

## تعيين الأوليوروبين في مستخلص ورق الزيتون بالنزاع الفولطا أمبيري التفاضلي بإلكترود قلم الرصاص المعدل كهكيميائيا

أ. د. حسن كلاوي\* أ. م. د. أيمن المصري\* د. عيبر بعيون\*

### الملخص

حُصِرَ إلكترود من قلم الرصاص معدل بالأكسدة الكهربية (بالمسح الفولطا أمبيري الحلقي) في مزيج من حمض الأزوت وفوق كلورات الليثيوم، ثم استخدم حساسًا لتعيين الأوليوروبين في المستخلص المائي لورق الزيتون المجفف. يعد الأوليوروبين المركب الأعلى نسبة والأكثر أهمية بين المركبات الفينولية الموجودة في المستخلص المائي لورق الزيتون نظرًا لخصائصه الحيوية والمضادة للأكسدة.

استخدمت تقانة القياس الفولطامتري الحلقي CV وتقانة EIS لتوصيف الإلكترود قبل تعديله وبعده استخدمت تقنية القياس الفولطامتري النبضي التفاضلي (DPV) لتتبع عمل الإلكترود في تعيين الأوليوروبين في محلول موقى. لوحظ زيادة الفعالية الكهكيميائية للإلكترود بعد تعديله كهريائيا. أظهرت قياسات DPV قمة أكسدة أعظمية عند 0.5V تعزى للأوليوروبين Ole يتغير ارتفاعها طردًا مع ازدياد تركيز Ole حيث العلاقة خطية في مجال التراكيز  $8.8 \times 10^{-5} M$  -  $5.4 \times 10^{-4} M$  بمعامل ارتباط 0.989 مع قيمة لحد الكشف تصل إلى  $5.4 \times 10^{-5}$  عند زمن تراكم يساوي دقيقتين. ويتصف الإلكترود بقيمة تيار متبقي متدنية لا تتجاوز  $10 \mu A$ ، ودرس تأثير سرعات المسح وتأثير كل من الـ pH وزمن الغمس في عمل الإلكترود الحساس.

**الكلمات المفتاحية:** إلكترود قلم الرصاص - الأوليوروبين - القياس الفولطامتري الحلقي CV - القياس الفولطا أمبيري متري النبضي التفاضلي DPASV.

\*قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

## Oleuropein Detemination In Dried Olive Leave Water Extract By DPV Using Lead Electrically Modified Pencil Electrode

Prof. H. kellawi\* Prof. Ass. A. al masri\* Dr. A.Baioun\*

### Abstract

Lead pencil electrode was modified by scanning voltammetry in a mixture of nitric acid and lithium perchlorate electrolyte. The electrode was used as a sensor to determine oleuropein in extract of dried olive leaves extract. oleuropein is the highest available component among of the polyphenols in the olive leave extract. ( DPV) differential striping voltammetry technique was utilized with EIS to characterize the modified electrode. A noticeable enhancement of electrode. Electrochemical reactivity was noticed an oxidation maximum appeared at 0.5V as a result of Ole oxidation with linear change of its current light versus Ole concentration.(range:  $5.4 \cdot 10^{-4} \text{M}$  –  $8.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) with  $Dl=5.4 \cdot 10^{-5} \text{M}$  at accumulation time =2 min and the value of the  $R^2=0.989$  the described electrode has a lower residual current, no was than  $10 \mu\text{A}$ . All effective parameters was studied (e.g: v, PH, t)

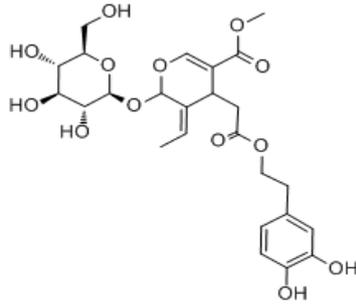
**Key word:** Pencil Electrode -Oleuropein - Cyclic Voltammetry Cv-Technique Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (Dpasv).

---

\* Departement of chemistry, Faculty of science Damascus university ,Syria.

## المقدمة:

تعد المركبات الفينولية واحدة من المواد المهمة في مقاومة الأمراض والحماية من الآفات [1]. توجد العديد من هذه المركبات في أوراق الزيتون وأهمها الأوليوروبين (Ole) والتيرازول وهيدروكسي التيرازول [2-3]. يعد الأوليوروبين المبينة صيغته في الشكل الآتي (1)



الشكل (1) الصيغة المفصلة للأوليوروبين

المركب الرئيس والأكثر وفرة بين المركبات الفينولية الموجودة في ورق الزيتون والمسؤول عن الطعم المر المميز له. تتراوح نسبته في المستخلص المائي لورق الزيتون المجفف على حسب النوع بين 10 الى 100 ملغ/غ، استخدم الأوليوروبين في تصنيع العديد من العقاقير المضادة للأكسدة والمضادة للالتهاب والفيروسات والسرطان والميكروبات والمضادة للشيخوخة ما جعل من الأهمية بمكان تعيين تركيزه كما في العديد من الأبحاث العالمية [4-10]. استخدمت تقانات عدّة في تحديد محتوى الأوليوروبين في أوراق زيتون منها: كروماتوغافيا السائلة عالية الأداء HPLC و NMR و MS و UV وغيرها... وكلها طرائق مكلفة جدًا وزمنًا وموادّ وأدواتٍ [11-13]. تشكل طرائق التحليل الكهربائيّة ركنًا أساسيًا في عمليات التحليل الكيميائيّة للعناصر والمركبات العضويّة واللاعضويّة؛ وذلك لما تتمتع به من خواص ومواصفات أهمها: السرعة والسهولة والدقة العالية من دون الحاجة إلى معالجة مسبقة للعينة [14,15] ، فضلًا عن التكرارية والانتقائية والتكلفة المنخفضة

التي تتصف بها عمومًا هذه الطرائق تطبق هنا لتعيين المركبات الفينولية في ورق الزيتون تقنية التحليل الفولطا أمبيري النبضي التفاضلي. ويستخدم لهذه الغاية إلكتروود معدل مصنوع من قلم الرصاص العادي بعد تعديله كهربائيًا. يجري تعديل القلم بالأكسدة الكهربائية، ومن ثم بتشكيل طبقة رقيقة من الغرافين وبخطوة واحدة على سطح إلكتروود قلم الرصاص. ويتحقق ذلك بجعل قلم الرصاص إلكتروودًا عاملًا في كهليليت مكون من حمض الأزوت وفوق كلورات الليثيوم، بإخضاعه إلى كمون أمبيري حلقي (CV)؛ إذ يتحول الغرافيت في قلم الرصاص إلى غرافين بأن يتأكسد إلى أكسيد الغرافين في حمض الأزوت في المسح الأنودي، ثم يرجع أنيًّا إلى الغرافين في خطوة واحدة نظرًا لتجهين  $sp^2$  لذرات الكربون في فلم الغرافين المتشكل بأكسدة الكربون، الذي يبقى ملتصقًا على سطح الإلكتروود، ينشأ عنه توصيل كهربائي جيد وحساسية عالية وتيار متبقي صغير وقوة ميكانيكية وثبات كيميائي وإمكانية تجديد السطح للاستخدام المتكرر.

لعل من أبرز المعوقات في الطرائق الكهربائية الفولطا أمبيرومترية باستخدام الإلكتروودات الصلبة هو سرعة تلوث سطح الإلكتروود والحاجة الدائمة للتنقية قبل كل استخدام للحصول على نتائج بتكرارية موثوقة، ويمكن تحاشي هذه السلبية باستخدام إلكتروودات عاملة من أقلام الرصاص المبدولة؛ ما يسمح باستخدامها ثم التخلص منها دونما تكلفة تذكر؛ ولذلك شاع مؤخرًا استخدام مثل هذا النوع من الإلكتروودات من غرافيت أقلام الرصاص في القياسات الفولطا أمبيرومترية لتعيين مختلف المركبات بما فيها الفينولات والعقاقير والمواد ذات الأهمية الحيوية الأخرى [16].

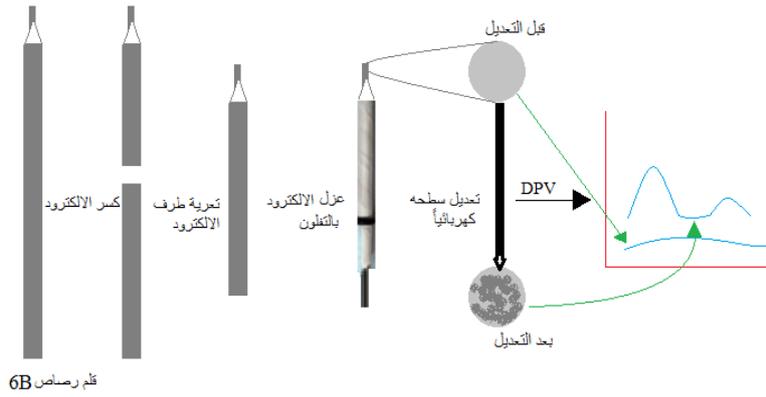
ترتكز أهمية هذا العمل على تعيين تركيز الأوليوروبين في عينات مختلفة من مستخلص أوراق الزيتون المجفف باستخدام إلكتروود من قلم الرصاص 6B معدل بفلم من الغرافين بطريقة كهربائية باستخدام القياس الفولطا - أمبيري النبضي التفاضلي، وهي طريقة سهلة ومباشرة وغير مكلفة وعالية الحساسية والانتقائية دون حاجة للفصل المسبق لمكونات العينة.

**العمل التجريبي:****المواد والأجهزة المستخدمة:**

جميع المواد من النوع المخبري التحليلي. فوق كلورات الليثيوم  $\text{LiClO}_4$  و حمض الأزوت  $\text{HNO}_3$ ، حمض كلور الماء  $\text{HCl}$  وفسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ، كلوريد البوتاسيوم  $\text{KCl}$  وفري سيانيد البوتاسيوم  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، أقلام رصاص من نوع 6B. أجريت جميع القياسات الكهركيميائية باستخدام جهاز بوتانسيوستات / غلفانوستات نوع iviumXR مزود بوحدة قياس EIS ( مجال الهرتز 100mHz - 100KHz ) باستخدام خلية ثلاثية المساري: المسرى العامل قلم الرصاص المعدل بالأكسدة الكهربائية، ومسرى مرجع من  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}$ ، ومسرى مساعد من سلك من البلاتين في درجة حرارة المخبر باستخدام كهربية موق من فسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين عند  $\text{pH}=1$ .

**تحضير الإلكترود:**

قُطع قلم الرصاص من النوع 6B بقياسات متساوية 5 سم، استخدم أحد أطرافه سطحًا للإلكترود الحساس المقترح، ووصل طرفه الآخر بجهاز القياس بلحم سلك ثخين من النحاس لتأمين التوصيل الكهربائي، عزلت ساق الإلكترود المكشوفة بإحكام بورق من التفلون لتفادي ملامسته للمحلول، ثم لَمَع سطحه بالصقل على ورق خاص (ورق وزن) لتنعيمه، ثم على ورق وزن مبلل بالأسيتون، ثم غسل جيدًا بكمية زائدة من الماء المقطر وذلك قبل كل استخدام له. عدّل سطح الإلكترود الذي يرمز له بـ PGE التنظيف بالأكسدة الكهربائية بالتدوير الفولطامتري الحلقي عشر دورات متتالية بسرعة تدوير 50 ميلي فولط / ثا في مزيج مؤكسد محضر بإذابة 0.5g فوق كلورات الليثيوم و 0.5ml من حمض الأزوت بالماء المقطر ثم إتمام الحجم إلى 50ml في مجال الكمون ( $-0.8 \leftrightarrow 1.7\text{V}$ ) ليتكون بذلك على سطح الإلكترود فلم من الغرافين، يرمز لهذا الإلكترود بعد التعديل بالرمز (PGE\*). يبين المخطط الترسيمي الآتي مراحل تحضير إلكترود قلم الرصاص وتعديله بالأكسدة الكهركيميائية.



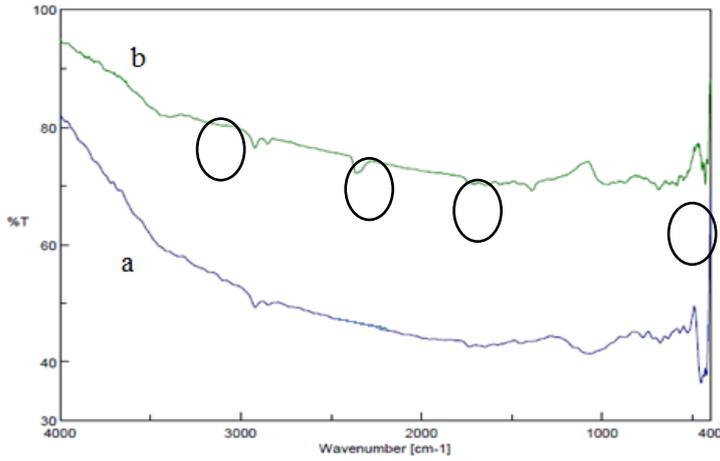
الشكل (2) مخطط ترسيمي لتحضير إلكترود قلم الرصاص المعدل

### تحضير مستخلص ورق الزيتون:

جُمعت أوراق الزيتون من الأشجار المحلية، وغسلت بالماء المقطر، وجففت في الظلام، ثم طحنت إلى دقائق ناعمة. حَصِرَ مستخلص ورق الزيتون بغلي 2 غرام من مطحونه في 90مل ماء أحادي التقطير مضاف إليها 10 مل من الكحول الإيثيلي، سُخِّنَ المزيج إلى الدرجة  $60^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين، ثم بَرِدَ إلى درجة حرارة المخبر، رشح ثم ثقل ليصبح المحلول جاهزاً للاستخدام، وحفظ في درجة حرارة  $10^{\circ}\text{C}$  حَصِرَ منه سلسلة محاليل متزايدة الحجم بمقدار 0.1ml من العينة المدروسة، ثم أتم الحجم بالماء المقطر لكل منها الى 25ml.

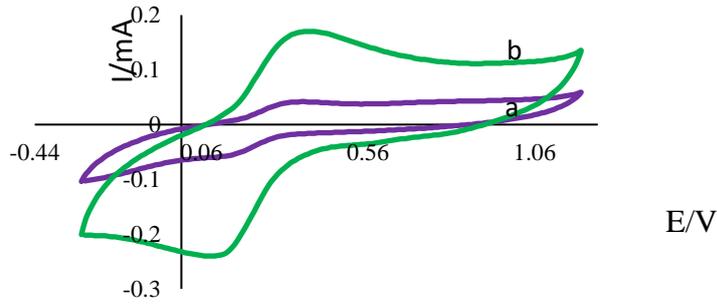
### النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (3) طيفاً الـ FTIR لإلكترود قلم الرصاص قبل تعديله وبعده. يبين الطيف ظهور قمة امتصاص عند  $3400\text{cm}^{-1}$  عائدة لاهتزاز زمرة الهيدروكسيل OH و قمة امتصاص عند  $2900\text{cm}^{-1}$  عائدة لـ C-H وقمة امتصاص عند  $1350\text{cm}^{-1}$  عائدة لـ C-O-C وقمة امتصاص عند  $1565\text{cm}^{-1}$  لـ C=O تدل هذه الوظائف الأوكسجينية التي تشكلت على سطح الإلكترود بعد تعديله إلى تشكل طبقات من أكسيد الغرافين عليه.



الشكل (3) طيفا FTIR لإلكترود قلم الرصاص قبل تعديله a وبعده b

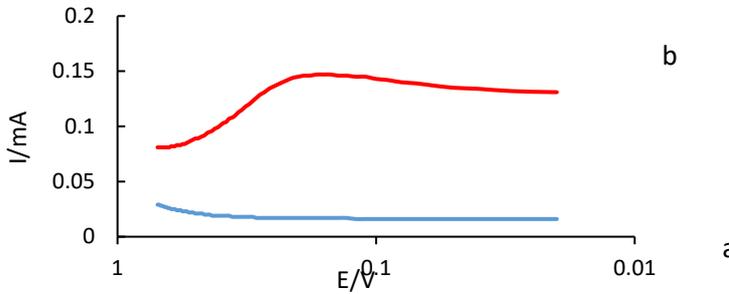
أكدت قياسات طيف CV الفولطا أمبيرمتري الحلقي للإلكترود المدروس أن المعالجة الكهربية لسطح الإلكترود PGE المستخدم حساسًا مهمة لتنشيطه وزيادة فعاليته، ويتضح ذلك من فولتاموغرام الإلكترود في الشكل (4) قبل التعديل وبعده.



الشكل (4) فولتاموغرام إلكترود قلم الرصاص قبل تعديله PGE (a) وبعده تعديله بالأوكسدة الكهربية PGE\* (b). في كهربية من  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  بالتركيز 0.02M محضر في 0.1M KCl عند سرعة مسح 50mV/s

بيّن القياس الفولطامتري الحلقي في كهربيّة من فري سيانيد البوتاسيوم محضّر بالتركيز 0.02M عند سرعة المسح 50mV/s الشكل (4) زيادة تتجاوز الأربعة أضعاف في تيار القمة لـ CV المنحني (b) للإلكترود المعدل مع ظهور قمة أكسدة/ارجاع واضحة له عند 0.12V/0.36v مقارنة مع الإلكترود غير المعدل (a) الذي أعطى تيارًا منخفضًا وأقل وضوحًا، ما يدل على أن تفاعل الإلكترود \*PGE المعدل عكوس، وهو أكثر فعالية في نقل الإلكترونات والتوصيل الكهربائي، فسّر ذلك بتشكّل العديد من الوظائف الأكسجينية على سطح الإلكترود المعدل، مثلًا مجموعات الهيدروكسي OH ومجموعات الكربوكسيل COOH و مجموعات الكربونيل [17] C=O

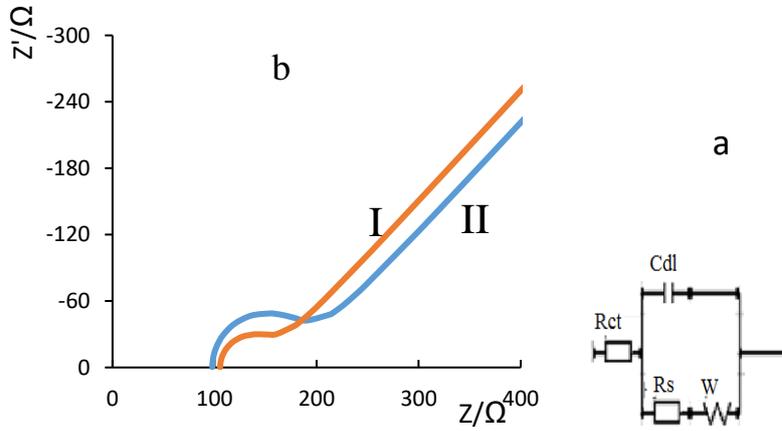
وهذا ما أكدّه القياس الفولطامتري النبضي التفاضلي DPV للإلكترود قبل تعديله وبعده؛ إذ تشير زيادة شدة التيار بعد تعديل الإلكترود إلى تشكّل طبقات جديدة عليه سببها هذه المجموعات الوظيفية المختلفة.



الشكل (5) استجابة القياس الفولطامتري النبضي التفاضلي DPV لإلكترود قلم الرصاص قبل تعديله a وبعده b في وسط نزع من فسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين و pH=1

أظهرت قياسات المعاوقة الكهربائية EIS عند قيمة كمون 0.25V في محلول من فري سيانيد البوتاسيوم بالتركيز 0.02M في 0.1M KCl الشكل (6) جرى تطبيق معطيات المعاوقة الكهربائية التجريبية على دائرة كهربائية مكافئة تحاكيها باستخدام دائرة راندل المبينة في الشكل a 6؛ إذ يشير Rct : إلى مقاومة انتقال الشحنة و Rs مقاومة المحلول الأومية و W معاوقة ويربرغ و Cdl سعة امتزاز الجزئيات على سطح الإلكترود. تتناقص قيمة

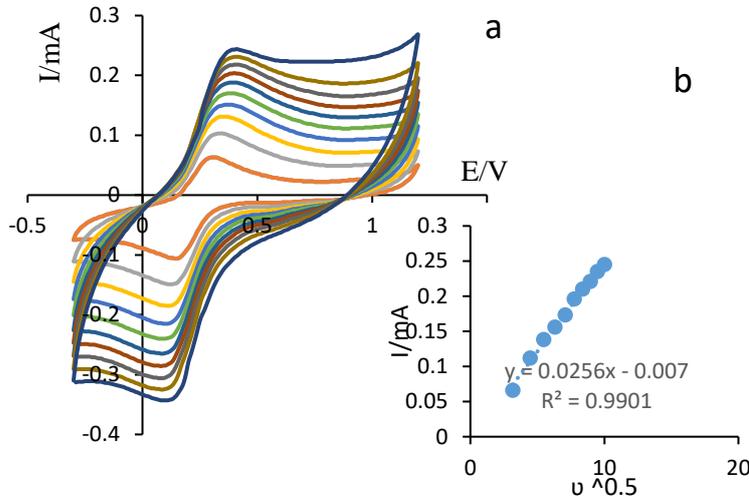
مقاومة انتقال الشحنة  $R_{ct}$  لفري سيانيد البوتاسيوم باستخدام الإلكترود المعدل  $PGE^*$  من القيمة  $84 \Omega$  إلى القيمة  $48 \Omega$  للإلكترود غير المعدل  $PGE$ . ويشير هذا إلى سهولة انتقال الإلكترون في أثناء عملية الأكسدة على سطح الإلكترود المعدل  $PGE^*$  وهذا يوافق النتيجة في القياس الفولطامتري الحلقي.



الشكل (6) طيف المعاوقة الكهربائية للإلكترود المعدل (I) والإلكترود غير المعدل (II) في محلول من فري سيانيد البوتاسيوم  $0.02M$  (b) الدارة الكهربائية المكافئة لإلكترود قلم الرصاص (a) في كهربيـت من  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  بالتركيز  $0.02M$  محضر في  $0.1M$  KCl

دُرس تأثير سرعات المسح في قيمة كمون القمة التي تدل على الخواص العكسية لعمل الإلكترود في مجال سرعات مسح من  $10-100\text{mv/s}$ .

يبين الشكل (7) فولطاموغرامات الإلكترود المعدل  $PGE^*$  عند سرعات مسح مختلفة.



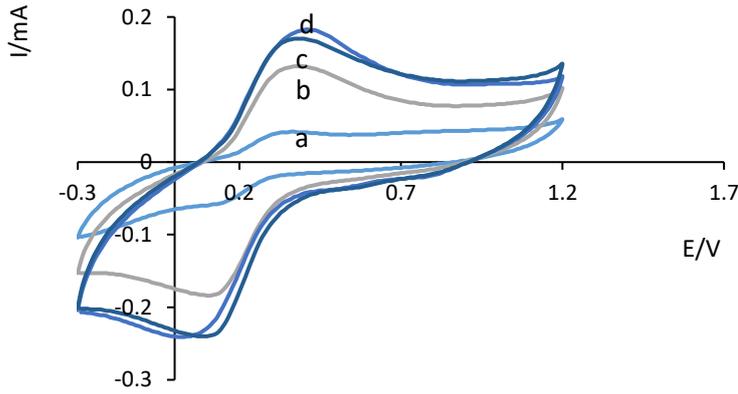
الشكل (7) فولتاموغرامات PGE\* عند سرعات مسح مختلفة من 10-100 mVs<sup>-1</sup> ومنحني تغيرات شدة التيار مع الجذر التربيعي لسرعة المسح (b) في كهربية من فري سيانيد البوتاسيوم بتركيز 0.02M في 0.1M KCl

يبين الشكل (7) زيادة ارتفاع قمم التيارات الأنوية عند 0.4V بزيادة سرعات المسح ويشير بياني تغيرات شدة التيار مع الجذر التربيعي لسرعات المسح إلى زيادة خطية بمعامل ارتباط 0.99 مما يدل على أن العملية الكهربية محكومة بانتشار [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> على المراكز الفعالة على سطح PGE\*. عينت مساحة سطح الإلكترود الفعالة A، بعد تعديله وقبله بتتبع تغيرات شدة تيار القمة في فري سيانيد البوتاسيوم بدلالة الجذر التربيعي لسرعات المسح استناداً على علاقة (راندل سيفيك) ثم عينت A من العلاقة:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C$$

A : مساحة سطح الإلكترود ( $\text{cm}^2$ )، n: عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل (يساوي 1)،  
D: معامل الانتشار لـ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  ويساوي  $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ، C تركيز فري سيانيد  
البوتاسيوم  $0.02 \text{ mol cm}^{-3}$ .

تساوي مساحة سطح الإلكترود المعدل PGE\*  $1.6 \text{ cm}^2$  بعد أكسدته كهربائياً في مزيج  
من حمض الأزوت وفوق كلورات الليثيوم بالمقارنة مع سطحه قبل التعديل الذي يساوي  
 $0.43 \text{ cm}^2$   
تدل بذلك على تأثير تعديل الإلكترود في زيادة فعاليته بزيادة عدد المواقع الفعالة على سطحه.



الشكل (8) فولتاموغرامات إلكترود قلم الرصاص قبل أكسدته (a) وبعد أكسدته في حمض الأزوت  
(b) وفي فوق كلورات الليثيوم (c) وفي مزيج من فوق كلورات الليثيوم وحمض الأزوت (d)  
بالتدوير الفولطاغرامي في المجال (-0.3 – 1.2V) عند سرعة مسح 50mV/s

يبين الشكل (8) أن فعالية الأكسدة بلغت أعلى قيمة لها في المزيج المؤكسد المؤلف من  
حمض الأزوت وفوق كلورات الليثيوم وعند الأكسدة بفوق كلورات الليثيوم بالمقارنة مع  
حمض الأزوت لوحده.

يلاحظ أن القمة الأعظمية لتيار القمة للإلكترود المعدل PGE\* هي التي تنتج بأكسدته  
في مزيج من حمض الأزوت وفوق كلورات الليثيوم بالمقارنة مع تلك في الحمض وحده

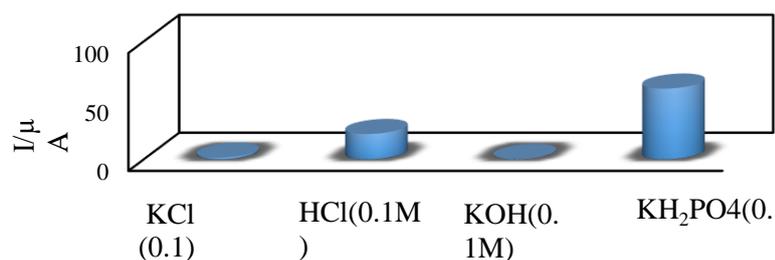
أو الملح وحده؛ ما يشير إلى أن الأفضل لزيادة كفاءة الإلكترود هي تعديله في المزيج الحمضي مع الملح.

#### تعيين الأوليوروبين باستخدام إلكترود \*PGE.

دُرس تأثير العوامل المختلفة في عمل الحساس في تعيين الأوليوروبين في المستخلص المائي لورق الزيتون المجفف بما فيها تأثير كل من الكهليليت الداعم الذي يجري فيه نزع الأوليوروبين من سطح الإلكترود في تقانة DPV وتأثير pH المحلول الذي يجري فيه النزع ثم تأثير زمن تراكم الأوليوروبين على سطح الإلكترود وأخيرًا تأثير تركيز الأوليوروبين في سلسلة العينات المحللة كل ذلك بقياس تيار الاستجابة التي يعطيها الإلكترود المعدل \*PGE عند القمة التي تظهر في مخطط ال PDV.

#### تأثير الكهليليت الداعم في تعيين الأوليوروبين:

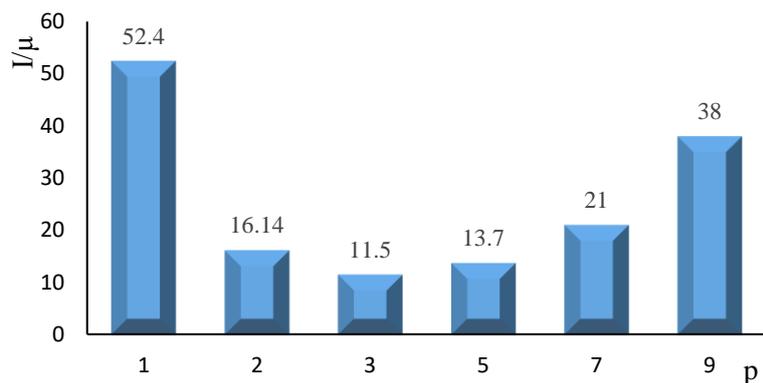
دُرس تأثير الكهليليت الداعم المستخدم لنزع الأوليوروبين بالتراكم على سطح الحساس وكانت النتائج كما يبين الشكل (9)، أن لنوع الكهليليت تأثيرًا بارزًا في تيار القمة الذي يدل على مقدار المادة المتراكمة على سطح الإلكترود كذلك موقع القمة الذي يشير إلى نوع المركب، وذلك في كل من محلول KCl و HCl و KOH ومحلول موقٍ من فوسفات أحادية البوتاسيوم عند pH=1. وقد تبين أن أفضلها هو فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين عند pH=1 التي تسهل نزع المجموعات الفينولية الممتزة عليه مقارنة مع KCl.



الشكل (9) استجابة تيار القمة في تقنية DPV بدلالة الكهرليت الداعم: محلول موقٍ من فسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين عند  $\text{pH}=1$  . وحمض كلور الماء عند  $\text{pH}=1$  . ومحلل كلوريد البوتاسيوم  $\text{pH}=6$  . ومحلل هدرسيد البوتاسيوم عند  $\text{pH}=9$

تأثير PH كهرليت النزاع:

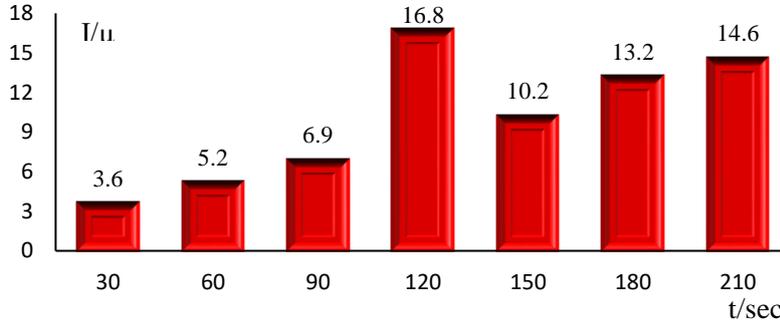
دُرس تأثير pH الوسط الداعم الأنسب من فسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين في تعيين الأوليوربين كما يبين الشكل (10)؛ إذ أظهر PGE\* حساسية جيدة وكانت قمة التيار الأنودي عند  $\text{pH}=1$  هي الأعلى مقارنة مع الوسط المعتدل والقوي؛ إذ يؤثر pH في شكل القمة وموقعها وشدتها.



الشكل (10): تأثير pH الكهرليت الداعم من فسفات أحادية البوتاسيوم في تيار الاستجابة في تقنية DPV بعد زمن غمس دقيقتين في محلول الأوليوربين

تأثير زمن تراكم الأوليوروبين من محلول المستخلص.

يبين الشكل (11) مقارنة استجابة التيار في تقانة القياس الفولطاً أميري النبضي التفاضلي DPV بدلالة أزمنة تراكم متزايدة في محلول الأوليوروبين

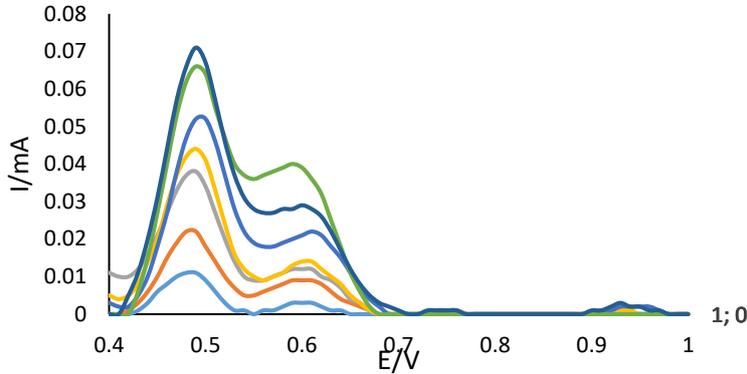


الشكل (11) تيار استجابة القمة في تقنية DPV بدلالة زمن تراكم الأوليوروبين على سطح الحساس

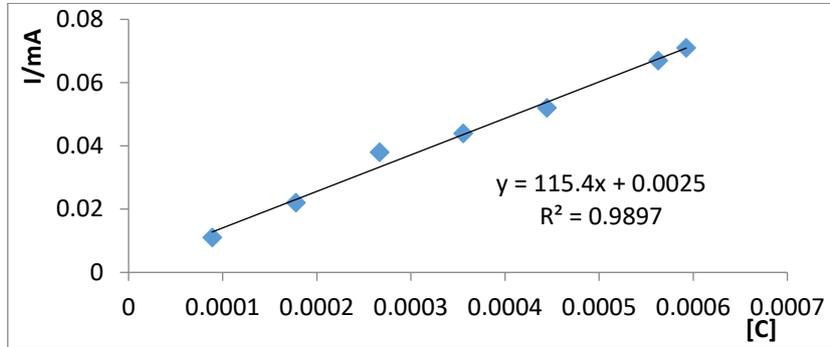
يبين الشكل (11) أن استجابة التيار تزداد بازدياد زمن التراكم حتى تبلغ قيمة أعظمية عند دقيقتين، ولا تؤدي زيادة الزمن بعدها إلى أي زيادة في تيار القمة، ويعزى ذلك إلى إشباع المواقع الفعالة على سطح الإلكترود بالأوليوروبين؛ لذلك اعتمد زمن تراكم دقيقتين في كل القياسات. تعيين تركيز الأوليوروبين بالقياس الفولطاميري النزعي التفاضلي DPV في سلسلة من العينات:

دُرست الخواص التحليلية للإلكترود PGE\* من أجل سلسلة معيارية من الأوليوروبين بقياس تيار استجابة الإلكترود PGE\* لدى القمة في الشكل (12) بدلالة تركيز الأوليوروبين. بينت قياسات DPV الشكل (12) زيادة خطية في شدة تيار القمة في القياس DPV بدلالة تراكيز الأوليوروبين في محلول مستخلص ورق الزيتون المائي وذلك في مجال التراكيز  $8.8 \times 10^{-5} \text{ M} - 5.4 \times 10^{-4} \text{ M}$  وبمعامل ارتباط 0.989 ومعادلة خطية  $y = 115.4x + 0.0025$  وحساسية تيار تصل إلى  $40 \mu\text{A}$  وحد كشف LOD يساوي  $5.4 \times 10^{-5}$  عين من العلاقة  $\text{LOD} = 3\text{SD}/b$  حيث  $b$ : ميل المنحني المعياري و  $\text{SD}$

الانحراف المعياري للقاطع يصل الى  $Sr=0.00208$ ، وذلك عند قيمة  $pH=1$  لوسط النزع المكون من فوسفات أحادية البوتاسيوم و  $pH=1$  لمحلول مستخلص ورق الزيتون.



الشكل (12) تيار القمة في DPV بدلالة تركيز الأليوروبين بعد زمن تراكم دقيقتين



الشكل (13) تيار القمة في تقنية DPV بدلالة تركيز الأليوروبين

#### الاستنتاجات:

- استخدام إلكترود من قلم الرصاص من نوع 6B بعد تعديله كهركيميائيًا لتعيين الأليوروبين كميًا في المستخلص المائي لورق الزيتون بحساسية تصل الى  $40\mu A$
- تعيين الأليوروبين بعملية من خطوتين: الأولى بالتراكم على سطح الحساس بغمسه في محلول مستخلص الأليوروبين المائي، وفي الثانية ينزع الأليوروبين المتراكم على

- سطح الإلكترود بالأكسدة بتقانة DPV وقياس التيار الأعظمي المرافق لعملية النزع الذي يتناسب مع تركيز الأوليوروبين في مجال خطي للتراكيز  $8.8 \times 10^{-5} \text{ M}$  -  $5.4 \times 10^{-4} \text{ M}$  وحد كشف  $5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$
- أنشئ المنحني المعياري بين تركيز الأوليوروبين وتيار القمة المقيس، وعُيّن حد الكشف والمجال الخطي للكشف.
  - درست مختلف العوامل المؤثرة في عملية التراكم والنزع الفولطامتري التفاضلي النبضي وعينت قيمها المثلى عند  $\text{pH}=1$  باستخدام فسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين وزمن تراكم دقيقتين
  - بطريقة حساسة وانتقائية وسهلة ورخيصة التكاليف وبالإلكترود قابل للتكرار وبسرعة لا يزيد زمن تحليل العينة فيها على أكثر من 120 ثانية مقارنة بطرائق التحليل المعقدة والمكلفة الأخرى مثلاً (HPLC).

## References:

- Benavente-Garcia,
- O.; Castillo, J.; Lorente, J.; Ortuno, A.; Del Rio, J.A. Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. *Food Chem.* 2000, 68, 457–462. [CrossRef]
- Roche, M.; Dufour, C.; Mora, N.; Dangles, O. Antioxidant activity of olive phenols: Mechanistic investigation and characterization of oxidation products by mass spectrometry. *Org. Biomol. Chem.* 2005, 3, 423–430. [CrossRef] [PubMed]
- Umeno, A.; Takashima, M.; Murotomi, K.; Nakajima, Y.; Koike, T.; Matsuo, T.; Yoshida, Y. Radical-scavenging activity and antioxidative effects of olive leaf components oleuropein and hydroxytyrosol in comparison with homovanillic alcohol. *J. Oleo Sci.* 2015, 64, 793–800. [CrossRef] [PubMed]
- F. Visioli, A. Poli, C. Gall, Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil, *Med. Res. Rev.* 22 (2002) 65–75.
- F. Visioli, S. Bellost, C. Galli, Oleuropein, the bitter principle of olives, enhances nitric oxide production by mouse macrophages, *Life Sci.* 62 (1998) 541–546.
- M.A. Carluccio, L. Siculella, M.A. Ancora, M. Massaro, E. Scoditti, C. Storelli, F. Visioli,
- Distante, R. De Caterina, Olive oil and red wine antioxidant polyphenols inhibit endothelial activation antiatherogenic properties of Mediterranean diet phytochemicals, *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* 23 (2003) 622–629.
- R.W. Owen, A. Giacosa, W.E. Hull, R. Haubner, G. Würtele, B. Spiegelhalder, H.
- Bartsch, Olive-oil consumption and health: the possible role of antioxidants, *Lancet Oncol.* 1 (2000) 107–112.
- M.H. Elamin, M.H. Daghestani, S.A. Omer, M.A. Elobeid, P. Virk, E.M. Al-Olayan, Z.K.
- Hassan, O.B. Mohammed, A. Aboussekhra, Olive oil oleuropein has anti-breastcancer properties with higher efficiency on ER-negative cells, *Food Chem. Toxicol.* 53 (2013) 310–316.
- E. Tripoli, M. Giammanco, G. Tabacchi, D. DiMajo, S. Giammanco, M. La Guardia, The

- phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effectson human health, *Nutr. Res. Rev.* 18 (2005) 98–112.
- Lambert de Malezieu, M.; Courtel, P.; Sleno, L.; Abasq, M.-L.; Ramassamy, C. Synergistic properties of bioavailable phenolic compounds from olive oil: Electron transfer and neuroprotective properties. *Nutr. Neurosci.* 2019, 1–14. [CrossRef]
- Antolovich, M.; Bedgood, D.R.; Bishop, A.G.; Jardine, D.; Prenzler, P.D.; Robards, K. LC-MS investigation of oxidation products of phenolic antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 962–971. [CrossRef]
- Cardoso Susana, M.; Guyot, S.; Marnet, N.; Lopes-da-Silva José, A.; Renard Catherine, M.G.C.; Coimbra Manuel, A. Characterisation of phenolic extracts from olive pulp and olive pomace by electrospray massspectrometry. *J. Sci. Food Agric.* 2005, 85, 21–32. [CrossRef]
- Cardoso, S.M.; Guyot, S.; Marnet, N.; Lopes-da-Silva, J.A.; Silva, A.M.S.; Renard, C.M.G.C.; Coimbra, M.A. Identification of oleuropein oligomers in olive pulp and pomace. *J. Sci. Food Agric.* 2006, 86, 1495–1502. [CrossRef]
- Obied, H.K.; Bedgood, D.R.; Prenzler, P.D.; Robards, K. Chemical screening of olive biophenol extracts byhyphenated liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* 2007, 603, 176–189. [CrossRef] [PubMed]
- Di Maio, I.; Esposto, S.; Taticchi, A.; Selvaggini, R.; Veneziani, G.; Urbani, S.; Servili, M. HPLC–ESI-MS investigation of tyrosol and hydroxytyrosol oxidation products in virgin olive oil. *Food Chem.* 2011, 125, 21–28. [CrossRef]
- A. Scalbert, I.T. Johnson and M. Saltmarsh, *Am. J. Clin. Nutr.*, 2005, 81, 2155–2175.2 K.B. Pandey and S.I. Rizvi, *Oxid. Med. Cell. Longev.*, 2009, 2, 270–278.
- J.M. Zen, H.H. Chung, G. Ilangovan and A.S. Kumar, *Analyst*, 2000, 125, 1139–1146.