



طراحی سنسور نوین بر پایه نانوذره گرافن-کوانتوم دات برای آنالیز رنگ خوراکی سانست یلو

مهدی گلچهرگان^۱، رضا فرهمندفر^{۲*}، مهدی شبانی نوش آبادی^۳، حسن کریمی مله^۴

۱- کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران.

۲- دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران.

۳- دانشیار، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، ایران.

۴- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله :	در این تحقیق، طراحی سنسور الکتروشیمیایی بر پایه الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نان و مواد و
تاریخ دریافت: ۹۹/۰۶/۰۳	مایع یونی مورد مطالعه قرار گرفت. سنسور اصلاح شده با نانو ذرات گرافن-کوانتومات و مایع یونی
تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۱۸	برای آنالیز سانست یلو مورد مطالعه قرار گرفت و برای این منظور، پارامترهای مختلفی از جمله نسبت
کلمات کلیدی:	مایع یونی، مقدار نانوذره گرافن-کوانتوم دات و pH محیط مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار بهینه
آنالیز نمونه های غذایی، رنگ خوراکی، ولتامتری، مایع یونی، نانوذره گرافن-کوانتوم دات، سانست یلو.	نانوذره کانتوم دات ۵ درصد و مایع یونی ۱۰ درصد و pH ۶ حاصل شد. بهترین عملکرد در سنسور خمیر کربن اصلاح شده نانوذره گرافن-کانتوم دات و مایع یونی مشاهده شد. این سنسور در شرایط بهینه با دامنه خطی ۳ نانو مولار تا ۱۵۰ میکرومولار و حد تشخیص ۱ نانو مولار توانست به خوبی برای تعیین مقدار سانست یلو استفاده شود. سنسور طراحی شده برای آنالیز رنگ مورد نظر در نمونه های آب میوه بکار گرفته شد و نتایج توانایی بالای آن برای آنالیز نمونه های حقیقی را نشان داد.
DOI: 10.52547/fsct.18.04.03	
* مسئول مکاتبات: r.farahmandfar@sanru.ac.ir	

۱- مقدمه

حد مجاز مورد استفاده قرار گیرند. حداکثر مقدار رنگ دانه‌های سانست‌یلو در نوشیدنی غیرالکلی و آبمیوه‌ها نباید بیش از ۱۰۰ میکروگرم در لیتر باشد [۵]. مطالعات نشان داده است که این رنگ‌دانه‌ها می‌توانند موجب بیش فعالی در کودکان، کبیر و خارش، آلرژی، تأثیر منفی بر غدد تیروئیدی، آسیب‌های کروموزومی، اگرما، اختلالات عصبی، آنفیلاکسی و سرکوب سیستم ایمنی شود، بنابراین کنترل مقدار مصرف این رنگ دانه‌ها و آنالیز آن‌ها بسیار حائز اهمیت است و از این رو روش‌هایی ساده، سریع و حساس برای اندازه‌گیری این رنگ دانه‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶].

در میان تمام روش‌های تجزیه‌ای برای آنالیز، استفاده از روش‌های کروماتوگرافی از دیرباز در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت مواد غذایی بکار گرفته شده است. ولی سرعت آنالیز پایین، گران قیمت بودن، نیاز به اپراتور با کیفیت و عدم امکان تبدیل آن به کیت‌های قابل حمل از مهم‌ترین اشکالات این روش می‌باشد. لذا دانشمندان به دنبال روش جایگزین برای روش کروماتوگرافی پرداختند و روش‌های الکتروشیمیایی را به‌علت سرعت آنالیز بالا، حساسیت مناسب، گزینش پذیری خوب و ارزان قیمت بودن پیشنهاد نمودند [۷]. در این راستا، در پژوهش حاضر توانایی سنسورهای الکتروشیمیایی برای آنالیز ترکیبات سانست‌یلو مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در اینکار تحقیقاتی از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شد. تمام مواد شیمیایی به کار رفته در اینکار تحقیقاتی از درجه خلوص تجزیه‌ای بالا برخوردار بوده به طوری که نیاز به آماده سازی و خالص سازی نداشته‌اند.

۲-۲- آماده‌سازی محلول‌ها

در تمام مراحل آزمایش برای ساختن محلول‌های آبی از آب یون‌زدایی شده استفاده گردید. برای تهیه محلول‌هایی با غلظت مشخص از سانست‌یلو مقدار توزین شده ماده در حداقل مقدار آب یون‌زدایی شده حل گردیده و سپس در بالن حجمی به حجم مشخص رسانده شد. در تمام مواردی که سیستم بافری نیاز بوده از بافر فسفات استفاده شد. برای تهیه بافر فسفات ابتدا در بالن ۵۰۰ میلی لیتری، جداگانه محلول‌های ۰/۱ مولار

صنعت غذا طی سالیان متمادی به منظور بهبود ویژگی‌های مورد نظر مصرف‌کننده از انواع مختلف مواد افزودنی نظیر رنگ‌های مصنوعی، شیرین‌کننده‌های مصنوعی، مواد معطر، مواد نگه‌دارنده و بافت دهنده در محصولات صنعتی استفاده می‌کند که متأسفانه برخی از این مواد به شدت برای سلامتی انسان مضر می‌باشد. لازم به ذکر است که اثرات برخی از این مواد، خفیف بوده و عوارض ناشی از آن‌ها با مصرف مستمر و طولانی مدت بروز نموده و سلامت افراد به ویژه گروه‌های آسیب‌پذیر جامعه (کودکان و نوجوانان) را با خطرات جدی مواجه می‌کند.

افزودنی‌های غذایی از قبیل رنگ دهنده‌های طبیعی و مصنوعی، طعم‌دهنده‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها و ترکیبات ضد میکروبی مواد مفیدی هستند که امروزه از آن‌ها به منظور بهبود کیفیت، ارتقاء ارزش تغذیه‌ای و رفع مشکلات تکنولوژیکی تولید مواد غذایی استفاده می‌شود [۱]. به طور معمول، این افزودنی‌ها برای افزایش کیفیت و به خصوص ماندگاری محصولات اضافه می‌شود؛ اما نکته مهم این است که مقدار ترکیبات و مواد افزودنی که مصرف می‌شود در کیفیت محصول اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد و به همین دلیل است که گاه دو محصول که به ظاهر از ترکیبات مشابه تهیه شده‌اند، کیفیت بسیار متفاوتی دارند [۲].

یکی از مهم‌ترین افزودنی‌های طبیعی، رنگ‌دهنده‌های غذایی می‌باشند که با توجه به تعداد مراکز تولیدی و زیرمجموعه آن‌ها، عدم وجود واحدهای تولیدکننده رنگ طبیعی در کشور، بالابودن قیمت رنگ‌های طبیعی وارداتی و به موازات آن خروج ارز فراوان از این طریق و همچنین محدودیت‌های اعمال‌شده از طرف اداره استاندارد و نظارت بر مواد غذایی در کاربرد رنگ‌های مصنوعی در صنایع غذایی، موضوع تولید رنگ‌های خوراکی با منشأ طبیعی در سرلوحه فعالیت‌های تحقیقاتی میان مدت این گروه قرار گرفته است. سانست‌یلو به‌عنوان رنگ پرکاربرد در صنایع غذایی معرفی شده است [۳و۴]. رنگ‌دانه سانست‌یلو (E-110) یکی از رنگ‌دانه‌های سنتزی از دسته آزو است که در بسیاری از صنایع غذایی مانند آب‌نبات‌ها، آبمیوه‌های نارنجی رنگ، نوشابه‌ها، پودر ژله، اسنک پنیری، شکلات‌هایی با روکش‌های رنگی و آدامس یافت می‌گردد. این رنگ‌دانه بیماری‌زا می‌باشد. خصوصاً اگر بیش از

۲-۴- آماده سازی الکترو د خمیر کربن اصلاح

شده

در این پژوهش چهار الکترو د شامل: الکترو د خمیر کربن اصلاح نشده، الکترو د خمیر کربن اصلاح شده با نانو مواد، الکترو د خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و الکترو د خمیر کربن اصلاح شده با نانو مواد و مایع یونی ساخته شدند. برای ساخت الکترو د خمیر کربن اصلاح نشده از ۱ گرم پودر گرافیت و ۱۲ قطره پارافین به منظور ایجاد خمیری از گرافیت استفاده شد. به منظور بهینه یابی نانو ذره گرافن-کوانتم دات و مایع یونی در الکترو دهای اصلاح شده، سطوح غلظتی مختلف از نانوذره و مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولینیم کلراید به همراه پودر گرافیت در یک هاون دستی ریخته و با ساییدن، مخلوط شدند. برای حصول اطمینان از یکنواختی مخلوط به دست آمده، مقداری اتانول به عنوان حلالی با فراریت بالا و عدم اثر بخشی شیمیایی بر ترکیب حد واسطه، به مخلوط اضافه گردید. عمل ساییدن تا تبخیر کامل حلال ادامه پیدا کرد. پس از یافتن میزان بهینه گرافن-کانتوم دات و مایع یونی، الکترو د اصلاح شده با نانوذره و مایع یونی تهیه و سپس به مخلوط به دست آمده، پارافین به صورت قطره قطره اضافه شد تا خمیر کامل به دست آمد و از سنسور طراحی شده برای آنالیز استفاده شد. خمیر کربن تهیه شده را به انتهای یک لوله شیشه‌ای وارد کرده و با مالیدن سطح بر روی یک ورق کاغذ، سطح کاملاً صاف و یکنواختی حاصل گردید.

برای اتصال الکتریکی الکترو د از یک سیم مسی استفاده شد که از یک طرف وارد لوله شیشه‌ای شده و با خمیر کربن اتصال پیدا کرد و از طرف دیگر، توسط یک فیش به دستگاه الکتروشیمیایی مربوطه متصل شد. ساختار الکترو دها مانند پیستون عمل کرده و به این طریق با فشار دادن سیم مسی موجود در لوله به طرف پایین، می توان لایه نازکی از خمیر کربن موجود در انتهای لوله را به راحتی خارج کرده و با سایش الکترو د روی یک ورق کاغذ سطح الکترو د را تجدید نمود [۸].

۲-۵- تهیه محلول بافر فسفات

به منظور مقابله با تغییرات احتمالی pH، ثابت نگه داشتن قدرت یونی و کاهش مقاومت درونی محلول از محلول بافر فسفات استفاده شد. غلظت بافر به کار گرفته شده ۰/۱ بوده و

فسفریک اسید و محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید تهیه شد. سپس با توجه به pH مورد نیاز حجم مشخصی از محلول‌های ساخته شده باهم مخلوط شده و با استفاده از دستگاه pH متر به مقدار pH مورد نظر رسانده شد. در تمام مراحل سعی گردید تا محلول‌ها همه روزه و تازه تهیه شود.

۲-۳- بخش دستگاهی

برای انجام آزمایش به روش الکتروشیمیایی از دستگاه میکرو اتولب (μAUTOLAB) ساخت شرکت ECO-CHEM که به یک دستگاه رایانه مدل pentium IV متصل است استفاده گردید، با نرم افزار GPES 4.9 استفاده گردید که امکان به دست آوردن اطلاعات مربوط به پتانسیل، مقاومت، جریان و غیره فراهم گردید. همچنین برای به دست آوردن مقاومت انتقال بار محلول با رسم نمودارهای نایکوئیست از نرم افزار FRA استفاده گردید. برای توزین مواد از یک ترازوی SARTORIUS با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم استفاده گردید. به منظور اندازه گیری pH محلول‌های آزمایش از دستگاه pH متر متروم ساخت کشور سوئیس استفاده گردید. برای پراکنده کردن گرافن اکسید در محلول سود، از پروب فراصوت، شرکت دانش بنیان فناوری ایرانیان پژوهشی نصیر (فابن) ساخت کشور ایران استفاده شد. برای ساخت محلول‌ها، از آب یون زدایی شده حاصل از سیستم Ro-LAB ساخت کشور ایران استفاده گردید.

۲-۳-۱- الکترو دها و سل‌ها

در تمام آزمایش‌ها از یک سل سه الکترو دی شامل یک سیم پلاتینی به قطر یک و طول پنج میلی متر ساخت شرکت آذر الکترو د به عنوان الکترو د کمکی استفاده گردید و همچنین از یک الکترو د (Ag/AgCl(KCl/sat) ساخت شرکت آذر الکترو د به عنوان الکترو د مرجع استفاده گردید. الکترو دکار در این پژوهش شامل یک لوله شیشه‌ای به قطر دهانه ۲ میلی متر، حاوی الکترو د خمیر کربن دست ساز می باشد که اتصال این خمیر با دستگاه از طریق یک سیم مسی صورت گرفته و در مواقع لزوم نیز با سایش الکترو د روی کاغذ، سطح آن تمیز می شود. سل ذکر شده دارای درپوش سه حفره ای جهت شناور کردن الکترو دها می باشد و الکترو دها نسبت به هم به گونه ای قرار می گیرند که یک آرایش مثلثی شکل را تشکیل می دهند.

pH های ۴/۰ تا ۸/۰ با مخلوط کردن محلول‌های فسفریک اسید ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار توسط pH متر تهیه شدند.

pH های ۴/۰ تا ۸/۰ با مخلوط کردن محلول‌های فسفریک اسید ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار توسط pH متر تهیه شدند.

۲-۶- بهینه‌سازی pH در اندازه‌گیری ترکیبات

با توجه به اینکه تمام ترکیبات مورد بررسی در اینکار در فرایند الکتروشیمیایی خود، پروتون مبادله می‌کنند لذا بهینه‌سازی شرایط pH برای تمام آن‌ها مهم و ضروری به نظر می‌رسد. برای بهینه‌سازی اثر pH ، بافرهای فسفات با pH های مختلف بین ۳ تا ۸ تهیه شد. بدین منظور ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یا موج مربعی الکتروود اصلاح شده در حضور آنالیت‌های مختلف (برای هر کار به صورت جداگانه) مانند سانست‌یلو ثبت شده و جریان به دست آمده برحسب تغییر pH و یا پتانسیل جابه‌جا شده برحسب تغییر pH برای بررسی‌های بیشتر ثبت شد. بهترین شرایط pH با بالاترین جریان برای هرگونه انتخاب شده و در تمام کارهای بعدی از این شرایط استفاده خواهد شد. بر اساس معادله نرنست، رابطه بین pH و E_p به صورت زیر ارائه می‌شود:

(۱)

$$E_p = E^0 + (0.591/n) \log \left[\frac{(OX)^a}{(Red)^b} \right] - (0.0591m/n) pH$$

در این رابطه a و b به ترتیب بیانگر ضرایب واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در معادله واکنش، n و m نیز به ترتیب بیانگر تعداد الکترون و پروتون مبادله شده می‌باشد [۹].

۲-۷- اندازه‌گیری‌های ولتامتری

برای مطالعه و اندازه‌گیری رنگ سانست‌یلو از روش‌های ولتامتری که در ادامه به آن‌ها اشاره شده است، استفاده گردید.

۲-۷-۱- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل

برای بررسی نفوذی و یا جذب سطحی بودن فرایند اکسایش آنالیت‌ها در سطح الکتروود اصلاح‌شده از ولتامتری چرخه‌ای استفاده گردید. بدین منظور ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در سرعت‌های روبش ثبت شده و منحنی جریان برحسب جذر سرعت روبش و سرعت روبش رسم گردید. مقایسه دو منحنی رفتار نفوذی و جذب سطحی را برای آنالیت‌ها نشان می‌دهد. در ادامه برای تعیین ضریب انتقال (α) از ولتاموگرام الکتروود اصلاح شده در حضور رنگ خوراکی استفاده شد. با رسم منحنی تافلی که پتانسیل برحسب لگاریتم شدت جریان است و استفاده از شیب منحنی حاصله که معادل رابطه می‌باشد و استفاده از مقادیر مشخص

$$(۲) \quad \text{شیب نمودار تافلی} = \left(\frac{2.3RT}{n(1-\alpha)} \right)$$

۲-۷-۲- بررسی کروآمپرومتری

برای تعیین ضریب نفوذ سانست‌یلو از فنکروآمپرومتری استفاده گردید. بدین منظور دستگاه در حالت کروآمپرومتری (CHA) قرار گرفت. کروآمپروگرام در غیاب و حضور مقادیر ۱، ۲ و ۳ میکرومولار از آنالیت در شرایط بهینه ثبت شد. در ادامه با استفاده از داده‌های جریان زمان منحنی جریان برحسب عکس جذر زمان رسم و از شیب به دست آمده برای تعیین ضریب نفوذ استفاده شد.

۲-۷-۳- محاسبه حد تشخیص

حد تشخیص یک روش، غلظتی است که در آن غلظت، پاسخ دستگاه با درصد اطمینان مشخص به طور معنی‌داری متفاوت از پاسخ شاهد باشد. با استفاده از رابطه زیر انحراف استاندارد شدت جریان‌های پیک محلول شاهد پس از ۴ بار اندازه‌گیری به دست آمد. سپس با استفاده از معادله مطرح شده و معادله خط به دست آمده از منحنی تنظیم، حد تشخیص روش به دست آمد.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\chi_i - \bar{\chi})^2}{n-1}} \quad (۳)$$

$$D.L = \frac{3S_b}{m} \quad (۴)$$

S_b و m به ترتیب انحراف استاندارد شدت جریان‌های پیک محلول شاهد و شیب خط منحنی تنظیم می‌باشند [۱۱].

۲-۷-۴- بررسی اثر مزاحمت‌ها

برای بررسی اثر گونه‌های مزاحم جهت کاربرد حسگرها در آنالیز سانست‌یلو در نمونه‌های حقیقی از روش ولتامتری موج مربعی استفاده شد. بدین منظور از قند گلوکز و نمک‌های معدنی استفاده شد. برای بررسی مقدار مزاحم تمقدار ۴۵/۰ میکرومولار از ترکیب سانست‌یلو در محلول بافر قرار گرفته و ولتاموگرام موج مربعی در حضور مقادیر مختلف از مزاحمت‌ها ثبت شد. اگر اختلاف در جریان مربوط به اکسایش آنالیت‌ها در حضور و عدم حضور ترکیب مزاحم بیشتر از ۵/۰٪ را نشان دهد، آن میزان به عنوان مزاحمت در نظر گرفته می‌شود. چنانچه گونه تغییری بیش از این مقدار را نشان دهد میزان

۲-۲- بهینه‌سازی ساخت سنسور برای آنالیز

سانست‌یلو

بهینه‌سازی ساخت سنسور برای به دست آمدن بهترین شرایط در آنالیز سانست‌یلو به‌عنوان بخش اول کار مورد ارزیابی قرار گرفت. الکتروود خمیر کربن از اصلاح‌کننده مایع یونی و نانوذرات گرافن کوانتم دات تشکیل شده است. درصد وزنی نانوذرات گرافن کوانتم دات نسبت به پودر گرافیت در ساخت سنسور بهینه‌سازی شد.

بدین منظور، الکتروودهای مختلف با درصدهای مختلف از گرافن کوانتم دات در غیاب مایع یونی تهیه شده و سیگنال الکتروشیمیایی سانست‌یلو در سطح این الکتروودهای در شرایط بهینه ثبت شد. منحنی تغییرات جریان برحسب درصد نانوذرات گرافن کوانتم دات برای سانست‌یلو ثبت شد. همان‌طور که مشاهده شده است، با افزایش درصد نانوذرات گرافن کوانتم دات هدایت الکتریکی سطح الکتروود افزایش یافته و سیگنال سانست‌یلو افزایش خواهد یافت. در ادامه، با اشباع شدن سطح الکتروود با نانوذرات سیگنال سانست‌یلو سیگنال الکتریکی سنسور ثابت باقی خواهد ماند (شکل ۲).

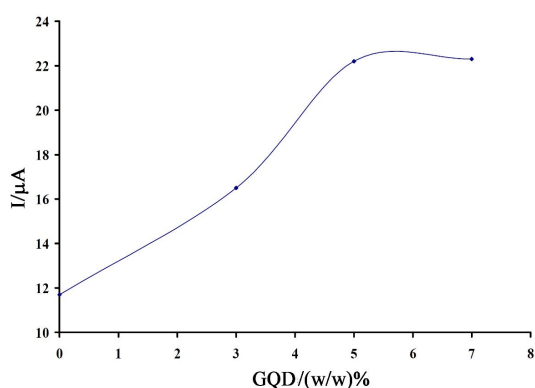


Fig 2 The effect of graphene-quantum dot nanoparticles (w/w %) on current of sunset yellow at the modified sensor

همان‌طور که در شکل ۲ نمایش داده شده است، بیشترین جریان کاتالیزوری در حضور ۵ درصد وزنی از نانوذرات گرافن کوانتم حاصل شده است؛ بنابراین از نسبت وزنی ۵۰ میلی‌گرم نانوذرات گرافن کوانتم دات و ۹۵۰ میلی‌گرم پودر گرافیت برای تهیه سنسور استفاده شد.

پس از بهینه‌سازی درصد نانوذرات گرافن کوانتم دات، درصد حجمی مایع یونی نسبت به روغن پارافین بهینه‌سازی شد. سیگنال سانست‌یلو در سطح الکتروودهای اصلاح‌شده با

غلظت گونه مزاحم را کاهش داده تا تغییرات در محدوده مورد نظر قرارگیرد [۱۲].

۲-۷-۵- بررسی آنالیز نمونه‌های حقیقی

برای بررسی توانایی حسگر پیشنهادی در اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی در ادامه به بررسی این مهم پرداخته شد. برای هر دو رنگ خوراکی سانست‌یلو از نمونه‌های پودر آب پرتقال و نوشابه و آب میوه استفاده شد. برای تهیه نمونه حقیقی از نمونه‌های مایع خوراکی، مقدار مشخصی از نمونه را با آب یون‌زدایی شده رقیق کرده و در نهایت مقدار معینی از محلول رقیق تهیه شده برای اندازه‌گیری ولتامتری توسط روش افزایش استاندارد به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. در مورد نمونه‌های پودری شکل خوراکی، مقدار مشخصی از پودر را توزین کرده و پس از حل کردن در آب یون‌زدایی شده در بالن حجمی به حجم رسانده و مقدار مشخصی از آن را برای اندازه‌گیری ولتامتری توسط روش افزایش استاندارد به سل الکتروشیمیایی منتقل شد [۱۳].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نانوذرات گرافن کوانتم دات

از نانوذرات گرافن-کوانتم دات و مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولینیم کلراید به عنوان اصلاح‌کننده الکتروود خمیر کربن برای تهیه سنسور برای آنالیز سانست‌یلو استفاده شد. برای بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات گرافن-کوانتم دات از طیف بینی میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات گرافن کوانتم دات را با ساختاری کروی و اندازه‌های زیر ۵ نانومتر تایید می‌کند.

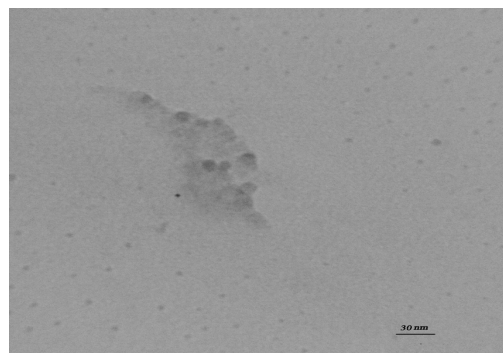


Fig 1 TEM image of graphene-quantum dot nanoparticle

ثابت شد (شکل ۵-داخلی). منحنی تغییرات پتانسیل بر حسب pH در شکل ۵ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده شده است، شیب این تغییرات ۵۷/۴ میلی ولت بر pH است که با شیب نرنستی $n = 0.9$ برای تعداد برابری الکترون و پروتون همخوانی دارد. بر این اساس، می توان مکانیزم ارائه شده در شکل ۴ را صحیح فرض کرد.

از طرفی دیگر، متغیر جریان اکسایشی سانست یلو با تغییر pH لزوم تعیین شرایط بهینه برای آنالیز این ماده را نشان می دهد. منحنی تغییرات جریان اکسایشی سانست یلو بر حسب pH در شکل ۶ نمایش داده شده است. همانطور که از این منحنی می توان نتیجه گرفت، بیشترین جریان اکسایشی در pH برابر ۶ مشاهده شده است. بر این اساس این شرایط به عنوان شرایط بهینه انتخاب شده و تمام آزمایشات دیگر در این شرایط انجام خواهد شد.

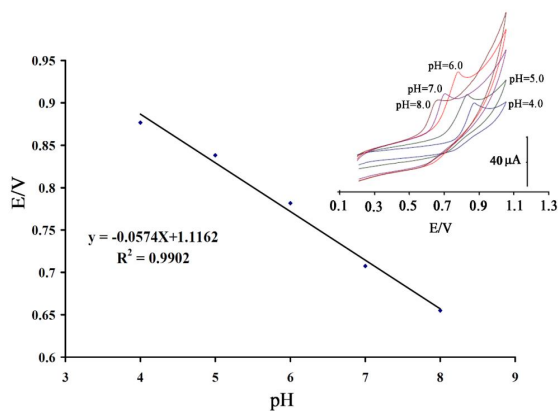


Fig 5 Plot of potential, E, vs. pH for the electrooxidation of 500 μM sunset yellow at a surface of electrode, Inset: cyclic voltammograms of 500 μM sunset yellow a surface of the modified electrode at different pH

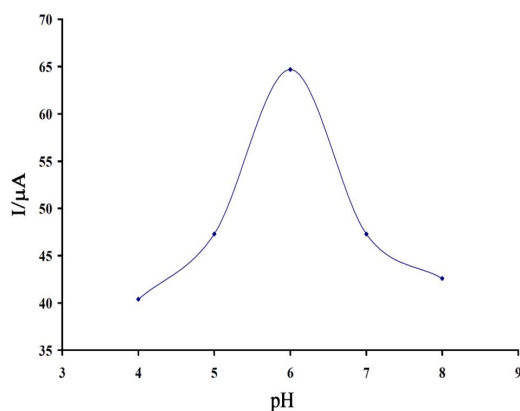


Fig 6 Current-pH curve for electrooxidation of 500 μM sunset yellow at graphene-quantum dot modified electrode

درصدهای حجمی مختلف از مایع یونی ثابت شده و منحنی تغییرات جریان بر حسب درصد حجمی مایع یونی بکار گرفته شده ثبت شد (شکل ۳). همانطور که مشاهده شده است، در حضور ۱۰ درصد حجمی از مایع یونی سیگنال سانست یلو ماکزیمم شده و پس از سیگنال اکسایشی سانست یلو کاهش پیدا کرد. این کاهش به علت چرب شدن سطح الکتروود و نرسیدن ماده به سطح الکتروود رخ خواهد داد.

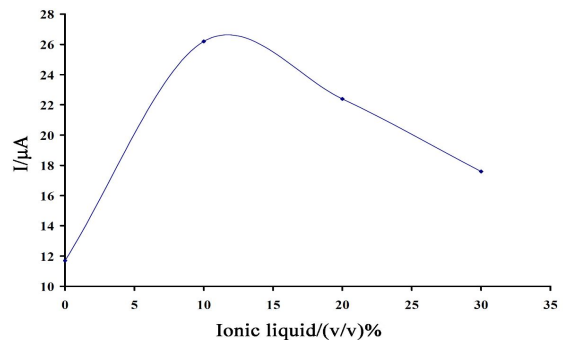


Fig 3 The effect of ionic liquid (v/v%) on current of sunset yellow at the modified sensor

۳-۳- بررسی الکتروشیمیایی سنسور طراحی

شده بروی الکترواکسیداسیون سانست یلو

طبق گزارشات قبلی فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی سانست یلو وابسته به تغییرات pH محیط است. مکانیزم ارائه شده در شکل ۴ برای این ماده ارائه شده است. بر این اساس، بررسی تاثیر تغییرات pH محیط بروی سیگنال الکتروشیمیایی سانست یلو مورد توجه قرار گرفت.

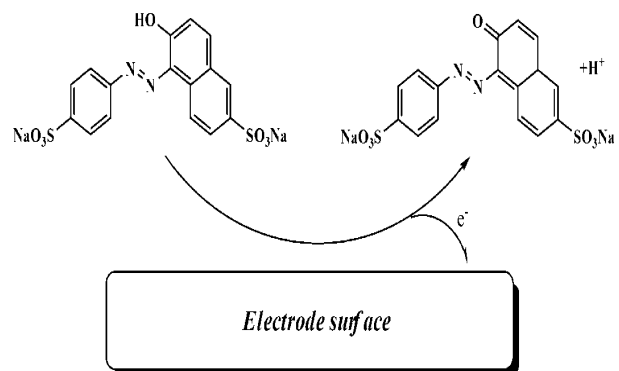


Fig 4 The mechanism for electrooxidation of sunset yellow on electrode surface

بدین منظور، ولتاموگرام های چرخه ای ۵۰۰ میکرومولار سانست یلو در سطح الکتروود اصلاح شده در pH های مختلف

فرایند اکسایش این ماده در سطح الکتروود تحت کنترل نفوذ است.

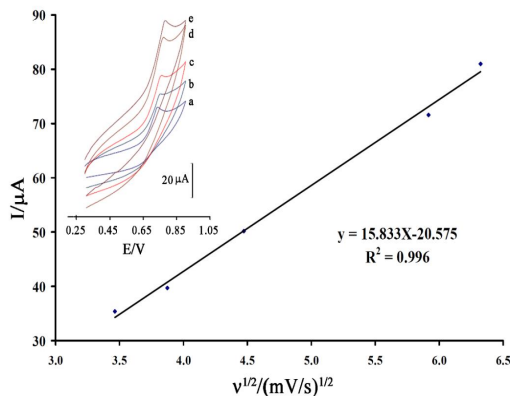


Fig 8 Plot of I_{pa} vs. $v^{1/2}$ for the oxidation of sunset yellow. Inset shows cyclic voltammograms of sunset yellow at different scan rates of a) 12, b) 15, c) 20, d) 35, and e) 40 mVs^{-1}

برای تعیین ضریب انتقال الکترون از منحنی و معادله تافل استفاده شد. بدین منظور، منحنی تغییرات پتانسیل نسبت به لگاریتم جریان از قسمت بالارونده ولتاموگرام چرخه‌ای ثبت شد. شیب منحنی تافل برابر شیب ارائه شده $RT/[n(1-\alpha)]$ است (شکل ۹). با توجه به مقادیر استاندارد $8/314$ برای R و 298 درجه کلوین T و شیب ارائه شده میزان ضریب انتقال الکترون 0.72 محاسبه شد. این میزان از ضریب انتقال الکترون برای یک سیستم برگشت‌ناپذیر مورد تایید است.

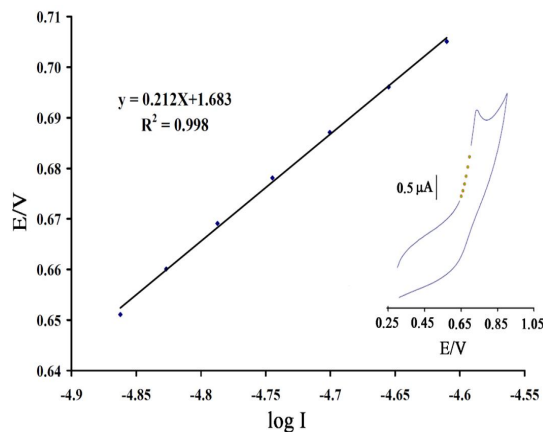


Fig 9 The Tafel plot obtained from cyclic voltammogram data of sunset yellow

پس از تایید نفوذی بودن فرایند اکسایش سانست یلو در سطح سنسور پیشنهادی، تعیین ضریب نفوذ این ماده مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، کروئوآمپروگرام‌های ۱، ۲ و ۳ میکرومولار سانست یلو در سطح الکتروود اصلاح شده در پتانسیل ۹۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت شد (شکل ۱۰-A). با افزایش غلظت سیگنال اکسایشی سانست یلو افزایش یافته است.

بررسی تاثیر اصلاح سازی الکتروود بر سیگنال الکتروشیمیایی سانست یلو با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. سیگنال الکتروشیمیایی ۲۵۰ میکرومولار سانست یلو در سطح الکتروود خمیر کربن (سیگنال a)، خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات گرافن کوانتم دات (سیگنال b)، خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی (سیگنال c) و خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و نانوذرات گرافن کوانتم دات (سیگنال d) ثبت شد (شکل ۷). همان طور که مشاهده شده است از سیگنال a به سیگنال d جریان اکسایشی سانست یلو از $11/7$ میکروآمپر به $33/0$ میکروآمپر ارتقا یافته است که این موضوع به علت هدایت الکتریکی بالای نانوذرات و مایع یونی است. شکل داخلی نیز دانسیته جریان را نشان می‌دهد که از تقسیم جریان الکتریکی بر سطح الکتروود محاسبه خواهد شد. همان طور که مشاهده می‌شود، با توجه به حذف سطح الکتروود از جریان، دانسیته جریان اکسایشی سانست یلو با حرکت از سیگنال a به سیگنال d افزایش یافته است که این موضوع تاییدی بر رسانایی الکتریکی این اصلاح کننده‌ها می‌باشد.

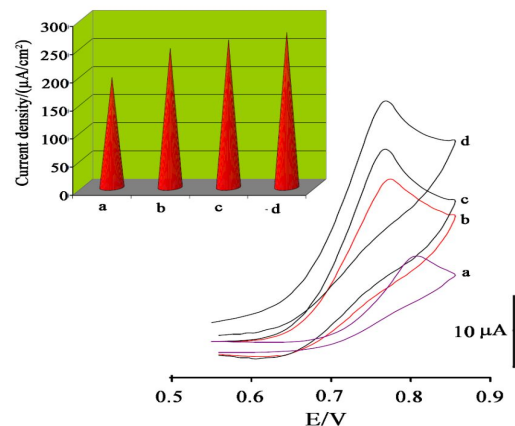


Fig 7 Cyclic voltammograms of (a) carbon paste electrode, (b) carbon paste electrode with graphene quantum dot nanoparticles, (c) carbon paste electrode with ionic liquid, (d) carbon paste electrode with ionic liquid and graphene doantom dot nanoparticles in presence of $250 \mu M$ sunset yellow. Inset: the current density derived from cyclic voltammograms

سیگنال الکتروشیمیایی 700 میکرومولار سانست یلو در سرعت‌های روبش مختلف ثبت شد (شکل ۸- داخلی) و منحنی تغییرات جریان بر حسب جذر سرعت روبش رابطه‌ای خطی نشان داده است (شکل ۸). این موضوع تایید می‌نماید که

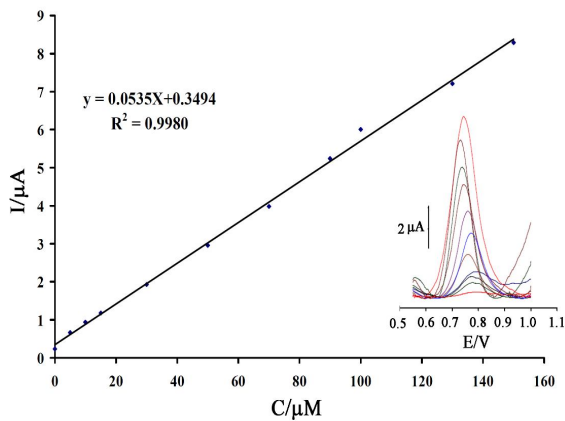


Fig 11 The plot of peak current as a function of sunset yellow concentrations at the modified graphene-quantum dot nanoparticle electrode insert: the square wave voltammograms of modified electrode in presence of various sunset yellow concentrations in the range of 3 nM to 150 μM

۴-۳- بررسی اثر مزاحمت و آنالیز نمونه‌های

حقیقی

بررسی گزینش پذیری سنسور برای آنالیز ۴۵ میکرومولار سانست‌یلو در این بخش مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور سیگنال سانست‌یلو ثبت شده و جریان و پتانسیل اکسایشی‌ای ماده ثبت شد. پس از افزایش وزنی/وزنی از گونه مزاحم مورد بررسی، تغییر بیش ۵٪ در جریان و پتانسیل در حضور مزاحم نسبت به غیاب مزاحم به‌عنوان خطا در نظر گرفته شد. چنانچه میزان تغییرات کمتر از این میزان باشد، تاییدی بر گزینش پذیری سنسور برای آنالیز سانست‌یلو در حضور آن گونه مزاحم است. نتایج بررسی‌های در جدول ۱ نشان داده شده است. از طرفی توانایی سنسور در آنالیز نمونه‌های حقیقی مانند پودر آب پرتقال و نوشابه میراندا مورد ارزیابی قرار گرفت. از روش افزایش استاندارد برای تعیین میزان سانست‌یلو در نمونه‌های حقیقی استفاده شد. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

با استفاده از قسمت پایین رونده نمودارها، منحنی کنترل ثبت شد و با استفاده از شیب منحنی کنترل و معادله کنترل زیر، میزان ضریب نفوذ برای سانست‌یلو در سطح سنسور $D = 9/2 \times 10^{-6}$ سانتی متر مربع بر ثانیه محاسبه شد.

$$I = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}n^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

در این رابطه n الکترون‌های مبادله شده، A سطح فعال الکتروود (cm^2) ، D ضریب نفوذ $(cm^2 \cdot s^{-1})$ ، C غلظت ترکیب مورد آنالیز $(mol \cdot cm^{-3})$ ، t زمان (s) و $F = 96485$ می‌باشد.

در ادامه گستره خطی سنسور طراحی شده برای آنالیز سانست‌یلو با استفاده از روش ولتامتری موج مربعی مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۱۱-داخلی). ولتاموگرام‌های موج مربعی سانست‌یلو در گستره خطی بین ۳/۰ نانومولار تا ۱۵۰ میکرومولار رابطه خطی بین جریان و غلظت سانست‌یلو نشان داده است (شکل ۱۱). ولتاموگرام‌ها از غلظتی که سیگنال سانست‌یلو ظاهر شده تا غلظتی که بعد از آن سیگنال ثابت شده است ثبت گردید. با استفاده از شیب منحنی کالیبراسیون و معادله $LOD = 3S_b/m$ حد تشخیص ۱ نانومولار برای سانست‌یلو در سطح سنسور پیشنهادی محاسبه شد.

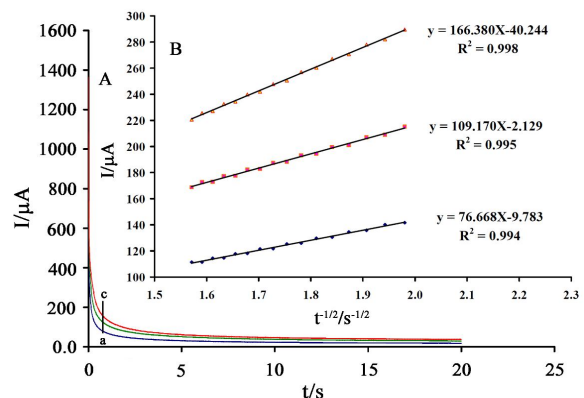


Fig 10 Chronoamperograms obtained at modified electrode in the presence of a) 1, b) 2, and c) 3 μM sunset yellow. Inset: Cottrell's plot for the data from the chronoamperograms

Table 1 Interference data for the determination of 45 μM sunset yellow under the optimized conditions

Tolerant limits (W/W)	Species
1000	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Li ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻
400	Glucose, Methionine, Alanine, Lactose, Valine and Lactose
300	Vitamin B9 and B2
Saturation	Starch

Table 2 Determination of sunset yellow in real samples.

Recovery	Found (sunset yellow)	Sunset yellow added	Sample
----------	-----------------------	---------------------	--------

(%)	Proposed method (μM)	(μM)	
---	4.55±0.48	---	Orange juice
1.01.51	14.77±0.87	10.00	powder
---	5.05±0.33	---	Soft drink
99.25	19.85±0.77	15.00	

(2013). Highly sensitive electrochemical sensor for sunset yellow based on the enhancement effect of alumina microfibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 582-586.

- [6] Wang, M., Zhang, J., Gao, Y., Yang, X., Gao, Y., & Zhao, J. (2014). Determination of Sunset Yellow in soft drinks at attapulgite modified expanded graphite paste electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(3), H86-H91.
- [7] Afsharmanesh, E., Karimi-Maleh, H., Pahlavan, A., & Vahedi, J. (2013). Electrochemical behavior of morphine at ZnO/CNT nanocomposite room temperature ionic liquid modified carbon paste electrode and its determination in real samples. *Journal of Molecular Liquids*, 181, 8-13.
- [8] Bijad, M., Karimi-Maleh, H., & Khalilzadeh, M. A. (2013). Application of ZnO/CNTs nanocomposite ionic liquid paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for determination of ascorbic acid in food samples. *Food Analytical Methods*, 6(6), 1639-1647.
- [9] Baghizadeh, A., Karimi-Maleh, H., Khoshnama, Z., Hassankhani, A., & Abbasghorbani, M. (2015). A voltammetric sensor for simultaneous determination of vitamin C and vitamin B 6 in food samples using ZrO₂ nanoparticle/ionic liquids carbon paste electrode. *Food analytical methods*, 8(3), 549-557.
- [10] Gupta, V. K., Karimi-Maleh, H., Agarwal, S., Karimi, F., Bijad, M., Farsi, M., & Shahidi, S. A. (2018). Fabrication of a food nano-platform sensor for determination of vanillin in food samples. *Sensors*, 18(9), 2817.
- [11] Najafi, M., Khalilzadeh, M. A., & Karimi-Maleh, H. (2014). A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples. *Food chemistry*, 158, 125-131.
- [12] Arabali, V., Ebrahimi, M., Gheibi, S., Khaleghi, F., Bijad, M., Rudbaraki, A., ... & Ganjali, M. R. (2016). Bisphenol A analysis

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، طراحی سنسورهای الکتروشیمیایی بر پایه الکتروکود ختمی اصلاح شده با نانومواد و مایع یونی مورد مطالعه قرار گرفت. سنسورهای اصلاح شده با نانوذرات گرافن کوانتوم دات و مایع یونی برای آنالیز سانسیتیلو مورد مطالعه قرار گرفت. به طوری که، مقدار بهینه نانوذره کانتوم دات ۵ درصد و مایع یونی ۱۰ درصد و pH ۶ حاصل شد. از طرفی سنسور طراحی شده امکان آنالیز سانسیتیلو را فراهم ساخته و آنالیز سانسیتیلو را با حد تشخیص ۱ نانومولار فراهم ساخته است. سنسور طراحی شده برای آنالیز رنگهای مورد نظر در نمونه های آب میوه بکار گرفته شده و نتایج توانایی بالای آنها برای آنالیز نمونه های حقیقی را نشان می دهد.

۵- منابع

- [1] SheiScotter, M. J., & Castle, L. (2004). Chemical interactions between additives in foodstuffs: a review. *Food additives and contaminants*, 21(2), 93-124.
- [2] Pahlavan, A., Rezanejad, N., Karimi-Maleh, H., Jamali, M. R., Abbasghorbani, M., Beitollahi, H., & Atar, N. (2015). Voltammetric nanostructure based sensor for determination of Sudan I in food samples. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 3644-3656.
- [3] Zhang, G., & Ma, Y. (2013). Mechanistic and conformational studies on the interaction of food dye amaranth with human serum albumin by multispectroscopic methods. *Food chemistry*, 136(2), 442-449.
- [4] Mpountoukas, P., Pantazaki, A., Kostareli, E., Christodoulou, P., Kareli, D., Poliliou, S., . . . Lialiaris, T. (2010). Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*, 48(10), 2934-2944.
- [5] Chen, X., Wu, K., Sun, Y., & Song, X.

Electrochemical behavior of morphine at ZnO/CNT nanocomposite room temperature ionic liquid modified carbon paste electrode and its determination in real samples. *Journal of Molecular Liquids*, 181, 8-13.

in food samples using modified nanostructure carbon paste electrode as a sensor. *Food Analytical Methods*, 9(6), 1763-1769.

[13] Afsharmanesh, E., Karimi-Maleh, H., Pahlavan, A., & Vahedi, J. (2013).



Fabrication of novel sensor based on graphene-quantum dot nanoparticles for Sunset yellow edible colorant analysis

Golchehregan, M. ¹, Farahmandfar, R. ^{2*}, Shabani Noushabadi, M. ³,
Karimi Maleh, H. ⁴

1. MSc, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University
- 3- Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan
- 4- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Quchan University of Technology

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article History:

Received 2020/ 08/ 24
Accepted 2021/ 02/ 06

Keywords:

Food sample Analysis,
Edible colors,
Voltametric,
Ionic liquid,
Graphene-quantum dot nanoparticle,
Sunset yellow.

DOI: 10.52547/fsct.18.04.03

*Corresponding Author E-Mail:
r.farahmandfar@sanru.ac.ir

In electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with nanoparticles and ionic liquid was studied. The sensor modified with graphene-quantum dot and ionic liquid nanoparticles was studied for Sunset yellow analysis and for this purpose, various parameters such as ionic liquid ratio, the amount of graphene-quantum dot nanoparticles and the pH were studied. The optimum content of 5% graphene-quantum dot nanoparticles and 10% ionic liquid and pH 6 was obtained. The best performance was observed in the modified carbon paste sensor of graphene-quantum dot nanoparticles and ionic liquid. This sensor in optimal conditions with a linear amplitude of 3 nM to 150 μM and a detection limit of 1 nM could be well used to determine the amount of Sunset Yellow. The sensor designed to analyze the desired color was used in fruit juice samples and the results showed its high ability to analyze real samples.