

اندازه‌گیری ظرفیت آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید در ربایندگی رادیکال آزاد TEMPO با استفاده از ریزترازوی کریستال کوارتز به عنوان یک روش جدید

شایسته کوکبی، مرتضی جباری*، سید احمد نبوی امری و مهدی زمانی

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۱۱ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۵/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۹

چکیده

آسکوربیک اسید به عنوان یک آنتی‌اکسیدان مهم ویتامینی شناخته می‌شود که نقش زیادی در سلامتی سلول‌های بدن انسان ایفا می‌کند. در این تحقیق، برای اولین بار از دستگاه ریزترازوی کریستال کوارتز (QCM) برای ارزیابی ظرفیت آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید در ربایش رادیکال آزاد TEMPO با غلظت‌های مختلف و در مخلوط دوجزئی اتانول - آب (۱:۲ v/v) و دمای محیط مورد استفاده قرار گرفت. این دستگاه با استفاده از کریستال کوارتز پوشش‌دهنده با طلا اصلاح‌شده با آمینواسید سیستین، تغییرات بسیار کوچک جرم روی سطح را از طریق تغییرات فرکانس ارتعاشی اندازه‌گیری می‌کند. به تناسب جرم رادیکال جذب شده روی سطح کریستال، تغییراتی در فرکانس ارتعاشی کریستال مشاهده شد. تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی بر اساس فرآیند جذب سطحی رادیکال روی سطح اصلاح‌شده کریستال صورت گرفت. نتایج به‌دست آمده حاکی از آن است که ربایندگی رادیکال TEMPO به‌وسیله آسکوربیک اسید با افزایش غلظت رادیکال، بیشتر می‌شود. در نهایت، فرآیند جذب رادیکال آزاد TEMPO روی سطح کریستال با استفاده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فرنلیچ مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد که فرآیند جذب سطحی این رادیکال از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

کلمات کلیدی: ربایندگی رادیکال، TEMPO، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی، ریزترازوی کریستال کوارتز، ایزوترم جذب.

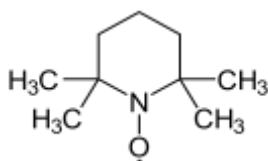
۱ - مقدمه

واکنش‌های اکسیداسیونی که داخل بدن انجام می‌شود می‌توانند رادیکال‌های آزاد تولید کنند و این رادیکال‌ها می‌توانند آغازگر واکنش‌های زنجیره‌ای باشند. هنگامی که واکنش زنجیره‌ای در یک سلول رخ می‌دهد، باعث آسیب و یا مرگ سلول می‌شود. آنتی‌اکسیدان‌ها موادی هستند که به صورت مستقیم یا غیرمستقیم در غلظت‌های کم، قادر به پیشگیری و یا به تأخیر انداختن اکسیداسیون ناشی از گونه‌های فعال رادیکالی می‌باشند [۱ و ۲]. این مواد، با از بین بردن رادیکال‌های آزاد واسطه و مهار واکنش‌های اکسیداسیون، از ادامه واکنش‌های زنجیره‌ای جلوگیری می‌کنند [۳].

رادیکال‌های آزاد اتم‌ها یا مولکول‌هایی هستند که به خاطر وجود الکترون فرد در ساختارشان، بسیار واکنش‌پذیرند و طول عمر کوتاهی دارند و با تبادل الکترون با مولکول‌های اطراف به پایداری می‌رسند [۴]. این ترکیبات در بدن به طور مداوم در حال گردشند و آسیب‌های جبران‌ناپذیری را به درشت‌مولکول‌های بدن مانند DNA، پروتئین‌ها، لیپیدها و کربوهیدرات‌ها وارد می‌-

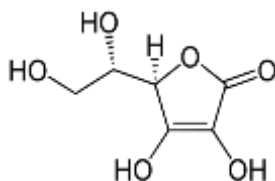
سازند. رادیکال‌های داخل بدن در نتیجه تنفس هوازی و سوخت و ساز تشکیل می‌شوند. رادیکال‌های آزاد خارجی نیز از طریق عوامل محیطی مانند: آلودگی، نور خورشید، اشعه ایکس، غذاهای سرخ شده، روغن‌های نباتی، آفت‌کش‌ها، سیگار، الکل و ... وارد بدن می‌شوند [۵۶].

رادیکال آزاد TEMPO یک ترکیب شیمیایی با نام ۲،۲،۶،۶-تترامتیل پیریدین-۱-اکسیل و فرمول مولکولی $(CH_2)_3(CMe)_2NO$ است (شکل ۱). این ترکیب ناجورحلقه یک جامد قرمز نارنجی است و به عنوان یک رادیکال پایدار در شیمی و بیوشیمی کاربرد دارد [۷].



شکل ۱- ساختار شیمیایی رادیکال TEMPO

آسکوربیک اسید (ویتامین C) که به عنوان یک آنتی‌اکسیدان ویتامینی شناخته می‌شود یک ترکیب محلول در آب است و در تمامی مایعات بدن وجود دارد، به همین دلیل یکی از اولین خطوط دفاعی بدن است. از آنجایی که سلول‌های بدن انسان قادر به ساختن آسکوربیک اسید نیستند، نیاز بدن به این ویتامین باید مرتباً به‌وسیله مواد غذایی تأمین شود، بنا بر این باید به طور منظم و پیوسته میوه و سبزی مصرف کرد [۸]. آسکوربیک اسید در ساختار خود دارای ۴ گروه هیدروکسی می‌باشد (شکل ۲)، به همین دلیل باعث جذب رادیکال‌های آزاد به خصوص پراکسیدها می‌شود. از دیگر خصوصیات که این ترکیب را به یک آنتی‌اکسیدان مهم تبدیل می‌کند فعالیت پایین رادیکال آسکوربیل تولید شده، پس از به دام‌اندازی رادیکال‌های آزاد است [۹].



شکل ۲- ساختار شیمیایی آسکوربیک اسید

ریزترازوی کریستال کوارتز^۱ (QCM)، در واقع یک مدار الکترونیکی نوسان‌ساز کریستالی است که فرکانس نوسان خروجی آن به فرکانس تشدید کریستال کوارتز متصل به آن بستگی دارد. روی این کریستال، یک لایه نازک از فلزاتی مانند آلومینیوم، نقره یا طلا، جهت اتصال به مدار، ایجاد می‌شود (شکل ۳) [۱۰]. هرچه جرم کریستال کمتر شود، فرکانس پایه آن بالاتر می‌رود و برعکس. در کارهای تحقیقاتی بیشتر از کریستال‌هایی با فرکانس بین ۵ تا ۲۰ مگاهرتز استفاده می‌شود. زمانی که کریستال به نوسان‌ساز متصل شود سبب ایجاد حالت تشدید مداوم در آن می‌شود [۱۱]. مقدار این فرکانس متناسب با جرم کریستال است.

^۱ . Quartz crystal micro-balance



شکل ۳- انواع مختلف کریستال کوارتز همراه با لایه فلزی پوشش شده روی آن و پایه‌های اتصالات الکتریکی

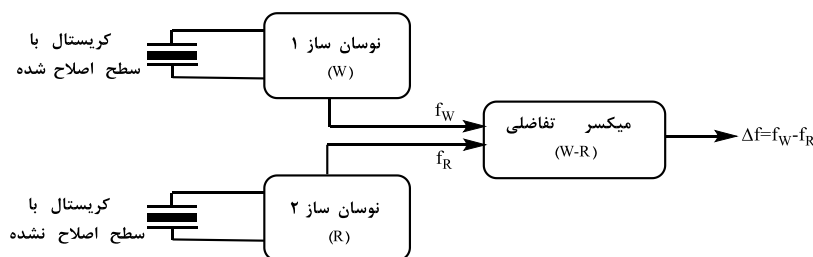
در سال ۱۹۵۹ سائربری^۱ با استفاده از کریستال کوارتز به رابطه‌ای دست پیدا کرد که می‌توانست تغییرات فرکانس در کریستال کوارتز را به جرم مربوط کند [۱۱]. بر اساس رابطه (۱) با افزایش جرم بر روی سطح کریستال، فرکانس به صورت خطی کاهش می‌یابد:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A(\mu\rho_q)^{0.5}} = -C_f \Delta m \quad (1)$$

در این رابطه Δf و Δm به ترتیب بیانگر مقدار کاهش فرکانس بر حسب هرتز و تغییرات جرم ناشی از جذب سطحی گونه مورد اندازه‌گیری بر حسب گرم است. f_0 فرکانس پایه نوسان کریستال کوارتز، A مساحت سطح مقطع کریستال، μ مدول برشی، ρ_q چگالی کوارتز است که در صورت ادغام، تمامی آنها را با حرف C_f برای هر کریستال می‌توان بیان کرد. پس از این کشف، نام ریزترازوی کریستال کوارتز برای آن برگزیده شد. از رابطه (۱) می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که حساسیت اندازه‌گیری جرم به روش QCM متناسب با توان دوم فرکانس پایه نوسان کریستال کوارتز است.

به طور کلی برای استفاده از روش QCM به مدار نوسان‌ساز کریستالی، فرکانس متر و منبع تغذیه نیاز است [۱۲]. در بسیاری مواقع از دو نوسان‌ساز کریستالی مشابه استفاده می‌شود که در یکی از آنها، کریستال در معرض تغییر جرم قرار ندارد و به عنوان نوسان‌ساز مرجع محسوب می‌شود و در نوسان‌ساز دیگر، سطح کریستال برای اندازه‌گیری مورد نظر اصلاح شده و در معرض شرایط تغییر جرم قرار می‌گیرد. آنگاه خروجی این دو نوسان‌ساز به یک مدار تفاضلی داده می‌شود تا مستقیماً تغییرات فرکانس ناشی از تغییر جرم ماده روی کریستال به دست آید (شکل ۴).

^۱ . Sauerbrey



شکل ۴- طرح دستگاه QCM

دستگاه QCM از طریق پوشش‌هایی که سطح کریستال کوارتز را به نحوه مطلوبی اصلاح کرده‌اند، به تغییرات جرم بسیار حساس و گزینشی می‌شود. خصوصیات حسگری QCM کاملاً بستگی به لایه پوشش داده شده بر سطح لایه فلزی روی کریستال کوارتز دارد. مواد متعددی به عنوان پوشش اصلاح‌کننده برای حسگرهای QCM مورد استفاده قرار گرفته‌اند، از جمله می‌توان به ترکیبات گوگردار مانند سیستئین، نانوذراتی مانند نانولوله‌های کربنی، اکسید گرافن، اکسید روی، زئولیت‌ها و داربست‌های فلز – آلی^۱ اشاره کرد [۱۳].

امروزه با توجه به اهمیت آنتی‌اکسیدان‌ها و نقش آنها در حفظ سلامت و ایمنی بدن در مقابل رادیکال‌های آزاد و همچنین کاربردهای فراوان در صنایع غذایی و دارویی، زمینه مطالعه آنتی‌اکسیدان‌ها گسترش یافته است. از این رو، در این تحقیق، به منظور بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید در ربایش رادیکال آزاد TEMPO از روش QCM به علت سرعت آنالیز بالا، حساسیت مناسب، ارزان قیمت بودن آنالیز و ... استفاده شده است. این روش، حساس به جرم و قادر به اندازه‌گیری غلظت‌های بسیار کوچک می‌باشد و یک روش جدید برای اندازه‌گیری ظرفیت آنتی‌اکسیدانی است. در ادامه، با استفاده از تغییرات جرم، درصد ربایندگی رادیکال تعیین و سپس ایزوترم جذب آن روی سطح کریستال ترسیم خواهد شد و نتایج به‌دست آمده مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق با خلوص تجزیه‌ای بالا و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. آسکوربیک اسید، آمینواسید سیستئین و رادیکال TEMPO با خلوص وزنی ۹۹٪ از شرکت سیگما-آلدریج^۲ تهیه شد. حلال اتانول با خلوص وزنی ۹۹/۵٪ و اسید کلریدریک با خلوص ۳۷/۵٪ از شرکت مرک^۳ خریداری شد. تمام محلول‌های

^۱ . Metal-organic framework

^۲ . Sigma-Aldrich

^۳ . Merck

مورد آزمایش، به صورت تازه و روزانه با استفاده از آب مقطر دیونیزه (با رسانایی کمتر از $1/2 \mu\text{S cm}^{-1}$) تهیه شد. از دستگاه همزن مغناطیسی Heidolph برای هم‌زدن محلول‌ها در مراحل محلول‌سازی استفاده گردید. برای اندازه‌گیری فرکانس نوسانات نوسان‌ساز، از فانکشن ژنراتور صایران مدل ۸۱۰۴ در وضعیت شمارنده استفاده شد. برای بررسی صحت اندازه‌گیری‌ها از اسیلوسکوپ صایران مدل ۸۲۲۰ به صورت موازی با فانکشن ژنراتور استفاده گردید.

۲-۲- آماده‌سازی کریستال‌ها

از کریستال کوارتز با فرکانس ۵ مگاهرتز، پوشش‌شده با طلا که برای دستگاه لایه‌نشانی در خلاء کاربرد دارد، استفاده شد.

۲-۳- اصلاح سطح لایه فلزی روی کریستال

برای شستشوی اولیه، کریستال به مدت یک شب در آب مقطر قرار داده شد، سپس با استفاده از پولیش نرم و پودر آلومینا سطح لایه فلزی روی کریستال به آرامی و بدون فشار سائیده و دوباره با آب مقطر شسته شد. در مرحله بعد پشت کریستال با نوار چسب PVC جهت جلوگیری از حل شدن اتصالات فلزی الکتریکی آن در HCl، پوشش داده شد و آنگاه در محلول HCl ۰/۱ مولار به مدت چهار ساعت قرار گرفت. در نهایت، کریستال با استون شسته شد تا سطح آن برای اصلاح آماده شود و درون بشر کوچکی قرار داده شد. برای اصلاح سطح کریستال از آمینواسید سیستئین، که یک ترکیب گوگردی با ساختار خطی بوده و عاری از گروه حلقوی و ممانعت فضایی است، استفاده شد. قبل از انجام اصلاح سطح کریستال، لایه چسب از آن به آرامی جدا و شسته شد. همراه با محلول سیستئین، دو قطره محلول بافر فسفات ۰/۰۵ مولار برای فعال‌سازی سطح به بشر اضافه شد تا سطح کریستال برای جذب سطحی آماده شود.

۲-۴- طراحی ظرف اندازه‌گیری

برای ساخت ظرف اندازه‌گیری، از یک قیف شیشه‌ای کوچک استفاده شد. لوله از بدنه قیف شیشه‌ای جدا شده و محل اتصال به وسیله پوستاب (سنباده‌ای که همراه با آب استفاده می‌شود) کاملاً صاف و پرداختکاری شد و همراه با واشر لاستیکی روی کریستال قرار گرفت. یک قطعه لاستیکی جهت نگهداری و ایجاد استحکام در سوی دیگر کریستال قرار گرفت. اتصالات الکتریکی به لایه‌های فلزی طرفین کریستال برقرار گردید. این اتصالات در زیر لایه لاستیکی قرار گرفته و نباید در معرض محلول باشند. کل مجموعه با استفاده از بند کشی روی تخته مناسب نصب شد (شکل ۵). کریستال، به علت نازک بودن، به سادگی می‌شکند و به هنگام کار با آن باید احتیاط لازم را به خرج داد.



شکل ۵- ظرف مورد استفاده جهت آنالیز QCM از دو نما

۵-۲- اندازه‌گیری ظرفیت ربایندگی رادیکال TEMPO

میزان ربایندگی رادیکال TEMPO به‌وسیله آسکوربیک اسید در دو مرحله مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. این مراحل شامل الف) اندازه‌گیری جذب TEMPO به تنهایی روی سطح کریستال پوشش‌شده با طلا اصلاح‌شده با سیستین و ب) اندازه‌گیری جذب TEMPO در حضور آسکوربیک اسید می‌باشد. این اندازه‌گیری‌ها در غلظت‌های ۵۰-۱۰ ppm رادیکال TEMPO و در مخلوط دو جزئی اتانول-آب (۱:۲ v/v) و دمای محیط انجام شد.

به منظور اندازه‌گیری جذب رادیکال TEMPO روی سطح لایه طلا، چند میلی‌لیتر از محلول TEMPO با غلظت ۱۰ ppm به‌وسیله میکروپیپت برداشته و روی سطح طلا اصلاح‌شده با سیستین، داخل ظرف اندازه‌گیری تزریق شد. پس از انجام عمل جذب سطحی و حصول تعادل، فرکانس خروجی نوسان‌ساز اندازه‌گیری و اختلاف آن با فرکانس پایه به عنوان سیگنال نمونه برای محاسبه تغییرات جرم ثبت گردید. این آزمایش در غلظت‌های ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰ ppm از TEMPO به شیوه‌ای مشابه تکرار شد.

در مرحله بعد، میزان جذب رادیکال TEMPO روی سطح کریستال پوشش‌شده با طلا اصلاح‌شده با سیستین در حضور آسکوربیک اسید مورد آزمایش قرار گرفت. برای این منظور، چند میلی‌لیتر از محلول TEMPO با غلظت ۱۰ ppm و چند میلی‌لیتر محلول آسکوربیک اسید (با غلظت ۱۰ ppm) به‌وسیله میکروپیپت برداشته و روی سطح طلا ریخته و سپس تغییرات فرکانس نوسان‌ساز اندازه‌گیری شد. به همین منوال، غلظت‌های دیگر از رادیکال نیز در حضور غلظت‌های برابر با آسکوربیک اسید آزمایش شد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- محاسبه تغییرات جرم بر اساس تغییرات فرکانس

اساس روش QCM، اندازه‌گیری تغییرات فرکانس در کریستال کوارتز و تبدیل آن به جرم است. تغییرات فرکانس ثبت شده برای کریستال کوارتز را می‌توان با استفاده از رابطه (۱) به تغییرات جرم تبدیل کرد. در این تحقیق، مقدار ثابت C_f در رابطه (۱) برای کریستال کوارتز مورد استفاده برابر با $1/0.849 \times 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$ به‌دست آمد.

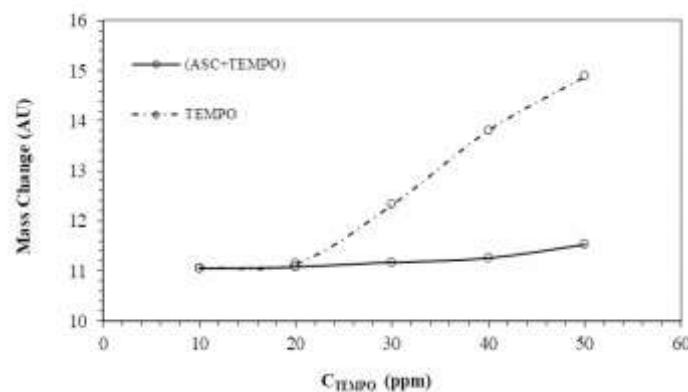
به منظور بررسی تغییرات جرم رادیکال آزاد روی کریستال کوارتز پوشش‌شده با طلا اصلاح‌شده با سیستین، که خود دارای سطح فعال می‌باشد، ابتدا تغییرات جرم رادیکال را در غیاب آسکوربیک اسید اندازه‌گیری کرده، سپس در حضور آسکوربیک اسید (ASC+TEMPO) این تغییرات سنجش می‌شود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های فرکانس و تغییرات جرم به‌دست آمده برای رادیکال مورد آزمایش در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱- تغییرات جرم (Δm بر حسب میکروگرم) ثبت شده از اندازه‌گیری‌های QCM در غلظت‌های مختلف رادیکال TEMPO

غلظت رادیکال (ppm)	(ASC+TEMPO)	TEMPO
10	11.05	11.06
20	11.08	11.14
30	11.17	12.32
40	11.26	13.81
50	11.53	14.89

از داده‌های جدول ۱ مشخص می‌شود که تغییرات جرم رادیکال TEMPO در غیاب و حضور گونه آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید متفاوت است و با مقایسه داده‌ها پیداست که این رادیکال تغییرات جرم کمتری روی لایه طلای سطح کریستال در حضور آسکوربیک اسید داشته است. این یعنی رادیکال TEMPO عمل جذب موفق‌تری روی سطح لایه طلا در غیاب آسکوربیک اسید دارد. به عبارت دیگر، در حضور آسکوربیک اسید، رادیکال TEMPO قبل از جذب روی سطح کریستال، درون محلول به‌وسیله آسکوربیک اسید ربوده شده و با آن وارد واکنش می‌شود و بنا بر این از مقدار آن در محلول و در سطح لایه طلا کاسته می‌شود.

شکل ۶، میزان جذب سطحی TEMPO روی لایه طلای اصلاح‌شده با آمینواسید گوگردار سیستین سطح کریستال در غلظت‌های مختلف ۵۰-۱۰ ppm را به تنهایی و در حضور آسکوربیک اسید نشان می‌دهد.



شکل ۶- منحنی تغییرات جرم رادیکال TEMPO روی سطح لایه طلا در غلظت‌های ۵۰-۱۰ ppm

مشاهده می‌شود که برای رادیکال TEMPO در غیاب گونه آسکوربیک اسید، در غلظت‌های بین ۲۰-۱۰ ppm، جذب سطحی این رادیکال بسیار کم صورت گرفته و نمودار در این بازه تغییرات جرم ناچیزی را نشان می‌دهد. ولی از غلظت ۴۰-۲۰ ppm این تغییرات، روند افزایشی پیدا کرده است و میزان جذب TEMPO روی سطح طلای اصلاح‌شده قابل ملاحظه است. از غلظت

۴۰ ppm به بعد، این روند همچنان افزایشی ولی با سرعت افزایش کمتر است. به نظر می‌رسد که جذب TEMPO بر روی سطح طلا در غلظت‌های کم و زیاد با محدودیت رو به رو باشد. در غلظت‌های بالا مکان‌های جذب اشباع شده‌اند در این صورت، ظرفیت جذب و به تبع آن سرعت به مرور کاهش می‌یابد. همچنان که از این شکل پیداست، رادیکال TEMPO در غلظت‌های مختلف در حضور گونه آسکوربیک اسید جذب سطحی کمتری را از حالت قبلی خود نشان می‌دهد. تغییرات جرم بسیار کم این رادیکال روی سطح کریستال در حضور آسکوربیک اسید این نتیجه را کاملاً تأیید می‌کند.

۲-۳- ظرفیت آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید

درصد ربایندگی رادیکال‌های آزاد^۱ (RSA) یا همان ظرفیت آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید را می‌توان با استفاده از عبارت زیر محاسبه کرد:

$$RSA(\%) = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن، Δm_0 تغییرات جرم رادیکال تنها (در غیاب آسکوربیک اسید) و Δm تغییرات جرم رادیکال را در حضور گونه آنتی‌اکسیدانی (آسکوربیک اسید) نشان می‌دهد. مقادیر به‌دست آمده برای RSA آسکوربیک اسید در جدول ۲ گزارش شده است. یادآوری این نکته مهم است که در هر آزمایش، مقدار رادیکال TEMPO با مقدار آسکوربیک اسید برابر بوده است.

جدول ۲- درصد ظرفیت آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید در ربایندگی رادیکال TEMPO

غلظت TEMPO (ppm)	RSA%
10	0.090
20	0.539
30	9.334
40	18.465
50	22.565

طبق داده‌های جدول ۲، با افزایش غلظت رادیکال TEMPO، فعالیت ضدرادیکالی آسکوربیک اسید افزایش یافته است. باید به این نکته توجه داشت که TEMPO یک رادیکال با ساختار حلقوی (شش ضلعی و غیرقابل انعطاف) است و گروه‌های متیل روی آن در فرآیند ربایندگی به‌وسیله آسکوربیک اسید ممانعت فضایی ایجاد می‌کنند؛ ولی آسکوربیک اسید با افزایش غلظت بر این مانع غلبه می‌کند.

۳-۳- بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی

مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب، در ارائه دیدگاهی راجع به چگونگی فرآیند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شود. به منظور تعیین ایزوترم‌های جذب سطحی TEMPO، داده‌های جذب سطحی رادیکال با دو نوع مدل متداول یعنی ایزوترم لانگمویر^۱ و فرندلیچ^۲ مورد آنالیز قرار گرفت.

¹ . Radical scavenging activity

رابطه زیر شکل خطی معادله ایزوترم جذب لانگمویر را نشان می‌دهد [۱۴]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m C_e} \quad (3)$$

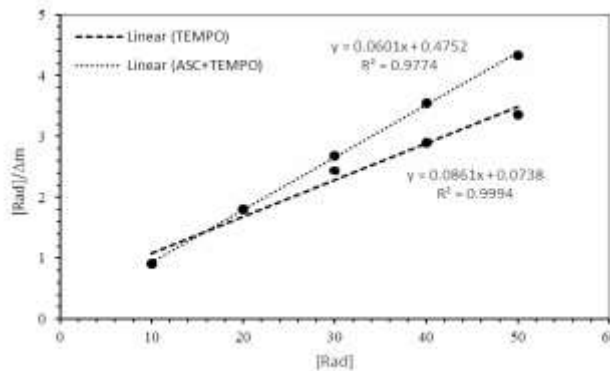
در رابطه (۳)، q_m و q_e به ترتیب مقدار تعادلی و حداکثر ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب (mg/g) می‌باشد؛ K_L ثابت لانگمویر برحسب (L/mg) و C_e غلظت تعادلی در فاز محلول بر حسب (mg/L) است.

رابطه (۴) شکل خطی معادله ایزوترم فرنرلیچ را نشان می‌دهد [۱۵]:

$$\ln q_e = \ln K_F \cdot \frac{1}{n} + \ln C_e \quad (4)$$

در این رابطه، K_F ثابت فرنرلیچ برحسب $(\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$ و n ثابتی است که به طور تجربی به دست می‌آید و بیانگر ناهماهنگی سطح می‌باشد. K_F و $1/n$ پارامترهای وابسته به دما هستند.

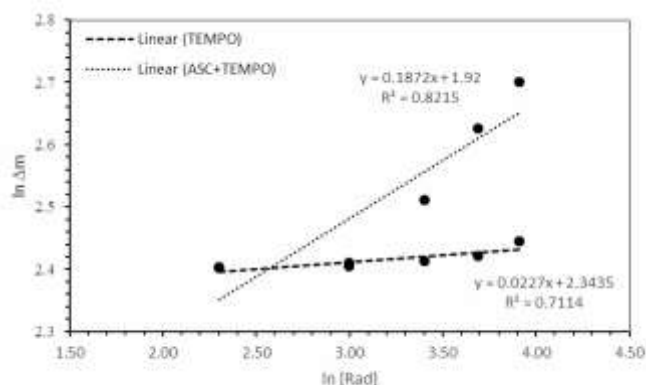
برای رسم نمودارهای ایزوترم، با وارد کردن اصلاحات جزئی از روابط (۳) و (۴) استفاده شد. برای این منظور، در این روابط، Δm معادل q_e و غلظت رادیکال ([Rad]) معادل C_e قرار داده شدند. مقایسه ضریب رگرسیون (R^2) به دست آمده از رسم نمودارهای هر یک از ایزوترم‌ها، می‌تواند به عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های تجربی و ایزوترم‌های مذکور باشد. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب نمودارهای ایزوترم لانگمویر و فرنرلیچ مربوط به جذب سطحی رادیکال TEMPO روی کریستال کوآرتز در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهند.



شکل ۷- نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی رادیکال TEMPO روی کریستال

¹ . Langmuir isotherm

² . Freundlich isotherm



شکل ۸- نمودار ایزوترم فرندلیچ برای جذب سطحی رادیکال TEMPO روی کریستال

همان‌طوری که از این دو شکل پیداست، نمودارهای ایزوترم لانگمویر از ضریب رگرسیون R^2 بالاتری برخوردارند و بنا بر این پدیده جذب سطحی رادیکال TEMPO در حضور و غیاب آسکوربیک اسید به خوبی از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. این بدان معنی است که جذب رادیکال TEMPO روی سطح لایه طلای کریستال، به صورت تک‌لایه صورت می‌پذیرد و همچنین نشان‌دهنده یکنواخت بودن سطح لایه جاذب کریستال می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه برای اندازه‌گیری ظرفیت آنتی‌اکسیدانی از دستگاه ریزترازوی کریستال کوارتز استفاده شد. نوسان‌های کریستال کوارتز پوشش‌شده با طلا اصلاح‌شده با سیستمین، برای محاسبه تغییرات جرم در غلظت‌های مختلف رادیکالی ثبت شد و سپس مورد آنالیز قرار گرفت. از آنالیز تغییرات جرم رادیکال TEMPO روی سطح لایه طلای کریستال برای تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که آسکوربیک اسید از قابلیت خوبی در ربایش و مهار این رادیکال آزاد برخوردار است و حتی با افزایش غلظت رادیکال در محیط، این قابلیت بهبود می‌یابد.

داده‌های تجربی جذب سطحی رادیکال TEMPO در حضور گونه آنتی‌اکسیدانی آسکوربیک اسید بر اساس ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ آنالیز شدند. مدل ایزوترم لانگمویر در تمامی غلظت‌ها همخوانی بیشتری با داده‌های جذب داشت که نشان‌دهنده تک‌لایه و همگن بودن فرآیند جذب سطحی می‌باشد.

با توجه به نتایج به‌دست آمده در این تحقیق، دستگاه QCM یک ابزار دقیق، ارزان، سریع، کارآمد و در دسترس برای بررسی فرآیند آنتی‌اکسیدانی ترکیبات مختلف می‌باشد. این تحقیق روش جدیدی را به دنیای آنتی‌اکسیدانی برای بررسی جذب سطحی و اندازه‌گیری ظرفیت آنتی‌اکسیدانی معرفی می‌کند.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های همه‌جانبه معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه دامغان صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] V. Lobo, A. Patil, A. Phatak, N. Chandra, *Pharmacogn. Rev.* **4** (2010) 118.
- [2] S. B. Nimse, D. Pal, *RSC Adv.* **5** (2015) 27986.
- [3] J. Morteza, F. Sedigheh, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 67, in Persian.
- [4] A. M. Pisoschi, G. P. Negulescu, *Biochem. Anal. Biochem.* **1** (2011) 106.
- [5] A. D. Sarma, A. R. Mallick, A. K. Ghosh, *Inter. J. Pharma Sci. Res.* **1** (2010) 185.
- [6] B. Palmieri, V. Sblendorio, *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* **11** (2007) 383.
- [7] D. I. Pattison, M. Lam, S. S. Shinde, R. F. Anderson, M. J. Davies, *Free Radic. Biol. Med.* **53** (2012) 1664.
- [8] B. L. Auer, D. Auer, A. L. Rodgers, *Clin. Chem. Lab. Med.* **36** (1998) 143.
- [9] J. C. Fernandes, L. T. Kubota, G. O. Neto, *Anal. Chim. Acta* **385** (1999) 3.
- [10] L. Moran, L. Hanlon, A. Von Kienlin, B. McBreen, S. McBreen, S. McGlynn, J. French, R. Preece, Y. Kaneko, O. R. Williams, K. Bennett, R. M. Kippen, *Chemical Sensors and Biosensors Fundamentals and Applications*, John Wiley Sons, Ltd, Chichester, UK, (2012).
- [11] K. A. Marx, *Biomacromolecules* **4** (2003) 1099.
- [12] E. Casero, L. Vázquez, A. M. Parra-Alfambra, E. Lorenzo, *Analyst* **135** (2010) 1878.
- [13] V. Stavila, J. Volponi, A. M. Katzenmeyer, M. C. Dixon, M. D. Allendorf, *Chem. Sci.* **3** (2012) 1531.
- [14] M. Ghanimati, M. Jabbari, A. Farajtabar, S. A. Nabavi-Amri, *New J. Chem.* **41** (2017) 8451.
- [15] R. Sips, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 1024.

