طراحی یک حسگر نانوساختار اصلاح شده برای آنالیز بوتیل هیدروگسی تولوئن

بعنوان یک آنتی اکسیدانت در نمونههای غذایی

سروناز کوهی^۱، محمد علی خلیل زاده^{*،۲}،حسن کریمی مله^{*،۳} ^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساری، گروه صنایع غذایی، مازندران، ایران ۲ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم شهر، گروه شیمی، مازندران، ایران ۳ گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه نانوتکنولوژی، دانشگاه مهندسی فناوری های نوین قوچان، خراسان رضوی، ایران

تاريخ دريافت: ۹۵/۰۸/۰۷ تاريخ تصحيح: – تاريخ يذيرش: ۹۵/۱۰/۰۸

چکیدہ

در این کار پژوهشی یک الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت اکسید کامیم/نانولوله کربنی و مایع یونی ۱-بوتیل ۳-متیل-ایمیدازولینیوم هگزافلوروفسفات تهیه شده و برای اندازهگیری بوتیل هیدروگسی تولوئن بکار گرفته شد. نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله کربنی با استفاده از روش رسوب هی مستقیم سنتز شده و با استفاده از روش پراش پرتوی ایکس شناسایی شد. تحت شرایط بهینه، ولتاموگرام موج مربعی الکترود اصلاح شده با افزایش غلظت بوتیل هیدروگسی تولوئن در محدوده خطی ۶۰۰–۱/۱ میکرومولار تغییر کرده است. حد تشخیص بوتیل هیدروگسی تولوئن مقدار ۶۰/۰ میکرومولار گزارش شد. سنسور اصلاح شده بخوبی برای اندازهگیری بوتیل هیدروگسی تولوئن در نمونه های غذایی بکارگرفته شد.

۱- مقدمه

توجه به مواد غذایی و بخصوص افزودنیهای مواد غذایی بعلت تاثیرگذاری آن بروی سلامت انسان در سالهای اخیر رشد چشمگیری داشته است. سلامت مواد غذایی و غنی سازی آن با ویتامینها و دیگر اضافه کنندههای غذایی از مهمترین مسائل مورد بحث در سیستمهای غذایی میباشد. آنتی اکسیدانها از مهمترین مواد مور نیاز برای بدن انسان بوده که از تشکیل رادیکالهای آزاد در سلولها جلوگیری کرده و نقش مهمی در پیشگیری از سرطان دارند. اندازه گیری مقدار ترکیبات آنتی اکسیدانت بعلت جلوگیری از عوارض ناشی از اوردوز آنها و همچنین بررسی مقدار آن در مواد غذایی از اهمیت بالایی برخوردار است. بوتیل هیدروگسی تولوئن یک آنتی اکسیدانت مهم فنلی با کاربرد فراوان در مواد غذایی می باشند. روشهای تجزیهای متفاوتی برای آنالیز بوتیل هیدروگسی تولوئن تاکنون ارائه شده است که میتوان به روشهای کروماتوگرافی مایع با

khalilzadeh73@gmail.com h.karimi.maleh@gmail.com

^{*.}نویسنده مسئوول: ۱ – دانشیار شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، قائمشهر، ایران

۲- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه مهندسی فناوریهای نوین قوچان

در این میان، استفاده از روشهای الکتروشیمیایی بعلت سرعت آنالیز بالا، حساسیت مناسب، ارزان قیمیت بودن آنالیز، امکان آنالیز چند ماده بصورت همزمان، قابلیت تبدیل به کیتهای قابل حمل و گزینش پذیری بالا بیش از روشهای دیگر مورد توجه است [۶–۱۰].

اضافه ولتاژ بالای برخی ترکیبات الکترواکتیو مانند بوتیل هیدروگسی تولوئن امکان آنالیز مقادیر ناچیز این ترکیبات را در سطح الکترودهای معمول با دشواریهایی مواجه ساخته است. لذا اصلاح سازی سطوح الکترودی برای آنالیز مقادیر ناچیز ترکیباتی با اضافه ولتاژ بالا مهم و ضروری می باشد. نانومواد و بخصوص نانوذرات اکسید فلزی و یا نانولولههای کربنی گزینه-مرکیباتی با اضافه ولتاژ بالا مهم و ضروری می باشد. نانومواد و بخصوص نانوذرات اکسید فلزی و یا نانولولههای کربنی گزینه-های مناسب برای افزایش هدایت الکتریکی سطوح الکترودی میباشند [۱۱–۱۳].از طرفی استفاده از مایعات یونی با ساختاری باردار میتواند یک گزینه مناسب برای کاهش مقاومت انتقال الکترون سطوح الکتریکی جهت دستیابی به حدتشخیص های بسیار پایین است [۱۴–۱۶]. براین اساس، احتمال بهبود شدید حساسیت آنالیزی با استفاده از تلفیق نانومواد و مایعات یونی برای دستیابی به مقادیر ناچیز در آنالیز ترکیباتی با اضافه ولتاژ بالا محتمل است [۱۷]. عدم سمیت نانومواد و همچنین مایعات یونی کمک شایانی به طراحی سنسورهایی با سلامتی بالا جهت استفاده در سیستمهای بیولوژیک

براین اساس و در این کار تحقیقاتی، ما به طراحی یک حسگر الکتروشیمیایی برپایه الکترد خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله کربنی و مایع یونی پرداختیم. پس از بهینه سازی شرایط آنالیز و شرایط ساخت سنسور، سنسور طراحی شده افزایش چشمگیری بروی سیگنال اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن نشان دهده و آنالیز مقادیر ناچیز این ترکیب را ممکن ساخته است. سنسور طراحی شده بخوبی برای آنالیز مقادیر بسیار ناچیز بوتیل هیدروگسی تولوئن در نمونههای غذایی بکار گرفته شد.

۲-بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

برای سنتز نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولولههای کربی از مواد اولیه کاملا خالص و تهیه شده از شرکتهای معتبر استفاده شده است. مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی در جدول زیر ارائه شده است

شرکت تجاری	درصد خلوص	ترکیب شیمیایی
سيگما–آلدريچ	>٩٩٪.	بوتيل هيدروگسي تولوئن
مرک	$> a \cdot \mu m$	پودر گرافیت
مرک	٩٩٪.	روغن پارافين
مرک	۹۹/۵٪.	دىاتيلاتر
مرک	٩٧٪.	سديم هيدروكسايد
مرک	٩٩٪.	بوریک اسید، فسفریک اسید و
		استیک اسید
مرک	٩٨٪.	گلوكز، ساكارز، لاكتوز، فروكتوز
		و نشاسته
مرک	>٩٩٪.	اتانول

جدول ۱: مشخصات مواد مورد استفاده در این کار تحقیقاتی

۲-۲- روش سنتز نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله کربنی

برای تهیه این نانو کامپوزیت، از نسبت مولی ۲۰/۵ به ۲۵، مولار نیترات کادمیم به هیدروکسید سدیم استفاده خواهد شد. نسبت وزنی ۱ به ۲ از نانولوله کربنی به نمک نیترات کادمیم بدین منظور استفاده شده است.مقادیر بدست آمده را هر کدام به طور جداگانه در ۲۰ سی سی آب مقطر حل نموده و مقدار نانولوله کربنی عامل دار (کربوکسیلیک اسید) مورد نظر را به محلول سود اضافه میکنیم و به مدت ۱۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار میدهیم، محلول مورد نظر را بر روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم.در حالیکه محلول سود و نانولوله در حال بهم خوردن است، محلول نیترات کادمیم را به کمک بورت قطره قطره اضافه میکنیم به طوریکه هر قطره ظرف مدت ۵ ثانیه در مخلوط سود و نانولوله سقوط کند. این فرایند همراه چرخش متوسط در دمای اتاق انجام میشود در پایان با استفاده از کاغذ صافی به کمک قیف بوخنر رسوب حاصل را جدا کرده و به کمک دستگاه سانتیفیوژ آن شستشو می دهیم یک مرتبه با آب مقطر و دفعه بعد با اتانول ،ای کار را تا ۸ مرحله انجام می دهیم آن گاه رسوب را بر روی هات پلیت در دمای ۹۰ درجه خشک میکنیم و در نهایت در کوره به مدت دو ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه می کنیم.

۲-۳- تهیه سنسور

برای تهیه الکترود اصلاح شده، مقدار ۲/۹ گرم پودر گرافیت و ۲/۱ گرم نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله کربنی را در یک هاون دستی ریخته و با ساییدن، مخلوط شد. برای حصول اطمینان از یکنواختی مخلوط بدست آمده، مقداری دی اتیل اتر به عنوان حلالی با فراریت بالا و عدم اثر بخشی شیمیایی بر ترکیب حد واسط، به مخلوط اضافه گردید. عمل ساییدن تا تبخیر کامل حلال ادامه یافت. سپس به مخلوط به دست آمده، قطره قطره روغن پارافین اضافه کرده و بعد از هر مرحله به مدت چندین دقیقه مخلوط ساییده شد تا خمیر کاملاً یکنواخت به دست آمد. برای تهیه الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله کربنی و مایع یونی، ۰/۲۸ گرم از ۱-بوتیل ۳-متیل-ایمیدازولینیوم هگزافلوروفسفات ، ۰/۷۲ گرم روغن پارافین، ۲/۰ گرم نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله کربنی و ۰/۸ گرم پودر گرافیت را با هم مخلوط می کنیم و مخلوط حاصل را به مدت ۵۰ دقیقه به خوبی هم میزنیم. خمیر کربن تهیه شده را به انتهای بازوی کاملا صاف یک لوله شیشهای وارد کرده و با مالیدن سطح بر روی یک ورق کاغذ گلاسه، سطح کاملا صاف و یکنواختی حاصل می گردد. برای اتصال الکتریکی الکترود، از یک سیم مسی استفاده شد که از یک طرف وارد لوله شیشهای شده و با خمیر اتصال پیدا می کند و از طرف دیگر، توسط یک فیش به دستگاه الکتروشیمیایی مربوطه متصل می گردد. ساختار الکترودها مانند پیستون عمل کرده و به این طریق با فشار دادن سیم مسی موجود در لوله به طرف پایین، میتوان خمیر کربن موجود در انتهای لوله را به راحتی از لوله خارج کرده و

۳-نتايج و بحث

۳-۱- بررسی صحت سنتز نانوکامپوزیت سنتزی و مورفولوژی آن

برای بررسی صحت نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی سنتز شده که به عنوان اصلاح ساز در تهیه الکترود اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفته است از روش پراش پرتوی X استفاده شده است. شکل (۱) تصاویر پرا ش پرتوی X را برای نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی را نشان می دهد. حضور اندیسهای میلر مربوط به نانوذره اکسید کربن و همچنین پیک مشخصه نانولوله های کربنی در موقعیت حدود ۲۶ درجه نشان از سنتز درست نانوکامپوزیت مورد استفاده است. با استفاده از رابطه دبای-شرر اندازه نانوذرات اکسید کادمیم حدود ۲۵ نانومتر تعیین شد.



شکل (۱): تصاویر پراش پرتوی X برای نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی.

۲-۳- بررسی های الکتروشیمیایی اکسیداسیون بوتیل هیدروگسی تولوئن

از آنجایی که بوتیل هیدروگسی تولوئن جزء دسته ترکیبات فنلی کم محلول در آب بوده و نتایج بررسیها نشان میدهد که پاسخ ردوکس آنها به pH بستگی دارد. بدین علت در ابتدا شرایط pH برای آنالیز این ترکیبات بهینه شد. برای تعیین pH بهینه در آنالیز این ترکیب، ولتاموگرام موج مربعی الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی و مایع یونی در حضور ۵۰ میکرومولار بوتیل هیدروگسی تولوئن در pHهای مختلف ثبت شد. در ادامه منحنی تغییرات شدت جریان آندی را برای بوتیل هیدروگسی تولوئن در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار در Hpهای مختلف نشان میدهد (شکل ۲). همانطور که مشاهده شده است بهترین شرایط آنالیز ۰/۶=pH بدست آمده و این شرایط برای ادامه بررسیها انتخاب شد.

برای بررسی تاثیر اصلاح کننده های سطح الکترود بر سیگنال الکتروشیمیایی از ولتامتری موج مربعی استفاده شد. شکل (۳) ولتاموگرامهای موج مربعی الکترودهای مختلف در حضور ۵۰ میکرومولار بوتیل هیدروگسی تولوئن را نشان میدهد. ولتاموگرامهای ۵۰ میکرومولار بوتیل هیدروگسی تولوئن در سطح الکترود خمیر کربن ساده، خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی، خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی و مایع یونی در شکل (۳) نشان داده شده است.



شكل (۲): منحنى تغييرات جريان بر حسب pH براى ۵۰ ميكرومولار بوتيل هيدروگسى تولوئن.

از طرفی شکل داخلی نشان دهنده منحنی دانسیته جریان بر حسب نوع الکترود بکار رفته در اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن میباشد. همانطور که در شکل (۳) مشاهده میشود اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن در سطح الکترود خمیر کربن دارای ولتاژ اضافی بالا و جریان کاتالیزی پایین است. پس از افزایش نانوکامپوزیت به سطح الکترود جریان فارادی افزایش یافته و پتانسیل اکسایش آن کاهش یافته است. در سطح الکترود اصلاح شده با مایع یونی نسبت به الکترود خمیر کربن باز جریان اکسایش افزایش یافته و پتانسیل کاهش مییابد. لذا از این دو آزمایش نتیجه میشود امکان بهبود بیشتر سطح الکترود با تلفیق این دو اصلاح کننده میباشد. سیگنال ۵ نشان دهنده افزایش جالب جریان اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن در حضور اصلاح کنندههای مایع یونی و نانوکامپوزیت سنتزی است.



شکل (۳): ولتاموگرامهای موج مربعیa) الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی و مایع یونی در غلظت ۵۰ میکرو مولار بوتیل هیدروگسی تولوئن b) الکترود اصلاح شده با مایع یونی در غلظت ۵۰ میکرو مولار بوتیل هیدروگسی تولوئن c) الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت کادمیم اکساید/نانولوله کربنی در غلظت ۵۰ میکرو مولار بوتیل هیدروگسی تولوئن و d) الکترود خمیر کربن ساده الکترود در غلظت ۵۰ میکرو مولار بوتیل هیدروگسی تولوئن در ۰۶/۹=pH، شکل داخلی منحنی تغییرات دانسیته جریان بر حسب نوع الکترود

برای بررسی نفوذی و یا جذب سطحی بودن فرایند اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن مورد بررسی از روش ولتامتری روبش خطی در سرعتهای روبش مختلف استفاده شد. شکل (۴) ولتاموگرام اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن در سرعتهای روبش ۲۰ تا ۳۰۰ میلیولت بر ثانیه را نشان میدهد. در ادامه شکل (۴) منحنی تغییرات شدت جریان اکسایشی بر حسب جذر سرعت روبش را برای الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله های کربنی و مایع یونی برای بوتیل هیدروگسی تولوئن را نشان می دهد. نتایج و ارتباط خطی بین جریان و جذر سرعت روبش پتانسیل تاییدی بر فرایند نفوذی اکسایش آنالیت در سطح الکترود خمیر کربن اصلاح شده است. برای تعیین ضریب انتقال الکترون (۵) از منحنی تافل استفاده شد. بدین منظور از دادههای مربوط به ولتاموگرام-های روبش خطی در محدودهای که سینتیک کنترل کننده فرایند است (قسمت بالا رونده نمودار) استفاده شد. شیب منحنی های روبش خطی در محدودهای که سینتیک کنترل کننده فرایند است (قسمت بالا رونده نمودار) استفاده شد. شیب منحنی تغییرات لگاریتم جریان بر حسب پتانسیل برابر با $\frac{n(1-\alpha)F}{2/303 RT}$ می باشد. با توجه به مقادیر معلوم برای ۴/۱۹ تغییرات الگاریتم میان بر محاسبه می شود. شکل (۵) نمودار تافل برای بوتیل هیدروگسی تولوئن را نشان می دهد. با توجه به مقادیر به دست آمده مقدار ۸/ه



شکل (۴): نمودار تغییرات جریان بر حسب جذر سرعت روبش برای اکسیداسیون آنالیت در سطح الکترود اصلاح شده است. در محلول بافر فسفات ۱/۰ مولار، ۹/۰ pH= ۱/۰ ، شکل داخلی: ولتاموگرامهای روبش خطی بوتیل هیدروگسی تولوئن در سرعت اسکنهای مختلف ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ ، ۲۰۰و ۳۰۰ و ۳۰۰ و ۱/۰ مولار، ۹/۰=pH



شکل (۵): نمودار تافل برای الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله های کربنی و مایع یونی در بافر فسفات ۱۰ مولار(۶۰ = PH برای تعیین ضریب نفوذ ترکیب مورد مطالعه از روش کرونوآمپرومتری استفاده شد. شکل (۶) به ترتیب کرونوآمپروگرامهای الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت سنتزی و مایع یونی را در حضور غلظتهای مختلف بوتیل هیدروگسی تولوئن نشان می-دهند. به منظور ثبت کرونوآمپروگرامها پتانسیل ۱۱۰۰ میلیولت به سیستم اعمال شد. با توجه به نفوذی بودن فرایند اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن و به منظور تعیین ضریب نفوذ، منحنی کاترل این ترکیب در غلظتهای مختلف رسم شد. همان طور که مشاهده شده است منحنیهای به دست آمده بر طبق رابطه کاترل حالت خطی دارد. با توجه به معادله کاترل:

$$I = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{t^{1/2\pi^{1/2}}}$$
(1)

در این رابطه n الکترونهای مبادله شده، A سطح فعال الکترود (cm²)، D ضریب نفوذ (cm².s⁻¹)، C غلظت ترکیب مورد آنالیز (t (mmol.L⁻¹)، t زمان (s) و F=۹۶۴۸۵ میباشد. مقدار میانگین ضریب نفوذ برای اکسایش بوتیل هیدروگسی تولوئن در محلول ^e-۱۰×۲/۶۷ =D سانتیمتر مربع بر ثانیه محاسبه شد.



شکل (۶): کرونوآمپروگرام به دست آمده برای الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت و مایع یونی در حضور غلظتهای (b ۱۰۰/۰(a) ۲۰۰/۰; میکرو مولار بوتیل هیدروگسی تولوئن در محلول بافر فسفات ۶/۰ =pH. نمودار داخلی: منحنیهای کاترل به دست آمده از کرونوآمپروگرام

از روش ولتامتری موج مربعی به علت حساسیت بالای آن نسبت به روشهای دیگر ولتامتری برای تعیین گستره خطی و حد تشخیص بوتیل هیدروگسی تولوئن استفاده شد. شکل (۷) ولتاموگرام موج مربعی به همراه منحنی تغییرات غلظت برای الکترواکسیداسیون بوتیل هیدروگسی تولوئن در سطح الکترود اصلاح شده را نشان میدهد. با استفاده از این سنسور گستره غلظتی برای بوتیل هیدروگسی تولوئن در محدوده ۰/۱ تا ۶۰۰ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۱۶ میکرومولار گزارش شد.



شکل (۷): منحنی تغییرات شدت جریان آندی بر حسب تغییرات غلظت بوتیل هیدروگسی تولوئن. شکل داخلی) ولتاموگرامهای موج مربعی الکترود اصلاح شده در سطح الکترود اصلاح شده در غلظتهای در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار، ۰/۰ pH=۶۰.

به منظور بررسی توانایی حسگر پیشنهادی در آنالیز نمونههای حقیقی و تشخیص گزینش پذیری آن تاثیر برخی گونههای مهم غذایی و ترکیبات موجود مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۲)، نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده شده است مزاحمت قابل توجهی در آنالیز گونههای نام برده شده وجود ندارد.

جدول (۲) بررسی مزاحمت گونههای خارجی در اندازهگیری ۱۰/۰ میکرمولار از بوتیل هیدروگسی تولوئن				
حد مجاز غلظت گونه به غلظت بوتيل	گونه های مورد بررسی			
ھيدروگسى تولوئن				
۹	گلوکز، فروکتوز، لاکتوز، ساکاروز Br [–] ,Na ⁺ ,K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ,Ba ²⁺ ,Li ⁺ ,Cl ⁻ ,SO4 ²⁻ ,Al ³⁺ ,NH4 ⁺ و F ⁻			
٨٠٠	متيونين، والين، گليسين، فنيل ألانين، ألانين،			

در نهایت برای بررسی توانایی حسگر پیشنهادی برای آنالیز در نمونههای حقیقی از روش ولتامتری موج مربعی استفاده شد. برای آنالیز بوتیل هیدروگسی تولوئن از نمونههای سس مایونز و روغن مارگارین استفاده شد. دادههای نتایج در جدول ۳ ارائه شده است.

بازيابى	مقدار تعیین شدہ	مقدار اضافه شده	نمونه
	میلی گرم/۱۰۰ گرم	میلی گرم/۱۰۰ گرم	
	۲/۵۵±۰/۴۵		سس مايونز
۹۸/۱۶	۱۲/۳۲±•/۶۵	\ • / •	
	$\Delta/\Upsilon\Upsilon\pm\cdot/\Delta\Delta$		روغن مارگارین
۱•٣/۲۸	۱۵/۲۲±۰/۸۵	\ • / •	

جدول ۳: آنالیز بوتیل هیدروگسی تولوئن در نمونه های حقیقی

٤- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی یک حسگر الکتروشیمیایی حساس و گزینش پذیر برای اندازه گیری هیدروگسی تولوئن برپایه الکترود خمیرکربن اصلاح شده با مایع یونی و نانوکامپوزیت اکسید کادمیم/نانولوله کربنی طراحی شد. الکترود اصلاح شده سیگنال اکسایش هیدروگسی تولوئن را در مقایسه با خمیر کربن اصلاح شده به شدت افزایش میدهد. سنسور پیشنهادی حدتشخیص ۰/۰۶ میکرومولار برای آنالیز هیدروگسی تولوئن را پیشنهاد میکند. در نهایت سنسور پیشنهادی برای آنالیز هیدروگسی تولوئن در نمونههای غذایی بکارگرفته شد.

٥-مراجع

- [1] J. F. Schabron, L. E. Fenska, Anal. Chem., 52 (1980) 1411-1415.
- [2] M. Ding, J. Zou, Food Chem. 131 (2012) 1051-1055
- [3] C. D. Garcia, P. I. Ortiz, *Electroanalysis*, 10 (1998) 832-835.
- [4] M. Tomášková, J. Chýlková, V. Jehlička, T. Navrátil, I. Švancara, R. Šelešovská, Fuel, 123 (2014) 107–112.
- [5] M. Asunción Ruiz, P. Sedeń, J.M. Pingarrón, Electroanalysis 6 (1994) 475-479.
- [۶] حسن کریمی مله ، علی پهلوان، رویا صادقی ، سید کمال شیردل، مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم) سال هفتم، شماره ۲۲ سال

۱۳۹۱ صفحه ۴۹.

- [7] A.L. Sanati, H. Karimi-Maleh, M. Abbasghorbani, Journal of Applied Chemistry, 9 (2015) 35.
- [8] H. Karimi-Maleh, A. FallahShojaei, K. Tabatabaeian, F. Karimi, S. Shakeri, R. Moradi, *Biosens. Bioelect.* 86 (2016) 879–884.
- [9] N.F. Atta, A. Galal, S.M. Azab, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 5082-5096.
- [10] N.F. Atta, A. Galal, A.A. Wassel, A.H. Ibrahim, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 10501-10518.
- [11] K.S. Ngai, W.T. Tan, Z. Zainal, R.M. Zawawi, M. Zidan, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 10557 – 10567.
- [12] H.R. Naderi, P. Norouzi, M.R. Ganjali, Appl. Surf. Sci. 366 (2016) 552-560.
- [13] R. Bavandpour, H. Karimi-Maleh, M. Asif, V.K. Gupta, N. Atar, M. Abbasghorbani, J. Mol. Liq. 213 (2016) 369–373.
- [14] T. Tavana, M.A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, A.A. Ensafi, H. Beitollahi, D. Zareyee, J. Mol. Liq. 168 (2012) 69–74
- [15] B. Nikahd, M.A. Khalilzadeh, J. Mol. Liq. 215 (2016) 253-257.
- [16] S. Cheraghi, M.A. Taher, H. Karimi-Maleh, *Electroanalysis* 28 (2016) 366 371.
- [17] R. Sadeghi, H. Karimi-Maleh, A. Bahari, M. Taghavi, Phys. Chem. Liq., 51 (2013) 704-717