

دراسة السلوك الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي

رشا العجي* ديب باكير** شعيب الأحمد***

ملخص البحث

- تم في هذا البحث دراسة السلوك الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي، بالاعتماد على الطريقة الفولتومتريّة الحلقية في أوساط كهربيّة مختلفة .
- تبين أن عملية إرجاع المركب المذكور تحدد بالحركية الانتشارية وأن قيمة تيار القمة تزداد خطياً مع زيادة تركيز المادة المتفاعلة .
- تبين أن آلية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين تتم بمرحلة واحدة في الوسط الحمضي بينما تتم على مرحلتين في الوسط القلوي .

الكلمات مفتاحية: السلوك الكهركيميائي، البولاروغرافيا، الإرجاع الكهركيميائي، مسرى الكربون الزجاجي، سيبروفلوكساسين.

* طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية في قسم الكيمياء -كلية العلوم-جامعة البعث-حمص سوريا.

**أستاذ الكيمياء الفيزيائية في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا.
***مدس اختصاص مراقبة دوائية في كلية الصيدلة -الجامعة الوطنية الخاصة-حمص-سوريا.

Studing The Electrochemical Behavior Of Ciprofloxacin On Glassy Carbon Electrode

Rasha Alaje* , Deeb Bakir** , Shuaib Alahmad ***

Abstract

- In this research, The electrochemical behavior of Ciprofloxacin has been studied on a glassy carbon electrode, Based on the cyclic voltammetric method in several different electrolytes
- The results showed that the reduction process of Ciprofloxacin is controlled by diffusion kinetics, and the current value increasing linearly by increasing reactant material
- The reaction mechanism showed the electrochemical reduction process of ciprofloxacin occurs in one stage in acidic and in two stages in alkaline medium.

Keywords: Electrochemical Behavior, Polarography, Ciprofloxacin, Electrochemical reduction, Glassy carbon electrode.

*) Master's student in physical chemistry in the Department of Chemistry - College of Science - Al-Baath University - Homs - Syria

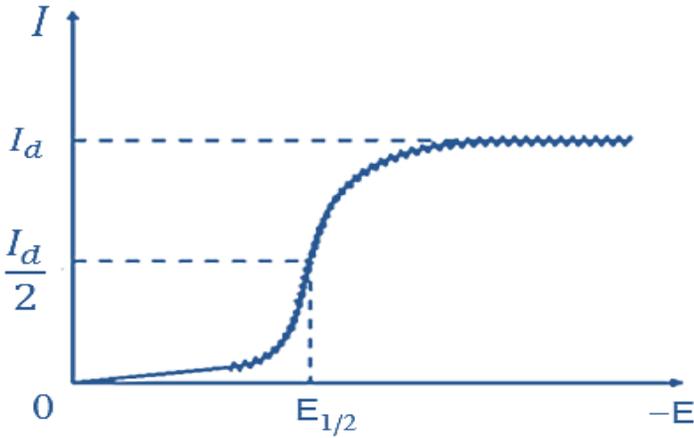
**) professor of Physical chemistry, Department of chemistry- Faculty of science AlBaath university -Homs-Syria

***) Instructor specializing in drug control at the College of Pharmacy - National Private University - Hama – Syria

1- مقدمة:

تشمل القياسات الفولت أمبيرو مترية على مجموعة من الطرائق التحليلية التي تمكننا من الحصول على معلومات كيفية وكمية عن المادة المراد دراستها، وذلك بقياس التيار كتابع للكمون المطبق تحت شروط تعزز استقطاب المسرى العامل (المشعر) وتدعى التقنية التي يقاس فيها التيار عند كمون ثابت ومنتاسباً مع تركيز المادة المراد تحليلها بمقياسية الأمبير، وعموماً يتعزز الاستقطاب عندما تكون مساحة سطح المسرى العامل في مقياسية الفولت أمبير بضع ميلي مترات مربعة على الأكثر. تستخدم مقياسية الفولت أمبير بشكل واسع في الكيمياء والبيولوجيا لغايات مختلفة، وكذلك في الدراسات التي تتركز على عمليات الأكسدة والإرجاع في أوساط مختلفة، وفي عمليات الامتزاز على السطوح وآليات انتقال الالكترون على سطوح المساري المعدلة تعديلاً كيميائياً [1].

تعتمد تقنية التحليل البولاروغرافي على أكسدة أو إرجاع المواد الفعالة كهركيميائياً على سطح المسرى العامل (electro active substance) حيث يقاس التيار الناتج بتغير الكمون المطبق عليها وتسجل العلاقة بين الكمون والتيار كما هو موضح في الشكل (1)



الشكل (1) الموجة البولاروغرافية

وبسبب تشابه المنحني الناتج مع الموجة اتفق على تسميته الموجة البولاروغرافية ونسمي التمثيل البياني $\bar{I} - E$ البولاروغرام [2].

الطريقة الفولتومترية الحلقية Cyclic Voltammetry :

تعد تقنية كهركيميائية مهمة شائعة الاستخدام ، على الرغم من أنها ليست طريقة للتحليل الكمي ولكنها وجدت تطبيقات واسعة في دراسة تفاعلات الأكسدة والإرجاع والكشف عن التفاعلات البيئية ومتابعة النواتج المتشكلة عند المساري وفي دراسة حركية العمليات المسروية ، في هذه التقنية يسمح الكمون باتجاه واحد (باتجاه الكمونات الأكثر سلبية) أولاً ويدعى اصطلاحاً بالالاتجاه الأمامي للمسح بعدها يسمح بالاتجاه الآخر (باتجاه الكمونات الأكثر إيجابية يدعى بالاتجاه المعاكس) حيث يقاس التيار أثناء المسح ويمكن أن تستخدم حلقة كاملة أو جزئية أو عدة حلقات، واعتماداً على أشكال المنحنيات الفولتومترية الحلقية يمكن معرفة إذا كانت الجملة عكوسة أو غير عكوسة ففي حال اختفاء إحدى القمتين تكون الجملة غير عكوسة وعندما تكون القمتين العلوية والسفلية متقابلتين تماماً تكون الجملة عكوسة [3].

طريقة حساب عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية:

إن شكل المنحنيات البولاروغرافية مرتبط مباشرة بسرعة انتقال الإلكترون ومن شكل الموجة البولاروغرافية يمكن تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العمليات المسروية وذلك من خلال استخدام المعادلة التالية:

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{an} \text{ Log } Id - I / I$$

حيث تمثل E الكمونات المطبقة ، $E_{1/2}$ كمون نصف الموجة ، I التيار المقابل لكل قيمة من قيم الكمون المختارة ، I_d يمثل التيار الحدي ، n عدد الإلكترونات المتبادلة أثناء جريان العملية المسروية المولدة للموجة البولاروغرافية .

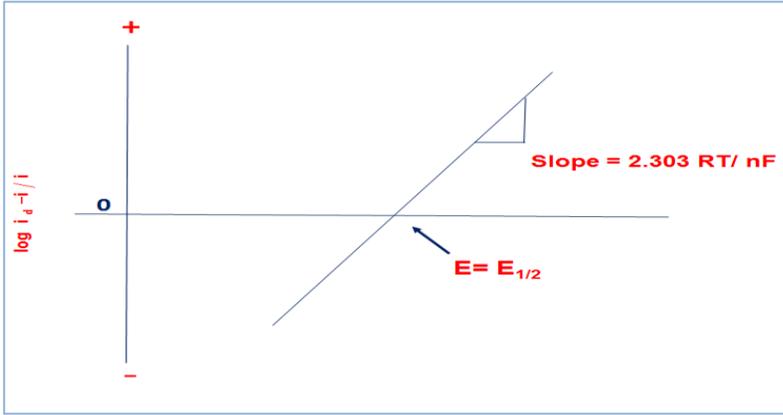
إن العديد من عمليات البولاروغرافيا التي تجري عند سطوح المساري وبخاصة تلك التي لها علاقة بالمنظومات العضوية تكون عكوسة جزئياً أو كلياً وهذا يؤدي إلى نشوء موجات غير معرفة تماما وللحصول على وصف كمي لمثل هذه الموجات يلزم إضافة حد جديد للمعادلة وهو معامل التصحيح α :

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{an} \text{ Log } Id - I / I$$

حيث $0 < \alpha < 1$ وفي حال $\alpha = 1$ تكون العملية عكوسة .

من خلال رسم العلاقة اللوغاريتمية $\text{Log } \frac{Id-I}{I}$ بدلالة قيم الكمونات المطبقة نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{0.059}{an}$ ومنه نحدد قيمة n كما هو موضح

بالشكل رقم (2) [4]



الشكل (2): تغير $\text{Log} \frac{I_d - I}{I}$ بدلالة الكمونات المطبقة لحساب عدد الالكترونات المتبادلة أثناء جريان العملية المسروية

ويمكن حساب معامل التصحيح من خلال استخدام المعادة التالية:

$$\eta = a + b \log I$$

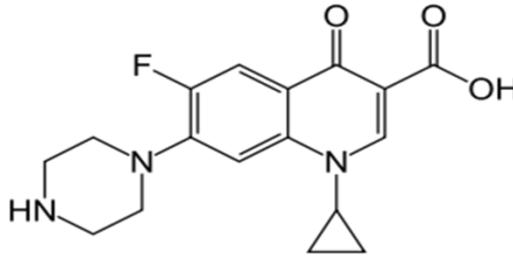
تعرف المعادلة السابقة بعلاقة تافل ، التي حصل عليها عام (1905) عند دراسته لتفاعل انطلاق الهيدروجين من المحاليل الحمضية .

يتم تسجيل المنحنيات البولاروغرافية باستخدام مساري مختلفة مثل الزئبق، الذهب، البلاتين، الفضة والفحم (الغرافيت)، ولكن لأسباب تاريخية فان كلمة البولاروغرافية تطلق على التقنية التي تعتمد استخدام مسرى الزئبق القطار كونه أول مسرى استخدم في هذه التقنية، بينما التقنيات التي تستخدم مساري مختلفة تدرج تحت تسمية الطرائق الفولتومترية. [5][6]

لمحة عن المركب المدروس:

سيبروفلوكساسين: (CIP)

صيغته الكيميائية: $C_{17}H_{18}FN_3O_3$



الخصائص الفيزيائية : هو عبارة عن مسحوق بلوري ، لونه أبيض، طعمه مر ، قابل للذوبان في حمض الخل والماء والميتانول .

يعد سيبروفلوكساسين من أشهر الأدوية المضادة للالتهاب والبكتيرية ، يستخدم لمعالجة الالتهابات التنفسية والتهاب المسالك البولية ، يمكن أن يؤخذ عن طريق الفم أو بالحقن داخل الوريد ، تسبب الجرعة الزائدة منه إلى مشاكل صحية مثل تلف الكبد وفرط الحساسية ومشاكل في الأعصاب ، لذا فإن التحديد الدقيق لهذا الدواء مهم جداً ومن الضروري مراقبة تركيز هذه الأدوية في المستحضرات الصيدلانية ، لذا فقد شاع استخدامها بصورة كبيرة ومتكررة وهذا ما دفع العديد من الباحثين لدراسة خصائصها المختلفة وطرق تحليلها.[7]

لجأ الكيميائيين إلى تحديد سيبروفلوكساسين في العديد من المستحضرات الصيدلانية سواء كان لوحده أو ضمن عينات دوائية مستخدمين طرق عديدة مثل الطريقة الطيفية والكروماتوغرافية السائلة التي تتطلب الكثير من الوقت [8]، لذا توجهت الأنظار إلى

استخدام تقنيات التحليل الكهربائي التي تميزت بحساسيتها العالية بالإضافة إلى أنها لا تحتاج إلى زمن طويل وأقل كلفة مقارنةً بالطرق الأخرى [10][9].

دُرس سلوك الأكسدة الكهركيميائية لسيبروفلوكساسين باستخدام مسرى كربون زجاجي كمسرى عامل وباستخدام الطريقة الفولتومترية النبضية التفاضلية في محاليل مختلفة ضمن مجال $\text{pH}(0.3-12)$ ، يتأكسد سيبروفلوكساسين ويشكل ذروة واحدة غير عكوسة عند كمونات إيجابية عالية وكانت عملية الإرجاع محكومة بالانتشار. [10]

كما دُرس سلوك الأكسدة الكهركيميائية لسيبروفلوكساسين (CIP) باستخدام الطريقة النبضية التفاضلية واستخدام مسرى الكربون الزجاجي (GC) والكربون المعدل بالحمض النووي DNA-GC، لوحظ وجود موجة أنودية واحدة غير عكوسة وأيضاً لوحظ أن القطب الكهربائي المعدل يعطي شكل أفضل للموجة البولاروغرافية، كما أظهر انزياح موجة الأكسدة إلى كمونات أقل إيجابية، وبالتالي زيادة الحساسية مقارنةً بالقطب غير المعدل [8].

2_ أهمية وهدف البحث:

اهتم هذا البحث باستخدام الطرق الكهركيميائية التي تعتبر أحد أهم الطرائق النظيفة و الصديقة للبيئة ، كما يهدف البحث إلى دراسة آلية وحركية عملية الإرجاع الكهركيميائي للمركب سيبروفلوكساسين في أوساط مختلفة باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية واستخدام مسرى الكربون الزجاجي كمسرى عامل .

3_ الجزء العملي:

3_1_ التجهيزات والأدوات المستخدمة:

استخدم في إنجاز هذا العمل محطة فولت أمبيرومترية (جهاز 433 AMELE) بالإضافة إلى مجموعة من المساري الخارجية الصلبة مثل مسرى الكربون الزجاجي والمسرى الكالوميلي المقارن (Hg/Hg₂CL₂/KCL).

ويمكن استخدام العديد من التطبيقات : Polarography, Voltammetry, Stripping بالإضافة إلى رسم المخطط البولاروغرافي الكلاسيكي (DC)، والنبضي العادي (NPP)، والنبضي التفاضلي (DPP)، والطريقة الفولتومترية الحلقية Cyclic Voltammetry وذلك من خلال وضع البارومترات المختلفة مثل كمون بداية وكمون نهاية المنحني الفولت أمبيرومتري وسرعة المسح وزمن القرقرة، إضافة إلى تحديد كمونات القمة المرافقة للعمليات المسروية وارتفاعاتها.

3_2_ المواد الكيميائية المستخدمة:

سيبروفلوكساسين نقاوته 99.9% من شركة Sigma Aldrich

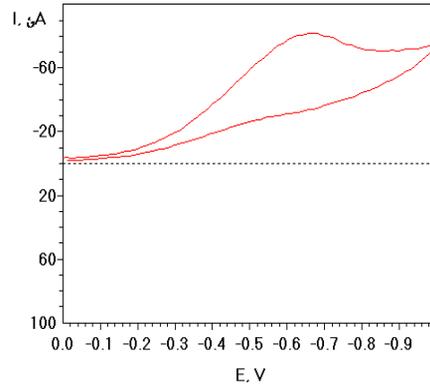
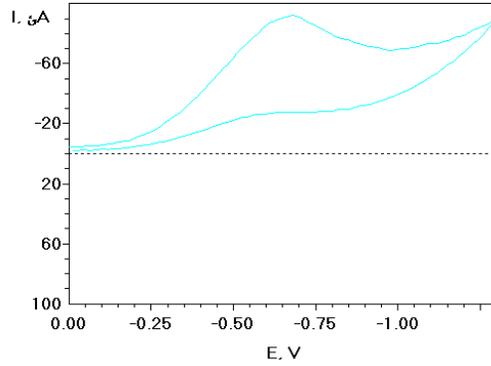
HCL نقاوته 99.9% من شركة BATCH

NaOH نقاوته 99.9% من شركة BATCH

3_3_ طريقة العمل:

أولاً: (1) دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي :

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي بوجود (0.5 M HCl) ككهرليت داعم ، واستخدام المحطة الفولت أمبيرومترية على مسرى الكربون الزجاجي معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية، وحددت البارامترات التالية :كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع (-1300 mv) وسرعة المسح (50 mv/s) وتخلصنا من الأكسجين المنحل عن طريق القرقرة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة وبعد تطبيق البرنامج المناسب ، تم الحصول على البولاروغرام الموضح بالشكل (3)



الشكل (3) المنحني الفولتامترية الحلقية لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي (0.5 M HCl)

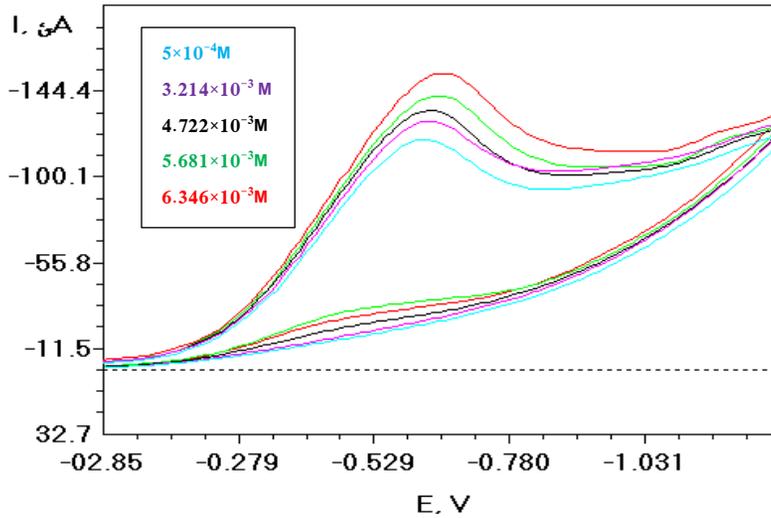
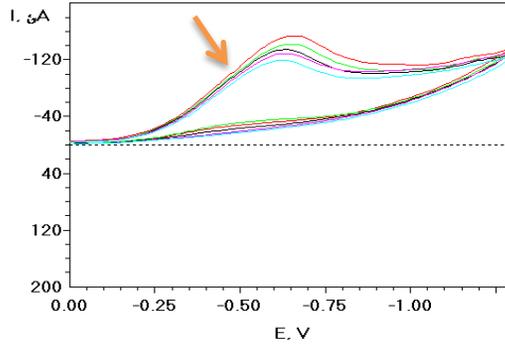
نلاحظ من الشكل ظهور موجة كاتودية واحدة عند المسح باتجاه الكمونات الأكثر سلبية بينما لم يلاحظ ظهور أية موجة عند عودة المسح باتجاه الكمونات الأكثر ايجابية مما يؤكد عدم عكسية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي كما نلاحظ من البولاروغرام السابق أن عملية الإرجاع تمت على مرحلة واحدة .

(2) دراسة تأثير تغير التركيز في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي:

استكمالاً للجانب التحليلي لدراستنا قمنا بدراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي على مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ومن أجل ذلك تم تحضير سلسلة عيارية بتراكيز مختلفة من السيبروفلوكساسين :

$$(5 \times 10^{-4} M, 3.214 \times 10^{-3} M, 4.722 \times 10^{-3} M, 5.681 \times 10^{-3} M, 6.346 \times 10^{-3} M)$$

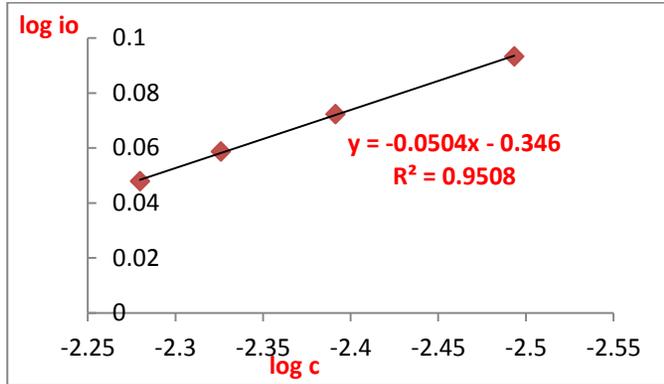
واستخدام (0.5 M HCl) حضرت العينات بدوارق حجمية سعة (25ml) ويعد تحديد البارومترات كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع -1300 (mv) ومعدل المسح (50 mv/s) والتخلص من الأوكسجين المنحل بالمحلول عن طريق القرقرة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة، سجلنا البولاروغرام الناتج لكل تركيز كما هو موضح بالشكل(4).



الشكل (4) المنحنيات الفولتومترية الحلقية لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي بتراكيز مختلفة في الوسط الحمضي (0.5 M HCl)

نلاحظ من البولاروغرام السابق أن عملية الإرجاع تمت على مرحلة واحدة ، كما نلاحظ ارتفاع قيم التيار الحدي بزيادة تركيز سيبروفلوكساسين في العينة.

حساب عدد الالكترونات: نرسم العلاقة بين $\log c$ و $\log i_o$



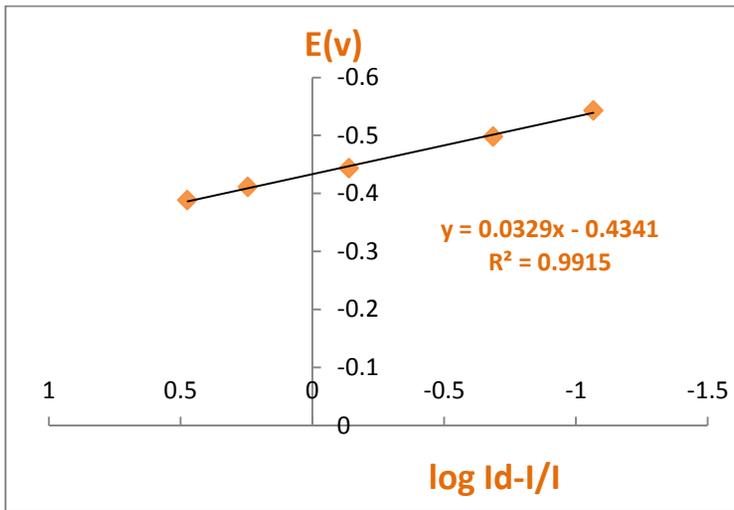
الشكل (5) العلاقة بين $\log c$, $\log io$ لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين

باستخدام مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

وباستنتاج قيمة معامل النقل α نجد أن $\alpha = 0.9496$

ثم نرسم المنحني البياني بين $\log(I_d - I/I)$, E لأحد المنحنيات البولاروغرافية كما هو

موضح بالشكل(6):



الشكل (6) العلاقة بين $\log(I_d - I/I)$, E لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين

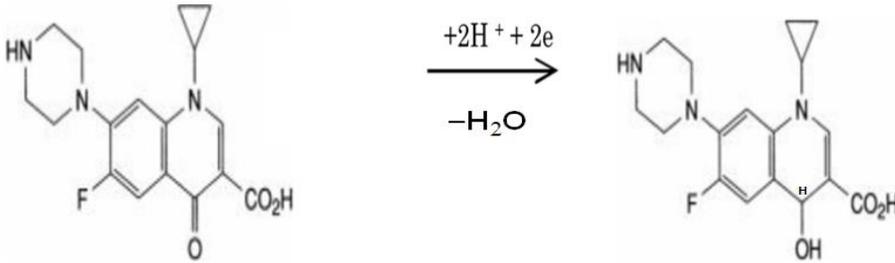
على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

نلاحظ أن ميل المستقيم $m=0.0329$ ، ويبلغ معامل الارتباط

$$R^2 = 0.9915$$

وبالاعتماد على العلاقة $m = 0.059/\alpha.n$ نجد أن $n=2$

الآلية المقترحة للتفاعل:



وهي متوافقة مع المرجع [13]

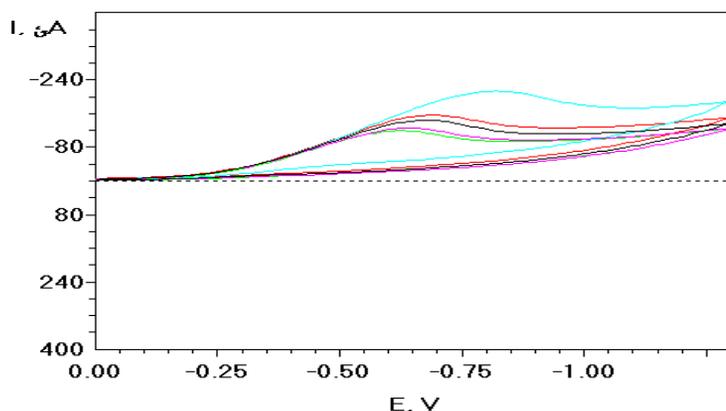
تفسير النتائج في الوسط الحمضي:

نلاحظ ظهور موجة كاتودية واحدة ناتجة عن إرجاع زمرة CO إلى الزمرة C-OH على مرحلة واحدة .

انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية ، وذلك بسبب غنى الوسط بالبروتونات مما يسهل عملية الإرجاع للجذور المتكونة على الفور [12].

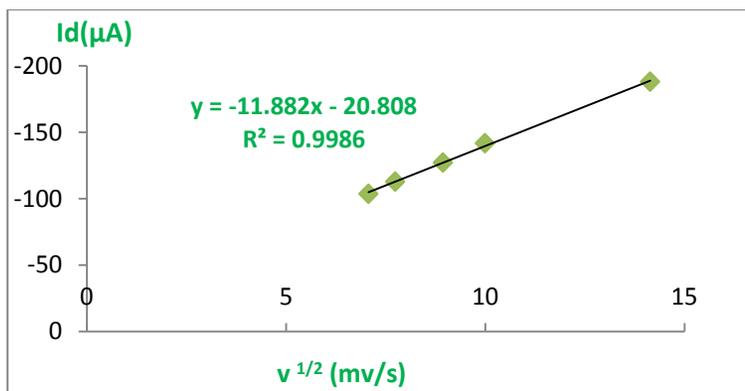
(3) دراسة تأثير سرعة المسح في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي:

تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين عند معدلات مسح مختلفة (50,60,80,100,200 mv/s) في وسط حمضي (0.5 M HCl) ككهرليت داعم لتحديد آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومتريّة الحلقية ، لتحديد فيما إذا كانت عملية الإرجاع الكهركيميائي خاضعة للحركية الانتشارية ، اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير معدلات المسح المطبقة كما هو موضح بالشكل (7).



الشكل (7) تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

نلاحظ من الشكل ظهور موجة كاتودية واضحة عند جميع معدلات المسح المطبقة ، كما لوحظ ارتفاع قيمة التيار الحدي بزيادة سرعة مسح الكمون ولتوضيح طبيعة العلاقة بين تغير القيم الحدية للتيار مع تغير معدلات المسح المطبقة ، تم رسم العلاقة بين I_d و الجذر التربيعي لمعدلات سرعة المسح المطبقة كما هو موضح بالشكل (8).

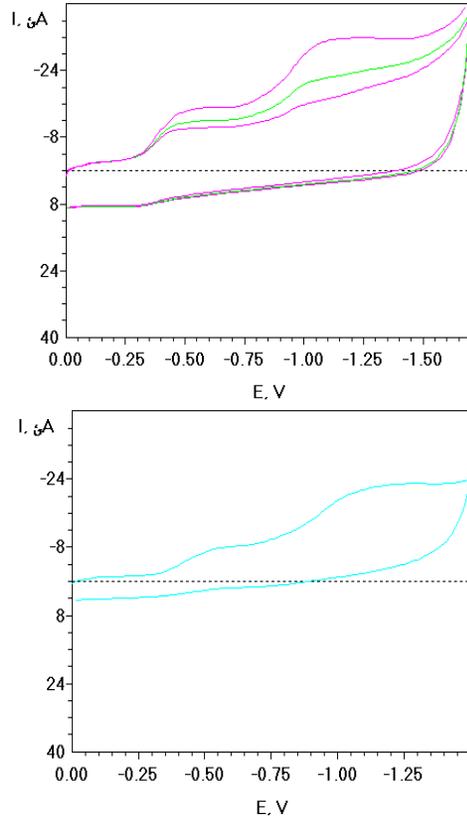


الشكل (8) العلاقة بين التيار الحدي والجذر التربيعي لسرعة المسح في عملية الأرجاع الكهركيميائي للسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط الحمضي

يوضح الشكل (8) أن التابعية بين القيم الحدية للتيار، والجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة خطية، ويبلغ معامل الارتباط $R^2 = 0.9986$ وبذلك يمكننا الحكم بأن آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين في الوسط الحمضي من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي تتم وفق الحركة الانتشارية.

ثانياً : (1) دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي:

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي بوجود (0.5 M NaOH) ككهرليت داعم، واستخدام المحطة الفولت أمبيرومترية على مسرى الكربون الزجاجي معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية، وحددت البارامترات التالية: كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع (-1500 mv) وسرعة المسح (50 mv/s)، وتخلصنا من الأكسجين المنحل عن طريق الفرقة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة، ويعد تطبيق البرنامج المناسب، تم الحصول على البولاروغرام الموضح بالشكل (9).



الشكل (9) المنحني الفولتومتري الحلقي لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون
الزجاجي في الوسط القلوي (0.5 M NaOH)

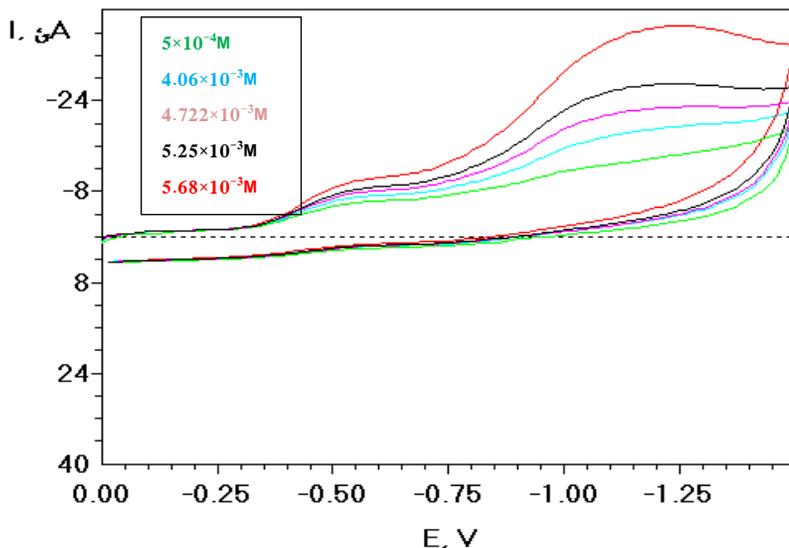
نلاحظ من الشكل السابق ظهور موجتين كاتوديتين عند المسح باتجاه الكمونات الأكثر سلبية، بينما لم يلاحظ ظهور أية موجة عند عودة المسح باتجاه الكمونات الأكثر ايجابية .

2) دراسة تأثير تغير التركيز في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي:

استكمالاً للجانب التحليلي لدراستنا ، قمنا بدراسة تأثير تغير التركيز في عملية الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي على مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ، ومن أجل ذلك تم تحضير سلسلة عيارية بتركيز مختلفة من السيبروفلوكساسين :

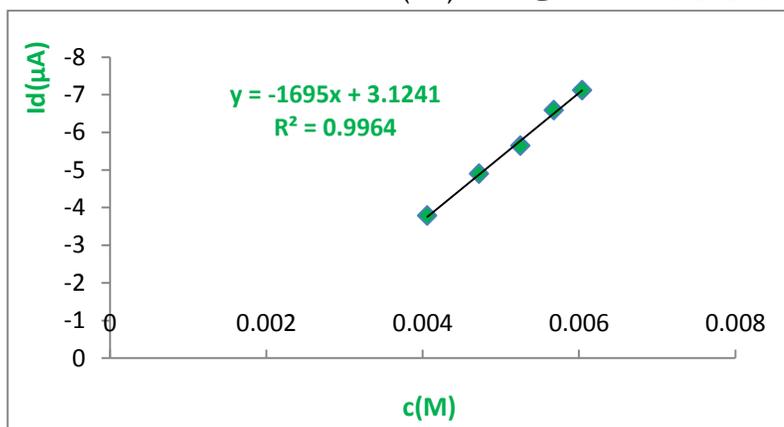
$$(5 \times 10^{-4} \text{M}, 4.06 \times 10^{-3} \text{M}, 4.722 \times 10^{-3} \text{M}, 5.25 \times 10^{-3} \text{M}, 5.68 \times 10^{-3} \text{M})$$

وإستخدام (0.5 M NaOH) حضرت العينات بدوارق حجمية سعة (25ml) وبعد تحديد البارومتترات كمن بداية الإرجاع (0.0 mv) وكمون نهاية الإرجاع 1500 (-mv/s) ومعدل المسح (50 mv/s) والتخلص من الأوكسجين المنحل بالمحلول عن طريق القرقرة بغاز الآزوت لمدة عشرين دقيقة ، سجلنا البولاروغرام الناتج لكل تركيز كما هو موضح بالشكل(10).



الشكل(10) المنحنيات الفولتومترية الحلقية لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي بتركيز مختلفة في الوسط القلوي (0.5 M NaOH)

نلاحظ من الشكل السابق ارتفاع قيم التيار الحدي بزيادة تركيز السسيروفلوكساسين في العينة، ولمعرفة طبيعة العلاقة بين التيار الحدي والتركيز رسمنا العلاقة بين التيار الحدي والتركيز وحصلنا على الشكل (11).

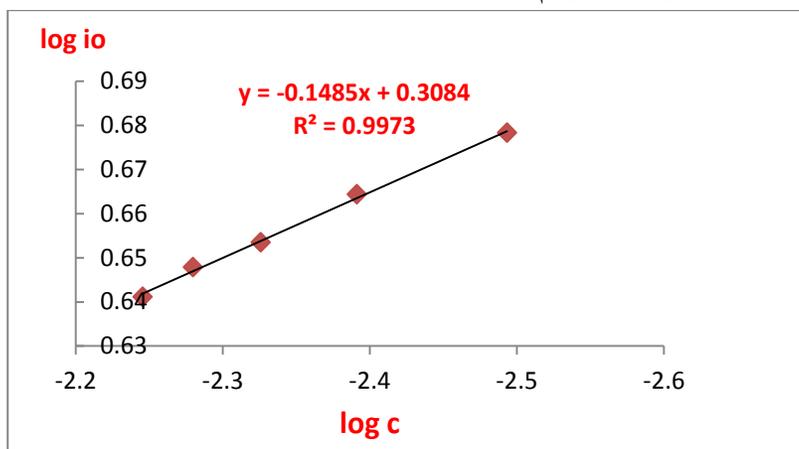


الشكل (11) العلاقة بين شدة الموجة البولاروغرافية والتركيز

نلاحظ من الشكل (11) أن العلاقة خطية بين التركيز وشدة التيار الحدي ، حيث بلغ

معامل الارتباط $R^2=0.9964$

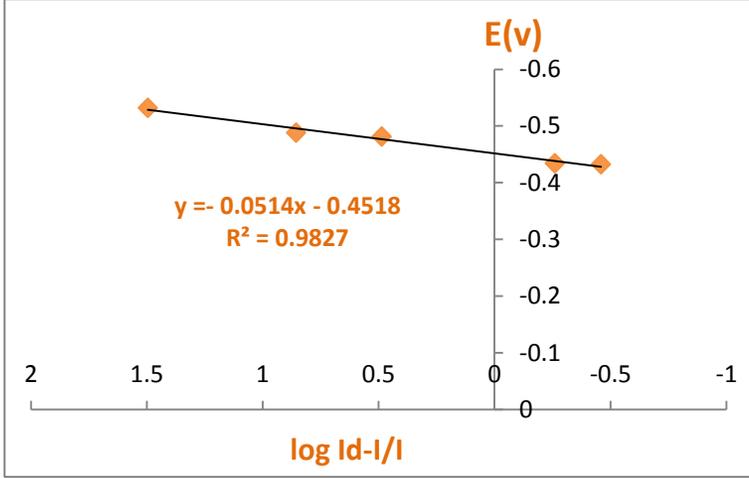
لحساب عدد الالكترونات: نرسم العلاقة بين $\log c$, $\log i_o$



الشكل (12) العلاقة بين $\log c$, $\log i_o$ لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين

باستخدام مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي

وبحساب قيمة α نجد أن $\alpha = 0.8515$ ولحساب عدد الالكترونات نرسم المنحني البياني بين E , $\log(I_d-I/I)$ لأحد المنحنيات البولاروغرافية نلاحظ الشكل(13).



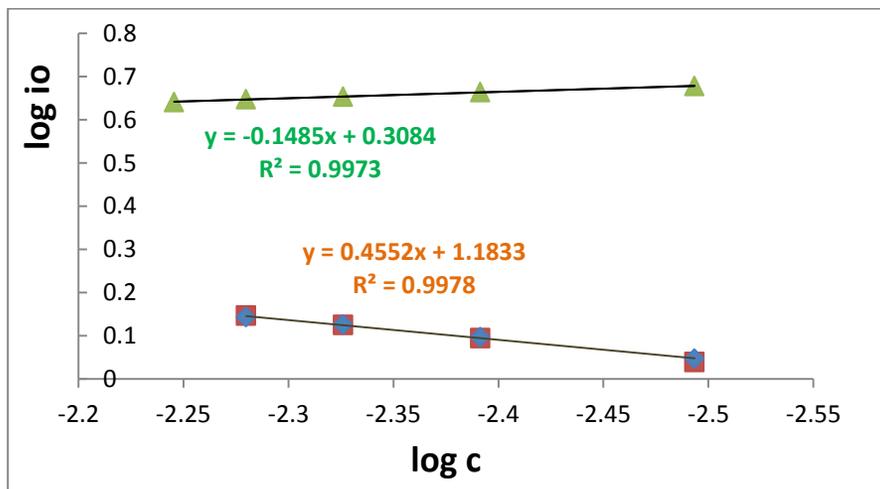
الشكل (13) العلاقة بين E , $\log I_d - I/I$ لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي

نلاحظ أن ميل المستقيم $m = -0.0514$ ، ويبلغ معامل الارتباط $R^2 = 0.9827$

وبالاعتماد على العلاقة $m = 0.059/\alpha.n$ نجد أن $n=1$

بطريقة مماثلة حسبنا عدد الالكترونات في الموجة الثانية:

رسمنا علاقة بين $\log i_o$, $\log c$



الشكل (14) العلاقة بين $\log c$, $\log io$ لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين باستخدام مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي للموجتين معاً

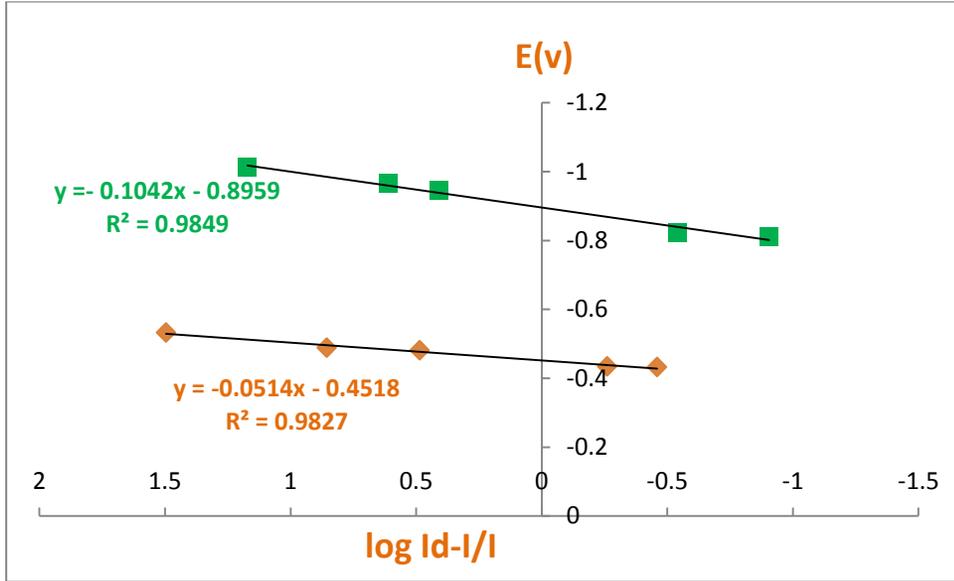
من خلال الميل قمنا بحساب معامل النقل α حيث أن: $m=0.059 / \alpha.n$

($\alpha = 0.8516$) للموجة الأولى ، ($\alpha = 0.5448$) للموجة الثانية.

حيث بلغ معامل الارتباط للموجة الاولى $R^2 = 0.9973$ ، وللموجة الثانية 0.9978

$R^2 =$

بعد ذلك رسمنا العلاقة بين E , $\log |d-l|$

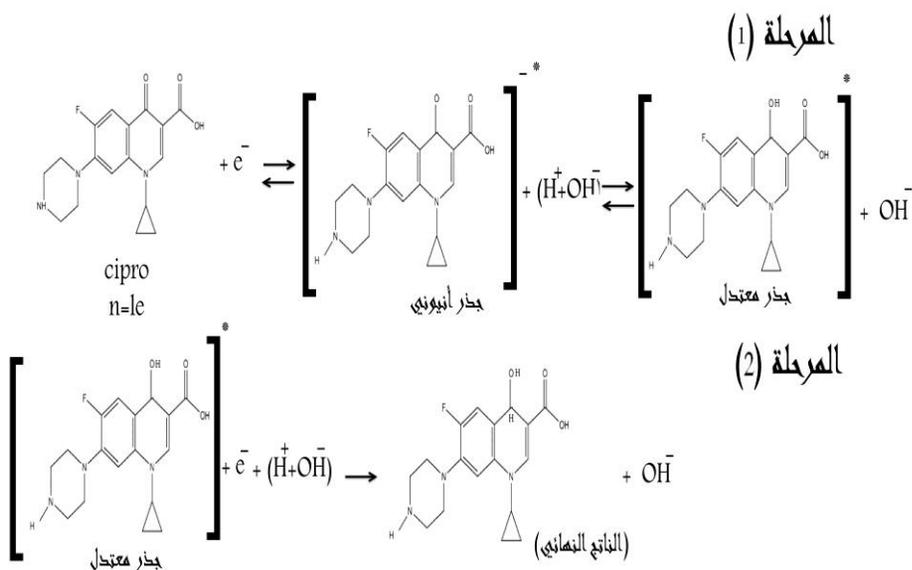


الشكل (15) العلاقة بين $\log Id-I/I$, E لبولاروغرام إرجاع سيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي للموجتين معاً

نلاحظ أن ميل المستقيم $m = -0.0514$ وبالاعتماد على العلاقة $m = 0.059/\alpha n$ نجد أن $n = 1$ للموجة الأولى.

وميل المستقيم للموجة الثانية $m = -0.1042$ وبالاعتماد على العلاقة $m = 0.059/\alpha n$ نجد أن $n = 1$ للموجة الثانية.

اقترح آلية التفاعل:



تفسير النتائج في الوسط القلوي:

- نلاحظ ظهور موجتين كاتوديتين ناتجتين عن إرجاع زمرة CO إلى الزمرة C-OH على مرحلتين تتضمن كل مرحلة نقل إلكترون واحد.
- انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر سلبية، وذلك لأن عملية نقل البروتون تحدث في خطوة لاحقة لنقل الإلكترون (الالكترون_بروتون) على التوالي. [11]
- تتضمن آلية التفاعل انتقال (الالكترون_بروتون) في الخطوة الأولى ، و(الالكترون_بروتون) في الخطوة الثانية ، حيث نحصل في الخطوة الأولى على أنيون جذري يضم بروتون ليتحول إلى جذر معتدل ، ثم يُضاف في الخطوة الثانية (الالكترون_بروتون) فنحصل على الناتج النهائي للتفاعل وبسبب قلوية

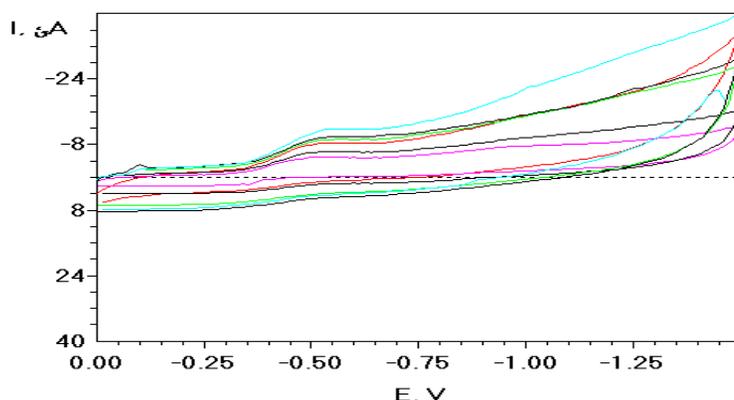
الوسط وفقره بالبروتونات تكون عملية البرتنة بطيئة لذا من السهل الحصول على الجذر الآنيوني في المرحلة الأولى.

جدول(1): يوضح مقارنة النتائج التي حصلنا عليها في الوسطين الحمضي والقلوي.

الوسط	E (mv)	pH	ملاحظات
الحمضي	-412.9	0.3	قمة واحدة
القلوي	-995.0	13.7	قمتين

3) دراسة تأثير سرعة المسح في الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين في الوسط القلوي:

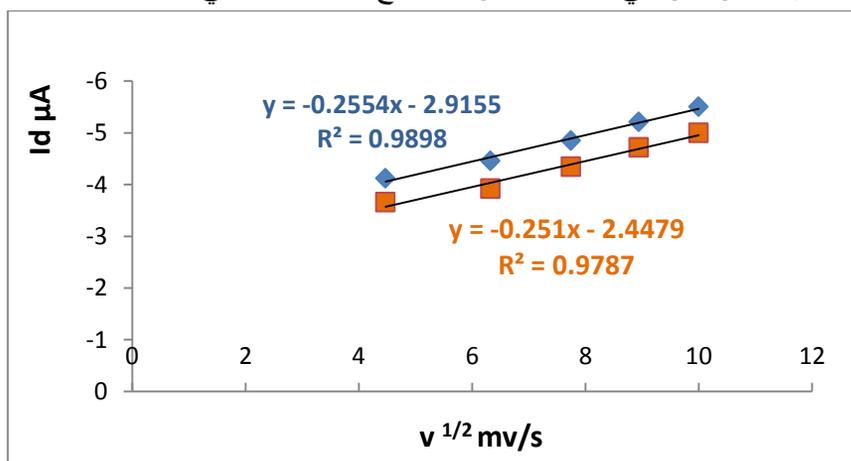
تم دراسة الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين عند معدلات مسح مختلفة (20,40,50,60,80,100 mv/s) بوجود وسط قلوي (0.5 M NaOH) ككهرليت داعم لتحديد آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية ، لتحديد فيما إذا كانت عملية الإرجاع الكهركيميائي خاضعة للحركية الانتشارية ، اعتماداً على دراسة تغيرات شدة تيار الذروة مع تغير معدلات المسح المطبقة كما هو موضح بالشكل(14).



الشكل (14) تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهروكيميائية

للسيروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي

نلاحظ من الشكل ظهور موجتين كاتوديتين عند جميع معدلات المسح المطبقة ، كما نلاحظ ارتفاع القيم الحدية للتيار بزيادة سرعة مسح الكمون، ولتوضيح طبيعة العلاقة بين تغير القيم الحدية للتيار مع تغير معدلات المسح المطبقة تم رسم منحنى العلاقة بين I_d و الجذر التربيعي لمعدلات سرعة المسح المطبقة كما في الشكل:



الشكل (15) العلاقة بين التيار الحدي (I_d) والجذر التربيعي لسرعة المسح ($v^{1/2}$) في عملية الإرجاع الكهروكيميائية لسيروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في الوسط القلوي للموجتين معاً

يوضح الشكل أن التابعية بين القيم الحدية للتيار، والجذر التربيعي لمعدلات المسح المطبقة خطية، ويبلغ معامل الارتباط $R^2 = 0.9898$ للموجة الأولى، و $R^2 = 0.9787$ للموجة الثانية، وبذلك يمكننا الحكم بأن آلية انتقال جزيئات سيبروفلوكساسين في الوسط القلوي من عمق المحلول إلى سطح مسرى الكربون الزجاجي تتم وفق الحركية الانتشارية.

4_ الخلاصة والاستنتاجات :

- تم في هذا البحث دراسة سلوك الإرجاع الكهركيميائي لسيبروفلوكساسين على مسرى الكربون الزجاجي في أوساط حمضية وقلوية حيث أن الدراسات السابقة ركزت على عملية الأكسدة فقط دون البحث في عملية الإرجاع .
- أعطت دراستنا نتائج حول الحركية المسيطرة على التفاعل وآلية التفاعلات التي تجري في الوسطين الحمضي والقلوي بمشاركة الكترولان فقط.
- تخضع عملية الإرجاع في كل من الأوساط المذكورة إلى الحركية الانتشارية.

5_المراجع:

1. عصام الفلق ، جمال حمدو ، التحليل الآلي (1) ، منشورات جامعة دمشق، 2011-2012
2. Protti.P ، (2001) ، Introduction to modern voltammetric and Polarographic analysis techniques ، Amel electrochemistry ، pp.1-37
3. Krishnan .G ، 2001 ، cyclic voltammetry ، Russ college of engineering and technology ، pp.1-34.
4. Protti . P ، 2001 ، Introduction to Modern voltammetric and Polarographic analysis Techniques ، IV edition
5. Ozkan S. Electroanalytical methods in pharmaceutical analysis and their validation. New York: HNB Pub; 2012.
6. ديب باكير ، سمير نقار ،حر كية التفاعلات الكيميائية ، منشورات جامعة البعث 2011- 2012
7. Usla B.,Bozal B.,Kuscu M., Anodic voltammetry of ciprofloxacin and its analytical applicatio The open chemical and biomedical methods journal 3: (2010) .,p 108-1014.
8. Diab N.,Abu shaqair I.,Salim R.,Alsubu M., The behaviour of ciprofloxacin at a DNA modified Glassy carbon electrodes . INT.J .electrochem .sci 9: (2014) .p1771-1783
9. Agnes,I bnu gholib,Abdul rohman.,Liquid chromatography with UV detection for simultaneous determination of

- ciprofloxacin and metronidazole .,Journal technology science engineering 72:1(2015)p 45-47..
10. Kawas A.,Abdul aziz M.,Odewunmi N., Hassan V., Alsharaa A., Electroanalytical Determination of antibacterial ciprofloxacin in pure form and in drug formulations .Arab .j.sci eng 39: (2014) .p131-138
11. Kassab N.M.,Singh A.I.C.,Kedor -Hackmam E.R.M.,Santoro M.I.R.M., Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography .,Brazilian journal of pharmaceutical sciences 41(4)..(2005)
- .Spritzer, L., & Zuman, P. (1981). Polarographic reduction of aldehydes and ketones. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 126(1-3), 21-53. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(81\)80419-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(81)80419-6)
- 12 .Dang hoang V.,Thi yen N., Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of ciprofloxacin in bulk power .pharmaceutical dosage forms and urine . tropical journal of pharmaceutical Research 12(5): (2013) ..p783-790.