

طراحی حسگر الکتروشیمیایی حساس به عنوان ابزار تجزیه‌ای برای متیل دوپا در

نمونه های دارویی و بیولوژیک

مریم عباس قربانی*

پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت ایران، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۸/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۳/۳۰

چکیده

در این کار، یک سنسور الکتروشیمیایی حساس بر اساس الکتروکد خیمیرکین اصلاح شده با نانوذره طلا و مایع یونی ۱-متیل-۳-کتیل-ایمیدازولیم کلراید ساخته شده و به عنوان سنسور برای آنالیز داروی متیل دوپا بکار گرفته شد. نانوذرات طلا با استفاده از عصاره گیاه گزنه سنتز شده و با استفاده از روش اسپکتروسکوپی مرئی-فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد ارزیابی قرار گرفت. الکتروکد اصلاح شده اثرکاتالیزوری بسیار مناسبی را بروی سیگنال اکسایشی متیل دوپا نشان داده است. بررسی اثر pH نشان میدهد که الکترواکسیداسیون متیل دوپا با دو الکترون و دو پروتون انجام می شود. سنسور طراحی شده در محدوده خطی بین ۰/۵۵۰-۰/۰۸ با حدتشخیص ۰/۰۴ مولار برای اندازه‌گیری متیل دوپا بکارگرفته شد. در نهایت سنسور طراحی شده با موفقیت برای اندازه‌گیری متیل دوپا در نمونه قرص و ادرار بکارگرفته شد.

کلمات کلیدی: متیل دوپا، نانوذره طلا، ۱-متیل-۳-کتیل-ایمیدازولیم کلراید، بیوسنتز، ولتامتری.

۱- مقدمه

استفاده از داروها برای درمان انواع مختلف بیماری‌ها جز غیرقابل حذف در دنیا پیشرفته امروزی با انواع مختلف معطلات برای سلامت است. با توجه به انواع مختلف بیماری‌ها و شیوع بیماری‌های جدید بعلاوه آلوده شدن محیط زیست داروهای مورد استفاده نیز متفاوت شده است. از طرفی، با توجه به تاثیر متفاوت داروها بروی بدن حتی برای یک بیماری خاص چندین نوع دارو موجود است [۱-۳]. بررسی تاثیرگذاری داروها در بدن بیمار و مطالعه خلوص داروها از نقطه نظر قلبی یا واقعی بودن آنها نیاز مبرم به تکنیک‌های مختلف تجزیه‌ای را نشان داده است. امروزه اندازه‌گیری داروها در نمونه‌های دارویی و بیولوژیک در کنار علمی پزشکی کمک شایانی به بهبود انواع بیماری‌ها کرده است [۴-۸]. در بین روشهای تجزیه‌ای، روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، اسپکتروسکوپی و تکنیک‌های الکتروشیمیایی بیش از روشهای دیگر مورد توجه است [۹-۱۲]. اما روشهای الکتروشیمیایی بعلاوه سرعت پاسخگویی مناسب، ارزان قیمت بودن، زیست سازگاری تکنیک‌های الکتروشیمیایی و قابلیت تبدیل شدن به کیت‌های قابل حمل بیش از تکنیک‌های دیگر در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته اند [۱۳-۱۶].

سیگنال ضعیف اکثر ترکیبات دارویی و اضافه ولتاژ بالای آنها در سطح الکترواد غیراصلاح شده از مهمترین معایب استفاده از روشهای الکتروشیمیایی بوده است. اما توجه به سنسورهای الکتروشیمیایی اصلاح شده تا حد زیادی این معظلات را مرتفع کرده و نگرشی جدید به سنسورهای الکتروشیمیایی دارویی داده است. الکتروادهای اصلاح شده بصورت قابل توجهی گزینش پذیری سنسورهای الکتروشیمیایی را افزایش داده و توانسته اند آنالیز این ترکیبات را در حد نانومولار امکانپذیر سازند [۱۷-۲۰].

نانومواد با نسبت سطح به حجم بالا و رسانندگی الکتریکی مناسب و همچنین قابلیت اصلاح سازی با انواع اصلاح کننده های دیگر به عنوان یک گزینه مهم برای اصلاح سازی سنسورهای الکتروشیمیایی پیشنهاد شده اند [۲۱-۲۳]. در میان نانومواد، نانولوله های کربنی و نانوذرات پایه فلزی مانند نانوذرات آهن بعلا قابلیت بالای رسانندگی الکتریکی بیش از نانومواد دیگر برای اصلاح سازی سطوح الکتریکی بکارگرفته شده اند. با توجه به خصوصیات منحصر بفرد نانوکامپوزیت ها در مقایسه با نانومواد سازنده آن انتظار می رود تلفیق نانولوله های کربنی با نانوذرات آهن بتواند حساسیت بالایی را در سطح الکتروادهای مورد استفاده ایجاد نمایند [۲۴].

مایدات یونی ترکیباتی هستند که در دهه های اخیر انقلابی در شاخه های مختلف علم به پا کرده اند. این ترکیبات که جزء مواد شیمیایی سبز هستند به عنوان حلال، نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آسیب زنده به محیط زیست را دارا می باشند. همچنین به علت ساختار باردار آن به عنوان یک اصلاح کننده الکتروشیمیایی برای طراحی سنسورهای مبادله الکترون گزارش شده است [۲۵-۲۷].

در کار حاضر و با توجه به نکات گفته شده در بالا یک سنسور الکتروشیمیایی حساس بر اساس الکترواد خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذرات طلا و مایع یونی برای اندازه گیری ولتامتری متیل دوپا گزارش شده است. نانوذرات طلا با استفاده از تکنیک بیوسنتز تهیه شده و مورد ارزیابی قرار گرفته است. در نهایت سنسور طراحی شده برای آنالیز داروی متیل دوپا در نمونه های دارویی و بیولوژیک بکار گرفته شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

متیل دوپا، پودر گرافیت، نوجول، سدیم هیدروکساید از کمپانی مرک خریداری شد. ۱-متیل-۳-کتیل-۱-ایمیدازولیم کلراید، کلروآریک اسید از کمپانی سیگما تهیه شد. از دستگاه میکروتولب برای انجام بررسی های الکتروشیمیایی استفاده شد. الکترواد نقره-کلریدنقره اشباع به عنوان الکترواد رفرنس، الکترواد پلاتین به عنوان الکترواد کمکی و الکترواد خمیر کربن اصلاح شده

نانوذرات طلا و مایع یونی به عنوان الکتروود کار استفاده شد. بافر فسفات ۰/۱ مولار تهیه شده از فسفریک اسید نیز بعنوان الکتروولیت حامل و سیستم بافری استفاده شد.

۲-۲- روش سنتز نانوذره طلا

برای عصاره گیری از روش خیساندن در حرارت استفاده شد. به این صورت که ۵/۰ گرم گیاه گزنه پس از توزین چند مرتبه با آب دیونیزه به منظور حذف آلودگی‌های سطحی شستشو داده شد. سپس به ۱۰۰ میلی لیتر آب در حال جوشیدن اضافه شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه عصاره بدست آمده از کاغذ صافی واتمن شماره یک عبور داده شد. در تمام مراحل آزمایش از عصاره تازه استفاده گردید.

برای سنتز نانوذرات طلا ۱۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی مولار طلا با ۴۰ میلی لیتر عصاره تهیه شده در مرحله قبل مخلوط شده و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد در $\text{pH} = 10/0$ تنظیم شد. پس از ۲ ساعت محلول از رنگ زرد به نگ قرمز تغییر پیدا کرده و پس از آن با سانتریفوژ دور ۱۲۰۰۰ دوربردقیقه نانوذرات طلا جداسازی شد. پودر تهیه شده خشک و برای اصلاح سازی الکتروود بکار گرفته شد.

۲-۳- تهیه سنسور

برای تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده، مقدار ۰/۹۶ گرم پودر گرافیت و ۰/۰۴ گرم نانوذره طلا را توزین کرده و در یک هاون دستی در حضور دی اتیل اتر به عنوان همگن کننده فرار ریخته شد. در ادامه و پس از پراندن حلال با استفاده از مقدار مشخصی روغن نوجول و مایع یونی پودر تهیه شده به خمیر تبدیل شد. خمیر تهیه شده پس از یکتوافت شدن به انتهای لوله شیشه ای انتقال داده شده و و با استفاده از یک سیم مسی ارتباط الکتریکی با دستگاه برقرار شد.

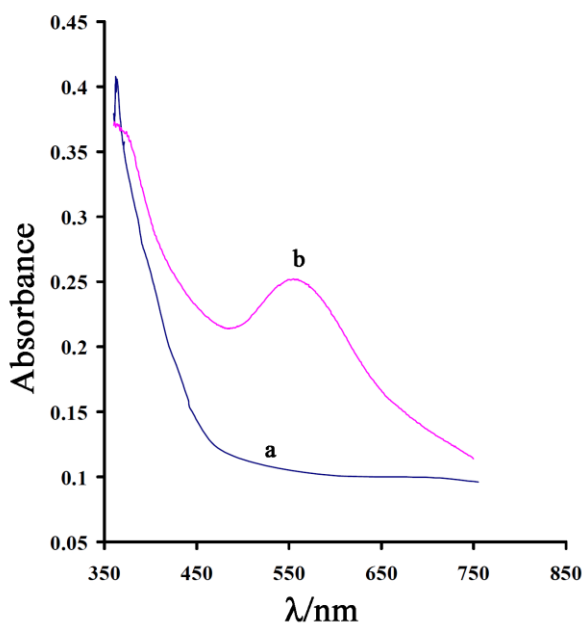
۲-۴- تهیه نمونه حقیقی

نمونه‌های ادرار پس از تهیه سانتریفوژ شده (دور ۵۰۰۰ دور بردقیقه) و سپس با استفاده از صافی های ریز خالص سازی شد. نمونه تهیه شده در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. نمونه قرص پس از خرید از بازار محلی در داخل هاون پودر شد. نمونه پودر شده در بافر حجم ۲۵ در داخل بالن ژوژه به حجم رسانده و غلظت‌های مختلف دارو تهیه شد. از روش افزایش استاندارد برای اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

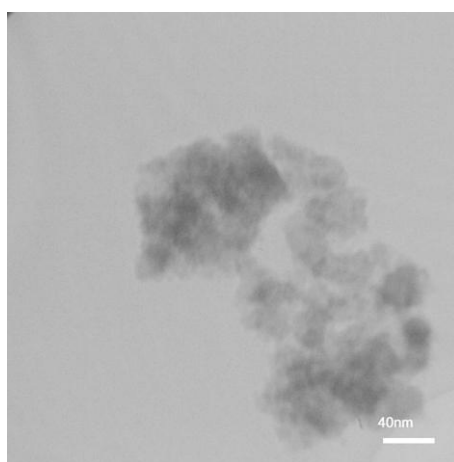
۳-۱ - مشخصه یابی نانوذره سنتزی و مورفولوژی آن

برای بررسی سنتز نانوذرات طلا از طیف بینی اسپکتروسکوپی مرئی-فرابنفش استفاده شد (شکل ۱). همانطور که در طیف (۱-ا) نشان داده شده است، نمک طلا هیچ پیک جذب مشخصی را نشان نمی‌دهد در حالیکه پس از سنتز نانوذرات طلا پیک جذب حدود ۵۲۰ نانومتر مشاهده شده است که مربوط به جذب پلاسمونهای سطح نانوذرات طلا است (۱-ب).



شکل ۱) طیف جذب مرئی-فرابنفش نمک طلا (a) و نانوذرات طلا (b)

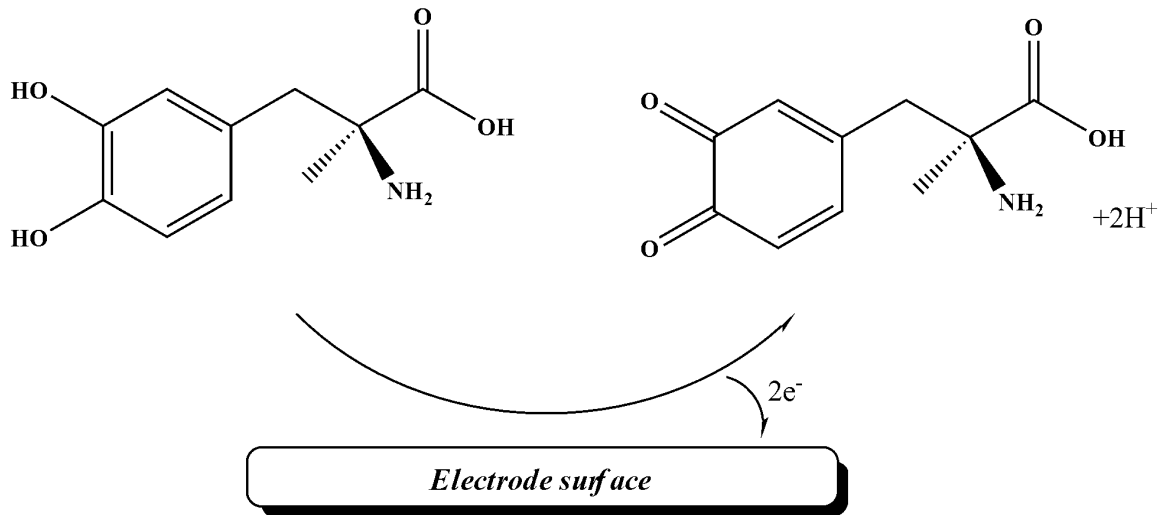
سایز و شکل نانوذرات طلای سنتزی از روش میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری سنتز صحیح نانوذرات طلا به شکل کروی و اندازه ذرات حدود ۱۵ نانومتر را نشان شد.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات طلا

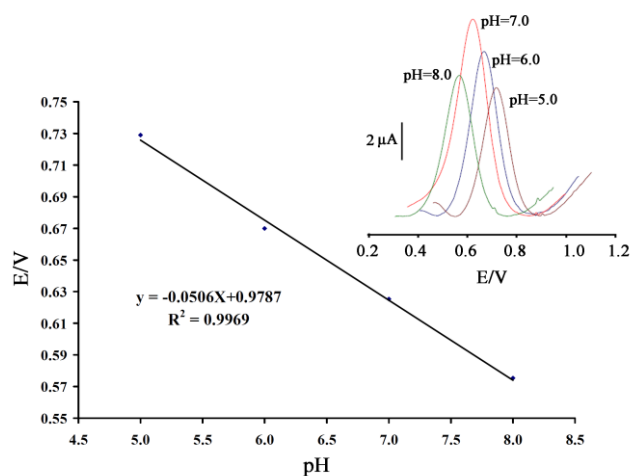
۳-۲- بررسی اکسایش متیل دوپا در سطح الکترواد اصلاح شده

متیل دوپا یک آرومی کتکولی بوده که فرایند اکسایش آن با توجه به مکانیزم ارائه شده [۲۸] در شکل ۳ وابسته به تغییرات pH است. براین اساس در وحله اول این فاکتور مهم بهینه سازی شد.



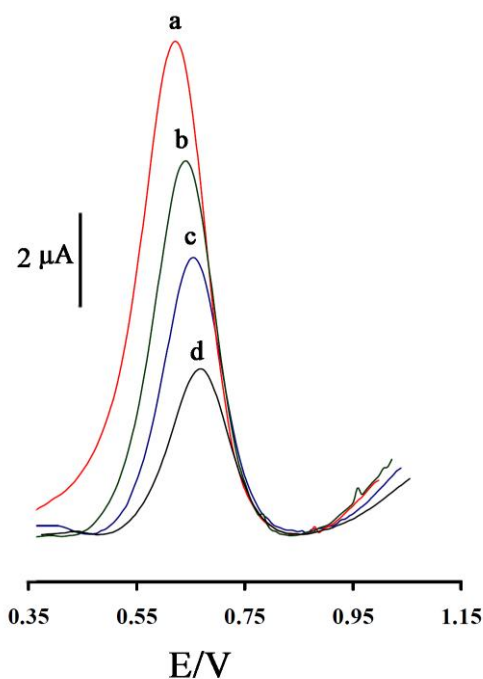
شکل ۳- مکانیزم الکترواکسیداسیون متیل دوپا

شکل ۴ داخلی ولتاموگرام های موج مربعی الکترواد اصلاح شده در حضور ۱۰۰ میکرومولار متیل دوپا را نشان می دهد. همانطور که مشاهده شده است بیشترین جریان کاتالیزوری در سطح الکترواد اصلاح شده در pH=۷/۰ مشاهده شده است. لذا این شرایط به عنوان شرایط بهینه برای ادامه کار انتخاب شد. از طرفی با افزایش pH محیط پتانسیل اکسایش متیل دوپا به سمت مقادیر منفی تر جابجا شده است که برطبق شکل ۴ شیب این منحنی برابر ۵۵ میلی ولت بر pH است که با مقایسه با معادله نرنست میزان برابر الکترواد و پروتون را در یک فرایند الکتروشیمیایی نشان می دهد..



شکل ۴- منحنی تغییرات پتانسیل برحسب pH برای الکترواکسیداسیون ۱۰/۰ میکرومولار متیل دوپا. شکل داخلی) ولتاموگرام موج مربعی ۱۰۰/۰ میکرومولار متیل دوپا بر در pH بین ۵/۰ تا ۸/۰

پس از بهینه سازی pH، بررسی فرایند اصلاح سازی الکتروود بروی سیگنال متیل دوپا مورد آنالیز قرار گرفت. اکسایش متیل دوپا در سطح الکتروود اصلاح شده در پتانسیل ۶۱۷ میلی ولت با شدت جریان ۱۰/۳ میکروآمپر رخ داده است (شکل ۵-a). از طرفی سیگنال اکسایش متیل دوپا در سطح الکتروود اصلاح شده با مایع یونی در پتانسیل ۶۳۳ میلی ولت و با جریان ۷/۷۳ میکروآمپر مشخص شده است (شکل ۵-b). همچنین اصلاح الکتروود خمیر کربن با نانوذره طلا باعث ایجاد سیگنال اکسایشی در پتانسیل ۶۴۲ میلی ولت با جریان ۵/۷۶ میکروآمپر شده است (شکل ۵-c). سیگنال ضعیفی در پتانسیل ۶۶۶ میلی ولت با جریان ضعیف ۳/۳۹ میکروآمپر برای متیل دوپا در سطح الکتروود خمیر کربن ساده مشاهده شده است (شکل ۵-d). مقایسه سیگنال های d، b و c با سیگنال اکسایشی a نشان می دهد حضور مایع یونی نانوذرات طلا می تواند سیگنال اکسایشی را افزایش داده و اورولتاژ اکسایشی دارو را کاهش داده است.

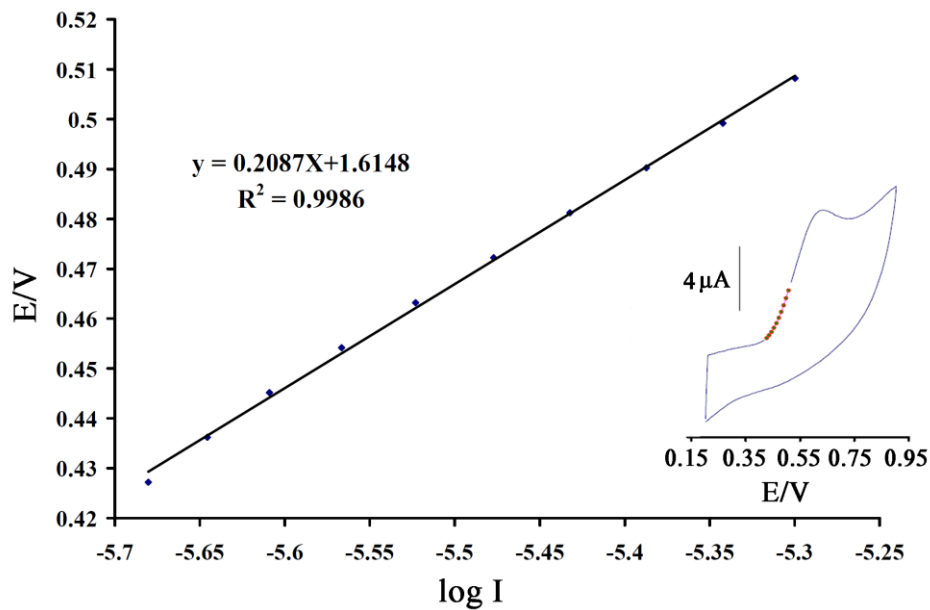


شکل ۵- ولتاموگرام موج مربعی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی و نانوذره طلا در حضور ۱۰۰ میکرومولار متیل دوپا (a)، ولتاموگرام موج مربعی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مایع یونی در حضور ۱۰۰ میکرومولار متیل دوپا (b)، ولتاموگرام موج مربعی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذره طلا در حضور ۱۰۰ میکرومولار متیل دوپا (c)، ولتاموگرام موج مربعی الکتروود خمیر کربن در حضور ۱۰۰ میکرومولار متیل دوپا (d)

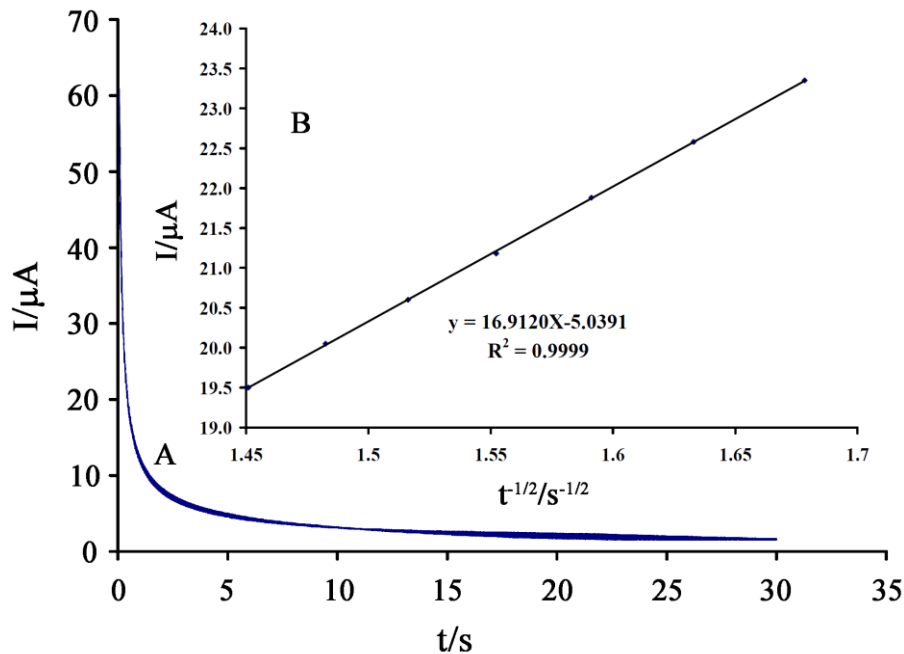
برای بررسی سینتیک فرایند اکسایش متیل دوپا و تعیین ضریب انتقال الکترون (α) از منحنی تافل استفاده شد. بدین منظور از داده‌های مربوط به ولتاموگرام‌های روبش خطی در محدوده‌ای که سینتیک کنترل کننده فرایند است (قسمت بالا رونده نمودار) استفاده شد. شیب منحنی تغییرات لگاریتم جریان بر حسب پتانسیل برابر با $\frac{n(1-\alpha)F}{2/303RT}$ می‌باشد. با توجه به مقادیر

معلوم برای $R=8/314$ ، $F=96485$ و $T=298$ مقدار α محاسبه می‌شود. شکل (۶) نمودار تافل برای متیل دوپا را نشان می‌-

دهد. با توجه شیب مشاهده شده در شکل ۶ و معادله تافل مقدار ضریب انتقال الکترون $\alpha=0/8$ بدست آمده است. این ضریب انتقال الکترون نشان میدهد که سیستم از حالت برگشت پذیری خارج شده است. برای بررسی های ترمودینامیکی و تعیین ضریب نفوذ داروی متیل دپا از تکنیک کروئوآمپرومتری استفاده شد. برای ثبت کروئوآمپروگرام مربوط به ۵۰۰ میکرومولار متیل دپا، پله پتانسیل ۶۰۰ میلی ولت انتخاب شد (شکل ۷-A). با استفاده از



شکل ۶- منحنی تافل مستخرج شده از ولتاموگرام چرخه ای نشان داده شده در شکل داخلی در حضور متیل دپا با اسکن ریت ۲۰ میلی ولت بر ثانیه



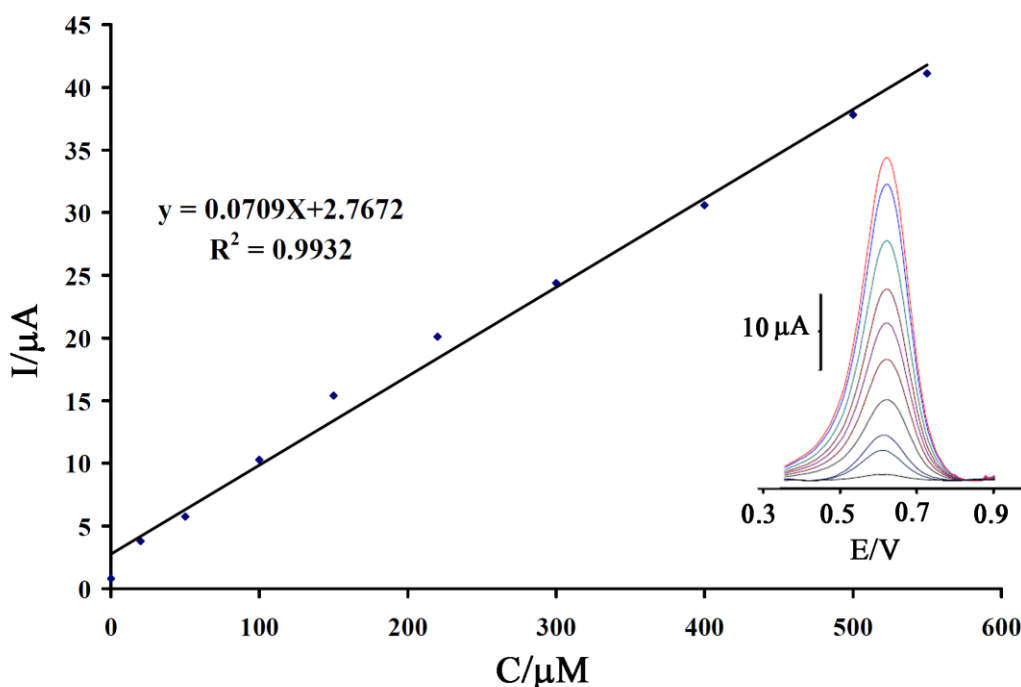
شکل ۷- کروئوآمپروگرام ۵۰۰ میکرومولار متیل دپا در سطح الکتروود اصلاح شده با مابغ یونی و نانوذره طلا (A)، منحنی کاترل مستخرج شده از کروئوآمپروگرام (B).

قسمت پایین رونده کروئوآمپروگرام و در محدوده تخت کنترل نفوذ، منحنی کاترل رسم شده و با استفاده از شیب منحنی کاترل (معادله ۱):

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

مقدار ضریب نفوذ برای اکسایش متیل دوپا در محلول $D = 1/19 \times 10^{-6}$ سانتی‌متر مربع بر ثانیه محاسبه شد.

توانمندی سنسور در اندازه‌گیری متیل دوپا با استفاده از روش ولتامتری موج مربعی بررسی شد (شکل ۸). سنسور طراحی شده امکان آنالیز متیل دوپا در گستره خطی غلظتی ۰/۰۸ تا ۵۵۰ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۰۴ میکرومولار را فراهم آورده است.



شکل ۸- منحنی تغییرات جریان برحسب تغییرات غلظت متیل دوپا در سطح الکترود اصلاح شده در شرایط بهینه. شکل داخلی ولتاموگرام‌های مربوطه برای تغییرات مختلف غلظت متیل دوپا

اثر گونه‌های مزاحم بروی سیگنال اکسایشی متیل دوپا برای بررسی گزینش پذیری سنسور در حضور ۲۰ میکرومولار دارو بررسی شد. بدین منظور تغییرات در جریان و یا پتانسیل در حد ۵٪ مورد قبول انتخاب شد. نتایج در جدول (۱)، نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده شده است مزاحمت قابل توجهی در آنالیز متیل دوپا در سطح الکترود اصلاح شده با نانوذره طلا و مایع یونی مشاهده نشده است.

جدول ۱. بررسی مزاحمت گونه‌های خارجی در اندازه‌گیری ۲۰/۰ میکرومولار از متیل دوپا

حد مجاز غلظت گونه به غلظت بنزرآزید	گونه‌های مورد بررسی
۱۰۰۰	گلوکز، Br^- , Na^+ , Li^+
۷۰۰	فنیل آلانین، گلايسين، والين، آلانين، اوره، ویتامین بی ۲ و بی ۶
۱۰	دوپامین
اشباع	نشاسته

توانمندی سنسور برای آنالیز متیل دوپا در نمونه‌های دارویی و بیولوژیک به عنوان یک فاکتور مهم برای یک سنسور جدید مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌های حقیق تهیه شده بر طبق دستورالعمل ارائه شده در بخش (۲-۴) بصورت مستقیم و با استفاده از روش افزایش استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج درصد بازبازی نشان می‌دهد که سنسور پیشنهادی قابلیت مناسبی برای آنالیز متیل دوپا در نمونه‌های حقیق را دارد.

جدول ۲. آنالیز بنزرآزید در نمونه‌های حقیقی (تعداد دفعات آزمایش برابر چهار است)

نمونه	مقدار اضافه شده میکرومولار	مقدار تعیین شده میکرومولار	بازبازی
قرص	---	$5/16 \pm 0/22$	---
ادار	۵/۰۰	$9/96 \pm 0/38$	۹۸/۰۳
---	۲۰/۰۰	کمتر از حد تشخیص	---
---	---	$20/56 \pm 0/89$	۱۰۲/۸

۴- نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی، الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات طلا و مایع یونی ۱-متیل-۳-اکتیل-ایمیدازولیم کلراید به عنوان سنسور برای آنالیز متیل دوپا طراحی شد. نانوذرات طلا با استفاده از تکنیک بیوسنتز تهیه شده و برای اصلاح سازی الکتروکد بکار گرفته شد. الکتروکد اصلاح شده باعث افزایش حساسیت آنالیزی متیل دوپا و کاهش اضافه ولتاژ این دارو در مقایسه با خمیر کربن اصلاح شده است. الکتروکد اصلاح شده گستره خطی ۵۵۰/۰-۰/۰۸ میکرومولار و حدتشخیص ۰/۴ میکرومولار برای آنالیز متیل دوپا بکار گرفته شد. سنسور طراحی شده توانایی مناسبی برای آنالیز متیل دوپا در نمونه‌های دارویی و بیولوژیک به عنوان نمونه‌های حقیقی بکار گرفته شد.

۵- مراجع

[1] R. Bavandpour, H. Karimi-Maleh, M. Asif, V.K. Gupta, N. Atar, M. Abbasghorbani, *Journal of Molecular Liquids* **213** (2016) 369.

[2] F. Karimi, A.F. Shojaei, K. Tabatabaeian, S. Shakeri, *Journal of Molecular Liquids* **242** (2017) 685

- [3] A.F. Shojaei, K. Tabatabaeian, S. Shakeri, F. Karimi, *Sensors and Actuators B* **230** (2016) 607.
- [4] H. Beitollahi, H. Karimi-Maleh, H. Khabazzadeh, *Analytical Chemistry* **80** (2008) 9848.
- [5] H. Yaghoobian, H. Karimi-Maleh, M.A. Khalilzadeh, F. Karimi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4** (2009) 993.
- [6] M. Shabani-Nooshabadi, M. Roostaei, H. Karimi - Maleh, *J. Iran. Chem. Soc.* **14** (2017) 955.
- [7] M. Fouladgar, *Measurement* **86** (2016) 141.
- [8] A.A. Ensafi, M.M. Abarghoui, B. Rezaei, *Electrochimica Acta* **123** (2014) 219.
- [9] A.A. Ensafi, H. Karimi- Maleh, *Drug testing and analysis* **3** (2011) 325.
- [10] A.A. Ensafi, T. Khayamian, F. Hasanpour, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* **48** (2008) 140.
- [11] S. Mohamed, C. Candela, R. Riva, M. Contin, *Practical Laboratory Medicine*, **10** (2018) 15.
- [12] A.A. Ensafi, B. Rezaei, S. Nouroozi, *Analytical sciences* **20** (2004) 1749.
- [13] A. Baghizadeh, H. Karimi-Maleh, Z. Khoshnama, A. Hassankhani, M. Abbasghorbani, *Food analytical methods* **8** (2015) 549.
- [14] H. Karimi-Maleh, M. Moazampour, A.A. Ensafi, S. Mallakpour, M. Hatami, *Environmental Science and Pollution Research* **21** (2014) 5879.
- [15] H. Karimi-Maleh, M. Moazampour, H. Ahmar, H. Beitollahi, A.A. Ensafi, *Measurement* **51** (2014) 91.
- [16] M.L. Yola, V.K. Gupta, T. Eren, A.E. Şen, N. Atar, *Electrochim. Acta* **120** (2014) 204.
- [17] N.F. Atta, M.F. El-Kady, A. Galal, *Anal. Biochem.* **400** (2010) 78.
- [18] N.F. Atta, M.F. El-Kady, A. Galal, *Sens. Actuators B* **141** (2009) 566.
- [19] B.J. Sanghavi, A.K. Srivastava, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 8638.
- [20] B.J. Sanghavi, A.K. Srivastava, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 4188.
- [21] L. Shang, F. Zhao, B. Zeng, *Food Chem.* **151** (2014) 53.
- [22] F. Xiao, C. Ruan, L. Liu, R. Yan, F. Zhao, B. Zeng, *Sensors Actuators B Chem.* **134** (2) (2008) 895.
- [23] Y. Zhao, Y. Gao, D. Zhan, H. Liu, Q. Zhao, Y. Kou, Y. Shao, M. Li, Q. Zhuang, Z. Zhu, *Talanta* **66** (1) (2005) 51.
- [24] R. Rahmawati, A. Taufiq, B. Yulianto, I. Noviandri, D.A. Setyorini, D. Kurniadi, *AIP Conference Proceedings* 1958, 020016 (2018); doi: 10.1063/1.5034547.
- [25] M. Fouladgar, H. Karimi-Maleh, *Ionics* **19** (2013) 1163.
- [26] D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta* **607** (2) (2008) 126.
- [27] F. Khaleghi, A.E. Irai, R. Sadeghi, V.K. Gupta, Y. Wen, *Sensors* **16** (6) (2016) 747.
- [28] M. Fouladgar, H. Karimi-Maleh, *Ionics* **19** (2013) 1163.