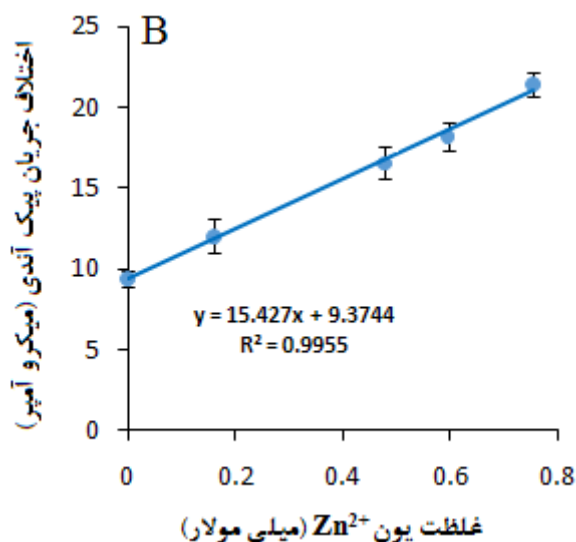
قبل از کاربرد روش پیشنهادی برای اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$  در نمونه حقیقی، بررسی اثر مزاحمت چندین گونه شیمیایی بر اندازه گیری ولتامتری این یون انجام شد. اثر این مواد بر اندازه گیری  $0.2 \mu M$  مولار یون  $Zn^{2+}$  در شرایط بهینه مطالعه گردید. وجود حداقل یک خطای ۵٪ در اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$  به علت حضور مواد مورد بررسی، به عنوان یک اثر تداخلی در نظر گرفته شد. بررسی‌ها مشخص نمود که گلوکز، فروکتوز و ساکارز با غلظت ۲۰ برابر، یون‌های  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$ ،  $Co^{2+}$ ،  $Cl^-$ ،  $NO_3^-$  و  $CO_3^{2-}$  با غلظت ۵۰ برابر در اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$  اثر چندانی ندارند.

### ۳-۷- اندازه گیری یون $Zn^{2+}$ در نمونه حقیقی

به منظور بررسی اثبات توانمندی روش پیشنهادی برای اندازه گیری یون  $Zn^{2+}$  در نمونه‌های حقیقی، از قرص‌های ۳۷۴ میلی گرمی به صورت نمک روی سیترات، تولید شده توسط شرکت دارویی وبر نچرالز کشور کانادا، که حاوی ۲۵ میلی گرم یون  $Zn^{2+}$  به عنوان نمونه حقیقی در تخمین کمی یون  $Zn^{2+}$  استفاده شد. در ابتدا، یک عدد قرص در محلول بافر فسفات با  $pH = 7$  حل و در بالن ۱۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد. سپس،  $400 \mu L$  از این محلول به ۲۵ میلی لیتر سل الکتروشیمیایی دارای بافر

فسفات با  $\text{pH} = 7$  تزریق گردید. در ادامه، ولتاموگرامهای چرخه‌ای این محلول در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف محلول استاندارد یون  $\text{Zn}^{2+}$  ثبت شد (شکل ۱۱). مقدار میانگین یون  $\text{Zn}^{2+}$  به دست آمده توسط این روش (برای سه بار اندازه‌گیری) در هر نمونه قرص ۲۴/۷۴ میلی‌گرم شد که نسبت به مقدار برچسب (۲۵ میلی‌گرم) دارای میانگین درصد بازیابی ۹۸/۹۶ بود. بنابراین، میانگین نتایج این اندازه‌گیری با مقدار یون  $\text{Zn}^{2+}$  گزارش شده توسط شرکت سازنده، به طور قابل ملاحظه‌ای نزدیک است. همچنین، هیچ پیش‌آماده‌سازی نمونه برای این اندازه‌گیری مورد نیاز نمی‌باشد.





شکل ۱۱- (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Fe/Ch/CPE در محلول بافر فسفات (pH = ۷) (a)، بعد از افزایش  $400 \mu\text{L}$  از محلول نمونه حقیقی (b) و بعد از افزایش محلول‌های استاندارد یون  $Zn^{2+}$  با غلظت‌های مختلف: (c)  $0.159$ ، (d)  $0.477$ ، (e)  $0.596$  و (f)  $0.754 \text{ mM}$  (B) وابستگی خطی جریان دماغه آندی ولتاموگرام‌های (A) نسبت به غلظت یون  $Zn^{2+}$  در محلول‌های استاندارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، یک الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چیتوسان و فروسیانید برای اندازه‌گیری ولتامتری غیرمستقیم یون  $Zn^{2+}$  استفاده شده است. روش به کار برده شده در این اندازه‌گیری، روشی ساده، ارزان، با حساسیت و انتخابگری مناسب و به دور از مشکلات عملیاتی تکنیک‌های برهنه سازی نظیر هوادهی با گاز نیتروژن، می‌باشد. اثر عوامل بر بازدهی پاسخ الکتروود نظیر درصد چیتوسان در خمیر کربن، زمان تجمع فروسیانید در سطح الکتروود، غلظت فروسیانید و pH مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد. همچنین، روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری یون  $Zn^{2+}$  در نمونه دارویی به طور موفق به کار رفت.

#### ۵- مراجع

- [1] C. J. Frederickson, J. Y. Koh, and A. I. Bush, *Nature Reviews Neuroscience*, **6** (2005) 449.
- [2] J. H. Weiss, S. L. Sensi, and J. Y. Koh, *Trends in Pharmacological Sciences*, **21** (2000) 395.
- [3] B. Krishna Reddy, J. Rajesh Kumar, L. Subramanyam Sharma, and A. Varada Reddy, *Analytical Letters*, **35** (2002) 1415.
- [4] D. Nagarjuna Reddy, and K. Nagabushan Reddy, *International Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **1** (2011) 77.
- [5] D. Nagarjuna Reddy, K. Vasudevareddy, and K. Hussain Reddy, *Der Pharma Chemica*, **3** (2011) 496.
- [6] K. Janardhan Reddy, J. Rajesh Kumar, C. Ramachandraiah, T. Thrivani, A. Varada Reddy, *Food Chemistry*, **101** (2007) 585.
- [7] A. Fakruddin, and Y. Lingappa, *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, **3** (2011) 24.



- [8] A. Alireza, A. Pari, H. Maryam, S. N. Masoud, *J. Of Applied Chemistry*, **39** (1395) 99, in Persian.
- [9] Sh. Farzaneh, R. Maryam, *J. Of Applied Chemistry*, **1** (1385) 43, in Persian.
- [10] S. Sivaramaiah, and P. R. Reddy, *Journal of Analytical Chemistry*, **60** (2005) 933.
- [11] S. Garg, D. Sing, S. Verma, P. Sing, and Kadyan, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, **2** (2012) 1746.
- [12] D. Nagarjunareddy, K. Vasudevareddy, and K. Hussain Reddy, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **3** (2011) 205.
- [13] J. Lin, W. Qu, and S. Zhang, *Analytical Biochemistry*, **360** (2007) 288.
- [14] M. A. Mohammed, A. K. Attia, and H. M. Elwy, *Electroanalysis*, **28** (2016) 1.
- [15] J. Lin, C. He, L. Zhang, and S. Zhang, *Analytical Biochemistry*, **384** (2009) 130.
- [16] E. Zarei, M. R. Jamali, and J. Bagheri, *Iranian Journal of Catalysis*, **8** (2018) 165.
- [17] C. A. Rodrigues, E. Stadler, M. C. M. Laranjeira, and V. Drago, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **8** (1997) 7.
- [18] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley-Interscience, New York, (2001).
- [19] S. N. Azizi, S. Ghasemi, and H. Yazdani-Sheldarrei, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (2013) 12774.
- [20] E. Laviron, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **101** (1979) 19.
- [21] R. Ojani, J. B. Raoof, and E. Zarei, *Electrochimica Acta*, **52** (2006) 753.
- [22] J. B. Raoof, R. Ojani, and S. Rashid-Nadimi, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 4694.
- [23] T.-P. Chou, Ed.: Y.-M. Tsai, J.-L. She, *Experiments in General Chemistry*, Department of Chemistry, National Taiwan University Press, 2009.
- [24] F. Chekin J. B. Raoof, S. Bagheri, and S. B. A. Hamid, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **59** (2012) 1461.
- [25] J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas, and R. Gurny, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **57** (2004) 19.
- [26] H. Yang, X. Liu, R. Fei, and Y. Hu, *Talanta*, **116** (2013) 548.
- [27] A. Mohadesi, and M. A. Taher, *Talanta*, **71** (2007) 615.
- [28] A. Afkhami, A. Shirzadmehr, T. Madrakian, and H. Bagheri, *Talanta*, **131** (2015) 548.
- [29] M. Shamsipur, B. Hashemi, S. Dehdashtian, M. Mohammadi, M. B. Gholivand, A. Garau, and V. Lippolis, *Analytica Chimica Acta*, **852** (2014) 223.
- [30] T. Rohani, and M. A. Taher, *Talanta*, **80** (2010) 1827.
- [31] R. Zhiani, M. Ghanei-Motlag, and I. Razavipanah, *Journal of Molecular Liquids*, **219** (2016) 554.
- [32] H. H. Nadiki, M. A. Taher, H. Ashkenani, I. Sheikhshoai, *Analyst*, **137** (2012) 2431.

[33] M. Javanbakht, M. R. Ganjali, P. Norouzi, A. Badiei, A. Hasheminasab, M. Abdouss, *Electroanalysis*, **19** (2007) 1307.