

توسعه یک حسگر الکتروشیمیایی نانو ساختار برای تعیین حساس کتکول در نمونه‌های حقیقی

مهشید گلستانه

گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده

کتکول یک آلاینده مهم زیست محیطی به شمار می‌رود. بنابراین اندازه گیری سریع و دقیق آن اهمیت زیادی دارد. در این مقاله، یک روش الکتروشیمیایی گزینش پذیر و حساس برای تشخیص کتکول در نمونه‌های واقعی با کمک الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs/CPE) گزارش شده است. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول از ولتامتری چرخه‌ای (CV) و ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV) استفاده شد. الکتروکد اصلاح شده خاصیت الکتروکاتالیستی عالی نسبت به جریان ردوکس کتکول نشان داد. پارامترهای تجزیه‌ای مانند محدوده خطی بودن، گزینش پذیری، تکرارپذیری و پایداری بررسی شد. پس از بهینه‌سازی شرایط تجربی، پیک جریان آندی کتکول در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (PH=7)، در محدوده غلظت ۰/۵-۲۰۰ میکرومولار خطی بود. حد تشخیص ۰/۱ میکرومولار ($S/N=3$) بدست آمد. افزون بر این، حسگر پیشنهادی با موفقیت برای تشخیص کتکول در نمونه‌های واقعی با بازایی (۹۶/۰-۱۰۲/۴ درصد) بکار رفت که نشان دهنده کارایی روش توسعه یافته در کاربردهای عملی است.

کلمات کلیدی: کتکول، ولتامتری، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، الکتروکد خیمیر کربن

ایمیل نویسنده مسئول: m.golestaneh@cfu.ac.ir

۱ مقدمه

کتکول یا ۱،۲ دی هیدروکسی بنزن، یک ترکیب پلی فنلی است که به طور گسترده در گیاهانی مانند کاج، چای، بلوط، تنباکو، میوه‌ها و سبزیجاتی مانند سیب، سیب زمینی و پیاز وجود دارد [۵-۱]. کتکول یک پیش ماده اولیه در سنتز ترکیبات آلی است و به طور گسترده در بسیاری از صنایع از جمله کشاورزی، نفت، نساجی، طعم دهنده‌ها، آنتی اکسیدان‌ها، رنگ‌ها، آفت کش‌ها، عطرها و داروها بکار می‌رود [۶]. همچنین کتکول می‌تواند از فرآوری قطران زغال سنگ و کارخانه‌های سوزاندن ضایعات شیمیایی به وجود آید [۷-۹]. علیرغم اهمیت آن، کتکول یک آلاینده زیست محیطی قابل توجه با سمیت بالا است و زمانی که غلظت آن بالاتر از حد مجاز باشد، برای انسان، حیوانات، گیاهان و آبزیان بسیار سمی است [۱۰]، به طوری که حتی اگر در غلظت‌های کم در غذاها و دود سیگار وجود داشته باشد ممکن است باعث ایجاد جهش ژنتیکی و سرطان شود. علاوه بر این، کتکول به راحتی از دستگاه گوارش جذب می‌شود و باعث ایجاد آسیب کلیوی و کاهش عملکرد کبد می‌گردد [۱۱] و در تماس با پوست انسان منجر به

اگرما می‌شود [۱۲]. قرار گرفتن در معرض کتکول برای مدت طولانی می‌تواند باعث افزایش فشار خون و فرسودگی سیستم عصبی مرکزی در حیوانات شود [۱۳].

افزون بر سمیت بالای کتکول، تجزیه آن در شرایط اکولوژیکی معمولی دشوار است. سمیت بالا و تجزیه پذیری کم، کتکول را به آلاینده‌ای مهم تبدیل کرده است که توسط آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده و اتحادیه اروپا به عنوان آلاینده زیست محیطی شناخته می‌شود [۳]. از این رو تعیین دقیق کتکول بسیار مهم است و اندازه گیری آن در حفاظت از محیط زیست، ایمنی مواد غذایی و سلامت انسان اهمیت زیادی دارد. بر این اساس، توسعه یک روش انتخابی و ساده برای تعیین کتکول بدون هیچ گونه جداسازی یا آماده سازی قبلی بسیار مهم است [۱۱] و ضرورت زیادی برای توسعه دستگاه‌های حساس برای تشخیص کارآمد غلظت‌های سطح پایین کتکول در نمونه‌های زیست محیطی و غذایی احساس می‌شود.

روش‌های متعددی برای اندازه گیری کتکول بکار رفته است، از جمله کروماتوگرافی مایع [۱۴]، فلورسانس [۱۵]، نوری شیمیایی [۱۶]، اسپکتروفتومتری [۱۷]، کروماتوگرافی گازی جفت

ولتامتری پیشنهادی با موفقیت سطوح پایین کتکول را در نمونه‌های واقعی شناسایی کرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

تمام مواد شیمیایی و معرف‌ها دارای درجه تجزیه‌ای بودند و بدون هیچ‌گونه تصفیه مورد استفاده قرار گرفتند. مواد مورد نیاز شامل کتکول، پودر گرافیت و روغن پارافین (چگالی: ۰/۸۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب)، فسفریک اسید، کلریدریک اسید، سدیم هیدروکسید، گلوکز، اتانول، اسکوریک اسید، اوریک اسید، نفتول و رزورسینول از شرکت مرک تهیه شد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره از آکادمی علوم چین تهیه شد و دارای قطر خارجی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر، طول کمتر از ۱ تا ۲ میلی‌متر و خلوص بیش از ۹۵ درصد بودند. برای تمام آزمایش‌ها از آب دیونیزه استفاده شد. محلول بافر فسفات (PBS؛ ۰/۱ مولار) در pH‌های مختلف روزانه با رقیق کردن ۳/۴ میلی‌لیتر فسفریک اسید ۸۵ درصد در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شد و مقدار pH آن با محلول‌های کلریدریک اسید یا سدیم هیدروکسید با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم شد. تعیین ولتامتری با استفاده از پتانسیو استات-گالوانوستات مدل Sama-500 (اصفهان) و یک سیستم سه الکترودی متشکل از به عنوان الکترود مرجع، الکترود خمیر کربن برهنه (CPE) یا الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs/CPE) به عنوان الکترود کار (قطر ۲ میلی‌متر)، و سیم پلاتین به عنوان الکترود کمکی انجام شد. pH با pH متر (مدل ۶۹۱ متروم) تنظیم و اندازه‌گیری شد. آب دیونیزه با یک سیستم آب فوق خالص (smart 2 pure، TKA، آلمان) تولید شد. داده‌ها در دمای اتاق جمع‌آوری شد.

۲-۲- روش ساخت الکترود خمیر کربن اصلاح شده
الکترود خمیر کربن اصلاح شده به روش قبل تهیه شد [۲۷]. برای تهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره، ۱/۰ درصد وزنی/وزنی نانولوله‌های کربنی با ۷۹/۰ درصد وزنی/وزنی پودر گرافیت در هاون به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شد. سپس ۲۰/۰ درصد وزنی/وزنی روغن پارافین به مخلوط اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر مخلوط شد تا خمیری

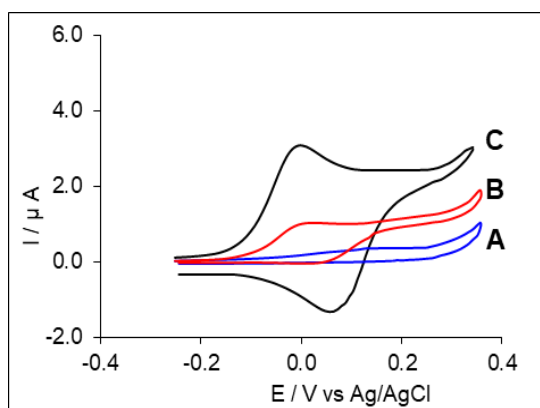
شده با طیف‌سنجی جرمی [۱۸]، روش‌های الکتروشیمیایی [۶ و ۱۹] و غیره. برخی از این روش‌ها دارای معایبی چون زمان‌بر بودن، هزینه بالا، حساسیت کم و پیش‌تصفیه پیچیده هستند و نیاز به کارکنان آموزش‌دیده برای مدیریت و راه‌اندازی دستگاه‌ها دارند [۲۰]. بنابراین، نیاز به توسعه یک روش با سرعت بالا، گزینش‌پذیر، قابل اعتماد و مقرون به صرفه وجود دارد [۲۱]. روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل سادگی، هزینه کم، حساسیت بالا، گزینش‌پذیری خوب، حد تشخیص کم، تشخیص سریع در شرایط درجا گزینه مطلوبی است [۲۲]. الکترودهای خمیر کربن (CPE) نقش مهمی در تحقیقات الکتروشیمیایی ایفا می‌کنند زیرا جریان پس‌زمینه کم، هزینه کم، آماده‌سازی آسان، زیست سازگاری، بازسازی سریع سطح و اصلاح آسان سطح را دارند [۲۳]. عملکرد حسگرهای الکتروشیمیایی عمدتاً توسط فعالیت الکتروکاتالیستی الکترود کار تعیین می‌شود. الکترودهای ساده معمولی گزینش‌پذیری و حساسیت ضعیفی نسبت به کتکول نشان می‌دهند [۲۴]. بنابراین، طراحی حسگرهای الکتروشیمیایی اصلاح شده بسیار مهم است. برای بهبود سیگنال الکتروشیمیایی و پاسخ سریع حسگرهای الکتروشیمیایی، معمولاً لازم است سطح الکترود با مواد مناسب اصلاح شود [۲۵]. مواد الکترواکتیو مختلفی برای اصلاح الکترودهای برهنه به منظور افزایش عملکرد آن‌ها در تشخیص آنالیت‌های گوناگون استفاده شده است. نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs)، به دلیل رسانایی الکتریکی استثنایی و سطح ویژه بزرگ، کاربردهای بالقوه‌ای در افزایش حساسیت حسگرها نشان داده‌اند [۲۶ و ۲۷].

این مطالعه با هدف توسعه یک پلتفرم سنجش الکتروشیمیایی برای تشخیص کتکول با استفاده از ویژگی‌های سودمند نانولوله‌های کربنی چند دیواره انجام شد. برای دستیابی به این هدف، نانولوله‌های کربنی چند دیواره در الکترود خمیر کربن ادغام شد تا توانایی کاتالیزوری الکترود اصلاح شده را افزایش داده و حساسیت روش را به میزان قابل توجهی بهبود بخشد. پس از بهینه کردن پارامترهای متفاوت، الکترود اصلاح شده با موفقیت برای سنجش کتکول بکار رفت. در نهایت، روش

¹ Carbon paste electrode

² Moulti walled carbon nanotubes

نشان‌دهنده اثر الکتروود اصلاح‌شده در الکتروکاتالیز کتکول بود. افزایش جریان پیک با انتقال سریع الکترون در سطح MWCNTs/CPE در نتیجه افزایش مساحت سطح در الکتروود اصلاح‌شده است [۲۹].



شکل ۱. ولتاموگرام چرخه‌ای (A) MWCNTs/CPE در حضور ۵۰٪ PBS (pH=7.0) (B) CPE در حضور ۵۰٪ میکرومولار کتکول (C) MWCNTs/CPE در حضور ۵۰٪ میکرومولار کتکول (سرعت اسکن ۸۰ mVs⁻¹).

۳-۲- اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی کتکول
رفتار ردوکس الکتروشیمیایی کتکول در محدوده pH = ۶/۸-۰/۰ بافر فسفات ۰/۱ مولار با سرعت اسکن ۸۰ mVs⁻¹ مورد مطالعه قرار گرفت. از آنجایی که کتکول دارای دو گروه هیدروکسیل است، بررسی تأثیر pH بر روی ساختار آن در سطح الکتروود اصلاح‌شده ضروری است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش pH، پتانسیل پیک آندی به‌طور پیوسته به سمت پتانسیل‌های منفی جابجا می‌شود که نشان می‌دهد حذف الکترون‌ها از کتکول باعث از دست رفتن پروتون‌ها می‌شود [۳۰]. حداکثر مقدار جریان کاتدی و آندی در pH=7.0 به‌دست آمد. بنابراین pH=7.0 به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد (شکل ۲). معادله رگرسیون خطی pH-پتانسیل برای ردوکس کتکول در الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی به‌صورت $E_{pa} (V) = 0.496$

دنیای

pH 0.064 - (V) به‌دست آمد. شیب به‌دست‌آمده ۶۴ mV/pH بود که به مقدار شیب نرم‌سنی ۵۹ mV/pH نزدیک است. این ثابت می‌کند که تعداد الکترون‌ها و پروتون‌های درگیر در فرایند ردوکس کتکول مساوی است [۳۱] و می‌توان مکانیسم ردوکس کتکول را به صورت شکل ۳ نشان داد.

یکنواخت حاصل شد. پس از آن، خمیر اصلاح‌شده در انتهای یک لوله پلی‌اتیلنی (قطر داخلی ۲/۰ میلی‌متر و طول ۱۰ سانتی‌متر) با نیروی مکانیکی وارد شد و برای برقراری ارتباط الکتریکی یک سیم مسی در لوله قرار داده شد. با فشار پیستون و خروج خمیر از لوله و صیقل دادن آن با کاغذ توzein، سطح جدید ایجاد شد. الکتروود اصلاح‌نشده به همان روش در غیاب نانولوله‌های کربنی چند دیواره تهیه شد.

۳-۲- روش اندازه‌گیری

برای تعیین کتکول، حجم معینی از آنالیت به یک سلول الکتروشیمیایی شامل ۱۰ میلی‌لیتر بافر فسفات (PSB) ۰/۱ مولار با pH = 7.0 وارد شد. پس از آن، روش ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV) برای سنجش کتکول استفاده شد. بدین منظور، پتانسیل در محدوده +۰/۴ تا -۰/۴ ولت (نسبت به Ag/AgCl/KCl sat) اسکن شد و سیگنال جریان اکسایش در محدوده +۰/۱۵ ولت برای اکسایش الکتروشیمیایی کتکول ثبت شد. برای ولتامتری چرخه‌ای (CV)، محدوده پتانسیل از +۰/۴ تا -۰/۳ ولت با سرعت اسکن ۸۰ mV s⁻¹ بود.

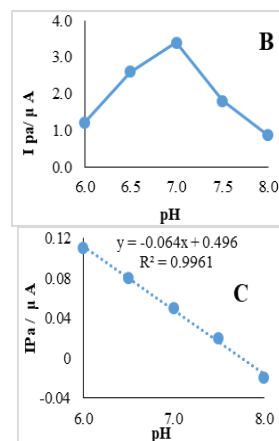
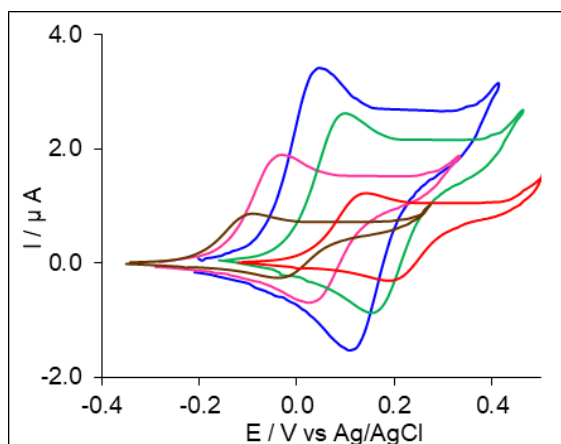
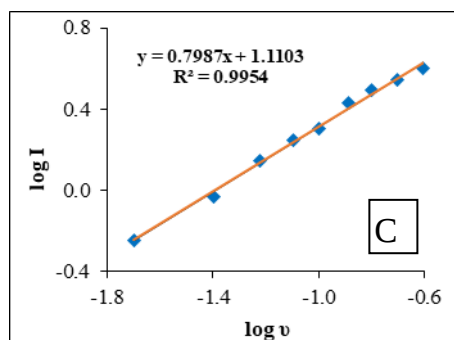
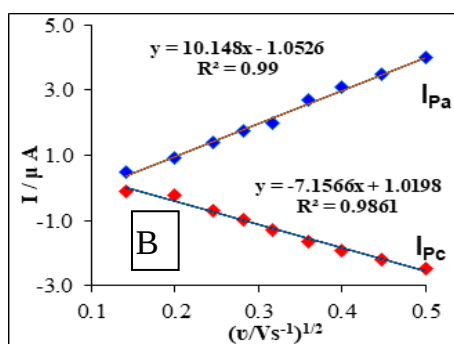
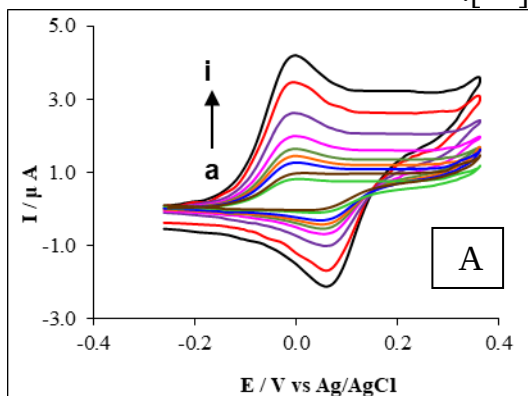
۳- نتایج و بحث

۳-۱- رفتار الکتروشیمیایی کتکول در سطح الکتروود برهنه و الکتروود اصلاح‌شده

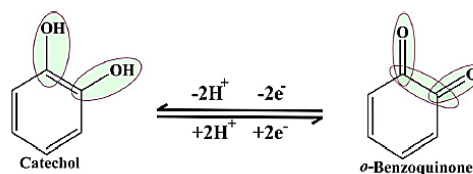
عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح‌شده برای ۵۰ میکرومولار کتکول در محلول بافر فسفات (pH = 7.0) توسط ولتامتری چرخه‌ای در سرعت اسکن ۸۰ mV s⁻¹ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در مورد CPE، دو پیک پهن با اختلاف پتانسیل پیک ۴۶/۵ میلی‌ولت مشاهده شد که کمتر از ۵۹ میلی‌ولت بود و نسبت جریان پیک اکسایش به پیک کاهش، ۳۴/۴ بدست آمد که فرآیند شبه برگشت‌ناپذیر را تأیید می‌کند. با این حال، MWCNTs/CPE یک جفت پیک ردوکس مشخص با اختلاف پتانسیل ۵۲/۴ میلی‌ولت که تقریباً نزدیک به شیب نرم‌سنی ۵۹ میلی‌ولت است نشان داد. نسبت جریان ماکزیمم پیک اکسایش به پیک کاهش ۱/۹ بود که تقریباً نزدیک با واحد بود و فرآیند برگشت‌پذیر را تأیید می‌کند [۲۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جریان پیک اکسایش و پیک کاهش به‌طور قابل‌توجهی در سطح الکتروود اصلاح‌شده افزایش یافت که

نانو

افزایشی در سیگنال‌های جریان‌های ردوکس نشان داد. شکل ۲B خطی بودن منحنی جریان و ریشه دوم سرعت اسکن را با معادله‌های $I_{pa} (\mu A) = 10.148 v^{1/2} - 1.052$ ($R^2 = 0.994$) و $I_{pc} (\mu A) = -7.15 v^{1/2} + 1.02$ ($R^2 = 0.986$) نشان می‌دهد که اثبات می‌کند واکنش ردوکس کتکول روی سطح الکتروود یک فرآیند تحت کنترل نفوذ است [۲۸ و ۲۷]. علاوه بر این نمودار $\log I_{pa}$ در مقابل $\log v$ (شکل ۲C) خطی است و معادله رگرسیون آن به صورت $\log I_{pa} = 0.798 \log v + 1.11$ ($R^2 = 0.995$) است. شیب بین ۰/۵ - ۱/۰ نشان می‌دهد که مخلوطی از رفتار جذبی و نفوذی در اکسایش گونه دخالت دارد [۲۷].



شکل ۲. (A) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای کتکول ۵۰ میکرومولار در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH (در محدوده ۶/۸-۰/۰) با سرعت اسکن 80 mVs^{-1} در MWCNTs/CPE. (B) تغییر جریان پیک اکسایش با pH. (C) تأثیر pH بر پتانسیل پیک اکسایش کتکول.



شکل ۳. مکانیسم ردوکس کتکول

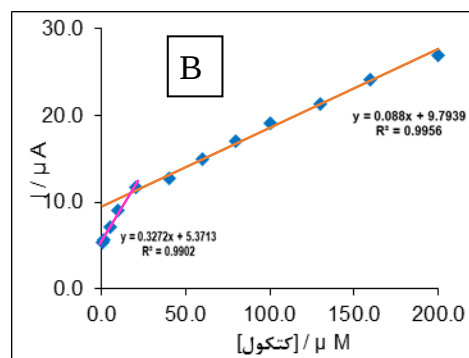
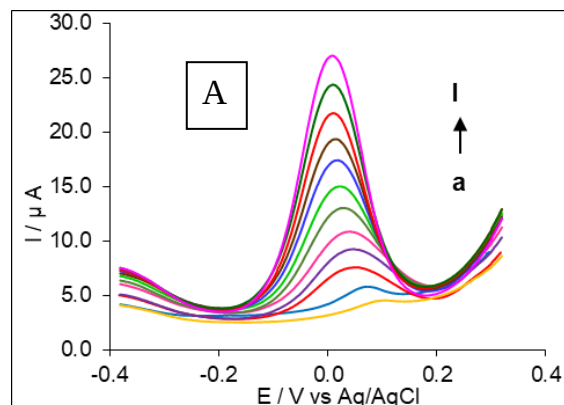
۳-۳- تأثیر سرعت اسکن بر ردوکس کتکول
اثر سرعت اسکن اعمال‌شده بر ردوکس ۱۰۰ میکرومولار کتکول در بافر فسفات ۰/۱ میلی مولار ($\text{pH} = 7.0$) در محدوده $250-20 \text{ mVs}^{-1}$ توسط ولتامتری چرخه‌ای در سطح MWCNTs/CPE مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲A نشان داده شده است، الکتروود اصلاح‌شده با افزایش سرعت اسکن،

شکل ۴. (A) CV های MWCNTs/CPE در بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=7.0) حاوی ۵۰/۰ میکرومولار کتکول با سرعت‌های مختلف اسکن از a تا i به ترتیب: ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۳۰، ۱۶۰، ۲۰۰ و 250 mVs^{-1} ؛ (B) نمودار متناظر جریان در مقابل $v^{1/2}$ ؛ (C) متناظر $\log v$ در مقابل $\log$

شکل ۵. (A) DPV های مربوط به MWCNTs/CPE در بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=7.0) حاوی غلظت‌های مختلف کتکول از a تا i به ترتیب: ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۴۰/۰، ۶۰/۰، ۸۰/۰، ۱۰۰/۰، ۱۳۰/۰، ۱۶۰/۰ و ۲۵۰/۰ میکرومولار؛ (B) رابطه خطی بین غلظت کتکول و جریان ماکزیمم پیک اکسایش.

۳-۳- اندازه‌گیری کتکول با روش ولتامتری پالسی تفاضلی

برای افزایش حد تشخیص کتکول، از روش بسیار حساس DPV در شرایط بهینه‌شده استفاده شد. شکل ۵A ولتاموگرام پالس تفاضلی را در غلظت‌های متفاوت کتکول در محدوده ۲۰۰-۵/۰ میکرومولار نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود جریان‌های پیک آندی به‌صورت خطی با افزایش غلظت زیاد می‌شود. شکل ۵B رابطه بین جریان پیک اکسایش و غلظت کتکول را نشان می‌دهد که شامل دو محدوده دینامیکی خطی می‌شود. ناحیه اول در محدوده غلظت ۲۰/۰ - ۵/۰ میکرومولار با معادله خط $I_{pa} (\mu A) = 5.371 \mu A + 0.327 C (\mu M)$ [R2 = 0.990] و برای ۲۵۰/۰-۲۰/۰ میکرومولار معادله خط $I_{pa} (\mu A) = 9.783 \mu A + 0.088 C (\mu M)$ [R2 = 0.995] بود.



دلیل وجود دو محدوده خطی به دلیل محدودیت‌های سینتیکی واکنش نسبت به سطح الکتروود در حالت نفوذ بود. حد تشخیص (DL) و حد کمی‌سنجی (QL) به ترتیب ۰/۱ میکرومولار (S/N=3) و ۰/۶ میکرومولار (S/N=10) اندازه‌گیری شد. جدول ۱ نتایج پژوهش حاضر را با نتایج مقالات منتشر شده نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که MWCNTs/CPE حساسیت خوبی از خود نشان می‌دهد.

۳-۴- تکرارپذیری، تجدیدپذیری و پایداری

برای بررسی تکرارپذیری روش، یک MWCNTs/CPE ساخته شد و جریان ماکزیمم آندی محلول ۵۰ میکرومولار کتکول برای پنج بار به‌دست آمد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) اندازه‌گیری‌ها ۲/۸ درصد بود که نشان داد این روش بسیار تکرارپذیر است. تجدیدپذیری الکتروود اصلاح شده نسبت به اندازه‌گیری کتکول با ساخت پنج الکتروود مختلف تحت شرایط آزمایشی یکسان مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و مقدار RSD برابر با ۲/۳ درصد بود. این نتایج نشان داد که الکتروود تهیه‌شده تجدیدپذیری خوبی دارد و می‌تواند برای تعیین کتکول استفاده شود. پایداری الکتروود اصلاح‌شده آماده‌شده طی یک دوره ۲ هفته‌ای با اندازه‌گیری جریان‌های پیک آندی به‌صورت دوره‌ای ارزیابی شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که پاسخ اولیه تنها ۴/۹ درصد برای کتکول پس از یک دوره ۲ هفته‌ای کاهش یافت، که نشان‌دهنده پایداری بالای MWCNTs/CPE است.

جدول ۱: مقایسه ویژگی‌های MWCNT/CPE در سنجش کتکول در مقایسه با سایر الکتروودهای گزارش‌شده

روش	محدوده حدشنیص مرجع	خطی (μM)	خطی (μM)	الکتروود
DPV	Gr/GCE	1-50	0.01	[۳۲]
DPV	GCE/AgNPs/	0.5-	0.1	[۳۳]

اتانول، اسکوریبیک اسید و اوریک اسید، نفتول و ۱۰ برابر رزورسینول هیچ تأثیر آشکاری بر پاسخ کتکول نداشتند و میزان خطای ایجاد شده در حضور این گونه‌ها کمتر از ۵٪ برآورد شد.

جدول ۲: اندازه‌گیری کتکول در نمونه‌های حقیقی با استفاده از MWCNTs/CPE

نمونه	مقدار اضافه شده (μm)	مقدار اندازه‌گیری شده (μm)	درصد بازیابی
چای	۱۰	۹/۶	۹۶/۰
	۵۰	۴۹/۱	۹۸/۲
	۱۰۰	۱۰۲/۴	۱۰۲/۴
آب	۱۰	۹/۸	۹۸/۰
لوله‌کشی	۵۰	۵۰/۸	۱۰۱/۶
	۱۰۰	۹۷/۰	۹۷/۰
آب برکه	۱۰	۱۰/۲	۱۰۲
	۵۰	۴۸/۸	۹۷/۶
	۱۰۰	۹۷/۹	۹۷/۹

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، یک روش الکتروشیمیایی ساده و حساس برای تعیین کتکول بر اساس یک الکتروود خمیر کرین اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی چند جداره توصیف شد. الکتروود حاصل مزایای ساخت آسان، حساسیت بالا، گزینش پذیری و تکرارپذیری پاسخ ولتامتری را ارائه می‌دهد. این روش همچنین با موفقیت برای اندازه‌گیری کتکول در نمونه‌های واقعی با بازیابی رضایت‌بخش استفاده شد، که نشان می‌دهد این الکتروود اصلاح‌شده را می‌توان برای تعیین کمی بسیار حساس کتکول در نمونه‌های واقعی بکار برد.

۵- منابع

[1] Teradale AB, Lamani SD, Swamy BE, Ganesh PS, Das SN. Electrochemical Investigation of Catechol at Poly (niacinamide) Modified Carbon Paste

polydopamine/Gr	240		
Poly(niacinamide)	20.6- CV	1.49	[۱]
Modified/ CPE	229		
MWCNT-modified GCE	2- LSV	0.6	[۳۴]
	100		
poly(phenylalanine)/GCE	10- DPV	0.7	[۳۵]
	140		
PGBAMCPE	2-10 DPV	0.57	[۲۸]
	10-100		
MWCNT/CPE	0.5- DPV	0.1	پژوهش حاضر
	20-200		

GCE، الکتروود کرین شیشه‌ای؛ Gr، گرافن؛ LSV، ولتامتری جاروب خطی؛ PGBAMCPE، الکتروود خمیر کرین اصلاح‌شده با پلی جیبرلیک اسید؛ AgNPs، نانو ذرات نقره.

۳-۵- تعیین کتکول در نمونه‌های واقعی

برای بررسی بیشتر کاربرد عملی، از MWCNTs/CPE برای تشخیص کتکول در آب لوله‌کشی، آب برکه و چای استفاده شد. روش افزایش استاندارد با اضافه کردن کتکول با سه غلظت مختلف در نمونه‌های واقعی به کار گرفته شد. برای هر غلظت، سه اندازه‌گیری آزمایشی برای هر دو نمونه انجام شد. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. مقادیر درصد بازیابی کتکول بین ۹۶/۰ و ۱۰۲/۴ به دست آمد که نشان می‌دهد این روش توانایی اندازه‌گیری کمی کتکول در نمونه‌های واقعی را داراست.

۳-۶- بررسی مزاحمت‌ها

تداخل عمده در تعیین کتکول از موادی ناشی می‌شود که ممکن است منجر به همپوشانی با پیک‌های موجود شود. تأثیر حضور برخی از یون‌های معدنی و ترکیبات آلی در الکتروود اصلاح‌شده برای محلولی حاوی ۵۰ میکرو مولار کتکول آزمایش شد. مشخص شد که ۲۰۰ برابر SO_4^{2-} ، Cl^- ، NO_3^- ، K^+ ، NH_4^+ ، Mg^{2+} ، ۱۰۰ برابر Na^+ ، Fe^{3+} ، Cu^{2+} و ۵۰ برابر گلوکز،

- Electrochemical Systems. 2022;25(4):244-50. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v25i4.a04>.
- [7] Zhao DM, Zhang XH, Feng LJ, Jia L, Wang SF. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode. *colloids and surfaces B: Biointerfaces*. 2009;74(1):317-21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.07.044>.
- [8] Karimi-Maleh H, Beitollahi H, Kumar PS, Tajik S, Jahani PM, Karimi F, Karaman C, Vasseghian Y, Baghayeri M, Rouhi J, Show PL. Recent advances in carbon nanomaterials-based electrochemical sensors for food azo dyes detection. *Food and Chemical Toxicology*. 2022;164:112961. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112961>.
- [9] Liu Q, Zou L, Sun Q, Li X, Chen Y. A voltammetry biosensor based on self-assembled layers of a heteroleptic tris (phthalocyaninato) europium triple-decker complex and tyrosinase for catechol detection. *Enzyme and Microbial Technology*. 2020;139:109578. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2020.109578>.
- [10] Cui H, He C, Zhao G. Determination of polyphenols by high-performance liquid chromatography with inhibited chemiluminescence detection. *Journal of Chromatography A*. 1999;855(1):171-9. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00670-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00670-6).
- [11] Aziz MA, Selvaraju T, Yang H. Selective Determination of Catechol in the Presence of Hydroquinone at Bare Indium Tin Oxide Electrodes via Peak-Potential Separation and Electrode: A Voltammetric Study. *Advances in Physical Chemistry*. 2016; 8092860. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8092860>
- [2] Huang KJ, Wang L, Li J, Yu M, Liu YM. Electrochemical sensing of catechol using a glassy carbon electrode modified with a composite made from silver nanoparticles, polydopamine, and graphene. *Microchimica Acta*. 2013;180:751-7. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-0988-5>
- [3] Alshahrani LA, Li X, Luo H, Yang L, Wang M, Yan S, Liu P, Yang Y, Li Q. The simultaneous electrochemical detection of catechol and hydroquinone with [Cu (Sal-β-Ala)(3, 5-DMPz) 2]/SWCNTs/GCE. *Sensors*. 2014;14(12):22274-84. <https://doi.org/10.3390/s14122274>.
- [4] Huo Z, Zhou Y, Liu Q, He X, Liang Y, Xu M. Sensitive simultaneous determination of catechol and hydroquinone using a gold electrode modified with carbon nanofibers and gold nanoparticles. *Microchimica Acta*. 2011;173:119-25. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0530-y>.
- [5] Zhou L, Shan X, Jiang D, Wang W, Chen Z. Electrochemical luminescence sensor based on CDs@HKUST-1 composite for detection of catechol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020;871:114215. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114215>.
- [6] El-Hallag IS, Ghanem MA, El-Mossalamy ES, Tartour AR. Quantitative Determination of Catechol via Cyclic Voltammetry, Convolution-Deconvolution Voltammetry, and Differential Pulse Voltammetry at a Mesoporous Nanostructured Platinum Electrode. *Journal of New Materials for*

- <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.10.001>.
- [17] Nagaraja P, Vasantha RA, Sunitha KR. A sensitive and selective spectrophotometric estimation of catechol derivatives in pharmaceutical preparations. *Talanta*. 2001;55(6):1039-46. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00438-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00438-6).
- [18] Moldoveanu SC, Kiser M. Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke. *Journal of Chromatography A*. 2007;1141(1):90-7. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.100>.
- [19] Moldoveanu SC, Kiser M. Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke. *Journal of Chromatography A*. 2007;1141(1):90-7. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.100>.
- [20] Ghoreishi SM, Behpour M, Golestaneh M. Simultaneous voltammetric determination of Brilliant Blue and Tartrazine in real samples at the surface of a multi-walled carbon nanotube paste electrode. *Analytical methods*. 2011;3(12):2842-7. <https://doi.org/10.1039/C1AY05327B>.
- [21] Feng S, Ding W, Zhang Y, Wu J, Zou Z, Wu T, Tang Q. A nanoscale Nd-based metal-organic framework electrochemical sensor for rapid detection of Rhodamine B. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;303:122508.
- Redox Cycling by Hydrazine. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. 2007;19(14):1543-6. <https://doi.org/10.1002/elan.200703905>.
- [12] Kim K. Influences of environmental chemicals on atopic dermatitis. *Toxicological research*. 2015;31:89-96. <https://doi.org/10.5487/TR.2015.31.2.089>.
- [13] Huang YH, Chen JH, Sun X, Su ZB, Xing HT, Hu SR, Weng W, Guo HX, Wu WB, San He Y. One-pot hydrothermal synthesis carbon nanocages-reduced graphene oxide composites for simultaneous electrochemical detection of catechol and hydroquinone. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;212:165-73. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.013>.
- [14] Asan A, Isildak I. Determination of major phenolic compounds in water by reversed-phase liquid chromatography after pre-column derivatization with benzoyl chloride. *Journal of Chromatography A*. 2003;988(1):145-9. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)02056-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)02056-3).
- [15] Pistonesi MF, Di Nezio MS, Centurión ME, Palomeque ME, Lista AG, Band BS. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS). *Talanta*. 2006;69(5):1265-8. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.050>.
- [16] Li S, Li X, Xu J, Wei X. Flow-injection chemiluminescence determination of polyphenols using luminol–NaIO₄–gold nanoparticles system. *Talanta*. 2008;75(1):32-7.

- multi-walled carbon nanotubes paste electrode. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2020;12:81-92.
- [28] Prinith NS, Manjunatha JG, Al-Kahtani AA, Tighezza AM, Sillanpää M. Highly selective and sensitive voltammetric method for the detection of catechol in tea and water samples using poly (gibberellic acid)-modified carbon paste electrode. *ACS omega.* 2022;7(28):24679-87. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02553>.
- [29] Mahale RS, Shashanka R, Vasanth S, Vinaykumar R. Voltammetric determination of various food azo dyes using different modified carbon paste electrodes. 2022; 12(4): 4557-66. <https://doi.org/10.33263/BRIAC124.45574566>.
- [30] Lin Q, Li Q, Batchelor-McAuley C, Compton RG. Two-electron, two-proton oxidation of catechol: kinetics and apparent catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2015;119(3):1489-95. <https://doi.org/10.1021/jp511414b>.
- [31] Ghoreishi SM, Behpour M, Golestaneh M. Selective voltammetric determination of tartrazine in the presence of red 10B by nanogold-modified carbon paste electrode. *Journal of the Chinese Chemical Society.* 2013;60(1):120-6. <https://doi.org/10.1002/jccs.201200143>.
- [32] Du H, Ye J, Zhang J, Huang X, Yu C. A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2011;650(2):209-13. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.10.002>.
- [33] Huang KJ, Wang L, Li J, Yu M, Liu YM. Electrochemical sensing of <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122508>.
- [22] Stozhko NY, Khamzina EI, Bukharinova MA, Tarasov AV. An electrochemical sensor based on carbon paper modified with graphite powder for sensitive determination of sunset yellow and tartrazine in drinks. *Sensors.* 2022;22(11):4092. <https://doi.org/10.3390/s22114092>.
- [23] Ghoreishi SM, Behpour M, Golestaneh M. Simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in soft drinks using gold nanoparticles carbon paste electrode. *Food chemistry.* 2012;132(1):637-41. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.103>.
- [24] He J, Qiu R, Li W, Xing S, Song Z, Li Q, Zhang S. A voltammetric sensor based on eosin Y film modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Analytical Methods.* 2014;6(16):6494-503. <https://doi.org/10.1039/C4AY00575A>.
- [25] Rebiś T, Niemczak M, Płocienniczak P, Pernak J, Milczarek G. Voltammetric sensor based on long alkyl chain tetraalkylammonium ionic liquids comprising ascorbate anion for determination of nitrite. *Microchimica Acta.* 2021;188:1-0. <https://doi.org/10.1007/s00604-021-04713-4>.
- [26] Golestaneh M. A simple and fast electrochemical nano-structure approach for the determination of Acid Red 52 in real samples. *Microchemical Journal.* 2020;158:105281. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105281>.
- [27] Golestaneh M, Ghoreishi SM. Sensitive determination of rhodamine B in real samples at the surface of a

catechol using a glassy carbon electrode modified with a composite made from silver nanoparticles, polydopamine, and graphene. *Microchimica Acta*. 2013;180:751-7. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-0988-5>.

- [34] Zhu M, Xu R, Wang X, Zhang JL, Wei J. MIL-101 (Fe) modified carbon paste electrode for the efficient simultaneous detection of hydroquinone and catechol. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021;16(12):211228. <https://doi.org/10.20964/2021.12.04>.
- [35] Wang L, Huang P, Bai J, Wang H, Zhang L, Zhao Y. Simultaneous electrochemical determination of phenol isomers in binary mixtures at a poly (phenylalanine) modified glassy carbon electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2006;1:403-13.

Development of an electrochemical nano-structure sensor for the sensitive determination of catechol in real samples

Mahshid Golestaneh

Abstract

Catechol is an important environmental pollutant. Therefore, its quick and accurate measurement is so important. This article reported a selective and sensitive electrochemical method for determination of catechol in real samples with the help of a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs/CPE). Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) were used to investigate the electrochemical behavior of catechol. The modified electrode showed excellent electrocatalytic properties towards catechol redox. Analytical parameters such as linearity range, selectivity, reproducibility, and stability were investigated. After optimizing the experimental conditions, the peak current of catechol in 0.1 M phosphate buffer solution (pH = 7) was linear in the concentration range of 0.5-200 μM . The detection limit was 0.1 μM (S/N = 3). In addition, the proposed sensor was successfully used to

