

ساخت حسگر الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروود صفحه چاپی اصلاح شده با لیگاند شیف باز برای اندازه‌گیری همزمان هیدرازین و فنل

حامد معارف، محمد مهدی فروغی*⁺، عنایت اله شیخ حسینی، محمدرضا اخگر

گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

چکیده: در این پژوهش نخست نانوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ به روش هیدروترمال تهیه شد. سپس از این نانوکاتالیست برای سنتز ۴ و ۴-((۱E و ۱'E)-((اکسی بیس (۴ و ۱-فیلین)) بیس (آزانیلیدین)) بیس (متانیلیدین)) دی فنل ((4,4'-(1E,1'E)-OPAMD)) در شرایط بهینه استفاده شد. سپس ساختار لیگاند تهیه شده پس از جداسازی و خلص سازی با استفاده از طیف سنجی $^1H NMR$ و $^{13}C NMR$ شناسایی شد. در مرحله بعدی، از آن به عنوان اصلاح گر برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری همزمان هیدرازین و فنل استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکتروود صفحه چاپی (SPE) اصلاح شده با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی و کروماتوگرافی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی، منحنی برازش در بازه‌ی غلظت ۰/۰۷-۱/۰ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۰۷ میکرومولار به دست آمد. روش معرفی شده برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنل در نمونه‌های آب مورد نیز استفاده قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: هیدرازین؛ فنل؛ شیف باز؛ الکتروود صفحه چاپی؛ نانوکاتالیست $ZnFe_2O_4$

KEYWORDS: Hydrazine, Phenol, Screen printed electrode, Schiff Base, $ZnFe_2O_4$ nano-catalyst.

مقدمه

هیدرازین (شکل ۱) ترکیبی شیمیایی با فرمول مولکولی N_2H_4 است. این ترکیب مایعی بی‌رنگ، محلول در آب، سمی و با دمای جوش $114^\circ C$ است. هیدرازین به عنوان ترکیبی سرطان‌زا، محرک سیستم عصبی، کبد و کلیه‌ها، عامل جهش ژن و ناهنجاری‌های خونی شناخته شده است و اثرهای جانبی بر روی سلامت مغز و دستگاه تنفسی دارد. این ماده اثرهای سمی زیادی داشته و از طریق پوست، ریه و دستگاه گوارش جذب و در سراسر بدن پخش می‌شود. بیش‌ترین غلظت قابل تحمل برای تنفس ۰/۲ میکروگرم بر متر مکعب است. بررسی‌های پزشکی نشان داده است که سرعت انتشار هیدرازین در بدن به صورتی است که پس از ۳۰ ثانیه از زمان تماس پوست با هیدرازین، این ماده در خون قابل دیدن می‌باشد و پس از گذشت حدود ۱ ساعت،

غلظت آن به مقدار بیشینه می‌رسد، سپس با گذشت ۲ تا ۳ ساعت غلظت آن به حدود صفر می‌رسد. همچنین مشخص شده است که ۵۵٪ از هیدرازین تزریقی به زیر پوست جذب خون می‌شود. بخش عمده هیدرازین تزریق شده به صورت زیرپوستی، بدون تغییر یا به صورت استیل هیدرازین با ادرار دفع می‌شود [۱-۳]. هیدرازین، با وجود سمی بودن، به عنوان یک ماده اولیه در تولید داروهای ضدسرطان، علف‌کش‌ها و مواد دارویی مانند ایزونیاژید و هیدرازالین مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب به عنوان ماده اولیه در سنتز عامل‌های دمنده که در تولید پلاستیک‌های اسفنجی به کار می‌روند و همچنین در سنتز مواد مورد استفاده در جوشکاری نیز کاربرد چشمگیری دارد [۴-۶].

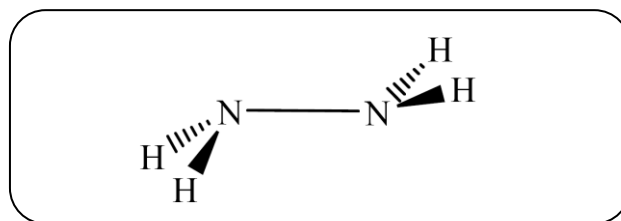
*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: foroughi@iauk.ac.ir

محیطی از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. در نتیجه نیاز به روش‌هایی با حساسیت و انتخاب‌گری بالا برای تعیین این آلاینده‌ها در حال افزایش است. در این زمینه روش‌های تجزیه‌ای برای تعیین مقادیرهای بسیار کم هیدرازین و فنل در مایع‌های گوناگون بدن انسان و ترکیب‌های سمی در محیط‌های زندگی انسان ضروری هستند. در این راستا تلاش‌های زیادی برای ایجاد شرایط مناسب برای آنالیز هیدرازین و فنل انجام شده است [۱۴-۱۲]. در این میان آنالیزهای الکتروشیمیایی به علت سرعت بالا و سمی نبودن شرایط آنالیز بیش از روش‌های دیگر مورد توجه است. از سوی دیگر، فزونی ولتاژ بالای ترکیب‌ها، اندازه‌گیری مستقیم آن‌ها را در سطح الکترودهای معمولی با روش‌های الکتروشیمیایی با مشکل رو به رو ساخته است. این موضوع منجر به کاهش حساسیت و گزینش‌پذیری در آنالیز الکتروشیمیایی این دسته از ترکیب‌ها می‌شود. براین اساس تلاش برای بهبود ویژگی‌های سطح الکترودها منجر به کاربرد الکترودهای اصلاح شده با اصلاح‌گرهای ناهمگن، در سطح الکترودها و یا اصلاح‌گرهای همگن در درون محلول شده است. این حد واسطها انتقال الکترون بین سطح الکترودها و گونه را آسان کرده و باعث افزایش حساسیت و کاهش حد تشخیص در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی می‌شوند [۱۸ - ۱۵].

ترکیب‌های شیف باز دارای پیوند دوگانه $C=N$ هستند که از واکنش یک آمین نوع اول و یک آلدهید وجود می‌آیند. یک نوع مهم از آن‌ها که به دلیل ویژگی‌های یگانه فتوکرومیک و ترموکرومیک مورد توجه شیمی‌دانان و فیزیکدانان قرار گرفته اند ایمینوفنول‌ها می‌باشند. این ویژگی‌ها در اثر انتقال پروتون درون مولکولی از یک اتم اکسیژن به اتم نیتروژن همسایه وجود می‌آیند، که در اثر نور و دما تغییر رنگ می‌دهند. از آنها برای تهیه موادی مانند آنتی بیوتیک‌ها، ضد حساسیت‌ها، ضد سرطان‌ها و ضد باکتری‌ها استفاده می‌شود. یکی دیگر از ویژگی‌های یگانه این ترکیب‌های ویژگی زوئیترونی آن‌ها است که ایمینوفنول‌ها را برای ساخت سوئیچ‌های نوری و دستگاه‌های ذخیره سازی داده‌های نوری مناسب ساخته است. از سویی به دلیل قابلیت اکسایش و کاهش آن‌ها که منجر به تسریع مبادله الکترون در سطح الکترودها می‌شود، می‌توان از آن‌ها برای اصلاح سطح حسگرهای الکتروشیمیایی استفاده کرد [۲۲ - ۱۹].

در این مطالعه برای اولین بار از یک لیگاند ایمینوفنولی به عنوان اصلاحگر در ساخت حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری همزمان هیدرازین و فنل استفاده شده است. رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین



شکل ۱- ساختار شیمیایی هیدرازین

فنل ترکیبی آلی است با دمای ذوب ۴۲ درجه‌ی سلسیوس، نقطه‌ی اشتعال ۷۹ درجه‌ی سلسیوس، چگالی ۱/۰۷ و جرم مولی ۹۴/۱۱. قدرت اسیدی این ترکیب ۹/۹ است که ضعیف و کم محسوب می‌شود. فنل به صورت جامد خالص سفید رنگ بلوری یافت می‌شود؛ که دارای انحلال‌پذیری بالایی در آب بوده که این ویژگی به علت ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب با فنل است (۹ گرم در ۱۰۰ گرم آب که به تقریب معادل ۱۰٪ است). در ترکیب‌هایی از فنل، که در آن‌ها بیش یک گروه هیدروکسیل به صورت متصل به حلقه‌ی بنزنی است، را پلی هیدریک فنل می‌نامند که با غلظت بالا موجب ایجاد سوختگی می‌شود. این ماده در صنایع کاربرد گسترده‌ای داشته که از آن به عنوان ماده‌ی اولیه استفاده می‌کنند. فنل را با نام‌های دیگر هیدروکسی بنزن، کربولیک اسید، متیک اسید، هیدروکسی بنزن و بنزنول نیز می‌شناسند [۹ - ۷].

فعالیت زیستی (در برخی حالت‌ها اثرهای سمی) فنل‌ها کم و بیش می‌تواند تحت نفوذ مستقیم تغییرهای pH محیط باشد که میزان دسوسیه شدن فنل را تعیین کند. به تقریب همه ترکیب‌های فنلی تا حدی از خود، فعالیت ضد میکروبی نشان می‌دهند و این فعالیت خیلی اختصاصی نیست. در برخی حالت‌ها، ترکیب‌های فنلی ممکن است به منظور ایجاد برخی اثرهای تکاملی با DNA تداخل نماید. فعالیت ضد میکروبی فنل‌ها ممکن است در نتیجه زبان وارد شدن به ساختمان و تغییر مکانیسم نفوذپذیری میکرو اورگانسیم، لیزوزوم‌ها و دیوار سلول باشد. گرچه این نوع فعالیت ویژه برخی آنتی بیوتیک‌ها است، اثرهای عمومی ضد میکروبی بسیاری فنل‌ها با رقیق نمودن با آب غیرقابل برگشت است. همچنین باکتری‌ها در مقابل غلظت مهارکننده اولیه یک فنل نمی‌توانند ایمنی کسب کنند [۱۱، ۱۰].

با توجه به کاربرد هم‌زمان هیدرازین و فنل در صنایعی مانند کارخانه‌های تولید علف کش‌ها، مواد دارویی و پلاستیک و اهمیت کم بودن آن‌ها، اندازه‌گیری هم‌زمان اندازه‌های کم آن‌ها در نمونه‌های

جدول ۱- فهرست مواد استفاده شده در این کار پژوهشی

نام ترکیب شیمیایی	نام شرکت سازنده	نام ترکیب شیمیایی	نام شرکت سازنده
پلی اتیلن گلیکول	مرک - آلمان	اوره	مرک - آلمان
روی (II) کلرید شش آبه	مرک - آلمان	اتانول	مرک - آلمان
آهن (III) کلرید شش آبه	مرک - آلمان	DMSO	مرک - آلمان
پاراهیدروکسی بنزالدهید	مرک - آلمان	۴-آمینوفنوکسی بنزن آمین	مرک - آلمان
هیدروکلریک اسید	مرک - آلمان	هیدرازین	مرک - آلمان
فسفریک اسید	مرک - آلمان	فنل	مرک - آلمان
سدیم هیدروکسید	مرک - آلمان	الکتروود صفحه چاپی	دراپ سنس - اسپانیا

- ۷- تعیین نقطه‌های ذوب توسط دستگاه الکتروترمال مدل ۹۱۰۰ ساخت شرکت الکتروترمال کشور انگلستان انجام شد.
- ۸- دستگاه فراصوت، ساخت شرکت Falk ایتالیا، مدل LBS2 برای حل کردن نمونه‌ها استفاده شد.
- ۹- تصویرهای SEM توسط دستگاه مدل KYKY-EM 3200 ساخت شرکت توسعه تکنولوژی KYKY کشور چین ثبت شد.

سنتز و شناسایی نانو ذره‌های $ZnFe_2O_4$

برای سنتز نانوذره‌های $ZnFe_2O_4$ از روش هیدروترمال استفاده شد. نخست آهن کلرید، روی کلرید و اوره با نسبت‌های ۳۰:۱:۲ در ۶۰ میلی لیتر آب حل شد. سپس ۲۰ میلی لیتر پلی اتیلن گلیکول به آن افزوده شد و محلول به دست آمده به دستگاه اتوکلاو ۲۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. رسوب به دست آمده با آب و اتانول شستشو داده شد. تصویر SEM نانوذره‌های $ZnFe_2O_4$ در شکل ۱ نشان داده شده است همان‌گونه که مشخص است ریخت شناسی این نانوذره‌ها به صورت کروی است. الگوی پراش XRD، فرآورده به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است که با نمونه استاندارد نانوذره‌های $ZnFe_2O_4$ (JCPDS ۷۹-۱۱۵۰) به طور کامل مطابقت دارد و به وسیله هفت پراش در مقادیرهای 2θ از ۳۰/۱۸، ۳۵/۳۱، ۳۶/۶۳، ۴۲/۸۷، ۵۳/۱، ۶۵/۵۶ و ۶۲/۳۳ از ۲۰ مشخص می‌شود. با توجه به الگوی پراش XRD نانوذره‌های سنتز شده مشخص می‌شود که تنها از یک فاز تشکیل شده و پراش‌ها تنها مربوط به نانوذره‌های $ZnFe_2O_4$ می‌باشند که نشان دهنده این حقیقت است که، فاز بلوری به دست آمده بسیار خالص می‌باشد. با استفاده از رابطه‌ی دبابی - شرر، اندازه ذره‌ها ۷۵ نانومتر به دست آمد.

در سطح الکتروود صفحه چاپی با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که این الکتروود در شناسایی و اندازه‌گیری هم‌زمان هیدرازین و فنل از کارایی لازم برخوردار است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار پژوهشی در جدول ۱ آورده شده است.

وسایله‌ها و تجهیزات

از تجهیزهای زیر برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در این کار استفاده شد:

- دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات Autolab model 302N Eco Chemi B.V.A
- الکتروود صفحه چاپی گرافیتی اصلاح شده و اصلاح نشده به عنوان الکتروود کار
- دستگاه ترازو مدل CP224S، شرکت Sartorius آلمان، با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم برای توزین مواد شیمیایی به کار گرفته شد.
- دستگاه pH متر مدل HANNA مجهز به یک الکتروود ترکیبی برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها استفاده شد.
- طیف‌های FT-IR توسط دستگاه 100FIIR و با قرص KBr ثبت شد.
- طیف‌های NMR توسط دستگاه 400 M Hz ساخت شرکت Bruker با شاهد درونی تترامتیل سیلان (TMS) در دمای معمولی ثبت شد.

آماده سازی محلول ها

بافره های فسفات

برای تهیه بافر فسفات، نخست محلولی ۰/۱ M از فسفریک اسید با آب یون زدایی شده تهیه شد (برای این کار ۱/۶۷ mL فسفریک اسید با خلوص ۸۵ درصد در بالن ژوژه ۱۰۰۰ mL به حجم رسانده شد)، سپس توسط دستگاه pH متر و با استفاده از محلول سود، pH مورد نظر به دست آمد.

تهیه الکترودهای صفحه چاپی گرافیتی اصلاح شده

برای تهیه الکترود صفحه چاپی اصلاح شده، ابتدا ۱ میلی گرم از 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD را وزن کرده و در میکروتیوب ریخته و به آن ۱ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و سپس، میکروتیوب را به مدت ۱۰ دقیقه داخل حمام tvhw,z گذاشته تا 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD به صورت یکنواخت پخش شوند. در پایان ۵ میکرو لیتر از محلول ۱۰۰ mg/mL میکروتیوب با استفاده از سمپلر روی قسمت الکترود کار الکترود صفحه چاپی چکانده شد و به مدت ۲۰ دقیقه صبر کرده تا الکترود خشک شود.

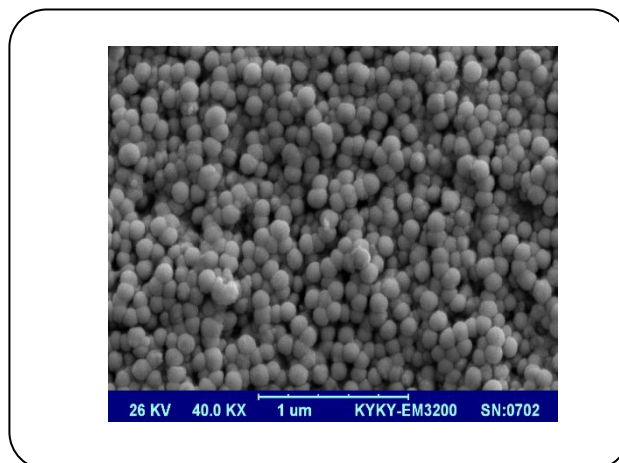
نتیجه ها و بحث

شناسایی 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD

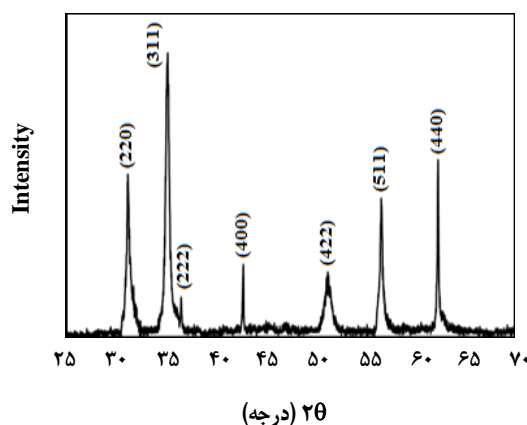
در طیف IR ترکیب 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD پیک های قوی ظاهر شده در ناحیه های 1496 ، 1444 cm^{-1} مربوط به گروه حلقه آروماتیک و جذب در 1604 cm^{-1} مربوط پیوند ایمنی می باشند (شکل ۴). ارتعاش های کششی مربوط به استخلاف پارا حلقه آروماتیک در 844 cm^{-1} ظاهر می شود. پیک مربوط به گروه O-H در ناحیه تقریبی 3366 cm^{-1} ظاهر می شود. هیدروژن های آلیفاتیک مربوط به CH_2 نیز در 2922 cm^{-1} به روشنی قابل دیدن می باشند.

همان گونه که در طیف $^1\text{H NMR}$ ، 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD دیده می شود (شکل ۵): جذب مربوط به هیدروژن $\text{CH}=\text{N}$ در $\delta = 8/45$ ppm، هیدروژن های OH در موقعیت پارا در ناحیه تقریبی $\delta = 10/30 - 10/20$ ppm و هیدروژن های حلقه آروماتیک به صورت چهار تا دو تایی در ناحیه آروماتیک به خوبی دیده می شود.

همان گونه که در طیف $^{13}\text{C NMR}$ ، 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD دیده می شود (شکل ۶) ۹ جذب شاخص در ناحیه های آروماتیک متناسب با ۹ نوع کربن حلق آروماتیک و کربن ایمنی وجود دارد.



شکل ۲- تصویر SEM نانوذره های ZnFe_2O_4



شکل ۳- الگوی پراش XRD نانوذره های ZnFe_2O_4

سنتز با ۴'و۱-((Eو۱E))-((اکسی بیس(۱و۴)-

فنیل)) بیس (آزانیلیدین)) بیس (متانیلیدین)) دی فنل (4,4'-((1E,1'E)-OPAMD

به یک بالن ۲۵ میلی لیتری، محتوی ۱۰ میلی لیتر آب، ۲ میلی مول از پاراهیدروکسی بنزالدهید، ۱ میلی مول ۴-آمینوفنوکسی بنزن آمین و ۰/۰۳ گرم کاتالیست ZnFe_2O_4 افزوده شد. واکنش در شرایط بازروانی به هم زده شد. پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) اندازه گیری شد. پس از پایان واکنش رسوب تشکیل شده را صاف و رسوب را در DMSO حل کرده و برای جدا کردن کاتالیست از صافی عبور داده شد. به محلول زیر صافی آب سرد افزوده تا رسوب دوباره تشکیل شود.

اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین در سطح 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD/SPEs

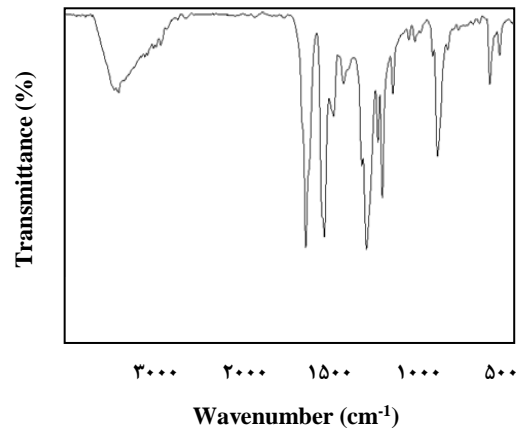
از آنجا که پیش‌بینی می‌شد pH محلول هیدرازین بر عملکرد الکتروود اصلاح شده موثر باشد، این پارامتر مورد بررسی قرار گرفت. و اندازه‌گیری هیدرازین در pH های ۹/۰ < pH < ۲/۰ انجام گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که بیش‌ترین مقدار جریان برای اکسایش هیدرازین در pH=۷ است. با توجه به این که هدف از ساخت حسگر در نمونه‌های آب بوده است، بنابراین pH برابر با ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

شکل ۷ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (a) الکتروود صفحه چایی اصلاح نشده، (b) الکتروود صفحه چایی اصلاح شده با 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷ و (c) الکتروود صفحه چایی اصلاح شده با 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷ را در حضور ۱۰۰/۰ میکرومولار هیدرازین را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود افزایش 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD به الکتروود صفحه چایی اصلاح نشده باعث افزایش جریان (افزایش حساسیت اندازه‌گیری) و همچنین کاهش فزونی ولتاژ اکسایش هیدرازین می‌شود.

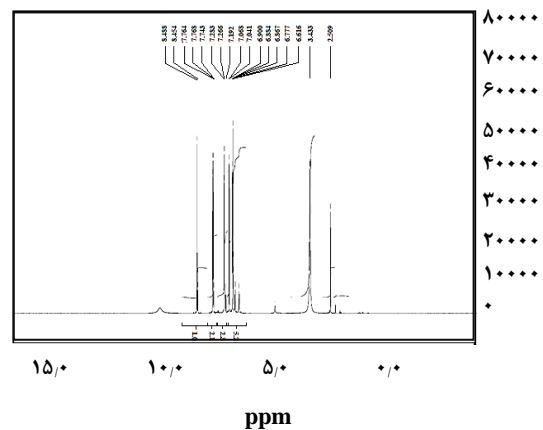
اثر سرعت روبش پتانسیل در رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD/SPEs

شکل ۸ ولتاموگرام‌های روبش خطی 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD/SPE را در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷/۰ که نسبت به هیدرازین ۱۰۰/۰ μM می‌باشد، در سرعت‌های روبش گوناگون نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل بیک اکسایش هیدرازین به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که بیانگر ایجاد محدودیت سینتیکی در واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد.

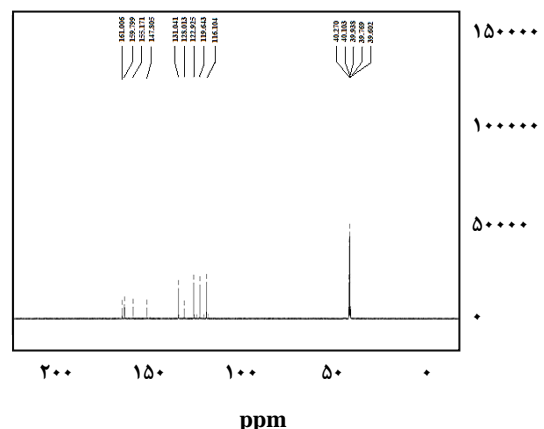
نمودار پیوستی شکل ۸ نشان می‌دهد که نمودار تغییرهای جریان دماغه‌آندی مربوط به اکسایش هیدرازین به‌طور خطی متناسب با ریشه‌ی دوم سرعت روبش پتانسیل ($v^{1/2}$) در بازه‌ی ۱۰-۳۰۰ mV/s، افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان براساس معادله‌ی راندلز-سویک (معادله (۱)) نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین در سطح الکتروود صفحه چایی اصلاح شده‌ی مورد نظر، تحت کنترل انتقال جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکتروود نفوذ می‌کند [۲۳].



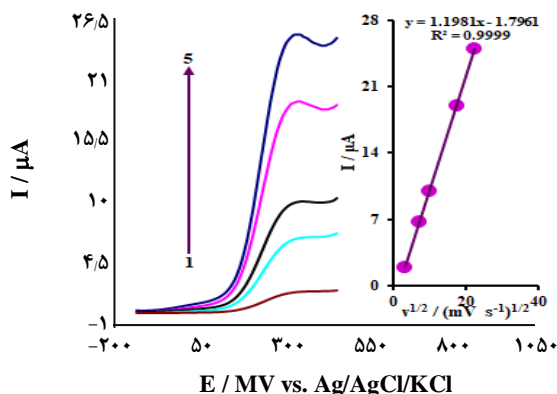
شکل ۴- طیف IR: 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD



شکل ۵- طیف 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD: ¹H NMR



شکل ۶- طیف 4,4'-((1E,1'E))-OPAMD: ¹³C NMR

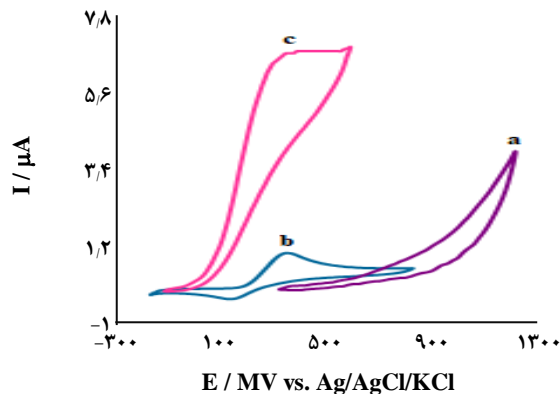


شکل ۸- ولتاموگرام‌های روبش خطی الکتروود صفحه چایی اصلاح شده $(1E,1'E)$ -OPAMD/SPE در محلول بافر فسفات $0.1 M$ با $pH=7.0$ دارای $100.0 \mu M$ هیدرازین در سرعت روبش‌های گوناگون، اعداد ۵-۱ به ترتیب مربوطند به سرعت اسکن‌های $5, 10, 20, 30, 50, 100, 200 mV/s$. نمودار الحاقی: نمودار تغییرهای جریان بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل در محلول بافر فسفات $0.1 M$ با $pH=7.0$ دارای $100.0 \mu M$ هیدرازین.

نمودار پیوستی A شکل ۹ تغییرهای $I-t^{-1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت از هیدرازین نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، این تغییرها خطی هستند که بیانگر کنترل فرایند توسط نفوذ می‌باشد. در نمودار الحاقی B شکل ۹ تغییرهای شیب خط‌های $I-t^{-1/2}$ بر حسب غلظت هیدرازین رسم شده است. از روی شیب نمودار به دست آمده و با استفاده از معادله‌ی کاترل، مقدار میانگین ضریب نفوذ هیدرازین برابر با $4/4 \times 10^{-5} cm^2/s$ به دست آمد.

بررسی اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین به روش ولتامتری پالس تقاضلی

روش ولتامتری پالس تقاضلی با نمونه‌برداری از جریان در آخرین لحظه‌های عمر پالس پتانسیل، موجب می‌شود که قسمت‌هایی از جریان خازنی که از تغییر مستمر پتانسیل در طول زمان نشأت می‌گیرند به میزان چشمگیری کاهش یابند و حساسیت روش افزایش یابد. در نتیجه برای اندازه‌گیری‌های کمی در این کار پژوهشی از این روش ولتامتری پالس تقاضلی آنالیز داده‌های به دست آمده از ولتاموگرام‌های پالس تقاضلی نشان می‌دهند (شکل ۱۰). نمودار تغییرهای جریان ولتاموگرام‌های رسم شده بر حسب غلظت هیدرازین دارای بازه‌ی خطی در غلظت‌های $70.0/0.1$ میکرومولار می‌باشد. حد تشخیص در این روش 0.7 میکرومولار به دست آمد. در جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده با برخی از مقاله‌ها مورد مقایسه قرار گرفته است.



شکل ۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (a) الکتروود صفحه چایی اصلاح نشده در حضور 100.0 میکرومولار هیدرازین، (b) الکتروود صفحه چایی اصلاح شده با $(1E,1'E)$ -OPAMD در محلول بافر فسفات 0.1 مولار با $pH=7.0$ و (c) الکتروود صفحه چایی اصلاح شده با $(1E,1'E)$ -OPAMD در محلول بافر فسفات 0.1 مولار با $pH=7.0$ در حضور 100.0 میکرومولار هیدرازین. در همه ولتاموگرام‌ها سرعت روبش $50 mV/s$ است.

$$I_p = 2/69 \times 10^{-5} n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

که در این رابطه A تعداد الکترون، D ضریب انتشار (cm^2/s) ، C غلظت گونه الکترواکتیو در توده محلول (M) و v سرعت روبش پتانسیل است.

بررسی اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین به روش کروئوآمپرومتری

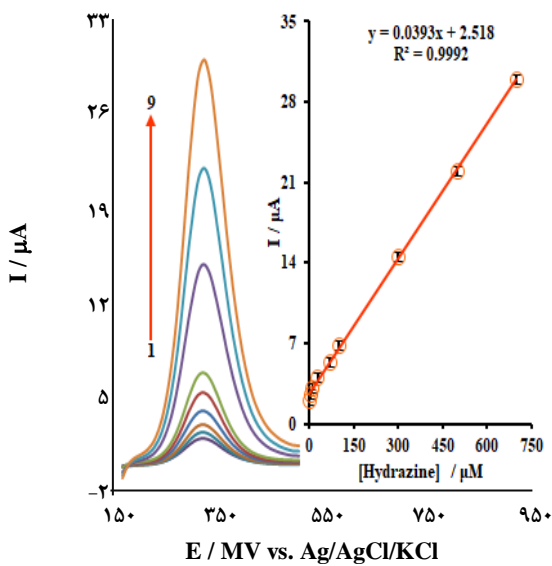
اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین در سطح $(1E,1'E)$ - $(4,4')$ -OPAMD/SPE با روش کروئوآمپرومتری نیز مطالعه شده است. به این منظور، محلول‌هایی با غلظت‌های گوناگون از هیدرازین در سل الکتروشیمیایی قرار گرفته، و با پله پتانسیل $400 mV$ کروئوآمپروگرام‌ها رسم شدند (شکل ۹).

داده‌های کروئوآمپروگرام‌های به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش غلظت هیدرازین، جریان کروئوآمپرومتری نیز افزایش می‌یابد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد جریان نسبت به زمان روند نزولی دارد که به خوبی نمایانگر رفتار کاترلی در سطح الکتروود است. در صورتیکه فرایند مورد نظر تحت کنترل نفوذ باشد، مقدارهای جریان بر حسب زمان بر اساس معادله‌ی کاترل (۳) به دست می‌آید [۲۳].

$$I = nFAD^{1/2} Cb\pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (3)$$

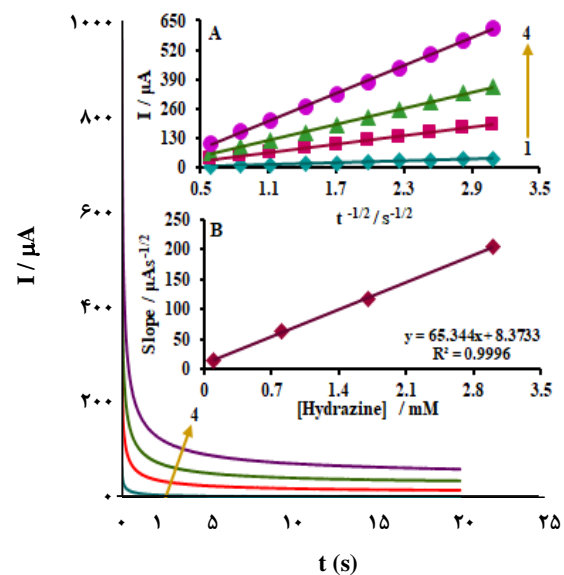
جدول ۲- مقایسه اندازه گیری هیدرازین با سایر روش ها

الکتروود	اصلاحگر	pH	روش	حد تشخیص (μM)	رنج خطی (μM)	مرجع
خمیر کربن	۲-(۴-اکسو-۳-فنیل-۳-و۴-دی هیدروکسی کینوزولینین- N' -فنیل هیدرازین کربوتیوآمید	۷/۰	ولتامتری	۰/۰۴	۰/۷۰۰-۳/۰	[۱۴]
خمیر کربن	۲-و۷-بیس (فروسنیل اتیل) فلورن-۹-ان	۷/۰	ولتامتری	۰/۰۹۸	۰/۳۰۰-۲۲/۰	[۲۴]
خمیر کربن	۳-(۴-آمینو-۳-هیدروکسی-فنیل-۴-ایل)-آکرلیک اسید	۷/۰	ولتامتری	۰/۰۱۴	۰/۵۰-۰۲۵/۰	[۲۵]
خمیر کربن	پاراآمینوفنول	۷/۰	ولتامتری	۰/۳	۰/۱۷۵-۰۵/۰	[۲۶]
صفحه چاپی	سنتز ۴' و ۴-(1'E و 1'E)-(اکسی بیس (۱۴)-فنیل)) بیس (آزانیلیدین)) بیس (متانیلیدین)) دی فنل	۷/۰	ولتامتری	۰/۰۷	۱/۷۰۰-۰/۰	کار حاضر



شکل ۱۰- ولتاموگرام های پالس تفاضلی در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با $\text{pH}=7/0$ در سطح $4,4'-((1E,1'E)\text{-OPAMD/SPE}$ در غلظت های گوناگون هیدرازین، شماره ۱-۹ به ترتیب مربوط به غلظت های $1/0$ ، $5/0$ ، $10/0$ ، $30/0$ ، $70/0$ ، $100/0$ ، $300/0$ ، $500/0$ و $700/0$ میکرومولار هیدرازین در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7/0$ است. نمودار الحاقی: نمودار تغییرهای جریان بر حسب غلظت هیدرازین در بازه ی غلظتی $1/0$ - $700/0$ میکرومولار

همان گونه که دیده می شود $4,4'-((1E,1'E)\text{-OPAMD/SPE}$ توانایی جداسازی پیک های اکسایش آندی دو گونه را دارد و دو پیک به طور کامل مجزا از هیدرازین و فنل به ترتیب در پتانسیل های 325 و 740 mV مشاهده می شوند. در ضامم A و B شکل ۱۱ نمودار شدت جریان بر حسب غلظت برای هر دو گونه آورده شده است.



شکل ۹- کروئوآمپروگرام های الکتروود صفحه چاپی $4,4'-((1E,1'E)\text{-OPAMD/SPE}$ در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با $\text{pH}=7/0$ دارای غلظت های متفاوت (۱، ۰/۱، ۰/۸، ۳، ۰/۱، ۱/۷۰ و ۴) میلی مولار هیدرازین. پله پتانسیل 400 mV می باشد. نمودارهای الحاقی: (A) نمودار تغییرهای $I-t-1/2$ به دست آمده از کروئوآمپروگرام های ۱-۴، (B) نمودار شیب خطوط $I-t-1/2$ بر حسب غلظت هیدرازین در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با $\text{pH}=7/0$.

اندازه گیری همزمان هیدرازین و فنل در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده

به منظور بررسی امکان اندازه گیری همزمان هیدرازین و فنل با الکتروود اصلاح شده با $4,4'-((1E,1'E)\text{-OPAMD/SPE}$ ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده در محلول هایی با غلظت های متفاوت از هیدرازین و فنل مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱).

جدول ۳- استفاده از 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD/SPE برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنل در نمونه‌های آب (n=۵)

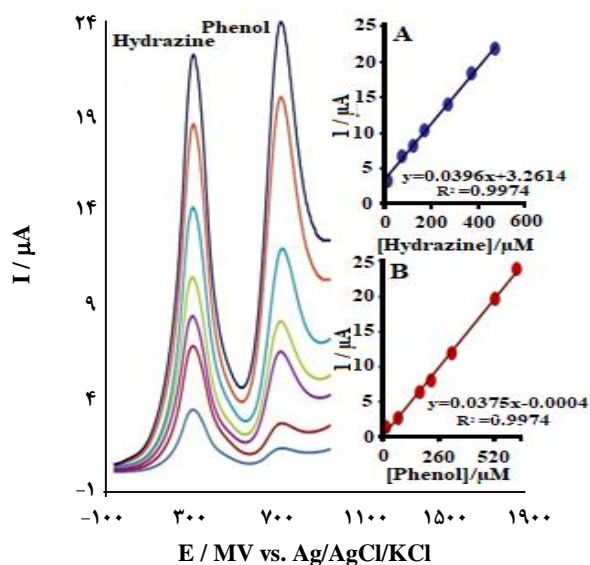
نمونه	غلظت افزوده شده (μM)		غلظت یافت شده (μM)		% بازایی		% انحراف استاندارد نسبی	
	هیدرازین	فنل	هیدرازین	فنل	هیدرازین	فنل	هیدرازین	فنل
آب آشامیدنی شهرستان بزم	۰	۰	-	-	-	-	-	-
	۱۰/۰	۷/۵	۹/۹	۷/۶	۹۹/۰	۱۰۱/۳	۱/۸	۲/۵
	۲۰/۰	۱۲/۵	۱۹/۶	۱۲/۴	۹۸/۰	۹۹/۲	۲/۶	۱/۷
	۳۰/۰	۱۷/۵	۳۰/۸	۱۷/۹	۱۰۲/۶	۱۰۲/۲	۳/۳	۲/۸
	۴۰/۰	۲۲/۵	۳۹/۹	۲۲/۱	۹۹/۷	۹۸/۲	۲/۹	۳/۱
آب رودخانه آدوری	۰	۰	-	-	-	-	-	-
	۱۵/۰	۵/۰	۱۵/۲	۴/۹	۱۰۱/۳	۹۸/۰	۳/۲	۱/۶
	۲۵/۰	۱۰/۰	۲۴/۸	۱۰/۱	۹۹/۲	۱۰۱/۰	۲/۴	۲/۲
	۳۵/۰	۱۵/۰	۳۴/۶	۱۴/۸	۹۸/۸	۹۸/۶	۱/۹	۳/۱
	۴۵/۰	۲۰/۰	۴۵/۹	۴۴/۶	۱۰۲/۰	۹۹/۱	۲/۷	۲/۳

اندازه‌گیری فنل و هیدرازین در نمونه‌های آب

به منظور ارزیابی الکتروود ساخته شده برای سنجش هیدرازین و فنل، از الکتروود مورد نظر برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنل در نمونه‌های آب استفاده شد. بدین منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های آب (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام گرفت) به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و توسط الکتروود ساخته شده اندازه‌گیری‌ها انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق شده می‌باشند و بیانگر کارایی بالای الکتروود ساخته شده در اندازه‌گیری هیدرازین و فنل در نمونه‌های آب می‌باشد (جدول ۳).

بررسی اثر گونه‌های مزاحم

تأثیر گونه‌های مزاحم در تعیین هیدرازین و فنل نیز مورد بررسی قرار گرفت. گونه‌ی مزاحم گونه‌ای در نظر گرفته شد که موجب خطای نسبی حدود $\pm 5\%$ درصد در تعیین هیدرازین و فنل شود. بر اساس نتیجه‌های، بنزوئیک اسید، ساکاروز، گلوکز، اوریک اسید، لاکتوز، فروکتوز، Mg^{2+} ، SCN^- ، Br^- ، Al^{3+} ، NH_4^+ ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} ، F^- ، SO_4^{2-} و S^{2-} مزاحمتی در تعیین هیدرازین و فنل ایجاد نمی‌کنند.



شکل ۱۱- ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با $\text{pH}=7/0$ در سطح 4,4'-((1E,1'E)-OPAMD/SPE در محلول با غلظت‌های متفاوت از هیدرازین و فنل $15/0+75/0$ ، $15/0+75/0$ ، $175/0+325/0$ ، $175/0+325/0$ ، $125/0+175/0$ و $375/0+525/0$ و که در آن مقدار اول مربوط به غلظت هیدرازین، مقدار دوم مربوط به غلظت فنل بر حسب μM می‌باشند. نمودارهای پیوستی: نمودار جریان ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی رسم شده بر حسب غلظت هیدرازین و (A) و فنل (B).

نتیجه گیری

قرار گرفت. روش معرفی شده در این پژوهش ساده، سریع، حساس و به ویژه در مقایسه با سایر روش‌های متداول مانند کروماتوگرافی مایع، اسپکتروسکوپی و الکتروفورز ارزان است. حد تشخیص در این روش ۰/۰۷ میکرومولار برای هیدرازین به دست آمد.

در این مطالعه، اندازه‌گیری الکتروشیمیایی هیدرازین و فنل در نمونه‌های حقیقی با استفاده از الکتروود صفحه چاپی اصلاح شده با لیگاند ایمینوفنولی مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت کاتالستی اصلاح کننده در شناسایی و اندازه‌گیری هیدرازین به وسیله فناوری‌های ولتامتری چرخه‌ای و پالس تفاضلی مورد بررسی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۷/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۱۷

مراجع

- [1] Tamás K., Wachter-Kiss E., Kormány R., [Hydrazine Determination in Allopurinol Using Derivatization and SPE for Sample Preparation](#), *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **152**: 25-30 (2018).
- [2] Shahidi L., Tai M., Banitaba S. H., Tavakkoli N., [A New 2-amino-3-pyranopyrane-3-carbonitrile Derivative for Electrocatalytic Oxidation and Determination of Hydrazine](#), *Mater. Sci. Eng. C*, **75**: 1154-1160 (2017).
- [3] Smolenkov A.D., Shpigun O.A., [Direct Liquid Chromatographic Determination of Hydrazines: A Review](#), *Talanta*, **102**: 93-100 (2012).
- [4] Amiripour F., Azizi S. N., Ghasemi S., [Gold-Copper Bimetallic Nanoparticles Supported on Nano P Zeolite Modified Carbon Paste Electrode as an Efficient Electrocatalyst and Sensitive Sensor for Determination of Hydrazine](#), *Biosens. Bioelectron.*, **107**: 111-117 (2018).
- [4] Ayaz S., Dilgin Y., [Flow Injection Amperometric Determination of Hydrazine Based on Its Electrocatalytic Oxidation at Pyrocatechol Violet Modified Pencil Graphite Electrode](#), *Electrochim. Acta*, **258**: 1086-1095 (2017).
- [5] Shi X., Yin C., Wen Y., Zhang Y., Huo F., [A Probe with Double Acetoxy Moieties for Hydrazine and its Application in Living Cells](#), *Spectrochim. Acta A*, **203**: 106-111 (2018).
- [6] George M., Nagaraja K. S., Balasubramanian N., [Spectrophotometric Determination of Hydrazine](#), *Talanta*, **75**: 27-31 (2008).
- [7] Shahbakhsh M., Noroozifar M., [Poly \(dopamine quinone-chromium \(III\) complex\) Microspheres as New Modifier for Simultaneous Determination of Phenolic Compounds](#), *Biosens. Bioelectron.*, **102**: 439-448 (2018).
- [8] Vakh C., Evdokimova E., Pochivalov A., Moskvina L., Bulatov A., [A Novel Flow Injection Chemiluminescence Method for Automated and Miniaturized Determination of Phenols in Smoked Food Samples](#), *Food Chem.*, **237**: 929-935 (2017).
- [9] Gatselou V., Christodouleas D.C., Kouloumpis A., Gournis D., Giokas D. L., [Determination of Phenolic Compounds Using Spectral and Color Transitions of Rhodium Nanoparticles](#), *Anal. Chim. Acta*, **932**: 80-87 (2016).

- [10] Hsu B.Y., Lin S.W., Stephen Inbaraj B., Chen B.H., *Simultaneous Determination of Phenolic Acids and Flavonoids in Chenopodium Formosanum Koidz. (djulis) by HPLC-DAD-ESI-MS/MS, J. Pharm. Biomed. Anal., 132*: 109-116 (2017).
- [11] Ziyatdinova G. K., Saveliev A. A., Evtugyn G. A., Budnikov H. C., *Simultaneous voltammetric Determination of Phenolic Antioxidants with Chemometric Approaches, Electrochim. Acta, 137*: 114-120 (2014).
- [12] Benvidi A., Jahanbani S., Mirjalili B.F., Zare R., *Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine on Magnetic Bar Carbon Paste Electrode Modified with Benzothiazole and Iron Oxide Nanoparticles: Simultaneous Determination of Hydrazine and Phenol, Chin. J. Catal., 37*: 549-560 (2016).
- [13] Karimi-Maleh H., Moazampour M., Ensafi A. A., Mallakpour S., Hatami M., *An electrochemical Nanocomposite Modified Carbon Paste Electrode as a Sensor for Simultaneous Determination of Hydrazine and Phenol in Water and Wastewater Samples, Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 21*: 5879-5888 (2014).
- [14] H. Beitollahi H., Tajik S., Jahani Sh., *Electrocatalytic Determination of Hydrazine and Phenol Using a Carbon Paste Electrode Modified with Ionic Liquids and Magnetic Core-shell Fe₃O₄@SiO₂/MWCNT Nanocomposite, Electroanalysis, 28*: 1093-1099 (2016).
- [۱۵] حسینی زوارمحله، سید رضا؛ قاسمی میر، شهرام؛ پورصادق لیمویی، شیوا؛ بررسی مقایسه ای اکسایش الکتروکاتالیزی برخی از الکل های مهم در سطح الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده با نانوالیاف اکسید نیکل الکتروروسی شده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۷: ۱۰۹ تا ۱۲۰ (۱۳۹۷).
- [۱۶] حسینی نژاد درزی، سید کریم؛ رضوانی، روزبه؛ پورعلی، سیده معصومه؛ الکترواکسایش فرمالدهید با استفاده از الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده با نانوزنولیت MCM-41 دارای نقره، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۷: ۵۱ تا ۶۱ (۱۳۹۷).
- [۱۷] قلی زاده، اعظم؛ شاهرخیان، سعید؛ ایرجی زاد، اعظم؛ مهاجرزاده، شمس الدین؛ وثوقی، منوچهر؛ اندازه گیری گلوتامات با استفاده از حسگر زیستی بر پایه نانولوله های کربنی عمودی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۳: ۳۳ تا ۳۶ (۱۳۹۲).
- [18] Rana S., Mittal S. K., Singh N., Singh J., Banks C. E., *Schiff Base Modified Screen Printed Electrode for Selective Determination of Aluminium(III) at Trace Level, Sens. Actuators B., 239*: 17-27 (2017).
- [۱۹] دهقانی فیروزآبادی، احمدعلی؛ حسینی مقدم، سیده مریم؛ سنتز و شناسایی کمپلکس های نامتقارن باز شیف حاوی دهنده تیواتری با یون های فلزی منگنز (II)، کبالت (III)، نیکل (II)، مس (II) و کادمیوم (II)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۸: ۱۶۵ تا ۱۷۲ (۱۳۹۸).

- [20] Caro-Díaz C.A., Lillo-Arroyo L., Valenzuela-Melgarejo F.J., Roudergue-Zúñiga V., Cabello-Guzmán G., [Effect of Metal in Schiff Bases of Chitosan Adsorbed on Glassy Carbon Electrode in the Inhibition of Sphingomyelinase C Toxin](#), *Food Chem. Toxicol.*, **120**: 662-667 (2018).
- [21] Ourari A., Ketfi B., Rabie Malha S.I., Amine A., [Electrocatalytic Reduction of Nitrite and Bromate and Their Highly Sensitive Determination on Carbon Paste Electrode Modified with New Copper Schiff Base Complex](#), *J. Electroanal. Chem.*, **797**: 31-36 (2017).
- [22] Çakmak D., Çakran S., Yalçinkaya S., Demetgül C., [Synthesis of Salen-Type Schiff Base Metal Complexes, Electropolymerization on Graphite Electrode Surface and Investigation of Electrocatalytic Effects](#), *J. Electroanal. Chem.*, **808**: 65-74 (2018).
- [23] Bard A.J., Faulkner L.R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [24] Esfandiari Baghbamidi S., Beitollahi H., Tajik S., [Graphene Oxide Nano-Sheets/Ferrocene Derivative Modified Carbon Paste Electrode as an Electrochemical Sensor for Determination of Hydrazine](#), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **6**: 634-645 (2014).
- [25] Mohammadi S.Z., Beitollahi H., Bani Asadi E., [Electrochemical Determination of Hydrazine Using a ZrO₂ Nanoparticles-Modified Carbon Paste Electrode](#), *Environ. Monit. Assess.*, **187**: 122-132 (2015).
- [26] Ensafi A.A., Lotfi M., Karimi-Maleh H., [New Modified-Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode for Electrocatalytic Oxidation and Determination of Hydrazine Using Square Wave Voltammetry](#), *Chin. J. Catal.*, **33**: 487-493 (2012).