

اندازه گیری الکترو تجزیه ی همزمان مورفین و فنیل افرین با بهره گیری از الکترو

کربن-سرامیک اصلاح شده با نانولوله های کربنی و مایع یونی

بیوک حبیبی*، زهرا ایازی و جلال رستمی

دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۲۴ تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۴/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۰۷

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، الکترو کربن-سرامیک تهیه شده به روش سل-ژل با استفاده از نانوکامپوزیتی از اصلاحگرهای نانولوله های کربنی چند دیواره (MWCNT) و مایع یونی (IL) اصلاح شد. فرآیند اصلاح از طریق قطره گذاری سوسپانسیونی از IL/MWCNT در مخلوط N-N دی متیل فرم امید و آب بر سطح الکترو کربن-سرامیک صورت گرفت. مطالعات الکتروشیمیائی نشان داد که الکترو کربن-سرامیک اصلاح شده با کامپوزیت نانولوله های کربنی چند دیواره و مایع یونی (IL/MWCNT/CCE) خواص الکتروکاتالیزی بالائی در قبال اکسیداسیون مورفین و فنیل افرین دارد. خواص الکتروکاتالیزی IL/MWCNT/CCE در اکسیداسیون مورفین و فنیل افرین با الکترو کربن-سرامیک اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره تنها (MWCNT/CCE) و نیز الکترو کربن-سرامیک اصلاح نشده (CCE) مقایسه شد. ولتاموگرام های چرخه ای این دو ترکیب نشان دادند که جریان دماغه اکسیداسیون آنها روی IL/MWCNT/CCE از جریان دماغه روی MWCNT/CCE و CCE برهنه بزرگتر است، که از خصوصیات الکتروکاتالیزیکی بهتر نانوکامپوزیت حاصل از استفاده ی همزمان MWCNT و IL ناشی می شود. نتایج حاصل از این مطالعات نشان داد، که این الکترو کربن می تواند به عنوان حسگری مناسب، برای اندازه گیری انفرادی و همزمان مورفین و فنیل افرین در حد میکرومولار به کار رود. اندازه گیری انفرادی دو ترکیب ذکر شده به دو روش ولتامتر چرخه ای (CV) و پالس ولتامتری تفاضلی (DPV) انجام شد و تشخیص برای هر دو گونه با روش پالس ولتامتری تفاضلی محاسبه و گزارش گردید. علاوه بر این اندازه گیری همزمان مورفین و فنیل افرین با استفاده از الکترو IL/MWCNT/CCE امکان پذیر بوده و دو ترکیب مورد نظر بدون مزاحمت یکدیگر قابل اندازه گیری اند.

کلمات کلیدی: الکترو کربن-سرامیک، الکترو اصلاح شده، مایع یونی، نانولوله های کربنی چند دیواره، مورفین، فنیل افرین، اندازه گیری همزمان.

۱- مقدمه

در سال های اخیر بهره گیری از نانوذرات بخصوص نانولوله های کربنی در شیمی تجزیه، افق های جدیدی در تشخیص و اندازه گیری برخی از ترکیبات شیمیایی، داروئی و بیولوژیکی باز کرده است. یکی از مزایای جذاب و عمده نانوذرات، تسهیل فرایند انتقال الکترون در واکنش های الکتروشیمیائی است. به همین دلیل به عنوان اصلاحگر در ساخت حسگرها و زیست حسگرها استفاده شده و از طریق افزایش سینتیک واکنش های الکتروشیمیایی کند راهی برای اندازه گیری الکتروشیمیایی آنها فراهم

می نمایند [۵-۱]. نانولوله های کربنی (CNTs) که برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما^۱ کشف شدند [۶]، از جمله این مواد هستند که به علت داشتن خواص مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فرد به عنوان الکتروکاتالیست در تهیه حسگرها برای تعیین مقدار ترکیبات مختلف در غلظت های بسیار پایین بکار برده می شوند. CNTها بدلیل وضعیت خاص ساختاری، ویژگی های منحصر به فردی دارند. این لوله ها که طولی کمتر از چند میکرومتر دارند از نسبت طول به قطر در حدود ۱۰۰۰ برابر برخوردارند بطوریکه می توان آنها را به صورت ساختارهای تقریباً تک بعدی در نظر گرفت. این ساختارهای تک بعدی منشا خصوصیات مهم و ویژه ای در CNTs می شود. از طرف دیگر بدلیل انحنای ساختاری، اوربیتالهای π تک الکترونی در بیرون دیواره CNTs غیرمستقرتر و آزادتر می باشند و باعث تقویت خصوصیات مکانیکی، رسانایی، الکتریکی و فیزیکی CNTها می شوند. از آنجایی که نانولوله های کربنی قادرند جریان الکتریسته را به وسیله انتقال بالستیک الکترون بدون اصطکاک از سطح خود عبور دهند، این جریان ده ها برابر بیشتر از جریانی است که از سیم مسی می تواند عبور می کند.

حساسیت بالای روش های ولتامتری در صورت استفاده از CNTs به عنوان اصلاحگر در منابع علمی بوضوح دیده شده است [۷و۸]. خصوصیت هایی مثل مساحت سطحی بالا (نسبت سطح به حجم بالا)، توانایی در تسریع انتقال بار و مقاومت مکانیکی بالا باعث کارایی و عملکرد مناسب CNTs بعنوان اصلاحگرهایی مناسب برای اصلاح سطح الکترودها می باشند که باعث افزایش حساسیت الکتروود برای آشکارسازی الکتروشیمیایی گونه های الکتروفعال می شوند.

امروزه از مایعات یونی نیز به دلیل داشتن هدایت الکتریکی بالا در زمینه های مختلف الکتروشیمی استفاده می شود و کاربردهای مختلفی از جمله به عنوان حلال بدون استفاده از الکترولیت زمینه، بهبود خواص الکتروکاتالیزی نانوذرات کربنی از جمله نانولوله های کربنی، پایداری انواع اصلاحگرها و نیز اصلاح کننده الکترودی پیدا کرده اند [۹-۱۲]. مایعات یونی مانند سایر نمک ها از یک کاتیون و یک آنیون تشکیل شده اند که کاتیون شامل گروه های آلی حجیم مانند ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولیدینیوم، آمونیوم و فسفونیوم و آنیون هم شامل آنیون های آلی مانند تری فلئورومتیل سولفونات (TfO⁻)، تری فلئورو استات [(CF₃CO₂)⁻]، بیس [تری فلئورومتیل) سولفونیل] ایمید (Tf₂N⁻) و یا آنیون های معدنی نظیر کلراید، برمید، نیترات، پرکلرات، تترافلئورو بورات، هگزا فلئورو فسفات و غیره می باشد. مایعات یونی را به خاطر این ساختارشان حلال های غیرمولکولی نیز می نامند [۱۳ و ۱۴].

از سال ۲۰۰۳، معلوم شده که مایعات یونی از نوع ایمیدازولیوم تمایل دارند وقتی که با نانولوله های کربنی مخلوط می گردند به شکل ژل درآیند که در آنها مایعات یونی از طریق اتصال عرضی در وسط نانولوله های کربنی واقع می شوند [۱۵]. به طرز مشابهی، مواد با هدایت الکتریکی بالا می تواند از مایع یونی قابل پلیمریزه شدن و نانولوله های کربنی تشکیل شوند. ترکیب

^۱Ijima

خصوصیات بی نظیر مایعات یونی و CNTها باعث می‌شود که نانوکامپوزیت‌های حاصل از این مواد، خواص الکتروشیمیایی فوق‌العاده‌ای از خود نشان دهند، و توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کنند [۱۶]. نانوکامپوزیت IL/CNTs توسط ایجاد برهمکنشی از نوع π بین ساختار آروماتیکی مایعات یونی با بدنه گرافیتی نانو لوله‌ها بوجود می‌آورد. این برهمکنش ایجاد شده خواص جدیدی به CNTs می‌دهد که کاملاً با CNTs اولیه متفاوت است. در الکترودهای اصلاح شده بر پایه هیبرید IL/CNTs انتقال الکترون بین الکتروود و مولکول تثبیت شده راحتتر صورت می‌گیرد.

مورفین ($C_{17}H_{19}NO_3$) آلکالوئیدی است که بر سیستم عصبی تأثیر گذاشته، به عنوان ماده‌ی مخدر به طور گسترده مورد استفاده‌ی مجاز یا غیر مجاز قرار می‌گیرد. مصرف بیش از اندازه آن می‌تواند باعث انقطاع سیستم عصبی مرکزی شود. از این رو برای جلوگیری از مسمومیت ناشی از سوء استعمال آن اندازه‌گیری دقیق آن در خون و یا ادرار شخص بیمار دارای اهمیت فراوانی است. همچنین تجزیه و تحلیل مورفین در مایعات بیولوژیکی در پزشکی قانونی به عنوان شاخص استفاده از مورفین و نیز در مطالعات داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷ و ۱۸].

فنیل‌افرین یک فنیل‌آلکیل‌آمین با گروه‌الکلی ($C_9H_{13}NO_2$)، محرک سمپاتیک به صورت کریستال‌های سفید رنگ و یا نمک زرد کم رنگ قابل حل در آب است. فنیل‌افرین برای کاهش نشانه‌های احتقان ناشی از سرماخوردگی، تب یونجه یا سایر آلرژی‌های قسمت فوقانی دستگاه تنفس مصرف می‌شود. فنیل‌افرین در بسیاری از فرآورده‌های موضعی برای برطرف کردن نشانه‌های آلرژی وارد شده و جزء برخی از قرص‌های ضد سرماخوردگی است. این دارو با منقبض کردن رگ‌های خونی داخل چشم می‌تواند التهاب را کاهش دهد. نیاز کنترل کیفیت دقیق در صنعت داروسازی و نیز اندازه‌گیری آن در مایعات و نمونه‌های بیولوژیکی، ابداع و توسعه انواع روش‌های تجزیه‌ای می‌طلبد. روش‌های مختلفی برای تعیین مقدار این ترکیب به کار رفته است، که اکثر آنها جزء روش‌های جداسازی مثل کروماتوگرافی و یا اسپکتروسکوپی است [۱۹ و ۲۰]. اگرچه کارهای تحقیقاتی متعددی روی اندازه‌گیری انفرادی این دو ترکیب در مجلات مختلف به چاپ رسیده است [۳۱-۲۱] اما مطالعات کتابخانه‌ای نشان می‌دهد که تا به حال اندازه‌گیری همزمان این دو ترکیب در کنار هم گزارش نشده است.

در کار پژوهشی حاضر سعی بر آن است که از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و مایع یونی [۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات ($EMIBF_4$)] بصورت کامپوزیت جهت اصلاح الکتروود کربن-سرامیک استفاده شود. کربن-سرامیک در بسیاری از موارد، یک بستر الکتروودی ایده‌آل است. مهمترین خواص الکترودهای کربن-سرامیک هدایت الکتریکی بالا، پنجره پتانسیل بزرگ، خواص مکانیکی خوب، سختی مناسب، سطح تجدیدپذیر، پایداری در حلال‌های گوناگون و قیمت پایین می‌باشد [۳۲ و ۳۳]. بعد از مطالعه خواص الکتروشیمیایی و پایداری الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت مایع یونی و نانولوله‌های کربنی، خواص الکتروکاتالیستی آن در قبال ماده اعتیاد آور مورفین و ترکیب فنیل‌افرین مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس مقدار این دو ترکیب

توسط الکترو اصلاح شده با نانوکامپوزیت IL/MWCNT اندازه گیری شده و صحت روش مورد ارزیابی قرار گرفته و در نهایت امکان اندازه گیری همزمان دو ترکیب مورد نظر بررسی و روشی برای این منظور ابداع می گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

نانولوله های کربنی چند دیواره (MWCNT) با درجه خلوص ۹۵٪، قطر بین ۲۰-۱۰ nm و طول تقریبی (۱ μm) از شرکت نانولب (MA و Brighton و Nanolab) خریداری شد. مورفین سولفات و فنیل افرین از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند. مایع یونی [۱- اتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوروبورات (EMIBF₄)]، متیل تری متوکسی سیلان (MTMOS)، N-N دی متیل فرمامید (DMF)، اسید کلریدریک (HCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، دی پتاسیم هیدروژن فسفات و پودر گرافیت همگی از شرکت مرک یا فلوکا تهیه شده اند.

۲-۲- وسایل و تجهیزات

آزمایش های الکتروشیمیایی انجام گرفته در این پروژه تحقیقاتی با استفاده از دستگاه اتولب (گالوانواستا/پتانسیواستا) AUTOLAB PGSATAT-100 (POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT) مجهز به رابط USB، نرم افزار GPES و در اتصال با سیستم سه الکترودی و کامپیوتر شخصی برای ذخیره و پردازش داده ها انجام گرفت. تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه SEM ساخت شرکت فلیپس مدل XL30، حمام فرا صوت برای به هم زدن و پخش محلول MWCNT و IL در حلالها استفاده شده، دستگاه pH متر چند منظوره ساخت شرکت متروهم مدل ۷۴۴ برای تنظیم pH محلول و ترازوی Sartorius مدل LA120S برای وزن کردن مقادیر مورد نیاز مواد شیمیایی جامد و دستگاه سانتریفیوژ با دور ۸۰۰۰ rpm از جمله دستگاههای مورد استفاده در آزمایش های الکتروشیمیایی و همراه آن بودند.

۲-۳- تهیه الکتروود کربن- سرامیک اصلاح نشده

تهیه CCE توسط روشی که لو^۲ و همکارانش [۳۴] نخستین بار در سال ۱۹۹۴ برپایه ی روش سل-ژل پیشنهاد کردند، صورت گرفت، که شامل پخش کردن پودر گرافیت در درون محلول سل-ژل (مخلوط متیل تری متوکسی سیلان، متانول و هیدروکلریک اسید) می باشد. به این ترتیب که ابتدا مخلوطی از ۰/۹ ml متانول، ۰/۶ ml MTMOS و ۰/۶ ml اسید هیدروکلریک ۰/۱ M به مدت حدود ۱۵ الی ۲۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی به هم زده شده، بلافاصله در مرحله شیری

²Lev

شدن، میزان ۰/۳ گرم پودر گرافیت به مخلوط حاصل اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه کاملاً به هم زده شد آنگاه ترکیب حاصل درون لوله تفلونی کوچک (قطر ۳/۹ mm و طول ۷ mm) قرار داده شده و پرس شد. سپس الکتروود حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شده تا کاملاً خشک شود. سطح CCE به دست آمده توسط کاغذ پولیش صاف شد. الکتروود به دست آمده پس از اتصال سیم مسی نازک قابلیت استفاده در کاربردهای الکتروشیمیایی را دارد.

۲-۴- تهیه الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با نانوکامپوزیت

برای تهیه IL/MWCNT/CCE، MWCNTها در حلال مخلوط آب و N-N دی متیل فرمامید به نسبت ۳:۱ به طور همگن پخش شد. برای این منظور ۲/۰ mg از کربن نانوتیوب‌های چند دیواره را درون ۵/۰ ml محلول DMF- H₂O (۳:۱) ریخته شده و به مدت ۱۵ دقیقه در درون حمام فراصوت قرار داده شد، تا ذرات CNTs به طور کامل و همگن در حلال پخش شوند سپس به میزان ۲٪ IL به مخلوط اضافه شده و دوباره به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. برای اصلاح CCE، ابتدا سطح الکتروود به طور کامل پولیش^۳ داده می شود تا سطحی صاف برای اصلاح به دست آید و سپس با آب مقطر شسته می شود. در آخر حدود ۲۰ μl سوپانسیون MWCNT و IL در DMF-H₂O (۳:۱) توسط سمپلر بر روی سطح الکتروود قرار داده شده و اجازه داده می شود تا در دمای آزمایشگاه به طور کامل جذب و خشک شود. برای تهیه الکتروود اصلاح شده با MWCNTهای تنها همان روش بدون استفاده از مایع یونی عمل گردید.

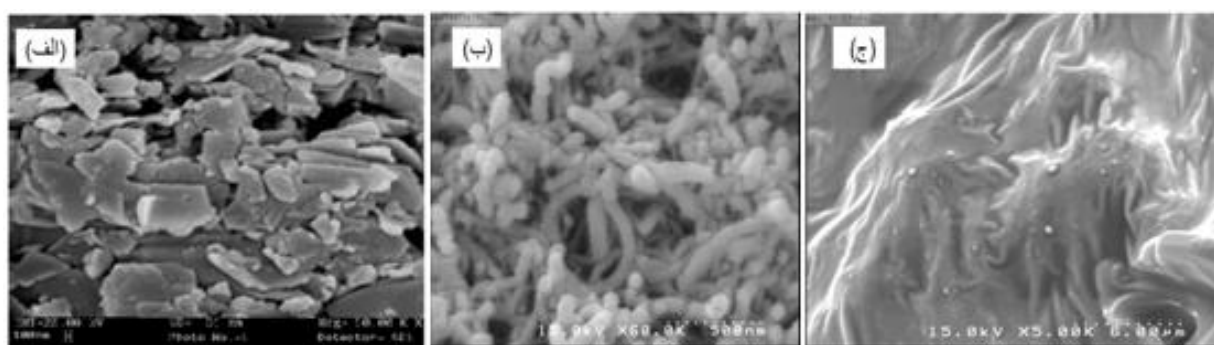
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی سطحی الکتروودهای اصلاح شده

بهترین بستر برای اصلاحگرهای CNTs و IL/CNTs بستری است که شکل پذیر، قابل نفوذ، فشرده و در عین حال متخلخل باشد. الکتروود کربن- سرامیک با دارا بودن تمام این ویژگی‌ها بهترین گزینه برای بستر این اصلاحگرها است. الکتروود کربن-سرامیک اصلاح شده با CNTها بدلیل خصوصیات رسانایی و مکانیکی خوب، خواص الکتروکاتالیتیکی مناسبی را نسبت به الکتروود کربن-سرامیک برهنه نشان داده است. مطالعه نتایج منتشر شده نشان می‌دهد که تجمع CNTها بر روی الکتروود کربن-سرامیک اکثر اوقات باعث افزایش جریان ردوکس و همچنین کاهش فوق پتانسیل در الکتروکاتالیز خیلی از آنالیت‌ها می شود [۳۵-۳۸]. همچنین از ویژگی‌های مهم نانو لوله‌های کربنی همراه با مایعات یونی نسبت سطح به حجم بالای آنهاست لذا اصلاح سطح الکتروود کربن-سرامیک برهنه با کامپوزیت CNTها بر مساحت سطح و در نتیجه هدایت آنها می‌افزاید. برای مطالعه ویژگی‌های سطح الکتروود کربن-سرامیک برهنه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بکار رفته است. نتایج بدست آمده پس از تمیز کردن

³Polish

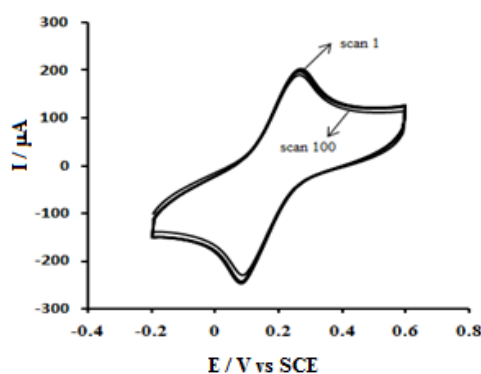
سطح الکتروود با کاغذ پولیش ۱۵۰۰ تهیه شده، در شکل ۱- (الف) نشان داده شده است. همانطور که از شکل پیداست سطح این الکتروود دارای صفحات پولک مانند و متخلخل و در عین حال فشرده است. شکل ۱- (ب) تصویر SEM الکتروود کربن-سرامیک اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره تنها را نشان می‌دهد. تصویر به دست آمده سطح اسپاگتی (ماکارونی) مانندی را نشان می‌دهد که به صورت یکنواخت تمام سطح CCE را پوشانده است. شکل ۱- (ج) تصویر SEM الکتروود کربن-سرامیک اصلاح شده با کامپوزیت نانولوله‌های کربنی چند دیواره و مایع یونی را نشان می‌دهد. همانطوری که ملاحظه می‌شود مایع یونی استفاده شده در تهیه کامپوزیت نانو لوله‌های کربنی مانند خمیری آنها را در هم گرفته و اثری از ذرات اسپاگتی مانند نانو لوله‌های کربنی چند دیواره نمانده است.



شکل ۱. تصویر SEM (الف) الکتروود کربن-سرامیک برهنه، (ب) الکتروود کربن-سرامیک اصلاح شده با MWCNT تنها و (ج) الکتروود کربن-سرامیک اصلاح شده با IL/MWCNT.

۳-۲- بررسی پایداری IL/MWCNTs/CCE در قبال چرخه پتانسیل و زمان

پایداری دراز مدت، یکی از خصوصیات مهم سنسورها و بیوسنسورها است. پایداری مؤثر یک الکتروود اصلاح شده از طریق ثبت نتایج حاصل از رفتار خود اصلاح گر و یا رفتار الکتروشیمیایی یک گونه برگشت پذیر در روی الکتروود اصلاح شده بعد از روبش متوالی ولتاموگرام چرخه‌ای به اثبات می‌رسد. شکل ۲، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فری سیانید آهن را در روبش‌های اول و ۱۰۰ام نشان می‌دهد. همانطوری که در شکل ملاحظه می‌شود پاسخ الکتروود در قبال فری سیانید آهن بعد از ۱۰۰ چرخه، با پاسخ الکتروود چرخه اول تقریباً یکسان است و تنها در حدود ۳٪ تغییر از خود نشان می‌دهد. نتیجه حاصل نشان از پایداری مناسب نانوکامپوزیت IL/MWCNT بر روی سطح الکتروود در چرخه‌های متوالی دارد. پایداری الکتروود نسبت به زمان نیز از ویژگی‌های مثبت یک الکتروود به حساب می‌آید. این الکتروود ۹۵٪ از فعالیت اولیه اش را پس از بیست روز، هنگامی که در هوا و در دمای اتاق نگهداری می‌شود، حفظ می‌کند. پایداری بالای IL/MWCNT جذب شده بر روی CCE در مقابل ریزش و از همگسیختگی در محلول آبی، مربوط به پایداری مکانیکی و شیمیایی فیلم IL/MWCNT می‌باشد.



شکل ۲. ولتاموگرام چرخه‌ای چرخه اول و ۱۰۰ام محلول ۵/۰ mM فری سیانید آهن محتوی ۰/۱ M K_2HPO_4 بر روی IL/MWCNTs/CCE.

۳-۳-۳- فعالیت الکتروکاتالیستی الکترواد اصلاح شده در قبال مورفین

به منظور مطالعه فعالیت الکتروکاتالیستی الکترواد اصلاح شده در قبال اکسیداسیون مورفین ولتاموگرام چرخه‌ای محلول محتوی ۰/۱ mM از مورفین بر روی الکتروادهای CCE اصلاح نشده، MWCNT/CCE و IL/MWCNT/CCE در بافر فسفات ۰/۱ M ترسیم گردید (شکل ۳). ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل برای مورفین نشان می‌دهد که اکسیداسیون این ترکیب برگشت‌ناپذیر است زیرا در روبش وارون هیچ دماغه کاتدی ظاهر نمی‌شود. همانطوریکه ملاحظه می‌شود ترکیب در سطح الکترواد CCE در پتانسیل ۰/۳۴ ولت با جریان دماغه آندی ۶ میکروآمپر و دماغه اکسیداسیون همان ترکیب در روی الکترواد MWCNT/CCE در پتانسیل ۰/۳۲ ولت و با شدت جریان آندی ۸/۷ میکروآمپر صورت می‌گیرد. این در حالی است که دماغه اکسیداسیون این ترکیب در روی الکترواد IL/MWCNT/CCE در پتانسیل ۰/۳ ولت و با شدت جریان ۱۷ میکروآمپر ظاهر می‌شود. همانطور که دیده می‌شود پیک اکسایش مورفین بر روی IL/MWCNT/CCE در پتانسیل‌های کم مثبت و از شدت جریان آندی بیشتری برخوردار است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند اکسیداسیون این ترکیب بر روی IL/MWCNT/CCE نسبت به CCE و MWCNT/CCE راحت‌تر و با سنتیک بالاتری صورت می‌گیرد که این کارایی مناسب و مؤثر اصلاح‌گر کامپوزیتی IL/MWCNT را برای اکسیداسیون این ترکیب به اثبات می‌رساند. به عبارت دیگر خصوصیات مناسب الکتروکاتالیزی، رسانایی و مکانیکی مخلوط MWCNT و IL باعث بهبود اکسایش الکتروشیمیایی مورفین می‌شود.

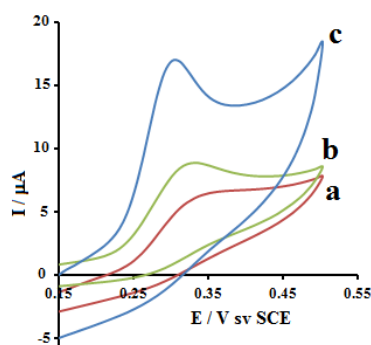
۳-۳-۳-۱- تاثیر pH بر رفتار الکتروشیمیایی مورفین

pH محلول یکی از مهمترین عواملی است که می‌تواند فرایندهای انتقال الکترون را تحت تأثیر خود قرار دهد و تغییرات آن تأثیر بسزایی در نحوه انتقال الکترون و میزان بار انتقالی داشته باشد. لذا بررسی تأثیر تغییرات آن بر رفتار الکتروشیمیایی آنالیت حائز اهمیت است. شکل ۴- (الف) ولتاموگرام چرخه‌ای مورفین را در سطح الکترواد IL/MWCNT/CCE در pH‌های

مختلف نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با تغییر pH دماغه آندی مورفین از نظر پتانسیل و شدت جریان دچار تغییرات عمده ای می شوند. با افزایش pH محیط، دماغه آندی مورفین به سمت پتانسیل های کم مثبت جابجا می شود. شکل ۴- (ب) تغییرات پتانسیل (E_{pa}) را بر حسب تغییرات pH نشان می دهد. در محدوده pH مورد مطالعه (۵ تا ۹) پتانسیل دماغه با افزایش pH به سمت اعداد منفی تر جابجا می شود. تغییرات پتانسیل بر حسب pH خطی بوده و آنالیز داده ها نشان می دهد که رابطه زیر بین E_{pa} و pH برقرار است.

$$E_{pa}(V) = 0.824 - 0.064 \text{ pH} \quad (R^2 = 0.9899)$$

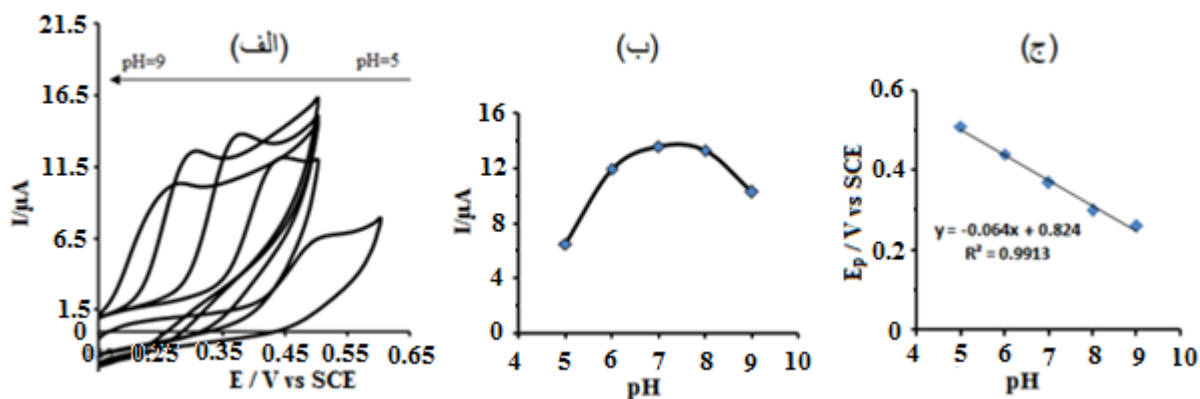
شیب -64 mV/pH نشان می دهد که تعداد الکترون مبادله شده با تعداد پروتون درگیر در واکنش الکتروشیمیایی برابر است که با توجه به مطالعات صورت گرفته و داده های حاصل واکنش اکسایش مورفین را می توان به صورتی که در شکل ۵ نشان داده شده است در نظر گرفت [۲۳، ۲۴، ۳۹ و ۴۰].



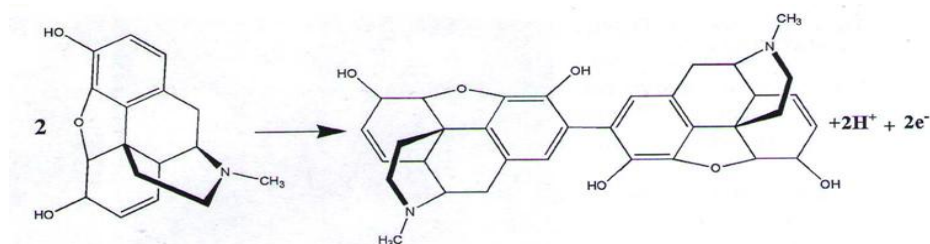
شکل ۳. ولتاموگرام چرخه ای مورفین با غلظت $1/0 \text{ mM}$ بر روی الکتروده (a) CCE، (b) MWCNT/CCE و (c) IL/MWCNT/CCE در بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 8$) و با سرعت روبش 50 mV s^{-1} .

همانطوری که در این شکل (۵) دیده می شود مورفین از طریق مبادله دو الکترون همراه با دو پروتون اکسید می شود. شرکت پروتون ها در واکنش الکتروشیمیایی نشان از تاثیر اساسی pH بر روی پیشرفت واکنش الکتروشیمیایی دارد طوری که با توجه به شکل ۴- (ب) جریان دماغه به طور تدریجی همزمان با افزایش pH افزایش می یابد. در $\text{pH} = 7-8$ به مقدار ماکزیمم خود می رسد. پس از آن مقدار جریان با افزایش بیشتر pH کاهش می یابد. این تغییرات به عواملی مانند برهمکنش های الکترواستاتیک بین مورفین و الکتروده اصلاح شده با IL/MWCNT، وابستگی واکنش الکترودی به pH محلول و تغییرات حلالیت مورفین با pH مربوط می شود. بنابراین مقدار بار مبادله شده در سطح الکتروده IL/MWCNT/CCE و مورفین با pH تغییر کرده و در نتیجه میزان اکسایش آن نیز تغییر می کند [۲۳]. در نهایت با توجه به اینکه بهترین پاسخ الکتروده مورد نظر

به مورفین (از نظر داشتن جریان آندی بالا و پتانسیل اکسایش پایین) در $\text{pH}=8$ حاصل شد، به همین دلیل این pH به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۴. (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای IL/MWCNT/CCE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M شامل ۱/۰ mM مورفین، با pH های مختلف از راست به چپ (۵-۹) و با سرعت روبش 50 mV s^{-1} ، (ب) تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب pH و (ج) تغییرات پتانسیل دماغه آندی بر حسب pH .

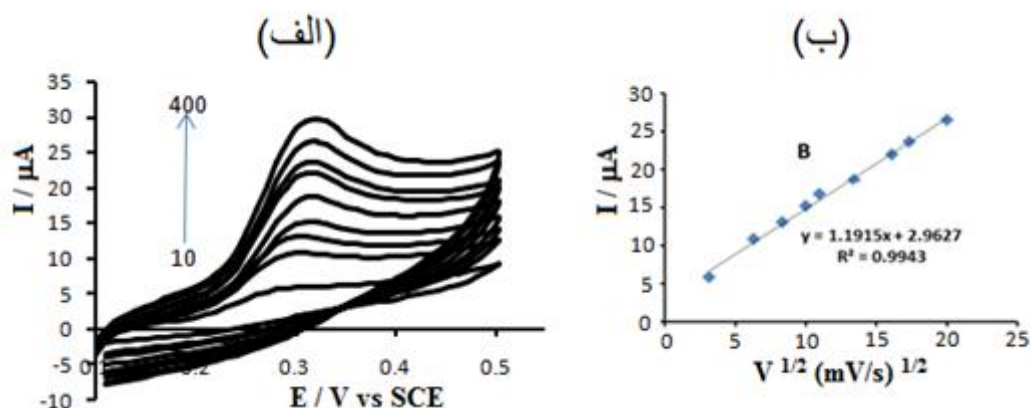


شکل ۵- شمای پیشنهادی برای واکنش الکتروشیمیایی مورفین.

۳-۳-۲- تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی مورفین

با افزایش سرعت روبش پتانسیل، ارتفاع دماغه آندی در ولتاموگرام چرخه‌ای مورفین در بافر فسفاتی افزایش می‌یابد. شدت جریان دماغه برای فرآیندهای الکترودی غیرانتشاری (جذب سطحی) متناسب با سرعت روبش پتانسیل و برای فرآیندهای کنترل شده با انتشار متناسب با ریشه دوم سرعت روبش می‌باشد. برای نشان دادن تاثیر سرعت روبش بر دماغه اکسایش مورفین، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای IL/MWCNT/CCE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (محتوی ۱/۰ mM مورفین با سرعت‌های روبش متفاوت رسم گردید (شکل ۶). همانطوریکه ملاحظه می‌شود با افزایش سرعت روبش، ارتفاع دماغه آندی مورفین افزایش می‌یابد. آنالیز جریان دماغه آندی بر حسب جذر سرعت روبش نشان می‌دهد که در محدوده ۱۰ تا 400 mV/s جریان دماغه افزایش می‌یابد و یک ارتباط خطی بین جریان دماغه و ریشه دوم سرعت روبش وجود دارد [شکل ۶- (ب)]. رابطه خط حاصل، از معادله زیر تبعیت می‌کند و نشان می‌دهد که فرآیند الکترودی از طریق فرآیند انتشار کنترل می‌شود.

$$I (\mu A) = 1.1915 v^{1/2} + 2.6927 \quad (R^2 = 0.9943, C_{\text{morphine}} = 1 \text{ mM})$$

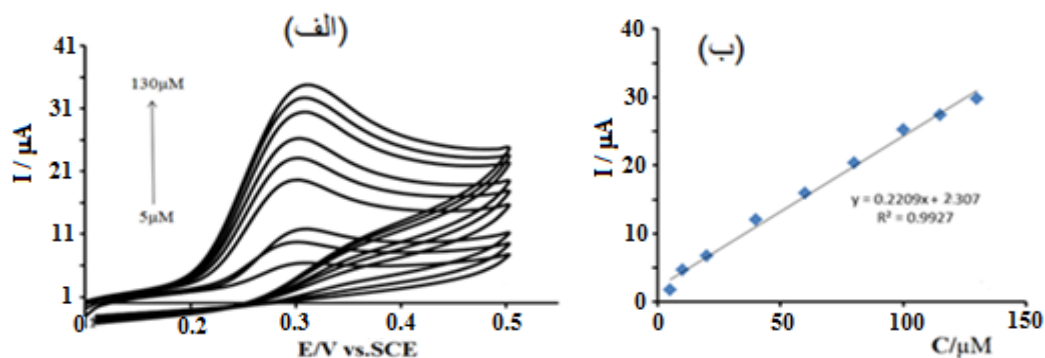


شکل ۶. (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مورفین در سطح الکترود IL/MWCNT/CCE در بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۸) و در سرعت های روبش ۱۰ تا ۴۰۰ mV s^{-1} (از پائین به سمت بالا) و (ب) نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب ریشه دوم سرعت روبش.

۳-۳-۳- اندازه‌گیری انفرادی مورفین به روش ولتامتری چرخه‌ای و پالس ولتامتری تفاضلی

تعیین مورفین بوسیله ولتامتری چرخه‌ای با غلظت‌های مختلف تحت شرایط تجزیه‌ای انتخاب شده (pH = ۸)، میزان سو سپانسیون IL/MWCNT: ۲۰ μL انجام گرفت. شکل ۷ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مورفین در شرایط بهینه و در غلظت‌های مختلف از این ترکیب را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت، جریان دماغه آندی افزایش می‌یابد. بررسی تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت یک ارتباط خطی مناسب بین جریان دماغه آندی و غلظت مورفین از ۵/۰ تا ۱۳۰/۰ μM در روش ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهد. معادله خطی بین تغییرات جریان دماغه بر حسب غلظت مورفین به صورت زیر می‌باشد:

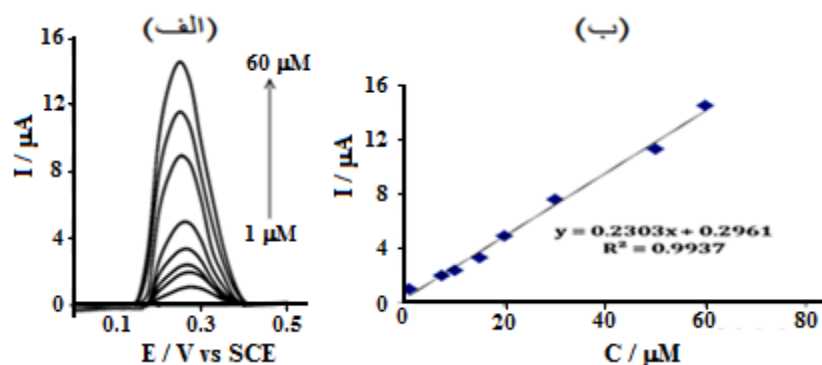
$$I_a (\mu A) = 0.2209 C + 2.307 \quad (C/\mu M, R^2=0.9927)$$



شکل ۷. (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای IL/MWCNT/CCE در بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۸) محتوی غلظت‌های مختلف مورفین با سرعت روبش ۵۰ mV s^{-1} و (ب) تغییرات جریان آندی بر حسب غلظت مورفین.

روش پالس ولتامتری تفاضلی (DPV) به علت اینکه جریان زمینه‌ی کمتری دارد، از حساسیت بالایی در اندازه‌گیری‌ها برخوردار بوده، و برای اندازه‌گیری مورفین استفاده شد. شکل ۸ پالس ولتاموگرام‌های تفاضلی را در غلظت‌های مختلف مورفین نشان می‌دهد. در این شکل با افزایش غلظت مورفین سیگنال حاصل افزایش می‌یابد و آنالیز جریان دماغه بر حسب غلظت یک ارتباط خطی مناسب بین جریان دماغه و غلظت را تأیید می‌کند. معادله خط به صورت زیر می‌باشد و حد تشخیص این روش (غلظتی از نمونه آزمایشی که نسبت سیگنال به پارازیت ۳ داشته باشد) $0.58 \mu\text{M}$ محاسبه شد.

$$I (\mu\text{A}) = 0.2303 C + 0.2961 \quad (C/\mu\text{M}, R^2=0.9937)$$



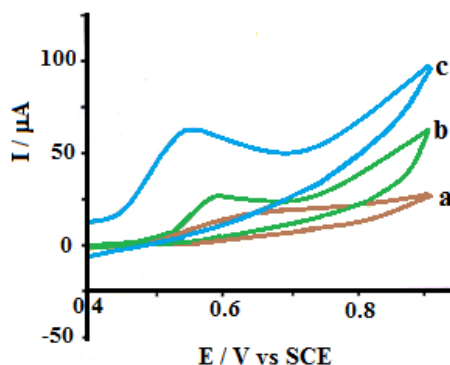
شکل ۸. (الف) پالس ولتاموگرام‌های تفاضلی (DPV) برای الکتروود IL/MWCNT/CCE در غلظت‌های مختلف مورفین و (ب) نمودار کالیبراسیون مربوطه؛ شرایط بهینه: پهنای پالس: 50^{-1} ms، پله پتانسیل 5 mV^2 ، بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 8$).

۳-۴- رفتار الکتروشیمیایی فنیل افرین بر روی الکتروود اصلاح شده IL/MWCNT/CCE

الکترواکسیداسیون فنیل افرین در سطح الکتروودهای IL/MWCNT/CCE، CCE و MWCNT/CCE با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد (شکل ۹). همانطور که ملاحظه می‌شود جریان آندی مربوط به اکسایش فنیل افرین بر روی الکتروود IL/MWCNT/CCE نسبت به CCE و MWCNT/CCE بیشتر شده که نشان از کاتالیز اکسیداسیون این ترکیب در سطح الکتروود IL/MWCNT/CCE دارد. به عبارت دیگر جریان حاصل از الکترواکسیداسیون به همراه شیفت پتانسیل به سمت پتانسیل‌های مثبت نشان از اثر الکتروکاتالیزی نانولوله‌های کربنی و بهبود و افزایش آن در حضور مایع یونی را دارد. در روبش وارون پتانسیل هیچ موج کاتدی ظاهر نمی‌شود که دلالت بر برگشت ناپذیر بودن فرآیند اکسایش فنیل افرین در سطح این الکتروود دارد.

¹Pulse width

²Step potential



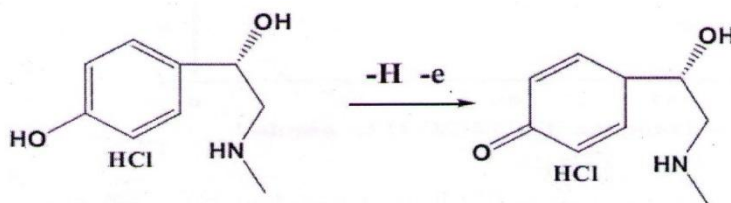
شکل ۹. ولتاموگرام چرخه‌ای فنیل افرین با غلظت ۲/۰ mM بر روی الکترودهای CCE(a)، MWCNT/CCE (b) و IL/MWCNT/CCE (c) در بافر فسفات ۰/۱M (pH=۸) و با سرعت روبش 50 mV s^{-1} .

۳-۴-۱- تاثیر pH بر رفتار الکتروشیمیایی فنیل افرین

همانطور که در رفتار الکتروشیمیایی مورفین و نیز اکثر این گونه ترکیبات دیده شده است واکنش اکسیداسیون آنها تابع pH بوده و تغییرات آن می تواند تاثیر عمده ای را در رفتار الکتروشیمیایی آنها داشته باشد. تاثیر pH بر روی رفتار الکتروشیمیایی فنیل افرین در سطح الکتروده IL/MWCNT/CCE توسط ولتامتری چرخه‌ای در بافر فسفات ۰/۱ M و در حضور ۲/۰ میلی مولار فنیل افرین در محدوده pH های ۵-۱۰ بررسی شده است. با توجه به نتایج حاصل مشخص گردید که پتانسیل دماغه آندی و جریان آن با تغییر pH تغییر می یابند که وابستگی مکانیسم واکنش ردوکس را به پروتون نشان می دهد. با افزایش pH پتانسیل اکسیداسیون فنیل افرین به سمت مقادیر کم مثبت جابجا می شود که معادله آن در زیر آورده شده است و بهترین پاسخ به گونه مورد نظر در pH=۸ مشاهده گردید.

$$E_{pa} = -0.0588 \text{ pH} + 1.068 \quad (R^2 = 0.978)$$

شیب 58.8 mV/pH نشان می دهد که تعداد الکترون مبادله شده با تعداد پروتون درگیر در واکنش الکتروشیمیایی برابر است که با توجه به مطالعات صورت گرفته و داده های حاصل واکنش اکسایش فنیل افرین را می توان به صورت زیر (شکل ۱۰) نشان داد [۴۱ و ۴۲]:



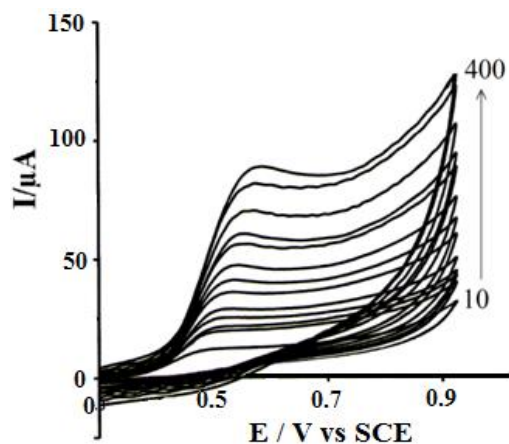
شکل ۱۰. شمای پیشنهادی برای واکنش الکتروشیمیایی فنیل افرین

۳-۴-۲- تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی فنیل افرین

تاثیر سرعت روبش روی دماغه اکسایش فنیل افرین در سطح الکتروود IL/MWCNT/CCE مورد مطالعه قرار گرفته است. چنانکه در شکل ۱۱ قابل مشاهده است، جریان دماغه اکسایش با افزایش سرعت روبش افزایش می‌یابد. تغییرات جریان دماغه بر حسب ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل، در ناحیه سرعت روبش ($10-400 \text{ mV s}^{-1}$) خطی است و رابطه‌ی خط حاصل، از معادله زیر تبعیت می‌کند.

$$I(\mu\text{A}) = 8.8 \times 10^{-5} v^{1/2} - 1.1 \times 10^{-5} \quad (v: \text{mV s}^{-1}, R^2 = 0.997, C_{\text{phenylephrine}} = 2.0 \text{ mM})$$

این معادله نشان می‌دهد که جریان ماهیت انتشاری داشته و کنترل شده با سنتیک انتقال جرم گونه الکتروفعال یعنی فنیل افرین می‌باشد.



شکل ۱۱. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فنیل افرین در سطح الکتروود IL/MWCNT/CCE در بافر فسفات ۰/۱ M (pH = ۸) و محتوی ۲/۰ میلی مولار فنیل افرین در سرعت‌های روبش $10-400 \text{ mV s}^{-1}$.

۳-۴-۳- اندازه‌گیری انفرادی فنیل افرین به روش ولتامتری چرخه‌ای و پالس ولتامتری تفاضلی

به منظور اندازه‌گیری انفرادی فنیل افرین، از روش‌های مختلف الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای و پالس ولتامتری تفاضلی استفاده شده است. تعیین فنیل افرین بو سیله ولتامتری چرخه‌ای با غلظت‌های مختلف تحت شرایط انتخاب شده (pH = ۸)، میزان $20 \mu\text{L}$ سوسپانسیون IL/MWCNT انجام گرفت. با توجه به نتایج، با افزایش غلظت، جریان دماغه آندی افزایش می‌یابد. بر روی تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت یک ارتباط خطی مناسب بین جریان دماغه آندی و غلظت فنیل افرین از ۲/ تا $350 \mu\text{M}$ در روش ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهد. ترسیم پالس ولتاموگرام‌های تفاضلی در غلظت‌های مختلف (۳- $100 \mu\text{M}$ میکرومولار) فنیل افرین نشان از رابطه خطی غلظت بین فنیل افرین و جریان دماغه آندی دارد. و آنالیز جریان دماغه بر

حسب غلظت یک ارتباط خطی مناسب بین جریان دماغه و غلظت از ۶۰ نانومولار تا ۳۲۰ میکرومولار را تأیید می کند. معادله خط به صورت زیر می باشد:

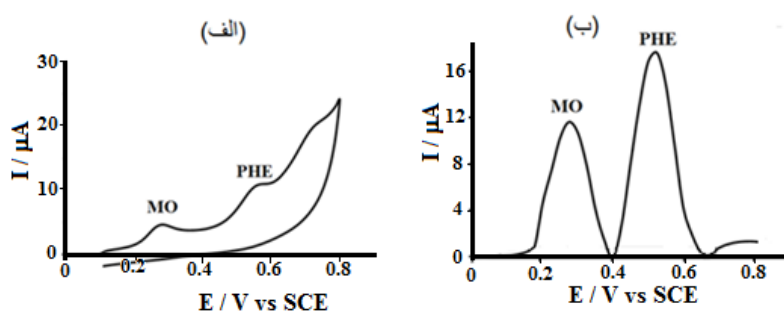
$$I (\mu A) = 4.1 \times 10^{-6} C_{\text{phenylephrine}} + 5.8 \times 10^{-5} \quad (C_{\text{phenylephrine}}/\mu M, R^2=0.996)$$

حد تشخیص برای این اندازه گیری ۵۰ نانومولار محاسبه شد.

۳-۵- اندازه گیری همزمان مورفین و فنیل افرین

با عنایت به اهمیت اندازه گیری های همزمان چند ترکیب با استفاده از الکترودهای اصلاح شده، اندازه گیری مورفین (MO) در حضور داروی فنیل افرین (PHE) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به رفتار الکتروشیمیایی انفرادی مورفین و فنیل افرین در سطح الکتروده IL/MWCNT/CCE، و با در نظر گرفتن اختلاف رفتار از نظر پتانسیل اکسیدی این دو ترکیب سعی بر آن شد که استفاده از الکتروده اصلاح شده در اندازه گیری همزمان آنها مورد مطالعه قرار گیرد و در صورت اخذ نتایج مفید اقدام به اندازه گیری همزمان این دو ترکیب گردد.

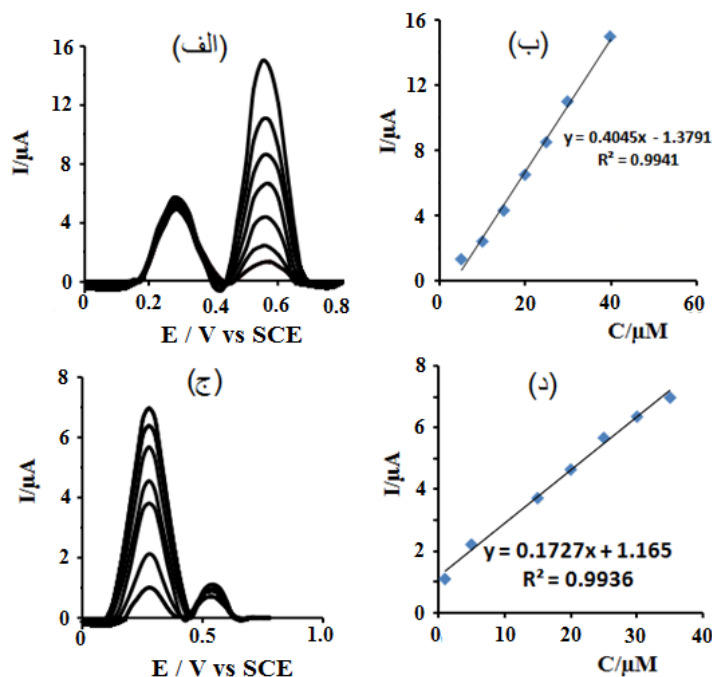
به منظور بررسی امکان اندازه گیری همزمان این دو ترکیب ولتاموگرام چرخه ای الکتروده IL/MWCNT/CCE را در محلول بافر فسفات ۰/۱M (pH=۸) محتوی ۵۰ μM از دو ترکیب ترسیم گردید [شکل ۱۲- الف]. دماغه اکسایش مورفین و فنیل افرین بر روی الکتروده IL/MWCNT/CCE، به ترتیب در پتانسیل های ۰/۲۸ V و ۰/۵۴ V قرار دارد و شدت جریان دماغه اکسایش دو گونه نیز به ترتیب ۵ و ۱۰ میکرو آمپر می باشد. بنابراین اختلاف پتانسیل کافی بین دماغه های آندی این دو ترکیب در اندازه گیری همزمان وجود دارد. شکل ۱۲- ب) پالس ولتاموگرام تفاضلی الکتروده اصلاح شده IL/MWCNT/CCE در بافر فسفات ۰/۱M (pH=۸) حاوی ۳۰ میکرومولار فنیل افرین و ۳۰ میکرومولار مورفین را به نمایش می گذارد. همانطور که در شکل دیده می شود دماغه اکسایش مورفین در پتانسیل ۰/۲۷ V و فنیل افرین در پتانسیل ۰/۵۳ V واقع شده است و شدت جریان دماغه ها نیز به ترتیب ۱۱ و ۱۷ میکرو آمپر می باشد و میزان جدایش دماغه ها در حدود ۲۶۰ میلی ولت است که برای اندازه گیری همزمان این دو ترکیب مناسب است.



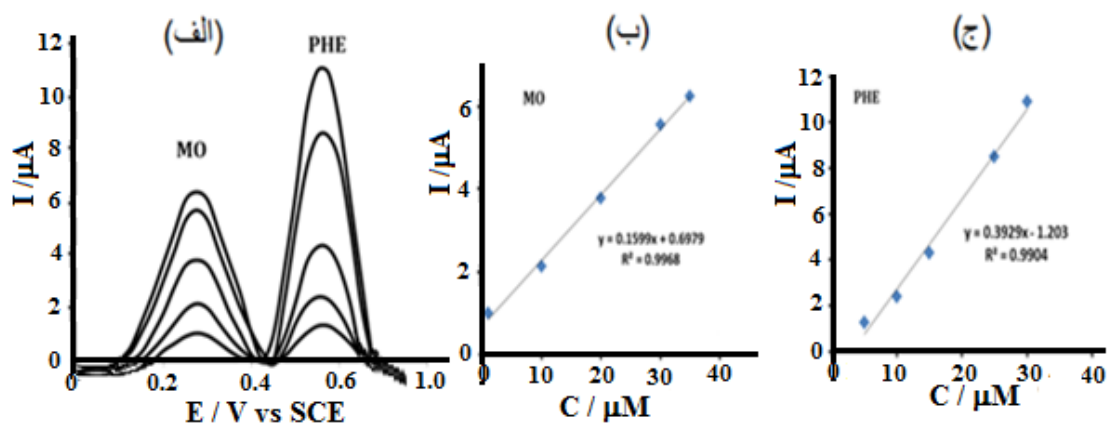
شکل ۱۲. (الف) ولتاگرام چرخه‌ای دو ترکیب مورفین و فنیل‌افرین بر روی الکترود IL/MWCNT/CCE در غلظت ۳۰ میکرومولار از دو ترکیب در محلول بافر فسفات ۰/۱M (pH=۸) و با سرعت روبش 50 mV s^{-1} و (ب) پالس ولتاموگرام تفاضلی مخلوطی از دو ترکیب مورفین و فنیل‌افرین بر روی الکترود IL/MWCNT/CCE در غلظت ۳۰ میکرومولار از دو ترکیب در شرایط بهینه: پهنای پالس ۵۰ ms، پله پتانسیل ۵ mV، بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۸).

اندازه‌گیری غلظت‌های مختلف از فنیل‌افرین در حضور غلظت ثابتی از مورفین تو سطر روش پالس ولتامتری تفاضلی و در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۸ بررسی شده است. شکل ۱۳ اندازه‌گیری همزمان دو ترکیب را در حضور غلظت‌های مختلف از فنیل‌افرین در حضور ۲۰ میکرومولار مورفین (قسمت الف) و نمودار کالیبراسیون مربوطه (قسمت ب) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد تغییر پیوسته غلظت فنیل‌افرین بدون اینکه تغییری در جریان مورفین ایجاد کند فقط باعث افزایش جریان اکسایش مربوط به فنیل‌افرین می‌شود که نشان می‌دهد اندازه‌گیری همزمان این ترکیب بدون مزاحمت ترکیب دیگر امکان‌پذیر است. همچنین اندازه‌گیری همزمان دو ترکیب در حضور غلظت‌های مختلف از مورفین و در یک غلظت ثابت از فنیل‌افرین مطالعه شده است. همانطور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌گردد تغییر پیوسته غلظت مورفین (قسمت ج) بدون اینکه تغییری در جریان فنیل‌افرین ایجاد کند فقط باعث افزایش جریان اکسایش مربوط به مورفین می‌شود. نمودار کالیبراسیون مربوطه (قسمت د) رسم شده است.

شکل ۱۴ پالس ولتاموگرام تفاضلی بدست آمده از الکترود اصلاح شده IL/MWCNT/CCE برای دو ترکیب مورفین و فنیل‌افرین در شرایطی که غلظت هر دو گونه بطور پیوسته در حال تغییر است را نشان داده است. همانطور که ملاحظه می‌شود تفکیک و جداسازی بین پتانسیل‌های دو گونه به حدی می‌باشد که تعیین جداگانه هر کدام از آنها را امکان‌پذیر می‌سازد.



شکل ۱۳. (الف) پالس ولتاگرام تفاضلی همزمان مورفین و فنیل افرین در حضور غلظت‌های مختلف فنیل افرین در حضور ۲۰ میکرومولار مورفین در بافر فسفات ۰/۱ مولار و سرعت روبش ۵۰ mV/s، (ب) نمودار کالیبراسیون مربوطه، (ج) پالس ولتاگرام اندازه‌گیری همزمان دو ترکیب در حضور غلظت‌های مختلف مورفین در حضور ۱۰ میکرومولار از فنیل افرین و (د) نمودار کالیبراسیون مربوطه.



شکل ۱۴. پالس ولتاموگرام‌های تفاضلی برای اندازه‌گیری همزمان گونه‌های مورفین و فنیل افرین در شرایط بهینه: پهنای پالس ۵۰ ms، پله پتانسیل ۵ mV، بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۸).

جدول ۱ مقایسه کارایی الکترودهای اصلاح شده مختلف با الکتروده اصلاح شده در کار حاضر در اندازه گیری مورفین را که در منابع علمی گزارش است نشان می دهد. همانطوریکه ملاحظه می شود الکتروده حاضر نتایج قابل مقایسه ای را با کارهای انجام شده از خود نشان می دهد.

جدول ۱: مقایسه کارائی الکترودهای اصلاح شده مختلف برای اندازه گیری مورفین

شماره	الکتروده اصلاح شده	روش کاری	محدوده خطی میکرو مولار	حد تشخیص - میکرو مولار	pH کاری	اندازه گیری	مرجع
۱	ZnO/CNTs/IL CPE	SWV ¹	0.1-50 and 50-700	0.06	8	Individual	۲۳
۲	ILs/CNTPE	DPV ²	0.6-10.0 and 10.0-600.0	0.02	7	Individual	۲۴
۳	MWCNT/CILE	DPV	0.4-450	0.14	8	Individual	۲۵
۴	GNSs/GCE	//	1-35	0.40	8	Simultaneous	۲۶
۵	HTP-MWCNT-CPE	//	1.0-95.0 and 95.0-950.0	0.066	7	Individual	۲۷
۶	OMC/GCE)	Volammetry	0.1- 20.0	0.01	7	Individual	۲۹
۷	IL/NiO/CNTC PE	SWV	0.05-520	0.01	7	Individual	۴۰
۸	MWCNT/CCE /IL	//	1.0-60.0	0.58	8	Simultaneous	کار حاضر

1: Square wave voltammtry and 2: Differential pulse voltammtry

۴- نتیجه گیری

همانطور که مشاهده شد الکتروده کربن-سرامیک اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی در کنار مایع یونی بستری مناسب برای الکتروکاتالیز آنالیت‌هایی مورفین و فنیل‌فرین می‌باشد. مقایسه رفتار این ترکیبات روی الکتروده اصلاح شده و کربن-سرامیک برهنه و نانولوله‌های کربنی تنها خواص الکتروکاتالیزی نانولوله‌های کربنی در کنار مایع یونی را به روشنی نشان می‌دهد. تعیین مقدار مورفین و فنیل‌فرین با الکتروده اصلاح شده فوق با حساسیت بالا و حد تشخیص مناسب ممکن می‌باشد. علاوه بر این تعیین همزمان گونه‌های مورفین و فنیل‌فرین بدون مزاحمت از جانب دیگری در حضور هم امکان‌پذیر می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] J. R. Stetter, G. J. Maclay. *Enabling Technology for MEMS and Nanodevices*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. 2008 Chapter 10.
- [2] M. Trojanowicz, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **25** (2006) 480.
- [3] J. Wang, *Electroanalysis*, **17** (2005) 7.
- [4] N. Yang, X. Chen, T. Ren, P. Zhang, D. Yang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **207** (2015) 690.
- [5] F.R. Baptista, S.A. Belhout, S. Giordani, S.J. Quinn, *Chemical Society Review*, **44** (2015) 4433.
- [6] S. Ijima, *Nature*, **354** (1991) 56.
- [7] B. Habibi, MH Pournaghi-Azar, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 5492.

- [8] B. Habibi, M. Jahanbakhshi, M.H. Pournaghi-Azar, *Analytical Biochemistry*, **411** (2011) 167.
- [9] B. Habibi, M. Jahanbakhshi, M.H. Pournaghi-Azar, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 2888.
- [10] R.T. Kachosangi, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *Analytica Chimica Acta*, **618** (2008) 54.
- [11] K. Sarhangzadeh, R. Mmohamma-Rezaei, M. Jabbri, *Analytical Letters*, **47** (2014) 134.
- [12] N.F. Atta, M.F. El-Kady, A. Galal, *Sensors and Actuators. B: Chemical*, **141** (2009) 566.
- [13] M.G. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 5567.
- [14] R. Rogers, K. Seddon, *Science*, **302** (2003) 792.
- [15] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science*, **300** (2003) 2072.
- [16] A. Abo-Hamad, M. A. AlSaadi, M. Hayyan, I. Juneidi, M.A. Hashim, *Electrochimica Acta*, **193** (2016) 321.
- [17] A. Salimi, R. Hallaj, G.R. Khayatian, *Electroanalysis*, **56** (2005) 185.
- [18] A. Ensafi, A. Karimi-Maleh, *Electroanalysis*, **115** (2010) 256.
- [19] M.J. Galmier, A.M. Frasey, S. Meski, E. Beyssac, J. Pettit, J.M. Aiache, C. Lartigue, *Biomedical Chromatography*, **14** (2000) 202.
- [20] J.A. Arancibia, A.J. Nepote, G.M. Escandar, A.C. Olivieri, *Analytica Chimica Acta*, **419** (2000) 159.
- [21] B. Rezaei, S. Foroughi-Dehnavi, A.A. Ensafi, *Ionics*, **21**(2015) 2969.
- [22] Y. Zhu, Z. Zhang, W. Zhao, D. Pang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **119** (2006) 308.
- [23] A.A. Ensafi, M.Izadi, B. Rezaei, H. Karimi-Maleh, *Journal of Molecular Liquids*, **174** (2012) 42.
- [24] E. Afsharmanesh, H. Karimi-Maleh, A. Pahlavan, J. Vahedi, *Journal of Molecular Liquids*, **181** (2013) 8.
- [25] A.A. Ensafi, B. Rezaei, Hassan Krimi-Maleh, *Ionics* **17** (2011) 659.
- [26] A. Navaee, A. Salimi, H.Teymourian, *Biosensors and Bioelectronics*, **31** (2012) 205.
- [27] M.R. Shishehbore, H.R. Zare, D. Nematollahi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **665** (2012) 45.
- [28] K.-Z. Tang, L. Liu, Y.-P. Hong, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, *Journal Applied Electrochemistry*, **40** (2010) 1699.
- [29] F. Li, J. Song, C. Shan, D. Gao, X. Xu, L. Niu, *Biosensors and Bioelectronics*, **25** (2010) 1408.
- [30] A. Samadi-Maybodi, S.K. Hassani Nejad-Darzi, H. Ilkhani, *Analytical Bioanalytical Electrochemistry*, **3** (2011)134.
- [31] M.B. Gholivand, G. Malekzadeh, M. Torkashvand, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **704** (2013) 50.
- [32] W. Nogala, A. Celebanska, K. Szot, G. Wittstock, M. Opallo, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 5719.
- [33] A. Salimi, S. Pourbeyram, *Talanta*, **60** (2003) 205.

- [34] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampath, *Chemistry of Material*, **9** (1997) 2354.
- [35] B. Habibi, M. Abazari, M.H. Pournaghi-Azar, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **114** (2014) 89.
- [36] B. Habibi, M. Jahanbakhshi *Analytical Bioanalytical Electrochemistry*, **7** (2015) 45.
- [37] B. Habibi, M. Jahanbakhshi, M. Abazari, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **11** (2014) 511.
- [38] B. Habibi, H. Pezhhan, M.H. Pournaghi-Azar, *Microchimica Acta*, **169** (2010) 313.
- [39] A. Mokhtaria, H. Karimi-Maleh, A.A. Ensafic, H. Beitollahi, *Sensors and Actuators B Chemical*, **169** (2012) 96.
- [40] A.L. Sanati, H. Karimi-Maleh, A. Badiei, P. Biparva, A.A. Ensafi, *Materials Science and Engineering C*, **35** (2014) 379.
- [41] J. Wang, R.P. Deo, M. Musameh, *Electroanalysis*, **15** (2003) 23.
- [42] Y. Zhua, Z. Zhang, W. Zhao, D. Pang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **119** (2006) 308.

