

تهیه و شناسایی پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره و استفاده از آن در طراحی حسگر الکتروشیمیایی ال-سیستین

خدیدجه قنبری^{۱*}، زهرا بابایی^۲ و سپیده بنیادی^۳

- ۱- استادیار دانشگاه الزهراء (س)، دانشکده فیزیک و شیمی، گروه شیمی، تهران، ایران
۲- کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهراء (س)، تهران، ایران
۳- دانشجوی دکتری شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهراء (س)، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۶، بازنگری: آذر ۱۳۹۶، پذیرش: دی ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، یک حسگر الکتروشیمیایی مؤثر برای اندازه‌گیری سریع ال-سیستین بر مبنای الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره ارائه شده است. نانوفیبرهای پلی‌ایندول با روش ولتامتری چرخه‌ای در سطح الکتروکود شیشه‌ای کربن تهیه شدند. سپس، نانوذره‌های نقره روی این نانوفیبرها با روش اعمال پتانسیل ثابت نشانده شدند. ساختار ویژگی‌های سطحی الکتروکود اصلاح‌شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ تأیید شد. بررسی الکتروشیمیایی نشان داد که پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره کارایی بسیار خوبی نسبت به اکسایش الکتروکاتالیستی ال-سیستین در محلول بافر فسفات (pH=7) دارد. پاسخ الکتروکود کربن شیشه‌ای/پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره نسبت به ال-سیستین در گستره غلظتی ۰/۰۱ تا ۱۰ میلی مولار خطی بود که حد تشخیص در نسبت نشانک/نوفه برابر با ۳، ۵/۷ میکرومولار به دست آمد. افزون بر این، حسگر پایداری و تکرارپذیری خوبی را نشان داد. کاربرد حسگر پیشنهادی برای بررسی ال-سیستین در سرم خون انسان موفقیت‌آمیز بود.

واژه‌های کلیدی: حسگر، الکتروکود کربن شیشه‌ای، ال-سیستین، پلی‌ایندول، نانوذره‌های نقره

مقدمه

سلول‌های سامانه ایمنی ایفا می‌کند. کمبود ال-سیستین باعث مشکل‌های متفاوتی از جمله تصلب شرائین، سرطان خون، دیابت، مسمومیت، آب مروارید، بیماری‌های پوستی، بیماری‌های کبدی، کاهش رشد، آلزایمر، پارکینسون و سکتی می‌شود. بنابراین، توسعه و طراحی روشی ساده و مؤثر برای تشخیص و اندازه‌گیری ال-سیستین از اهمیت فراوانی برخوردار است [۱ تا ۳].

ال-سیستین یکی از بیست آمینو اسید گوگرددار موجود در پروتئین‌های طبیعی با نام شیمیایی (R) -۲-آمینو-۳-مرکاپتو پروپوینیک اسید است که نقش مهمی در سامانه‌های زیستی به دلیل پیوند آن با ترکیب‌های متفاوت و مشارکت آن در تشکیل پروتئین‌ها دارد. همچنین، این ماده نقش مهمی در ارتباط بین

[۱۷]، کاهش شیمیایی [۱۸]، تهیه فاز بخار [۱۹] و الکتروشیمیایی [۲۰] اشاره کرد. برای ایجاد ذره‌هایی با ابعاد کوچک و پراکندگی یکنواخت، می‌توان فرایند الکتروشیمیایی به روش پتاسینواساتیک دو پالسی استفاده کرد. با اعمال پالس بسیار کوچک در اضافه ولتاژهای کاتدی بالا، هسته‌زایی در سطح الکتروود انجام شده و در ادامه با اعمال پالس به‌طور نسبی طولانی‌تر در اضافه ولتاژهای کاتدی پایین، رشد این هسته‌ها انجام می‌شود. تغییرات ریخت سطحی به زمان و عامل‌های دیگری مانند غلظت اولیه نمک نقره استفاده شده، بستگی دارد. شایان توجه است که با کنترل دقیق این عامل‌ها (غلظت کم و زمان کوتاه) لایه‌های به‌طور کامل یکنواختی از نانوذره‌ها نقره به‌دست خواهد آمد [۲۱ و ۲۲]. بسیاری ممکن است در اثر گذشت زمان رسانایی خود را از دست بدهند، اما زمانی که در این بسیاری، نانوذره‌های فلزی نفوذ کنند رسانایی به مقدار زیادی افزایش می‌یابد. در واقع ذره‌های فلزی ویژگی‌های کاتالیستی دارند، در حالی که بستر بسیار شرایط مناسبی را برای برهم‌کنش‌های پذیرندگی و ترک‌کنندگی فراهم می‌کند. بنابراین، رشد و توزیع مناسب نانوذره‌های فلزی را تضمین می‌کند [۲۳].

در این پژوهش، از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با پلی‌ایندول و نانوذره‌های نقره در اندازه‌گیری ال-سیستین استفاده شده است. با توجه به مزایای گفته شده در مورد اصلاح سطح الکتروود به کمک بسیار و نانوذره‌های فلزی می‌توان الکتروود را با امکان ساخت هزینه پایین و ساده، سرعت انتقال الکترون بالا، مساحت سطحی بالا، پایداری خوب و توانایی تجدیدپذیری مناسب تهیه کرد. این الکتروود به‌طور مؤثر در اندازه‌گیری الکتروکاتالیستی ال-سیستین به‌کار گرفته می‌شود.

بخش تجربی

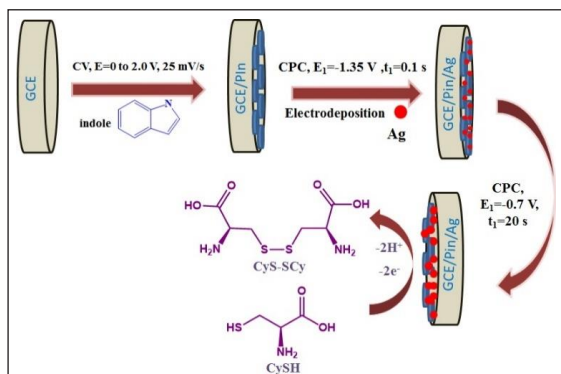
مواد شیمیایی و محلول‌ها

ایندول، ال-سیستین، هیدروژن سدیم فسفات، دی هیدروژن سدیم فسفات، نقره نیترات، پتاسیم نیترات، لیتیم پرکلرات، استونیتریل، سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت

روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری این ترکیب مانند کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۴]، میکروسکوپی فلوتورتابی [۵] و نورتابی شیمیایی [۶] ارائه شده است. از معایب این روش‌ها می‌توان به ناپایداری، قیمت زیاد و سختی کار با آن‌ها اشاره کرد. یکی دیگر از روش‌های اندازه‌گیری ال-سیستین استفاده از حسگرهای الکتروشیمیایی است. از مزایای این روش می‌توان به مواردی مانند هزینه پایین، حساسیت بالا، پاسخ سریع و اندازه کوچک آن‌ها برای تشخیص و اندازه‌گیری در محیط زیستی و آزمایشگاهی اشاره کرد. استفاده از الکتروود برهنه در تعیین زیست مولکول‌ها، محدودیت‌هایی چون تکرارپذیری، پایداری و حساسیت پایین، ولتاژ اضافی بالا، انتقال الکترون کند، وجود نمونه‌های مزاحم به همراه نمونه را دارد. برای غلبه بر این مشکل‌ها، اصلاح سطح الکتروود با عوامل انتقال الکترون مناسب یا با موادی برای تعیین ال-سیستین در ولتاژهای اضافی کم و حساسیت زیاد توسعه داده شده است [۷ تا ۹].

از موادی که برای انتقال الکترون مناسب در اصلاح سطح الکتروودها به‌کار می‌روند، می‌توان به بسیار و نانوذره‌های فلزی اشاره کرد. در سال‌های اخیر، پلی‌ایندول مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. این بسیاری تشابه ساختاری با پلی‌نیلین و پلی‌پیرول دارد که گزارش‌های زیادی از آن و مشتقاتش ارائه شده است. از مزایای استفاده از پلی‌ایندول می‌توان به مواردی مانند پایداری گرمایی، فعالیت اکسایش و کاهش بالا، سرعت تخریب کندتر نسبت به پلی‌آیلین و پلی‌پیرول و رسانایی الکتریکی ثابت در معرض هوا اشاره کرد [۱۰]. پلی‌ایندول ویژگی‌های الکتروشیمیایی قابل توجهی را از خود نشان می‌دهد. بسیاری الکتروشیمیایی ایندول نخستین بار توسط گارنیر و همکارانش معرفی شد [۱۱] و [۱۲]. این بسیار را می‌توان در ابزارهای الکتروکرومیک، کاتالیست، الکترونیک، حسگرهای الکتروشیمیایی و در باطری‌های قابل شارژ مورد استفاده قرار داد [۱۳ تا ۱۵]. نقره فلزی ایده‌آل برای اصلاح سطح الکتروود بوده و بالاترین رسانایی و پایداری را در بین فلزها دارد [۱۶]. از روش‌های تولید نانوذره‌های نقره می‌توان به فوتولیز

۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه اعمال شد. پس از نشان دادن نانوفیبرهای پلی‌ایندول برای تهیه نانوساختارهای نقره به روش اعمال پتانسیل ثابت عمل شد. به این ترتیب که، الکتروود در محلول نقره نیترات ۱۰ میلی‌مولار به همراه پتاسیم نیترات ۰٫۱ مولار قرار گرفته و ابتدا پتانسیل ۱٫۳۵- ولت به مدت ۱ ثانیه به منظور هسته‌زایی و پس از آن پتانسیل ۰٫۷- ولت به مدت ۲۰ ثانیه به آن اعمال شد. در شکل ۱، مراحل تهیه پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره نشان داده شده است.



شکل ۱ مراحل تهیه پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره

نتیجه‌ها و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

در شکل ۲، ریخت سطحی بستر پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان شده است. این شکل ساختار پلی‌ایندول را به شکل اسفنجی با مقدار تخلخل زیاد نشان داد. این بسیار با نسبت سطح به حجم بالا، بستر مناسبی را برای تثبیت نانوذره‌های نقره فراهم می‌کند. همچنین، در این شکل نانوذره‌های نقره با میانگین اندازه ۷۰ نانومتر مشاهده می‌شود. اندازه کوچک و توزیع مناسب نانوذره‌های فلزی مزایای ویژه‌ای مانند مساحت سطح زیاد، اثر کاتالیستی مناسب و تعداد مکان‌های فعال بیشتری را ایجاد می‌کند. این ویژگی‌ها باعث افزایش پایداری، گزینش‌پذیری و حساسیت الکتروود نسبت به اکسایش ال-سیستین می‌شود.

مرک تهیه شدند. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در محلول بافر فسفات ۰٫۱ مولار انجام شد. تمام مواد شیمیایی درجه خلوص زیادی داشته و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. تمام آزمایش‌های شیمیایی در دمای اتاق ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام و همه محلول‌ها با آب دوبار تقطیر تهیه شدند.

دستگاه‌ها و تجهیزات

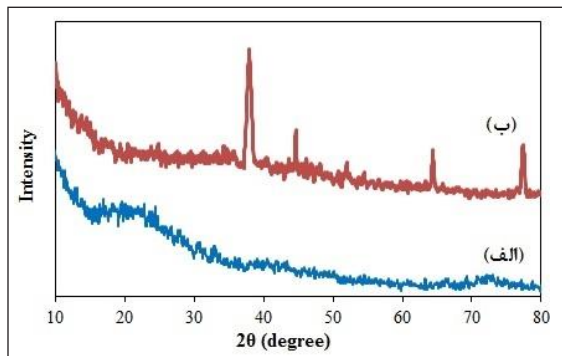
همه اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به کمک دستگاه تجزیه‌ای الکتروشیمیایی سما انجام شد. نشان دادن الکتریکی ذره‌ها و تمام آزمایش‌های ولتامتری با الکتروود کربن شیشه‌ای و در سامانه سه الکتروودی انجام شد. الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با قطر ۲٫۵ میلی‌متر به‌عنوان الکتروود کار، سیم پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/نقره کلرید به‌عنوان الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی^۱ با استفاده از دستگاه (Zeiss Sigma VP, Germany) به‌دست آمدند. الگوهای پراش پرتو ایکس با به‌کارگیری دستگاه (Model: X'Pert MPD, Company: Philips, Holland)، تهیه شد. طیف فروسرخ تبدیل فوریه نمونه‌ها با دستگاه (Model: Tensor 27, Company: Bruker) در محیط پتاسیم برمید و در دمای اتاق گرفته شد.

آماده‌سازی الکتروود

ابتدا الکتروود کربن شیشه‌ای روی یک تکه پارچه نرم با پودر آلومینا با قطر ۰٫۰۵ میکرومتر به‌طور کامل براق شد. سپس، در محلول اتانول-آب به نسبت ۱:۱ به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد تا ذره‌های آلومینا و چربی باقی‌مانده در سطح الکتروود از آن به‌طور کامل جدا شوند. برای تهیه بسیار از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. برای این منظور، در محلول استونیتریل حاوی ۰٫۱ مولار لیتیم پرکلرات و ۱۰ میلی‌مولار ایندول، چرخه‌های پتانسیل در گستره ۰ تا ۲ ولت با سرعت روبش

1. Energy dispersive spectroscopy (EDS)

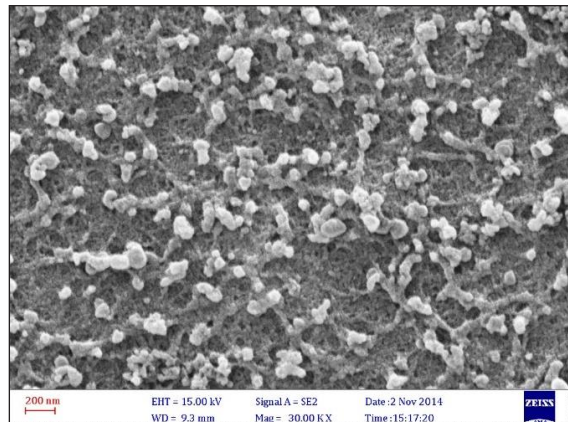
شبکه fcc (face-centered-cubic) مکعب مراکز وجوه پر با پیک‌های پراش قوی در 2θ برابر با 37° ، 44.5° و 52° و 76.5° درجه مربوط به صفحه‌های بلوری $[111]$ ، $[200]$ ، $[220]$ و $[311]$ است (JCPDS No.: 04-0783) [۲۴ و ۲۵].



شکل ۴ (الف) الگوهای پراش پرتو ایکس پلی‌ایندول و (ب) پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره

طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه

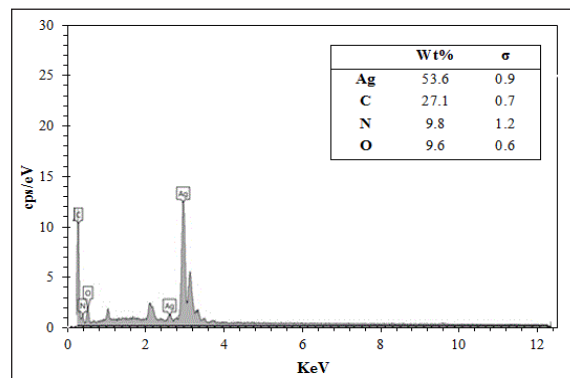
شکل ۵، طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه پلی‌ایندول و پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره را نشان می‌دهد. شکل ۵-a مربوط به پلی‌ایندول است. در این طیف، نوارهای موجود در 1454 cm^{-1} و 1627 cm^{-1} به دلیل حالت ارتعاشی آلکن‌های آروماتیک و نوار در 740 cm^{-1} به دلیل حالت خمشی آلکن آروماتیک است. نوار 1383 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند کربن-نیترژن و نوار 765 cm^{-1} مربوط به حالت‌های کششی و خمشی آلکن آروماتیک پلی‌ایندول هستند. در ناحیه 740 cm^{-1} حلقه بنزن را که در طی فرایند بسپارش ایندول تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد، نشان می‌دهد. نوار 1454 cm^{-1} مربوط به حالت کششی حلقه بنزن است. نوارهای پهن و قوی 3443 cm^{-1} در طیف پلی‌ایندول که بیانگر جذب پیوند نیترژن-هیدروژن است، مشاهده شده است [۲۶]. در شکل ۵-b طیف فرسرخ پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره نشان داده شده است. در این طیف جابه‌جایی به سمت اعداد موجی کوتاه‌تر به دلیل برهم‌کنش نانوذره‌های نقره با پلی‌ایندول مشاهده می‌شود. بیشترین تغییرات مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای کربن-نیترژن و نیترژن-هیدروژن به مقادیر عدد موجی کمتر از 1351 cm^{-1}



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره

طیف‌سنجی تفکیک انرژی

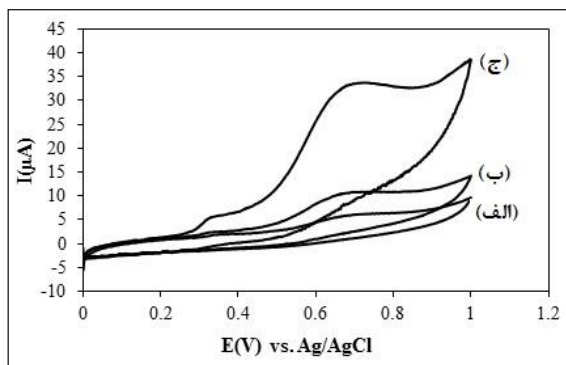
این تجزیه و تحلیل برای تجزیه عنصری نمونه‌ها به کار گرفته شد. شکل ۳، طیف تفکیک انرژی پرتو ایکس پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره را نشان می‌دهد. در این شکل عنصر نقره مشاهده می‌شود.



شکل ۳ طیف تفکیک انرژی پرتو ایکس پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره

الگوهای پراش پرتو ایکس

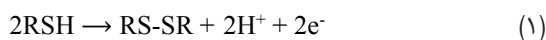
الگوهای پراش پرتو ایکس پلی‌ایندول و پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره در شکل ۴ آورده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس پلی‌ایندول خالص (شکل ۴-الف) یک پیک پهن در 2θ برابر با 20° تا 30° درجه مشاهده می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره (شکل ۴-ب) بیانگر



شکل ۶ رفتار الکتروشیمیایی ال-سیستئین در محلول ۱٫۰ میلی مولار ال-سیستئین و بافر فسفات با pH برابر با ۷ در سطوح الکترودهای متفاوت (الف) GCE، (ب) GCE/PIN و (ج) GCE/PIN/Ag

بررسی اثر pH

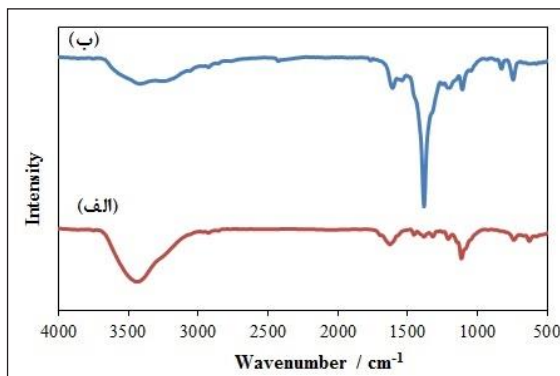
تأثیر مقدار pH محلول روی پتانسیل و شدت جریان اکسایش ال-سیستئین مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای به دست آمده در شکل ۷-الف نشان داده شده‌اند. بر پایه شکل ۷-ب، پتانسیل اکسایش ال-سیستئین با شیب ۵۰/۷- میلی‌ولت به ازای هر واحد pH در گستره ۵ تا ۹ به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود. با توجه به نزدیکی مقدار شیب پتانسیل ال-سیستئین به مقدار نظری ۵۹- میلی‌ولت به ازای هر واحد pH می‌توان گفت واکنش الکتروشیمیایی ال-سیستئین با تعداد برابر پروتون و الکترون انجام شده است. در pH برابر با ۷ جریان بیشینه و در pH پایین‌تر و بالاتر از ۷ جریان کاهش یافته است. اکسایش کاتالیستی تیول‌ها در الکترودهای اصلاح‌شده را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۲۸]:



بررسی اثر سرعت رویش

اثر سرعت رویش بر پاسخ الکتروشیمیایی ال-سیستئین در گستره سرعت رویش ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه با روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش سرعت رویش، جریان پیک آندی ال-سیستئین افزایش یافته و پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا شده است. رابطه خطی

تا 1382 cm^{-1} و 3415 cm^{-1} تا 3443 cm^{-1} است. جابه‌جایی این نوارها نشان داد که نانوذره‌های نقره در بستر پلی‌ایندول نفوذ کرده‌اند [۲۵ و ۲۷].



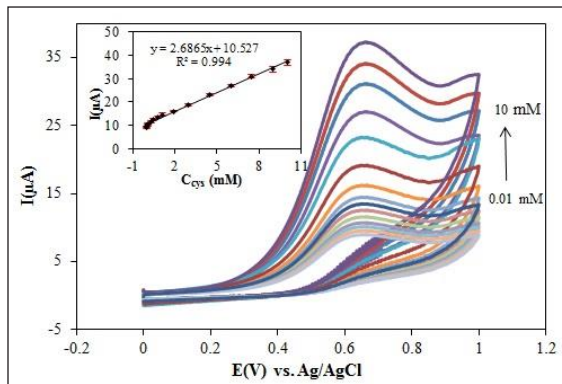
شکل ۵ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه پلی‌ایندول و (ب) پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره

بررسی الکتروشیمیایی

به منظور بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره نسبت به اکسایش ال-سیستئین، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در سطوح الکترودهای کربن شیشه‌ای برهنه (GCE)، الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با پلی‌ایندول (GCE/PIN)، الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با پلی‌ایندول/نانوذره‌های نقره (GCE/PIN/Ag) در محلول حاوی ۱٫۰ میلی مولار ال-سیستئین در بافر فسفات با pH برابر با ۷ رسم شد. نتایج به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. شکل ۶-الف، در سطح GCE پیک پهنی در پتانسیل ۰٫۷۳ ولت با شدت جریان ۶٫۲ میکرو آمپر نشان می‌دهد. در شکل ۶-ب، سطح GCE/PIN نیز پیکی در پتانسیل ۰٫۷۲ ولت با شدت جریان ۱۰٫۶ میکرو آمپر مشاهده می‌شود. در سطح GCE/PIN/Ag پیک اکسایش ال-سیستئین در پتانسیل ۰٫۶۹ ولت و شدت جریان ۳۳٫۵ میلی آمپر مشاهده می‌شود (شکل ۶-ج). بنابراین، در سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با PIN/Ag پتانسیل اکسایش به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا شده و شدت جریان در مقایسه با الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با PIN به طور تقریبی ۳ برابر و در مقایسه با GCE به طور تقریبی ۵ برابر افزایش پیدا کرده است.

رسم منحنی واسنجی و تعیین حد تشخیص

با تغییر غلظت ال-سیستئین و افزایش آن در گستره ۰٫۱ تا ۱۰ میلی مولار یک رابطه خطی با $R^2=0.994$ مشاهده شد. همچنین، شدت جریان اکسایش در ال-سیستئین در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی‌ایندول / نانوذره‌های نقره افزایش می‌یابد. شکل ۹، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اکسایش ال-سیستئین در غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. همچنین، رابطه خطی بین شدت جریان و غلظت گونه نشان داده شده است.



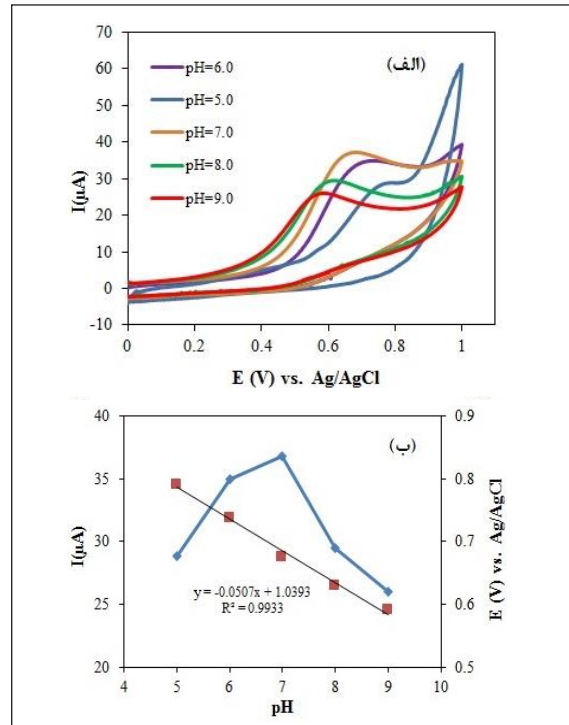
شکل ۹ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ال-سیستئین و بافر فسفات در غلظت‌های متفاوت و نمودار تغییرات شدت جریان بر حسب غلظت ال-سیستئین

برای به‌دست آوردن حد تشخیص، از جریان‌های محلول شاهد استفاده شد. بر اساس سیگنال‌های به‌دست آمده از محلول شاهد و با استفاده از رابطه $LOD=3S_0/S$ حد تشخیص در این آزمایش برابر ۵٫۷ میکرومولار محاسبه شد. در نهایت، در جدول ۱ نتایج به‌دست آمده در این پژوهش با نتایج ارائه شده در مقاله‌ها مقایسه شده است

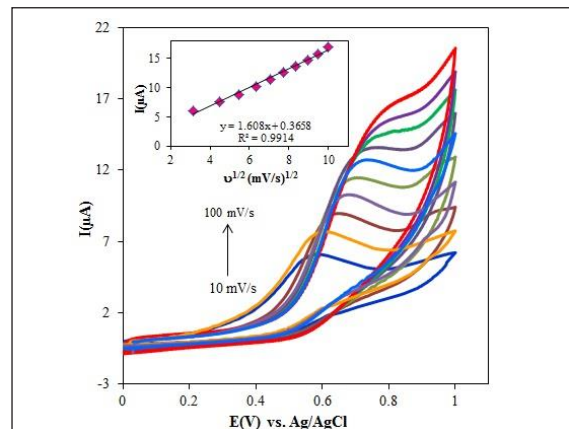
تکرار پذیری

این آزمون برای به‌دست آوردن تکرارپذیری روش اصلاح الکتروود انجام شده و مقادیر به‌دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است. در اینجا نتایج به‌دست آمده از ۵ الکتروود تهیه شده با روش مورد نظر جمع‌آوری و میانگین و $RSD\%$ از آن به‌دست آمد. مقدار $RSD\%$ نشان‌دهنده قابل قبول بودن مقادیر به دست آمده از نظر آماری است.

به‌دست آمده بین جریان پیک و جذر سرعت روبش، نشان داد که واکنش الکتروشیمیایی ال-سیستئین به وسیله نفوذ کنترل شده است.



شکل ۷ (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱٫۰ میلی مولار ال-سیستئین و بافر فسفات در pH های متفاوت در سطح الکتروود GCE/PIN/Ag با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و (ب) نمودار تغییرات شدت جریان و پتانسیل ال-سیستئین بر حسب pH



شکل ۸ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۱٫۰ میلی مولار ال-سیستئین و بافر فسفات در سرعت‌های روبش متفاوت به‌ترتیب از پایین به بالا ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و نمودار تغییرات جریان ال-سیستئین بر حسب جذر سرعت روبش.

جدول ۱ مقایسه کارایی الکترودهای اصلاح شده متفاوت در اندازه گیری ال-سیستین

الکتروده	دامنه خطی منحنی واسنجی (میکرو مولار)	حد تشخیص (میکرو مولار)	منبع
GC/MWCNT	۱۰-۵۰۰	۵/۴	[۲۸]
¹ MWCNTs/PEI/GNPs/DTNB	۹-۲۵۰	۲/۷	[۲۹]
B doped diamond	-	۵/۷	[۳۰]
n-Fe ₂ O ₃ @NaCo[Fe(CN) ₆]	۵-۳۷	۰/۴۸	[۳۱]
² FTO/AuNP/MnP	۱۲-۳۴	۲۰/۴۰	[۳۲]
N,N-dimethylaniline/ferrocyanide/CPE	۸۰-۲۲۵۰	۶۱/۷۰	[۳۳]
Boron-doped CNTs-modified GCE	۰/۷۸-۲۰۰	۰/۲۶	[۳۴]
CuGeO ₃ /GCE	۱-۱۰۰۰	۰/۹۰	[۳۵]
³ Cu-CoHCF/CPE	۶-۱۰۰۰	۵/۰۰	[۳۶]
⁴ BDD	۰/۱-۱۰۰	۰/۰۲	[۳۷]
AgNPs/PIn/GCE	۱۰-۱۰۰۰۰	۵/۷۰	کار حاضر

1. Multi-walled carbon nanotubes/polyethylenimine/gold nanoparticles/5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoic acid
2. Fluorine tin oxide-coated glass (FTO)
3. Copper-cobalt hexacyanoferrate/carbon past electrode
4. Boron-doped diamond

جدول ۲ داده های آزمون تکرارپذیری با استفاده از ۵ الکتروده اصلاح شده با روش پیشنهادی در محلول ال-سیستین ۱٫۰ mM در بافر فسفات ۰٫۱ M، pH = ۷٫۰

No	۱	۲	۳	۴	۵	RSD%
I(μA)	۳۲٫۴	۳۱٫۵	۳۲	۳۱٫۲	۳۲٫۶	٪ ۱٫۸۵

بررسی اثر مزاحمت

تفکیک کرده و به این ترتیب می توان نتیجه گرفت که حضور این دو ترکیب در روند بررسی واکنش ال-سیستین مؤثر نیستند. همچنین، مقدار مزاحمت گونه های مورد بررسی روی محلول شامل ۱ میلی مولار ال-سیستین بررسی و حد مزاحمت به صورت غلظتی از گونه مزاحم در نظر گرفته شد که به مقدار ۵٪ خطا در اندازه گیری گونه مورد نظر ایجاد کند. نتایج به دست آمده نشان داد که وجود آسکوربیک اسید تا غلظت ۳۰ میلی مولار و اوریک اسید تا غلظت ۴۵ میلی مولار مزاحمتی در اندازه گیری ال-سیستین ایجاد نمی کنند.

در نمونه حقیقی افزون بر ال-سیستین ترکیب های دیگری نیز وجود دارند که در تعیین آن ایجاد مزاحمت می کنند. از جمله این ترکیب ها می توان آسکوربیک اسید و اوریک اسید را نام برد. برای بررسی اثر مزاحمت این ترکیب ها، سه محلول ۱۰ mM ال-سیستین، اوریک اسید و آسکوربیک اسید با بافر فسفات ۰٫۱ M و در pH برابر با ۷ تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، پیک اکسایش هر یک از این ترکیب ها در پتانسیلی ظاهر شده است که می توان هر یک را

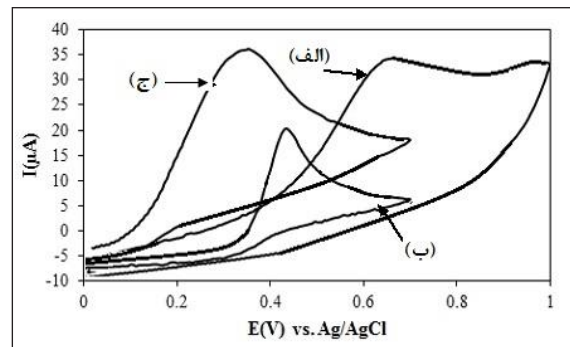
شیشه‌ای، پلی‌ایندول و نانوذره‌های نقره استفاده شد. داده‌های به‌دست آمده از بررسی‌های انجام شده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی انرژی پراش پرتو ایکس، الگوهای پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه به‌خوبی حضور پلی‌ایندول و نانوذره‌های نقره را تأیید کردند. نقش مؤثر نانوذره‌ها در طراحی حسگرها، افزایش سرعت انتقال الکترون بین گونه کاهش و اکسایش است. در نهایت، باید گفت که حسگر الکتروشیمیایی طراحی شده حساسیت بالا، پایداری مناسب، تکرارپذیری و گزینش‌پذیری مناسب، هزینه پایین و اضافه ولتاژ پایین را نشان داد و می‌توان از آن برای تشخیص و تعیین غلظت ال-سیستئین در نمونه‌های حقیقی استفاده کرد.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه الزهرا برای کمک‌های مالی و همکاری بی‌دریغ ایشان کمال تشکر را داریم.

مراجع

- [1] Droge, W.; Eck, H.P.; Gmunder, H.; Mihm, S.; The American Journal of Medicine 91, 140-144, 1991.
- [2] Goodman, M.T.; McDuffie, K.; Hernandez, B.; Wilkens, L.R.; Selhub, J.; Cancer 89, 376-382, 2000.
- [3] Lang, C.A.; Mills, B.; Mastropaolo, W.; Liu, M.C.; Journal of Laboratory and Clinical Medicine 135, 402-405, 2000.
- [4] Liu, X.S.; Kim, C.N.; Pohl, J.; Wang, X.; Journal of Biological Chemistry 271, 13371-13376, 1996.
- [5] Ros-Lis, J.V.; Garcia, B.; Jimenez, D.; Martinez-Manez, R.; Sancenon, F.; Soto, J.; Gon-zalvo, F.; Valdecabres, M.C.; Journal of the American Chemical Society 126, 4064-4065, 2004.
- [6] Chen, B.; Wang, L.; Xiao, Y.; Angewandte Che-



شکل ۱۰ ولتاموگرام اکسایش از: ال-سیستئین، (ب) اوریک اسید و (ج) آسکوربیک اسید، در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M، pH=۷ با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s

سنجش نمونه حقیقی

نمونه حقیقی، سرم خون انسانی است که مقدار ال-سیستئین آن در سه غلظت متفاوت ۲، ۳ و ۴ میلی‌مولار به آن افزوده و مورد تجزیه قرار گرفته است. هر نمونه ۳ مرتبه اندازه‌گیری و مقادیر میانگین آورده شده است. در بررسی و تعیین مقدار ال-سیستئین در نمونه حقیقی، ابتدا محلول ۲۰ بار رقیق شده سرم با بافر فسفات ۰٫۱ مولار تهیه و مقادیر گفته شده به آن افزوده و آزمایش در هر غلظت سه مرتبه تکرار شد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۳ جمع‌آوری شده است.

جدول ۳ تعیین ال-سیستئین موجود در نمونه سرم خون انسانی با الکترو-

اصلاح‌شده

نمونه	مقدار ال-سیستئین افزوده شده (میلی مولار)	میانگین (n=۳)	RSD%	درصد بازیابی
سرم	۲	۱٫۹۷	۱	۹۸
	۳	۲٫۹۳	۳	۹۷
	۴	۳٫۹۴	۱	۹۸

نتیجه‌گیری

حسگر الکتروشیمیایی طراحی شده برای تشخیص و اندازه‌گیری غلظت ال-سیستئین در گستره خطی ۰٫۱ تا ۱۰ میلی‌مولار تا ۱۰ میلی‌مولار ارائه شده است. در طراحی این حسگر از الکتروکودکری-

- mie International Edition 48, 500-503, 2009.
- [7] Hart, J.P.; Hartley, I.C.; *Analyst* 119, 259-263, 1994.
- [8] Razmi, H.; Heidari, H.; *Analytical Biochemistry* 388, 15-22, 2009.
- [9] Kulys, J.; Drungiliene, A.; *Analytica Chimica Acta* 243, 287-292, 1991.
- [10] Dhanalakshmi, K.; Saraswathi, R.; *Journal of Materials Science* 36, 4107-4115, 2001.
- [11] Tourillon, G.; Garnier, F.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 135, 173-178, 1982.
- [12] Garnier, F.; Tourillon, G.; Gazard, M.; Dubois, J.C.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 148, 299-303, 1983.
- [13] Zhijiang, C.; Chengwei, H.; *Journal of Power Sources* 196, 10731-10736, 2011.
- [14] Pandey, P.C.; Prakash, R.; *Journal of the Electrochemical Society* 145, 4103-4107, 1998.
- [15] Pandey, P.C.; Prakash, R.; *Journal of the Electrochemical Society* 145, 999-1003, 1998.
- [16] Seo, M.; Kim Lee, J.G.; Kim, S.B.; Koo, S.M.; *Thin Solid Films* 616, 366-374, 2016.
- [17] Vignesh, V.; Felix Anbarasi, K.; Karthikeyeni, S.; Sathiyarayanan, G.; Subramanian, P.; Thirumurugan, R.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 439, 184-192, 2013.
- [18] Jebakumar, T.; Edison, I.; Sethuraman, M.G.; *Process Biochemistry* 47, 1351-1357, 2012.
- [19] Kruis, F.; Fissan, H.; Rellinghaus, B.; *Materials Science and Engineering: B* 69, 329-334, 2000.
- [20] Hsieh, C.T.; Pan, C.; Chen, W.Y.; *Journal of Power Sources* 196, 6055-6061, 2011.
- [21] Starowicz, M.; Stypuła, B.; Banaś, J.; *Electrochemistry Communications* 8, 227-230, 2006.
- [22] Raoof, J.B.; Ojani, R.; Hasheminejad, E.; Rashid-Nadimi, S.; *Applied Surface Science* 258, 2788-2795, 2012.
- [23] Yan, W.; Feng, X.; Chen, X.; Hou, W.; Zhu, J.J.; *Biosensors and Bioelectronics* 23, 925-931, 2008.
- [24] Bouazza, S.; Alonzo, V.; Hauchard, D.; *Synthetic Metals* 159, 1612-1619, 2009.
- [25] Babu, K.; Dhandapani, P.; Maruthamuthu, S.; Kulandainathan, M.A.; *Carbohydrate Polymers* 90, 1557-1563, 2012.
- [26] Rajasudha, G.; Rajeswari, D.; Lavanya, B.; Saraswathi, R.; Annapoorni, S.; Mehra, N.C.; *Colloid and Polymer Science* 283, 575-582, 2005.
- [27] Yang, X.; Li, L.; Shang, S.; Pan, G.; Yu, X.; Yan, G.; *Materials Letters* 64, 1918-1920, 2010.
- [28] Salimi, A.; Hallaj, R.; *Talanta* 66, 967-975, 2005.
- [29] Santhiago, M.; Lima, P.R.; Santos, W.; De, J.R.; Kubota, L.T.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 146, 213-220, 2010.
- [30] Nekrassova, O.; Lawrence, N.S.; Compton, R.G.; *Electroanalysis* 15, 1655-1660, 2003.
- [31] Sattarahmady, N.; Heli, H.; *Analytical Biochemistry* 409, 74-80, 2011.
- [32] Gallo, C.M.; Pires, B.M.; Toledo, K.C.F.; Januzzi, S.A.V.; Arruda, E.G.R.; Formiga, A.L.B.; Bonacin, J.A.; *Synthetic Metals* 198, 335-339, 2014.
- [33] Hsiao, Y.; Su, W.; Cheng, J.; Cheng, S.; *Electrochimica Acta* 56, 6887-6895, 2011.
- [34] Geng, D.; Li, M.; Bo, X.; Guo, L.; *Sensors and Actuators B: Chemical* 237, 581-590, 2016.
- [35] Dong, Y.P.; Pei, L.Z.; Chu, X.F.; Zhang, W.B.; Zhang, Q.F.; *Electrochimica Acta*, 55 5135-5141, 2010.
- [36] Abbaspour, A.; Ghaffarnejad, A.; *Electrochimica Acta* 53, 6643-6650, 2008.
- [37] Spartaru, N.; Sarada, B.V.; Popa, E.; Tryk, D.A.; Fujishima, A.; *Analytical Chemistry* 73, 514-519, 2001.

Synthesis and characterization of polyindole/silver nanoparticles nanocomposite and its application in the design of electrochemical sensor L-Cysteine

Khadijeh Ghanbari^{1,*}, Zahra Babaei², Sepideh Bonyadi³

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran
2. MSc student in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran
3. Ph.D. Student in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

Received: October 2017, Revised: December 2017, Accepted: January 2018

Abstract: In this study, an effective electrochemical sensor for the rapid measurement of L-cysteine based on glassy carbon electrode modified with polyindole/silver nanoparticles nanocomposite is presented. Polyindole nanofibers were synthesized by cyclic voltammetry method at the glassy carbon electrode surface, and then silver nanoparticles were deposited on these nanofibers using a constant potential method. Surface morphology and characterization of the modified electrodes were confirmed by field emission scanning microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman, and FT-IR spectroscopies. The electrochemical investigation showed that the polyindole/silver nanoparticles had very good efficiency with respect to the electrocatalytic oxidation of L-cysteine in phosphate buffer solution (pH = 7.0). The response of the glassy carbon electrode/polyindole/silver nanoparticles to L-cysteine was linear in the concentration range of 0.01-10 mM. The detection limit was obtained at signal/noise=3, 5.7 μ M. In addition, the sensor showed good stability and repeatability. The application of the proposed sensor for the analysis of L-cysteine in human serum was successful.

Keywords: Sensor, Glassy carbon electrode, L-cysteine, Polyindole, Silver nanoparticles