

حسگر آمپرومتری بیس فنول A بر پایه نانورقه‌های گرافنی دارای نانوذره‌های دو فلزی پلاتین - پالادیوم

شهرام قاسمی میر*⁺، سید رضا حسینی زوار محله، فائزه حسن پور، شیمیا نی پور

دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: در این کار پژوهشی، نخست نانو هیبرید ذره‌های دو فلزی پلاتین-پالادیوم/گرافن (Pt-Pd/ERGO) بر روی الکتروود کربن شیشه ای (GCE) تهیه شد و سپس برای اندازه گیری بیس فنول A (BPA) استفاده شد. ریخت شناسی و آنالیز عنصری سطح الکتروود اصلاح شده با میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی (FESEM)، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و طیف بینی پراکنش انرژی (EDS) مورد مطالعه قرار گرفت. ولتامتری چرخه ای الکتروود اصلاح شده در حضور BPA در بافر فسفات (pH=8) یک دماغه اکسایشی در ۰٫۴۴۷ نشان داد که بیان کننده فرایند اکسایش برگشت ناپذیر این ترکیب می باشد. همچنین، نتیجه‌های به دست آمده از طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که Pt-Pd/ERGO، مقاومت انتقال بار کمتری نسبت به GCE و ERGO/GCE دارد. روش آمپرومتری به عنوان یک روش تجزیه ای حساس برای تعیین BPA به کار گرفته شد. یک معادله‌ی خطی بین جریان دماغه اکسایشی و غلظت BPA در گستره ۲۰۱٫۵ - ۵ μM با حد تشخیص ۰٫۷۵ μM و حساسیت ۰٫۱۳ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ به دست آمد. همچنین الکتروود اصلاح شده، گزینش پذیری خوبی برای اکسایش الکتروشیمیایی BPA نشان داد.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکسید کاهش یافته؛ نانو ذره‌های دو فلزی؛ بیس فنول A؛ آمپرومتری.

KEYWORDS: Reduced graphene oxide; Bimetallic nanoparticles; Bisphenol A, Amperometry.

مقدمه

به هنگام پاک کردن با شوینده یا مایع‌های اسیدی آزاد شده و بروز مشکل می‌کند [۳، ۲]. از روش‌های تجزیه‌ای بسیاری از جمله کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۴]، کروماتوگرافی مایع - طیف بینی جرمی [۵] و کروماتوگرافی گازی - طیف بینی جرمی [۶] می‌توان برای اندازه گیری BPA نام برد. ولی این روش‌ها اغلب گران هستند و به زمان زیادی برای تهیه نمونه و تجهیزهای اندازه گیری پیچیده نیاز دارند و همچنین به تجهیزهای اندازه گیری پیچیده‌ای نیاز دارند. امروزه روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل سرعت در پاسخگویی، حساسیت بالا، گزینش پذیری خوب، ارزان بودن و آماده سازی سریع نسبت به سایر روش‌های تجزیه‌ای برتری یافته اند [۷].

بیس فنول A [۲۰۲ - بیس (۴ - هیدروکسی فنیل) پروپان] به عنوان واحد کلیدی در صنایع پلاستیک برای تولید رزین اپوکسی و پلاستیک پلی کربنات استفاده می‌شود. این ترکیب با اتصال به گیرنده‌های استروژن توانایی تداخل با غده‌های درون ریز بدن را پیدا می‌کند و موجب تغییر غلظت هورمون خون و تغییر در سنتز هورمون‌های درون ریز می‌شود. این اختلال‌ها می‌تواند موجب تومورهای سرطانی، نقایص به هنگام تولد، دیابت و همچنین اختلال‌ها در رشد حتی با مقدارهای کم شود [۱]. به دلیل دارا بودن استحکام ضربه‌ای، سختی، شفافیت و مقاومت در برابر اسید و روغن از BPA در صنایع استفاده می‌شود. متأسفانه، این ترکیب از پلاستیک

*E-mail: sghasemi@umz.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. ژو و همکاران [۱۷] دریافتند که اصلاح سطح GCE با نانو صفحه‌های گرافن و نانوذره‌های طلا سبب بهبود چشمگیری حد تشخیص و گستره خطی حسگر در اندازه‌گیری BPA با فناوری DPV شد و الکتروود دارای پایداری و تکرار پذیری خوبی برای نمونه‌های حقیقی بود.

زو و همکاران [۱۸]، از نانوهیبرید پلی دوپامین/طلا/RGO برای تهیه حسگر زیستی تیروزیناز با استفاده از کیتوسان بهره گرفتند. حسگر زیستی تهیه شده از قابلیت خوبی برای تعیین غلظت BPA در نمونه‌های پلاستیکی برخوردار بود و نتیجه‌های به دست آمده، از تطابق خوبی با نتیجه‌های به دست آمده از HPLC-MS/MS برخوردار بود. محمودی و همکاران [۱۹] نانوخوشه‌های دو فلزی Au-Cu را در قالب پروتئین BSA سنتز نمودند و سپس با تهیه هیبرید نانوذره‌های دو فلزی با نانو نوارهای گرافن، آن را بر روی GCE قرار دادند و از آن برای اندازه‌گیری BPA استفاده کردند. حسگر تهیه شده دارای عملکرد رضایت‌بخشی شامل دو گستره دینامیکی خطی ۰/۱ تا ۲ میکرومولار و ۲ تا ۷۰ میکرومولار بود. تیان و همکاران [۲۰] آلیاژ PtFe را از آلیاژ زدایی از آلیاژ سه تایی PtFeAl تهیه نمودند و با ترکیب آن با گرافن، الکتروود اصلاح شده را تهیه و به عنوان حسگر برای تعیین BPA با کمک فناوری DPV در نمونه‌های حقیقی استفاده نمودند. سو و همکاران [۲۱] در یک کار پژوهشی، نانوکامپوزیت گرافن/AuPd را از برهمکنش پیش ماده‌ها با نانوذره‌های گرافن تهیه نمودند و بدون استفاده از هرگونه افزودنی آن را بر روی GCE لایه نشانی نمودند. حسگر تهیه شده دارای گستره خطی 10^{-5} - 10^{-1} بود و در اندازه‌گیری غلظت BPA در نمونه‌های مربوط به بسته بندی مواد غذایی نتیجه‌های قابل پذیرشی ارائه نمود.

با توجه به این که Pt فلز گرانبها و کمیابی می‌باشد بسیاری از تلاش‌های اخیر در راستای کاهش مصرف و افزایش اثر کاتالیستی آن صورت گرفته است. حضور فلزهای دیگر در دسترس مس و کبالت به طور موثر می‌تواند موجب کاهش Pt ترسیب شده بر سطح الکتروود می‌شود. در بین فلزهای گوناگون Pd به دلیل همسانی ساختار بلوری و ثابت شبکه یکسان گزینه مناسبی می‌باشد. بررسی‌های انجام شده در متن‌های علمی نشان داده است که تاکنون گزارشی در زمینه ساخت نانوذره‌های دو فلزی پلاتین-پالادیوم (Pt-Pd) برای ساخت حسگر BPA گزارش نشده است. همچنین، انتخاب روش مناسب برای اصلاح سطح الکتروود پارامتر موثر می‌باشد. ساخت نانوذره‌های فلزی به روش‌های گوناگونی همچون ترسیب

الکترو اکسایش BPA یک فرایند برگشت ناپذیر است و استفاده از الکتروودهای اصلاح شده می‌تواند به افزایش سرعت انتقال الکترون و کاهش مازاد پتانسیل کمک نماید و سرانجام به بهبود عملکرد حسگر کمک نماید [۸].

نانوذره‌ها با داشتن نسبت سطح به حجم بالا می‌توانند در کاهش پتانسیل مازاد و نیز تسریع سرعت انتقال الکترون در اکسایش گونه فعال الکتروشیمیایی BPA نقش مهمی داشته باشند. در این راستا اکسیدهای فلزی مانند تنگستن اکسید [۹] و پلیمرهای قالب مولکولی همراه با نانوذره‌های فلزی همچون پلاتین [۱۰] از جمله موادی هستند که برای این منظور پیشنهاد شده‌اند. به منظور بهبود هدایت الکتریکی، کاهش مقاومت انتقال بار، افزایش پایداری و... به طور کلی عملکرد تجزیه ای حسگرهای مبتنی بر نانوذره‌های ترکیب‌های گوناگون در اندازه‌گیری BPA در نمونه‌های حقیقی، مواد کربنی نظیر کربن نانولوله [۱۱] به دلیل داشتن ویژگی‌های ویژه شامل الکتریکی، گرمایی و مکانیکی به آن‌ها افزوده شده است. مسعود و همکاران [۱۲] از کامپوزیت کربن نانوتیوب چند دیواره/نانوذره طلا بروی الکتروود کربن شیشه ای (GCE) را تهیه کردند و اثر مربوط به تعداد لایه‌های طلا، مقدار کربن نانوتیوب و pH را بروی عملکرد حسگر در اندازه‌گیری BPA مورد مطالعه قرار دادند. بررسی انجام شده با کمک ولتامتری دیفرانسیلی تفاضلی (DPV) نشان داد که الکتروود دارای گستره خطی ۰/۷ تا ۰/۱ میکرومولار می‌باشد.

گرافن یک تک لایه از اتم‌های کربن می‌باشد که در یک شبکه دو بعدی با پیکربندی شش ضلعی نظم می‌یابد و به دلیل داشتن ویژگی‌های یگانه‌ای مانند هدایت الکتریکی چشمگیر، مساحت سطح بالا و ویژگی‌های شیمیایی پایدار به عنوان یک ماده الکتروودی مناسب در زمینه‌های گوناگونی هم چون حسگر و ذخیره انرژی توجه بسیاری را جلب کرده است [۱۳]. از طرف دیگر نانو ذره‌های فلزهای نجیب با داشتن خواص ویژه‌ای هم چون هدایت الکتریکی، کاتالیستی و نوری خوب به عنوان دسته خاصی از مواد، در زمینه‌های گوناگونی از جمله حسگرها دارای اهمیت بسیاری شده‌اند [۱۴]. در طی سال‌های اخیر حسگرهای گوناگونی برای BPA بر مبنای کامپوزیت و هیبریدهای گوناگونی از گرافن هم چون گرافن اکسید احیاء شده (RGO) Cu_2O [۱۵] و گرافن سولفیدهای فلزی مانند مولیبدن - مس سلنید [۱۶]، پیشنهاد شده است. به تازگی با افزودن نانو ذره‌های فلزی به گرافن، نانوهیبریدهای فلز - گرافن ساخته شده‌اند که در زمینه ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی برای BPA،

ابزارها و دستگاه‌ها

همه آزمایش‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیو استات - گالوانواستات Autolab، مدل PGSTAT302N در یک مجموعه سه الکترودی که الکتروُد نقره|نقره کلرید|پتاسیم کلرید (M 3) (Ag|AgCl|KCl) به عنوان الکتروُد شاهد و میله پلاتین و GCE اصلاح شده با نانو هیبرید به ترتیب به عنوان الکتروُد کمکی و کار در مرحله‌های گواگون آزمایش استفاده شد. طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات (Palm sense) انجام شد. تصویر مربوط به ریخت شناسی سطح از طریق نیروی بین اتمی توسط میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM مدل TESCAN) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مدل Easy scan 2 Flex AFM و آنالیز عنصری توسط دستگاه طیف بینی پراکنش انرژی پرتو X (EDX مدل TESCAN) ثبت شد.

تهیه گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید (GO) از پودر گرافیت با استفاده از روش هامر اصلاح شده تهیه شد [۲۲]. نخست ۲ g پودر گرافیت به همراه ۲۰ mL نیتریک اسید و ۴۶ mL سولفوریک اسید در یک بشر ۱۰۰۰ mL مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ به آهستگی هم زده شدند. درحالی که مخلوط در حال هم خوردن بود، ۶ g پتاسیم پرمنگنات طی مدت ۱ ساعت به آرامی به آن افزوده شد. پس از حل شدن همه پتاسیم پرمنگنات، مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ و سپس در دمای محیط روی همزن مغناطیسی هم زده شد. ۸۰ mL آب به آرامی و طی مدت ۱ ساعت به محتویات بشر افزوده شد. پس از رقیق سازی، به محتویات درون بشر، ۶ mL آب اکسیژنه ۳۰٪ قطره قطره همراه با هم خوردن افزوده شد. در طی این مرحله، رنگ محلول از قهوه‌ای متمایل به سبز به رنگ زرد روشن تغییر رنگ داد. پس از مصرف آب اکسیژنه، محلول سانتریفوژ شد و رسوب باقی مانده با هیدروکلریک اسید ۵٪ و آب دو بار تقطیر شست و شو داده شد. سرانجام، رسوب در آون با دمای ۵۰°C خشک شد. تعلیق نانورقه‌های GO را می‌توان از طریق پراکنده و جدا نمودن نانورقه‌های گرافیت اکسید در آب مقطر با کمک تابش فراصوت تهیه نمود. برای این منظور، مقدار ۲۰ mg از گرافیت اکسید تهیه شده در ۱۰ mL آب مقطر پراکنده شد و سپس توسط دستگاه فراصوت جسر دار، به مدت ۲ ساعت با توان ۱۰۰ W در برابر موج فراصوت قرار گرفت.

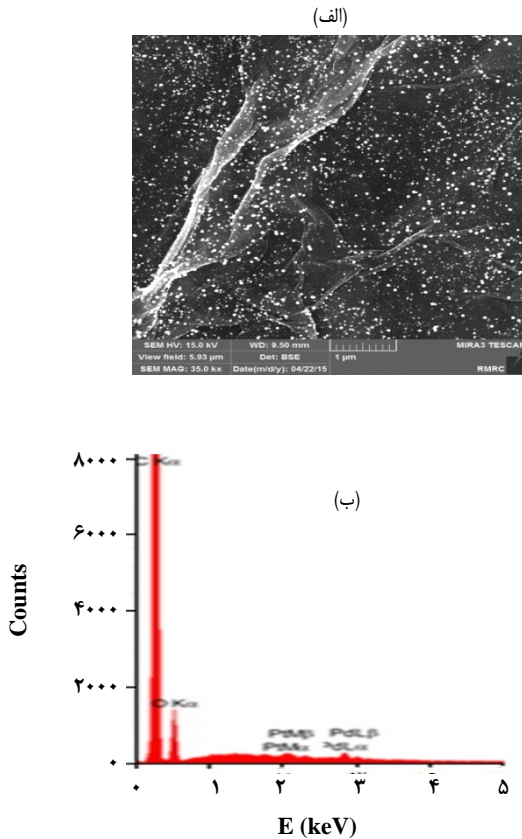
الکتروشیمیایی، رشد دانه و جابه جایی گالوانیکی امکان پذیر می‌باشد. در این کار پژوهشی از روش غوطه وری در تهیه نانوذره‌های دو فلزی استفاده شده است. در طی این روش، بدون این که پیش ماده فلزی از پیش تهیه شود اصلاح سطح الکتروُد به صورت درجا از محلول پیش ماده‌های یون‌های فلزی پلاتین و پالادیوم امکان پذیر می‌باشد. از طرف دیگر، استفاده از مقدار اندک پیش ماده‌های فلزی برای اصلاح سطح الکتروُد و استفاده نکردن از هرگونه کاهنده شیمیایی مانند NaBH_4 ، سبب ساده و ارزان بودن تهیه نانوذره‌ها به این روش می‌شود.

در این پژوهش به منظور بهبود عملکرد حسگر الکتروشیمیایی، برای نخستین بار از نانو ورقه‌های گرافن اکسید احیا شده به صورت الکتروشیمیایی (ERGO) اصلاح شده با نانوذره‌های دو فلزی پلاتین - پالادیوم (Pt-Pd) استفاده شد. در طی این فرایند، نخست سطح الکتروُد کربن شیشه ای (GCE) توسط نانو ورقه‌های گرافن اکسید (GO) اصلاح و در ادامه با احیای الکتروشیمیایی، به ERGO تبدیل شد. سپس نانو ذره‌های دو فلزی پلاتین - پالادیوم بر روی آن به روش غوطه وری، همراه با احیای آن‌ها به صورت درجا ترسیب شدند و سپس از این الکتروُد تهیه شده به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه گیری گونه BPA استفاده شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

پودر گرافیت ۹۸٪، آب اکسیژنه، سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید، پتاسیم کلرید، سدیم نیترات، سدیم هیدروژن فسفات، دی سدیم هیدروژن فسفات، پتاسیم هگزا سیانوفرات (II) $(\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ ، پتاسیم هگزا سیانوفرات (III) $(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ و بیس فنول A (BPA) از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین، پتاسیم هگزا کلروپلاتینات $(\text{K}_2\text{PtCl}_6)$ و پالادیوم کلرید (PdCl_2) از شرکت فلوکا تهیه شدند و در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند. از محلول آبی ۰.۱ M بافر فسفات (PBS) با pH=۸ (تنظیم شده با سود یا فسفریک اسید) که از انحلال دو نمک سدیم دی هیدروژن فسفات و سدیم هیدروژن فسفات تهیه شد به عنوان الکتروولیت برای بررسی عملکرد الکترودهای اصلاح شده استفاده شد. همچنین، از ۰.۱ M BPA تهیه شده در اتانول به عنوان محلول مادر استفاده شد و محلول کار از رقیق کردن محلول ۰.۱ M BPA توسط PBS در طی آزمایش تهیه شد.



شکل ۱- الف (FESEM) و ب) نتایج‌های آنالیز EDX مربوط به Pt-Pd/ERGO/GCE.

این نانو ذره‌ها کم‌تر از ۱۰۰ nm می‌باشد که به صورت به نسبت یکنواخت بر روی سطح پراکنده شده‌اند. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، پوشش نانو ورقه‌های ERGO بر روی سطح GCE به شکل چین و چروک در سطح ظاهر می‌شوند. این چروکیدگی می‌تواند از طریق افزایش پستی و بلندی‌های سطح پوشیده شده با ERGO به افزایش مساحت سطح الکترود اصلاح شده کمک نماید. از آنالیز EDX برای بررسی نمودن حضور گونه‌ها در سطح الکترود اصلاح شده با فلزهای Pt و Pd استفاده شد (شکل ۱ ب). حضور اتم‌های دوفلزی پلاتین - پالادیوم در آنالیز EDX، تشکیل نانوذره‌های دوفلزی پلاتین - پالادیوم در سطح الکترود اصلاح شده Pt-Pd/ERGO/GC را اثبات می‌کند. همچنین ظهور سیگنال مربوط به اکسیژن در این آنالیز نشان دهنده حذف نشدن کامل گروه‌های عاملی بر روی سطح ERGO می‌باشد. حضور پیک مشخصه C در این طیف، نشان دهنده حضور گرافن در سطح الکترود اصلاح شده می‌باشد.

تهیه GCE اصلاح شده با نانوذره‌های دوفلزی پلاتین - پالادیوم و گرافن
 نخست سطح GCE بر روی صفحه صیقل داده شد. سپس الکترود با آب دو بار تقطیر شست و شو داده شد و سرانجام برای تمیز شدن در مخلوط آب و اتانول در حمام فراصوت قرار گرفت. $6 \mu\text{L}$ از تعلیق GO تهیه شده در آب دو بار تقطیر (2 mg/mL) به وسیله سرنگ بر روی GCE قطره گذاری شد. سپس الکترود تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه در آن با دمای 40°C قرار گرفت تا آب از سطح آن خارج شود و یک فیلم از GO بروی سطح GCE تشکیل شود.

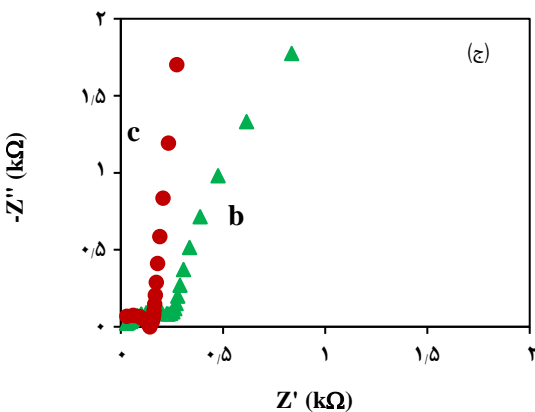
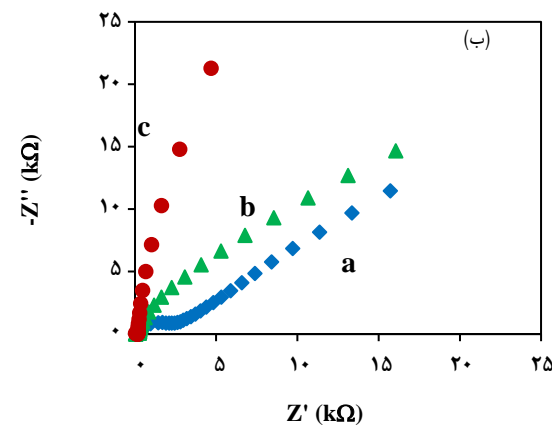
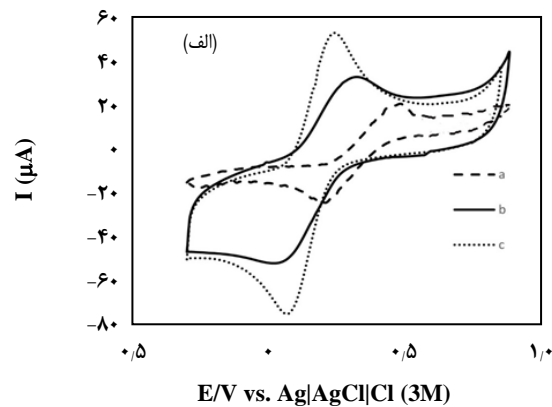
با کاهش الکتروشیمیایی نانورقه‌های GO با اعمال پتانسیل 1 V - (نسبت به الکترود مرجع) به GO/GCE در محلول 0.5 M سدیم نیترات برای مدت ۱۰۰۰ ثانیه، ERGO/GCE تهیه شد. در طی این مرحله، گروه‌های اکسیژن دار از سطح نانورقه‌های GO حذف شد تا به رسانایی الکتریکی فیلم کمک کند. شایان ذکر است در طی این مدت زمان کوتاه از اعمال پتانسیل، تمامی گروه‌های عاملی اکسیژن دار از سطح حذف نمی‌شوند چون در صورت برداشته شدن همه گروه‌های اکسیژن دار، فیلم ERGO به طور کامل آب‌گریز و از سطح الکترود کنده می‌شود. سرانجام الکترود پس از شست و شو با آب دو بار تقطیر در دمای محیط خشک شد.

برای تهیه ERGO/GCE پوشش داده شده با نانوذره‌های دوفلزی پلاتین - پالادیوم، سطح GCE اصلاح شده با ERGO به مدت بیست دقیقه در محلول 0.5 M سولفوریک اسید دارای 2 mM پالادیوم کلرید و 2 mM پتاسیم هگزاکلوروپلاتینات بدون اعمال پتانسیل غوطه ور شد. در طی این زمان، یونهای فلزی به سطح گرافن جذب می‌شوند و این احتمال هم وجود دارد که بروی آن از طریق فرایند احیاء شدن توسط ورقه‌های ERGO به صورت نانوذره‌های فلزی ترسیب می‌شوند. سپس سطح الکترود تهیه شده با آب دو بار تقطیر شسته شد تا یون‌های فلزی جذب نشده از روی سطح الکترود شسته شوند. در ادامه الکترود تهیه شده در دمای محیط خشک شد. شایان ذکر است که سایر یون‌های جذب شده که در طی این مرحله احیاء نشده‌اند در طی فرایند پایدار سازی الکترود توسط ولتاموگرام‌های چرخه‌ای متوالی در محیط سولفوریک اسید 0.5 M ، عمل ترسیب گونه‌های فلزی به طور کامل انجام می‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

ریخت شناسی و مطالعه‌های آنالیز عنصری الکترودهای تهیه شده

شکل ۱ الف تصویر نانو ذره‌های دوفلزی Pt-Pd پس از ترسیب بر سطح الکترود اصلاح شده با ERGO را نشان می‌دهد. اندازه



شکل ۲- الف) ولتاموگرام چرخه‌ای GCE(a)، ERGO/GCE(b) و Pt-Pd/ERGO/GCE(c) در محلول ۰/۱ M KCl دارای ۱ mM $K_3[Fe(CN)_6]$ با سرعت روبش 50 mV s^{-1} (ب) نمودارهای نایکوئیست مربوط به GCE(a)، ERGO/GCE(b) و Pt-Pd/ERGO/GCE(c) در محلول ۰/۱ M از ۱ mM KCl حاوی $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ در پتانسیل مدار باز ج) تصویر بزرگ شده نمودارهای نایکوئیست b و c می باشد.

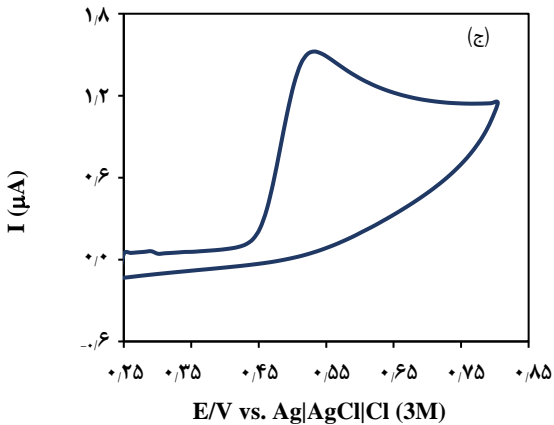
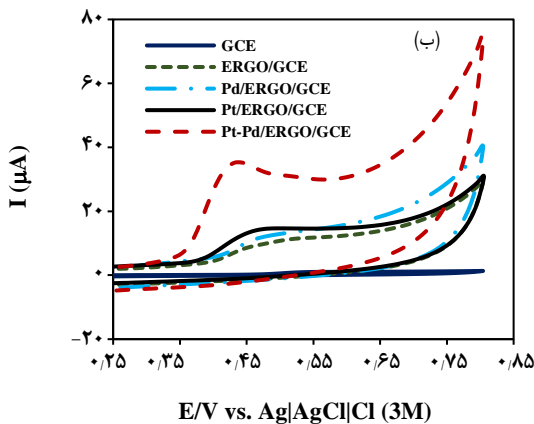
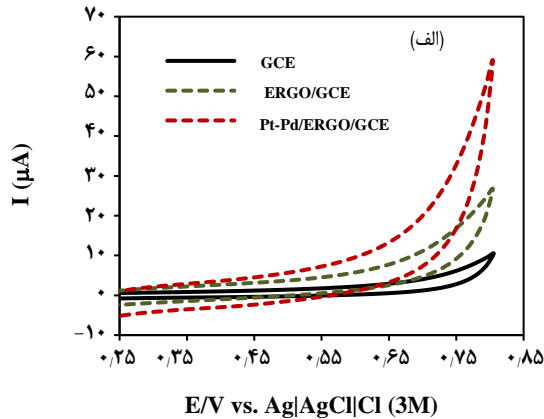
بررسی رفتار الکتروشیمیایی Pt-Pd/ERGO/GCE

شکل ۲- الف پاسخ الکتروشیمیایی GCE، ERGO/GCE و Pt-Pd/ERGO/GCE را در محلول ۰/۱ M KCl دارای ۱ mM از $K_3[Fe(CN)_6]$ نشان می‌دهد. مقایسه ولتاموگرام‌های الکترودهای تهیه شده نشان می‌دهد که یک زوج دماغه با ΔE_p برابر با ۰/۲ V نسبت به الکتروود مرجع در سطح Pt-Pd/ERGO/GCE ظاهر می‌شود (شکل ۲- الف- c). درحالی که مقدار جدایی دماغه‌ها در سطح GCE و ERGO/GCE به ترتیب برابر با ۰/۳۱ و ۰/۲۸ V به دست آمد (شکل ۲- الف- a و b).

این مقدار بیش‌تر جدایی دماغه‌های ردوکس نشان دهنده کند بودن سینتیک انتقال الکترون در سطح الکتروود ERGO/GCE و GCE می‌باشد و بیان می‌کند که دیدن قله‌های ردوکس هگزاسیانوفرات، نیازمند اعمال فرونی ولتاژ بیش‌تری است تا بر این محدودیت غلبه نماید.

این درحالی است که حضور نانوذره‌های فلزی در Pt-Pd/ERGO/GCE قابلیت کاتالیست و افزایش سینتیک نمودن فرایند ردوکس گونه‌های فعال الکتروشیمیایی هگزاسیانوفرات را داشته و به همین دلیل فاصله دماغه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین میزان جریان دماغه‌های آندی و کاتدی ناشی از مبادله الکترون در سطح Pt-Pd/ERGO/GCE بیشتر از ERGO/GCE می‌باشد که این موضوع تأیید می‌نماید که سرعت انتقال الکترون بین گونه‌های ردوکس در سطح الکتروود با ترسیب نانوذره‌های Pt-Pd افزایش می‌یابد.

شکل ۲- ب و ج (بزرگ‌نمایی بیش‌تر)، نمودار نایکوئیست GCE، ERGO/GCE و Pt-Pd/ERGO/GCE را در محلول ۰/۱ M KCl دارای ۱ mM از $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ با نسبت ۱:۱ به عنوان زوج ردوکس با اعمال موج سینوسی ac با دامنه ۱۰ mV در گستره فرکانسی ۱۰ mHz تا ۲۰ kHz در پتانسیل مدار باز نشان می‌دهد. منحنی نایکوئیست هر الکتروود شامل یک بخش نیم دایره در فرکانس بالا است که ناشی از کنترل سینتیکی واکنش‌های الکتروشیمیایی زوج ردوکس در سطح الکتروود می‌باشد و قطر این نیم دایره، مقاومت انتقال الکترون در سطح الکتروود را نشان می‌دهد. همچنین در سطح GCE و در فرکانس‌های پایین، خط 45° نمایانگر کنترل فرایند توسط مکانیسم انتشار از الکتروود به سطح الکتروود می‌باشد که به مقاومت واربرگ موسوم می‌باشد. در سطح ERGO/GCE یک نیم دایره در فرکانس‌های پایین و متوسط دیده می‌شود و برای Pt-Pd/ERGO/GCE ظاهر شدن یک رفتار به نسبت خطی با زاویه نزدیک به عمود، نشان دهنده رفتار خازنی الکتروود می‌باشد.



شکل ۳ - الف) ولتاموگرام های چرخه‌ای GCE، ERGO/GCE، Pt-ERGO/GCE، Pt-Pd/ERGO/GCE و Pt-ERGO/GCE در حضور BPA با $\text{pH}=8$ و در غیاب BPS 0.1 mM و در غیاب BPA 0.1 mM در سرعت روبش 50 mV/s (ج) تصویر بزرگ شده منحنی مربوط به رفتار اکسایشی BPA بروی GCE می‌باشد.

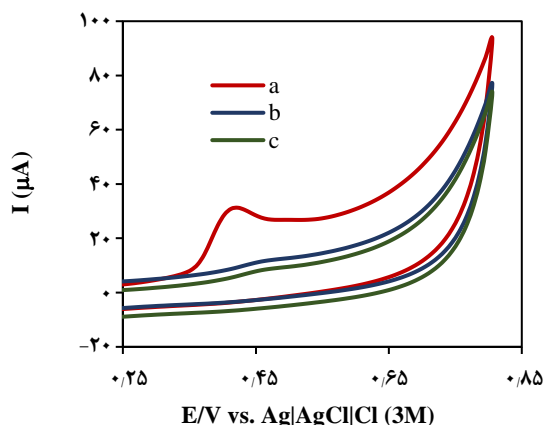
شکل ۲ - ب - a نمودار نایکوئیست الکتروود GCE را نشان می‌دهد که در فرکانس‌های بالا دارای یک نیم دایره با قطر $(2 \text{ k}\Omega)$ می‌باشد که بیش‌تر از قطر در سایر الکتروودها می‌باشد. در ERGO/GCE (شکل ۲ - ب - b) مقاومت انتقال بار در سطح ERGO کاهش یافته است و در نتیجه نیم دایره با قطر کمتر دیده می‌شود که نشان دهنده هدایت به نسبت بالای ERGO می‌باشد. در این بین Pt-Pd/ERGO/GCE کمترین میزان انتقال بار و یا بیش‌ترین هدایت را از خود نشان می‌دهد (شکل ۲-ب-c).

رفتار الکتروشیمیایی الکتروودهای گوناگون در حضور و غیاب BPA 0.1 mM در محلول 0.1 M BPS با $\text{pH}=8$ به کمک ولتامتری چرخه ای بررسی شد. در غیاب BPA 0.1 mM و در محلول PBS بر روی الکتروودهای تهیه شده هیچ گونه دماغه‌ای دیده نمی‌شود (شکل ۳-الف).

در سطح GCE با حضور BPA در محیط، یک دماغه اکسایشی با پاسخ الکتروشیمیایی ناچیز در پتانسیل 0.55 V دیده می‌شود (شکل ۳ - ب) که بیانگر سرعت پایین انتقال الکترون در GCE می‌باشد. افزون بر آن، نبود دماغه برگشت نشان می‌دهد که واکنش الکتروشیمیایی ترکیب BPA، به طور کامل برگشت ناپذیر می‌باشد. با اصلاح سطح الکتروود توسط ERGO، جریان اکسایشی به دست آمده در حضور BPA تا حد زیادی افزایش یافته است و پتانسیل به مقدارهای کمتر مثبت (0.5 V) جابه جا شده است (شکل ۳-ب).

این امر نشان دهنده آسان کردن فرایند انتقال الکترون می‌باشد. علت چنین نتیجه‌هایی را می‌توان به حضور ERGO به عنوان واسطه گر موثر در انتقال الکترون فرایند اکسایش BPA مرتبط دانست که این خود از مساحت سطح موثر بزرگ و هدایت خوب نانو ورقه‌های گرافنی ناشی می‌شود. با توجه به شکل می‌توان دید که اکسایش الکتروشیمیایی BPA در سطح Pt/ERGO/GCE (شکل ۳-ب) و Pt-Pd/ERGO/GCE (شکل ۳-ب) به ترتیب در پتانسیل‌های 0.48 V و 0.47 V ظاهر می‌شود. با اصلاح سطح ERGO توسط نانو ذره‌های Pt-Pd نسبت به GCE، افزایش جریان و ظهور دماغه اکسایش BPA در پتانسیل 0.44 V دیده می‌شود (شکل ۳-ب).

این کاهش پتانسیل بیانگر توانایی کاتالیستی GCE اصلاح شده با Pt-Pd/GCERO در اکسایش الکتروشیمیایی ترکیب BPA می‌باشد. کاهش پتانسیل مازاد، نشان دهنده افزایش چشمگیر در سرعت انتقال الکترون بین الکتروود و BPA می‌باشد. اثر کاتالیستی مؤثرتر الکتروود



شکل ۴- ولتاموگرام های چرخه‌ای Pt-Pd/ERGO/GCE (a) چرخه اول، (b) چرخه دوم و (c) چرخه سوم در 0.1 M PBS با pH=8 در حضور 0.1 mM BPA در سرعت روبش پتانسیل 50 mV/s.

باعث بهبود مقدار BPA جذب شده بروی سطح الکتروود شود. با افزایش یافتن مقدار BPA جذب شده توسط فرایند انباشتگی، حساسیت اندازه گیری بهبود می‌یابد و سبب کاهش حد تشخیص اندازه گیری می‌شود [۲۴].

اثر پتانسیل و زمان انباشتگی

به طور کلی مرحله انباشتگی شامل دو فاکتور مهم پتانسیل و زمان انباشتگی می‌باشد که پارامترهای مهمی در افزایش حساسیت می‌باشد. به همین دلیل اثر انباشتگی BPA بر روی پاسخ الکتروود مورد مطالعه قرار گرفته است. در شکل ۵-الف با افزایش زمان انباشتگی، جریان دماغه به دست آمده افزایش می‌یابد و سپس با افزایش زمان به بیش تر از 60 s، مقدار آن نزول می‌کند. با افزایش بیش تر زمان انباشتگی و رسیدن زمان به 100 s، جریان اکسایشی به مقدارهای به تقریب ثابتی می‌رسد. این شواهد بیانگر آن است که جذب ترکیب BPA در سطح الکتروود به حد اشباع می‌رسد و در زمان 60 s کامل می‌شود. افزایش جریان اکسایشی گونه BPA تا حدی به میزان جذب آن بر سطح Pt-Pd/ERGO/GCE بستگی دارد. فرایند انباشتگی سبب می‌شود تا مقدار BPA در سطح افزایش یابد.

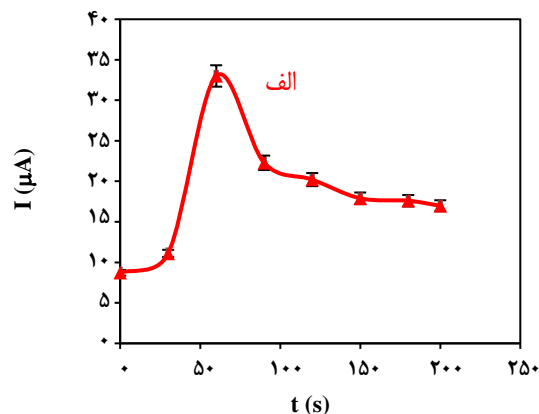
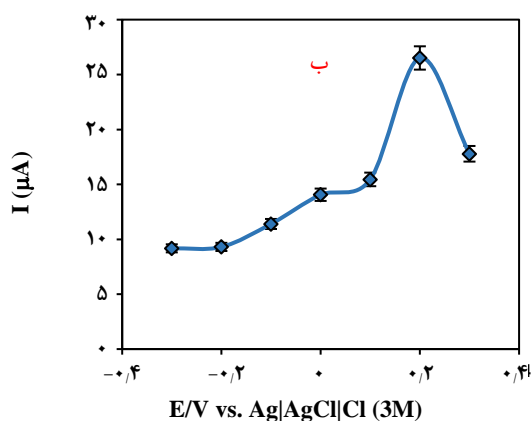
با افزایش پتانسیل‌های انباشتگی از 0.3 - تا 0.7 V، جریان اکسایشی نخست افزایش می‌یابد و در پتانسیل 0.2 V به بیش ترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن دوباره کاهش می‌یابد (شکل ۵-ب). پتانسیل 0.2 V، مقداری است که در منطقه پتانسیلی پیش از آغاز

Pt-Pd/ERGO را می‌توان به انتقال الکترونی بهتر نانو ذره‌های دو فلزی نسبت به حالت تک فلزی و مساحت سطح بالاتر گرافن دانست. این ساختارهای دو فلزی در نتیجه اشتراک ویژگی‌های خود و حفظ ویژگی‌ها منجر به فعالیت و تسریع انتقال‌های الکترونی در مقایسه با هم‌نوع تک فلزی خود شده‌اند.

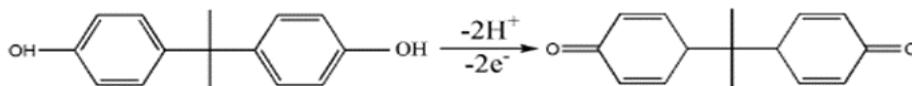
مساحت سطح بیش تر الکتروود پس از اصلاح با نانو ورقه‌های گرافنی و نانوذره‌های فلزی و نیز اثر هم افزایی ویژگی‌های کاتالیستی نانو ورقه‌های گرافن و نانو ذره‌های پلاتین - پالادیوم، افزایش جریان کاتالیستی را امکان پذیر ساخته است. به طور کل از روی افزایش در شدت جریان و نیز ظهور پتانسیل اکسایشی در مقدارهای کم تر مثبت تر می‌توان اظهار داشت که Pt-Pd/ERGO/GCE از توانایی کاتالیستی خوبی برای واکنش الکترو اکسایش ترکیب BPA برخوردار می‌باشد که این امر را می‌توان به افزایش سرعت انتقال‌های الکترونی، افزایش فعالیت الکتروشیمیایی، مساحت سطح بیش تر برای انجام واکنش و هدایت الکترونیکی بهتر نسبت داد.

همچنین از شکل (شکل ۳-ب) دیده می‌شود که Pt-Pd/ERGO/GCE دارای شدت جریان بیش تر و پتانسیل اکسایش کمتری برای اکسایش BPA نسبت به Pd/ERGO/GCE و Pt/ERGO/GCE می‌باشد که شاید به دلیل اثر هم افزایی دو فلز نجیب Pt و Pd در کنار یکدیگر نسبت به هر کدام از این فلزهای به صورت تک می‌باشد.

با توجه به شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش تعداد چرخه‌ها، جریان اکسایشی گونه BPA به طور چشمگیری کاهش می‌یابد به طوری که از چرخه دوم، این کاهش بسیار چشمگیر می‌باشد. مانند این پدیده در مورد سایر ترکیب‌های فنولی نیز صدق می‌کند. از دلیل‌های افت جریان در اسکن متوالی می‌توان به مکانیسم تحت کنترل جذبی بودن رفتار اکسایش BPA باشد. البته این احتمال نیز وجود دارد که فرآورده‌های اکسایشی که به صورت پلیمر و دایمر می‌باشند بر سطح الکتروود ترسیب شده در نتیجه از دسترسی بیش تر BPA به سطح الکتروود جلوگیری می‌کنند. بنابراین جریان دماغه اکسایشی در چرخه اول برای آنالیز BPA مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۳]. با توجه به وقوع این پدیده، در ادامه مطالعه‌ها، برای بررسی اثر روبش خطی پتانسیل در طی چرخه‌های متوالی، لازم است پس از هربار روبش پتانسیل، الکتروود در داخل محلول در 0.1 M PBS قرار داده شد و با زدن حداقل 5 چرخه ولتامتری متوالی، فعالیت الکتروود در سرعت روبش 50 mV/s دوباره از طریق واجذب فرآورده‌های اکسایش BPA بازیابی شد. انتظار می‌رود که انباشتگی



شکل ۵- الف) نمودار جریان های اکسایشی برحسب زمانهای انباشگی و ب) نمودار جریان برحسب پتانسیل انباشگی در ۰٫۱ M PBS با pH=۸ در حضور ۰٫۱ mM BPA با سرعت روبشی ۵۰ mV/s.



شکل ۶ - نمایی از اکسایش ترکیب BPA [۲۴].

انجام این فرایند آسان تر شود. در شکل ۷ - الف، اثر مقدارهای pH در گستره ۱۰ - ۵ بر روی ولتاموگرام های با روبش خطی پتانسیل ترکیب BPA در سطح Pt-Pd/ERGO/GCE ارایه شده است. همان گونه که انتظار می رود با تغییر در مقدارهای pH از ۵ به ۸، جریان اکسایشی افزایش می یابد در حالی که پتانسیل اکسایشی به سمت مقدارهای کم تر مثبت میل می کند. سرانجام در pH=۸ شدت جریان به بیشترین مقدار خود می رسد و با تغییر از این مقدار، پتانسیل اکسایشی و جریان کاهش می یابد که این مشاهده ها را می توان ناشی از افزایش آنیون هیدروکسیل در محیط با افزایش pH دانست که می تواند مولکول های BPA را روی مکان ها جذبی سطح الکتروود جا به جا نماید [۲۵]. بیشترین جریان در پاسخ به مقدارهای گوناگون pH، در مقدارهای کم تر از ثابت یونش ترکیب BPA ($pK_a = 9.72$) می باشد که می توان گفت گونه های جدا نشده BPA بهتر از گونه جدا شده جذب سطح الکتروود اصلاح شده می شوند [۲۶].

بنابراین محلول بافر با pH=۸ به عنوان مقدار بهینه در اندازه گیری ترکیب BPA استفاده شده است. معادله به دست آمده از شکل ۷ یک ارتباط خطی خوب بین پتانسیل و مقدارهای pH را نشان می دهد:

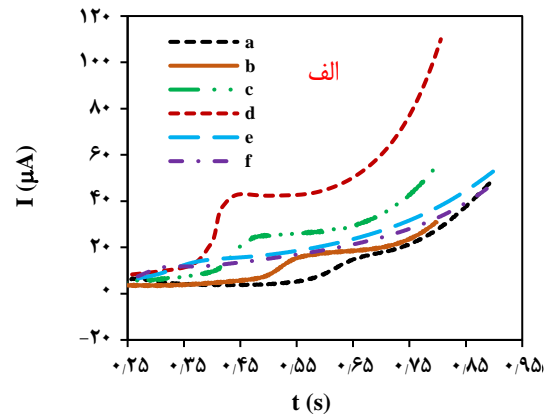
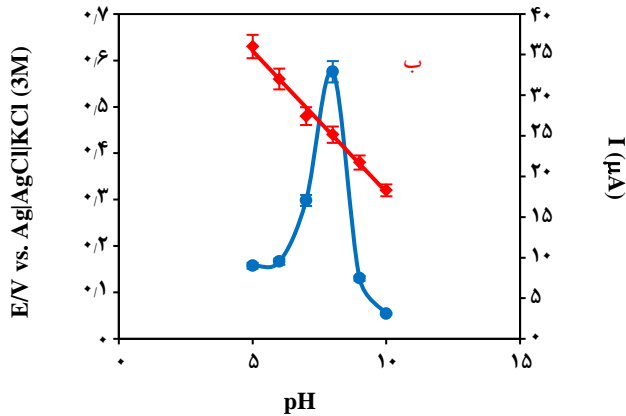
$$E_{pa} = 0.0609 \text{pH} + 0.9248 \quad (R^2 = 0.9928) \quad (1)$$

قله اکسایش BPA قرار دارد. در پتانسیل های بیش تر از این مقدار، فرایند اکسایش ترکیب صورت می گیرد و کاهشی در شدت جریان دیده می شود.

این کاهش جریان می تواند شاید ناشی از تشکیل فرآورده های اکسایش BPA بروی سطح الکتروود اصلاح شده باشد که سبب افت عملکرد الکتروود در طی فرایند اکسایشی شد. همچنین، با افزایش پتانسیل تا مقدارهای کم تر از ۰٫۲ V و در محیط PBS با pH=۸، حضور گروه های فنولی بروی BPA می توانند سبب حرکت آن ها به سمت الکتروود دارای بار بیش تر مثبت شود به گونه ای که با افزایش پتانسیل های انباشگی از ۰٫۳ - تا ۰٫۲ V مقدار بیش تری از این گونه ها بروی سطح جذب می شوند. این شکل نشان می دهد که فرایند اکسایش BPA در سطح الکتروود به فرایند جذب گونه ها در سطح الکتروود وابسته می باشد.

بررسی اثر pH

نمایی از اکسایش گونه BPA در شکل ۶ قابل دیدن می باشد. این شکل نشان می دهد که پروتون ها در فرایندهای انتقال الکترون نقش بازی می کنند به گونه ای که اکسایش BPA با از دست دادن ۲ تا پروتون همراه است، بنابراین انتظار می رود با افزایش قلیابیت محیط



شکل ۷-الف) ولتاموگرام با روبش خطی در سطح Pt-Pd/ERGO/GCE در 0.1 M PBS با مقدار pH مختلف (a) ۵، (b) ۶، (c) ۷، (d) ۸، (e) ۹ و (f) در حضور 10 μM BPA با سرعت روبش 50 mV/s و (ب) نمودار تغییر پتانسیل (a) پتانسیل و (b) جریان بر حسب pH.

$$E_{pa} = 0.0236 \ln v + 0.3528 \quad (R^2 = 0.9951) \quad (3)$$

در فرایندهای الکترودی برگشت ناپذیر و تحت کنترل سینتیک انتقال الکترونی، E_{pa} با $\ln v$ به صورت زیر ارتباط داد [۲۷ و ۲۸]:

$$E_{pa} = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{1-\alpha} \right) \ln \left(\frac{RTK^{\circ}}{1-\alpha} \right) + \left(\frac{RT}{1-\alpha} \right) \ln v \quad (4)$$

در این معادله α ضریب انتقال، K° ثابت سرعت استاندارد واکنش، n تعداد الکترون‌های انتقال یافته در هر مرحله، v سرعت روبش، E° ، R ، T ، F به ترتیب پتانسیل ردوکس فرمال، ثابت گازها، دمای مطلق و ثابت فارادی می‌باشد. از روی ارتباط خطی E_{pa} بر حسب $\ln v$ که در معادله ۴ نشان داده شده است، مقدار شیب خط برابر با $\frac{RT}{(1-\alpha)nF}$ به دست می‌آید. به طور معمول برای واکنش‌های برگشت ناپذیر، α با مقدار عددی ۰.۵ در نظر گرفته می‌شود [۲۹]. با استفاده از روابط و معادله خط به دست آمده از شکل ۸-ج، تعداد الکترون‌ها برابر با ۲ به دست می‌آید و در نتیجه می‌توان بیان نمود که تعداد دو الکترون و پروتون در واکنش شرکت می‌کنند.

اندازه‌گیری ترکیب BPA به روش آمپرومتری

شکل ۹-الف منحنی جریان-زمان مربوط Pt-Pd/ERGO/GCE و شکل ۱۰-ب منحنی درجه بندی با افزایش غلظت‌های گوناگونی از BPA را نشان می‌دهد. در این روش، پتانسیل ۰.۴۴ V به الکتروود کار نسبت به الکتروود مرجع Ag|AgCl|KCl اعمال شد. همچنین از همزن مکانیکی برای هم‌زدن محلول مورد استفاده در طی مدت آزمایش استفاده شد. غلظت‌های

مقدار شیب به دست آمده ۶۰.۹ mV به ازای هر واحد از pH می‌باشد که به مقدار نظری ۵۷.۶ mV/pH بسیار نزدیک می‌باشد و نشان می‌دهد که انتقال‌های الکترونی به وسیله تعداد برابری از پروتون در واکنش‌های الکترودی همراه می‌شود [۲۷].

بررسی اثر سرعت روبش

به منظور تعیین عامل‌های مؤثر بر شدت جریان اکسایش BPA در سطح Pt-Pd/ERGO/GCE، پاسخ ولتامتری چرخه‌ای این الکتروود اصلاح شده در محلول 0.1 M PBS دارای 0.1 mM BPA در سرعت روبش‌های گوناگون پتانسیل بررسی شد (شکل ۸-الف). به طوری که دیده می‌شود با افزایش سرعت روبش پتانسیل، شدت جریان آندی افزایش می‌یابد، در حالی که پتانسیل اکسایش BPA به سمت مقدارهای مثبت‌تر میل می‌کند که نشان دهنده مداخله پدیده سینتیکی در اکسایش BPA در سطح الکتروود اصلاح شده می‌باشد. با استفاده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، نمودار تغییرهای جریان‌های آندی با سرعت روبش رسم شد (شکل ۸-ب). خطی بودن تغییرهای جریان اکسایش BPA در سطح الکتروود نشان می‌دهد که فرایند تحت کنترل جذب می‌باشد. معادله خط به صورت زیر می‌باشد:

$$I_{pa} (\mu A) = 0.5476 v (mV s^{-1}) + 37.0259 \quad (2)$$

$$(R^2 = 0.9917)$$

افزون بر آن، بین پتانسیل دماغه آندی (E_{pa}) و لگاریتم نپری v ($\ln v$) در این بازه سرعت روبش یک ارتباط خطی وجود دارد (شکل ۸-ج) که به صورت معادله زیر قابل بیان می‌باشد:

گوناگونی از ترکیب BPA در فاصله‌های زمانی ۶۰ ثانیه به محلول ۰/۱ M PBS با pH=۸ تزریق شد. سرانجام منحنی جریان زمان آن ثبت شد (شکل ۹-الف). جریان آندی الکتروود اصلاح شده با گذشت ۵ ثانیه به حالتی پایدار می‌رسد که نشان دهنده قابلیت پاسخ دهی چشمگیر الکتروود اصلاح شده نسبت به BPA می‌باشد. با توجه منحنی درجه بندی (شکل ۹-ب) دیده می‌شود که جریان به صورت خطی با افزایش غلظت ترکیب BPA در بازه $0.15 \mu\text{M}$ - $5 \mu\text{M}$ افزایش می‌یابد. حد تشخیص در این بازه غلظتی برابر با $0.75 \mu\text{M}$ بود و با استفاده از برارزش نمودار درجه بندی، حساسیت $0.13 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1}$ به دست آمد.

بررسی اثر مزاحمت در اندازه گیری الکتروشیمیایی BPA

برای بررسی اثر مزاحمت در اندازه گیری آمپرومتری BPA از گونه‌های گلوکز، سدیم نیترات، اوره، سدیم نیتريت، سدیم فلوئورید و سدیم کربنات استفاده شد و پاسخ الکتروشیمیایی هر یک از آنها در سطح الکتروود به روش آمپرومتری بررسی شد (شکل ۱۰). دیده می‌شود پس از افزایش BPA $5 \mu\text{M}$ در حضور گونه‌های مزاحم تغییرها در پاسخ آمپروگرام بسیار ناچیز می‌باشد. این نتیجه‌ها بیانگر گزینش پذیری خوب الکتروود اصلاح شده نسبت به گونه BPA می‌باشد.

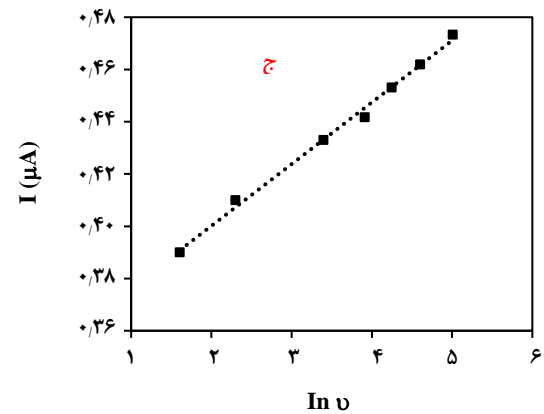
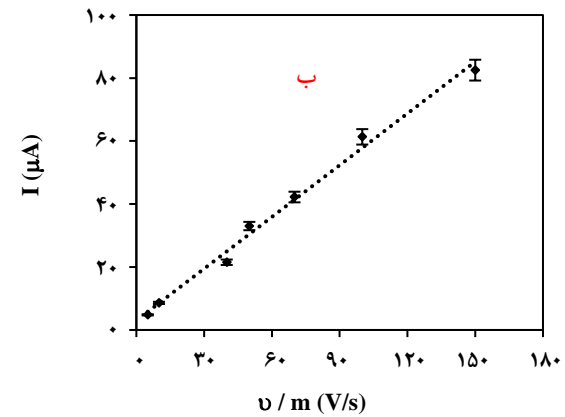
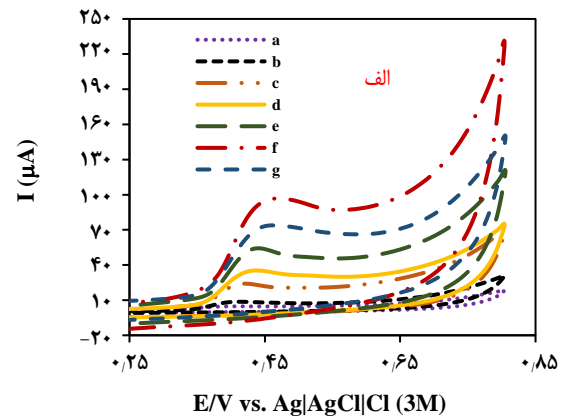
برای بررسی پایداری، از تعداد ۵ الکتروود یکسان Pt-Pd/ERGO/GCE که با روش یکسان تهیه شده اند، استفاده شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده، انحراف استاندارد روش برای اندازه گیری 0.1 mM BPA در 0.1 M PBS برابر 4.2% به دست آمد.

مقایسه عملکرد الکتروود

عملکرد Pt-Pd/ERGO/GCE در اندازه گیری BPA در این پژوهش با سایر الکتروودهای اصلاح شده و معرفی شده توسط سایر پژوهشگران در جدول ۱ مقایسه شده است. دیده می‌شود که روش آمپرومتری استفاده شده بر روی الکتروود اصلاح شده از حساسیت و بازه‌ی خطی مناسبی برخوردار می‌باشد. همچنین الکتروود اصلاح شده در این کار، ساده و به روشی آسان تهیه شده است و نتیجه‌ها نشان می‌دهد قابلیت استفاده برای اندازه گیری BPA را دارا می‌باشد.

نتیجه گیری

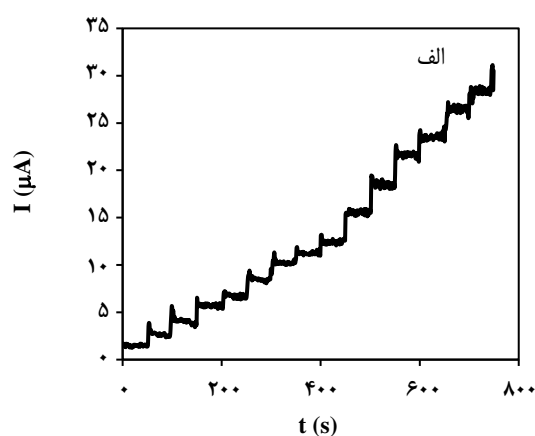
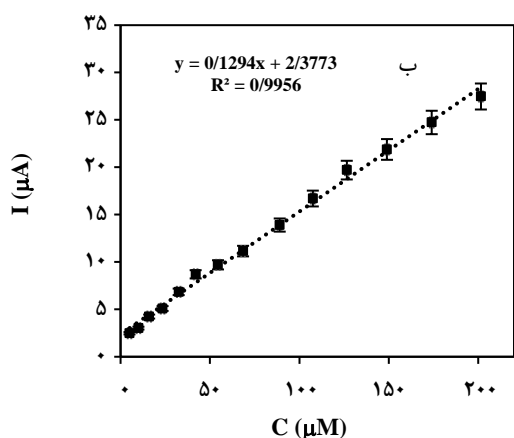
حسگر الکتروشیمیایی برای تعیین BPA بر پایه نانوذره‌های دو فلزی Pt-Pd و ERGO بر سطح GCE تهیه شد. تصویرهای



شکل ۸ - الف) ولتاموگرام خطی و لتاموگرام خطی Pt-Pd/ERGO/GCE در سرعت روبش‌های a) ۱۰، b) ۳۰، c) ۵۰، d) ۷۰، e) ۱۰۰، f) ۱۵۰ و g) ۱۵۰ mV/s در محلول ۰/۱ M PBS با pH=۸ در حضور ۰/۱ mM BPA (ب) نمودار تغییر چگالی جریان بر حسب تغییر سرعت روبش و ج) نمودار تغییر پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش.

جدول ۱- مقایسه پارامترهای تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری BPA با Pt-Pd/ERGO/GCE در مقایسه با سایر الکترودهای اصلاح شده

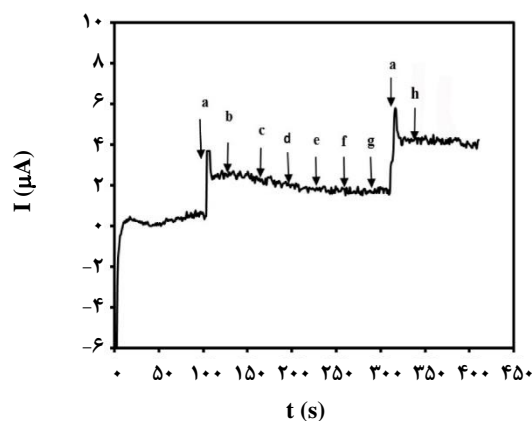
منابع	حد تشخیص μM	محدوده غلظتی μM	روش	الکتروده
۲۰	۰/۱۷	۰/۲ - ۹۶	DPV	Nanoporous PtFe
۳۰	۰/۸۱	۱ - ۲۴	Amperometry	MWCNTs/GCE
۳۱	۰/۱۳	۰/۸۸ - ۸۷/۴	LSV	MWNTs/Au/paper electrode
۳۲	۰/۵۴	۱ - ۸۰	DPV	Reduced graphene oxide-silver-poly-L-lysine
۳۳	۰/۰۳۵	۰/۰۸ - ۲۵۰	LSV	AuNPs/SGNF/GCE
۳۴	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵ - ۱۵۰	Amperometry	MWCNT/GONR
این کار تحقیقاتی	۰/۷۵	۵ - ۲۰۱/۵	Amperometry	Pt-Pd/ERGO/GCE



شکل ۹- الف) آمپروگرام مربوط به Pt-Pd/ERGO/GCE با افزایش ترکیب BPA در بازه غلظتی $1 \mu\text{M}$ - $5 \mu\text{M}$ و ب) منحنی درجه بندی جریان بر حسب غلظت.

توزیع نانو ذره‌های دوفلزی واجد Pt-Pd با اندازه کم‌تر از ۱۰۰ nm را اثبات می‌کند.

حسگر Pt-Pd/ERGO/GCE فعالیت الکتروشیمیایی خوبی نسبت به اکسایش ترکیب BPA از خود نشان دهد. همچنین تسریع انتقال‌های الکترونی در سطح الکتروده اصلاح شده نسبت به الکتروده GCE با کاهش پتانسیل مازاد و افزایش جریان آندی همراه است. این الکتروده از عملکرد تجزیه‌ای خوبی در حضور نانو ذره‌های Pt-Pd در سطح ERGO ترسیب شده بر سطح GCE برخوردار می‌باشد. همچنین این حسگر دارای گزینش پذیری خوبی در حضور یون‌های مزاحم در اندازه‌گیری BPA می‌باشد.



شکل ۱۰- آمپروگرام مربوط به Pt-Pd/ERGO/GCE با افزایش BPA از $5 \mu\text{M}$ در غیاب و حضور گونه‌های مزاحم با غلظت ۱۰۰ برابر (a) BPA، (b) گلوکز، (c) Na^+ ، (d) اوره، (e) NO_3^- ، (f) NO_2^- ، (g) F^- و (h) CO_3^{2-} .

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۱۷

مراجع

- [1] Zhang Y., Wang L., Lu D., Shi X., Wang C., Duan X., [Sensitive Determination of Bisphenol A Base on Arginine Functionalized Nanocomposite Graphene Film](#), *Electrochim. Acta*, **80**: 77-83 (2012).
- [2] Seachrist D.D., Bonk K.W., Ho S., Prince G.S., Soto A.M., Keri R.A., [A Review of the Carcinogenic Potential of Bisphenol A](#), *Reproductive Toxicol.*, **59**: 167-182 (2016).
- [3] Duncan T.V., [Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **363(1)**: 1-24 (2011).
- [4] Patrolecco L., Ademollo N., Grenni P., Tolomei A., Caracciolo A. B, Capri S., [Simultaneous Determination of Human Pharmaceuticals in Water Samples by Solid Phase Extraction and HPLC with UV-Fluorescence Detection](#), *Microchem. J.*, **107**: 165-171 (2015).
- [5] Sambe H., Hoshina K., Hosoya K., Haginaka J., [Simultaneous Determination of Bisphenol A and its Halogenated Derivatives In River Water by Combination of Isotope Imprinting and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry](#), *J. Chromatog. A*, **1134(1-2)**: 16-23 (2006).
- [6] Fernandez M.A.M., André L.C., Cardeal Z. de Lourdes, [Hollow Fiber Liquid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method to Analyze Bisphenol A, and Other Plasticizer Metabolites](#), *J. Chromatogr. A*, **1481**: 10-18 (2017).
- [۳] قلیزاده اعظم، شاهرخیان سعید، ایرجی زاد اعظم، مهاجرزاده شمس الدین، وثوقی منوچهر، اندازه‌گیری گلوتامات با استفاده از حسگر زیستی بر پایه نانولوله‌های کربنی عمودی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۲ (۴) ۳۳-۳۶ (۱۳۹۲).
- [2] Abnous K., Danesh N. M., Ramezani M., Alibolandi M., Taghdisi S. M., [A Novel Electrochemical Sensor for Bisphenol A Detection Based on Nontarget-Induced Extension of Aptamer Length and Formation of a Physical Barrier](#), *Biosens. Bioelectron.*, **119**: 204-208 (2018).
- [9] Zhou Y., Yang L., Li S., Dang Y., [A Novel Electrochemical Sensor for Highly Sensitive Detection of Bisphenol A Based on the Hydrothermal Synthesized Na-Doped WO₃ Nanorods](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **245**: 238-246 (2017).
- [10] Zheng W., Xiong Z., Li H., Yu S., Li G., Niu L., Liu W., [Electrodeposited Pt@Molecularly Imprinted Polymer Core-Shell Nanostructure: Enhanced Sensing Platform for Sensitive and Selective Detection of Bisphenol A](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **272**: 655-661 (2018).
- [11] Deiminiat B., Rounaghi G. H., Arbab-Zavar M. H., Razavipanah I., [A Novel Electrochemical Aptasensor Based on F-Mwcnts/Aunps Nanocomposite for Label-Free Detection of Bisphenol A](#), *Sens. Actuat B: Chem.*, **242**: 158-166 (2017).
- [12] Messaoud N. B., Ghica M. E., Dridi C., Ali M. B., Brett C.M. A., [Electrochemical Sensor Based on Multiwalled Carbon Nanotube and Gold Nanoparticle Modified Electrode for the Sensitive Detection of Bisphenol A](#), *Sens. Actuat B: Chem.*, **253**: 513-522 (2017).

- [13] Xin X., Sun S., Li H., Wang M., Jia R., [Electrochemical Bisphenol A Sensor Based on Core-Shell Multiwalled Carbon Nanotubes/Graphene Oxide Nanoribbons](#), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **209**: 275-280 (2015).
- [14] Daniel M.C., Astruc D., [Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology](#), *Chem. Rev.*, **104**(1): 293-346 (2004).
- [15] Shi R., Liang J., Zhao Z., Liu A., Tian. Y., [An Electrochemical Bisphenol A Sensor Based on one Step Electrochemical Reduction of Cuprous Oxide Wrapped Graphene Oxide Nanoparticles Modified Electrode](#), *Talanta*, **169**: 37-43 (2017).
- [16] Duan Y., Li S., Qiao J., Zuo L., Ye B., [Highly Sensitive Determination of Bisphenol A Based on Mucose Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide Modified Electrode](#), *J. Electroanal. Chem.*, **827**: 137-144 (2017).
- [17] Zou J., Zhao G., Teng J., Liu Q., Jiang X., Jiao F., Yu J., [Highly Sensitive Detection of Bisphenol A in Real Water Samples Based on In-Situ Assembled Graphene Nanoplatelets and Gold Nanoparticles Composite](#), *Microchem. J.*, **145**: 693-702 (2019).
- [18]] Xu X., Zheng Q., Bai G., Song L., Yao Y., Cao X., Liu S., Yao C., [Polydopamine Induced in-Situ Growth of Au Nanoparticles on Reduced Graph Ene Oxide as an Efficient Biosensing Platform for Ultrasensitive Detection of Bisphenol A](#), *Electrochim. Acta*, **242**: 56-65 (2017).
- [19] Mahmoudi E., Hajian A., Rezaei M., Afkhami A., Amine A., Bagheri H., [A Novel Platform Based on Graphene Nanoribbons/Protein Capped Au-Cu Bimetallic Nanoclusters: Application to the Sensitive Electrochemical Determination of Bisphenol A](#), *Microchem. J.*, **145**: 242-251 (2019).
- [20] Tian C., Chen D., Lu N., Li Y., Cui R., Han Z., Zhang G., [Electrochemical Bisphenol A Sensor Based on Nanoporous Ptfе Alloy and Graphene Modified Glassy Carbon Electrode](#), *J. Electroanal. Chem.*, **830-831**:27-33 (2018).
- [21] Su B., Shao H., Li N., Chen X., Cai Z., Chen X., [A Sensitive Bisphenol A Voltammetric Sensor Relying on Aupd Nanoparticles/Graphene Composites Modified Glassy Carbon Electrode](#), *Talanta* **176**:126-132 (2017).
- [22] Hummers Jr, W. S., Offeman, R. E. [Preparation of Graphitic Oxide](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(6): 1339-1339 (1958).
- [23] Yin, H. S., Zhou, Y. L., Ai, S. Y., [Preparation and Characteristic of Cobalt Phthalocyanine Modified Carbon Paste Electrode for Bisphenol A Detection](#), *J. Electroanal. Chem.*, **626**(1-2): 80-88 (2009).
- [24] Gao Y., Cao Y., Yang D., Luo X., Tang Y., Li H., [Sensitivity and Selectivity Determination of Bisphenol A Using SWCNT-CD Conjugate Modified Glassy Carbon Electrode](#), *J. Hazard. Mater.*, **199**: 111-118 (2012).

- [25] Zhang Y., Wang L., Lu D., Shi X., Wang C., Duan X., Sensitive Determination of Bisphenol a Base on Arginine Functionalized Nanocomposite Graphene Film, *Electrochim. Acta*, **80**: 77-83 (2012).
- [26] Fernández, L., Borrás, C., Carrero, H., Electrochemical Behavior of Phenol in Alkaline Media at Hydrotalcite-Like Clay/Anionic Surfactants/Glassy Carbon Modified Electrode, *Electrochim. Acta*, **52(3)**: 872-884 (2006).
- [27] Laviron E., Adsorption, Autoinhibition and Autocatalysis in Polarography and in Linear Potential Sweep Voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, **52**: 355- (1974).
- [28] Laviron E., General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems, *J. Electroanal. Chem.*, **101**: 19- (1979).
- [29] Łuczak T., Preparation and Characterization of the Dopamine Film Electrochemically Deposited on a Gold Template and its Applications for Dopamine Sensing in Aqueous Solution. *Electrochim. Acta*, **53(19)**: 5725-5731(2008).
- [30] Cosio M.S., Pellicanò A., Brunetti B., Fuenmayor C. A., A Simple Hydroxylated Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode for Rapid Amperometric Detection of Bisphenol A, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **246**: 673-679 (2017).
- [31] Li H., Wang W., Lv Q., Xi G., Bai H., Zhang Q., Disposable Paper-Based Electrochemical Sensor Based on Stacked Gold Nanoparticles Supported Carbon Nanotubes for the Determination of Bisphenol A, *Electrochem. Commun.*, **68**: 104-107 (2016)
- [32] Li Y., Wang H., Yan B., Zhang H., An Electrochemical Sensor for the Determination of Bisphenol A Using Glassy Carbon Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide-Silver/Poly-L-Lysine Nanocomposites, *J. Electroanal. Chem.*, **808**: 39-46 (2017).
- [33] Niu X., Yang W., Wang G., Ren J., Guo H., Gao J., A Novel Electrochemical Sensor of Bisphenol a Based on Stacked Graphene Nanofibers/Gold Nanoparticles Composite Modified Glassy Carbon Electrode, *Electrochim. Acta*, **98**:167-175 (2013).
- [34] Xin X., Sun S., Li H., Wang M., Jia R., Electrochemical Bisphenol A Sensor Based on Core-Shell Multiwalled Carbon Nanotubes/Graphene Oxide Nanoribbons, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **209**: 275-280 (2015).