

سنتز نانوکامپوزیت بر پایه الکتروکود پلیمر قالب مولکولی اصلاح شده توسط نانو ذرات

طلا و گرافن اکسید برای تهیه حسگر الکتروشیمیایی حساس به سم دیازینون

کوثر شریفی، موسی اسحققی*

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۱۲

چکیده

امروزه با توجه به مصرف بالای سموم و آفت کش ها و اثرات منفی آن بر روی انسان و موجودات دیگر، روش های دقیق اندازه گیری نیاز می باشد. این تحقیق در راستای بهبود این وضعیت با استفاده از روش های دقیق شناسایی و اندازه گیری صورت گرفته است. در این تحقیق با استفاده از سنسور الکتروکود کربن شیشه ای بر پایه نانو ذرات پلیمر قالب مولکولی برای تعیین دیازینون در نمونه های حقیقی و آزمایشی استفاده شد. یک ترکیب کامپوزیتی جدید از گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانوذرات طلا در یک پلیمر قالب مولکولی (MGO@AuNPs-MIPs) سنتز شده است که برای تشخیص الکتروشیمیایی دیازینون استفاده گردید. پس از سنتز گرافن و MGO@AuNPs ابتدا دیازینون به عنوان مولکول الگو در سطح گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با طلا جذب شد سپس کل ترکیب بدست آمده با استفاده از متیل متاکریلات (مونومر) اتیلن گلیکول دی متاکریلات (اتصال دهنده عرضی) و ۲-آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل (آغازگر) به عنوان پلیمر قالب مولکولی سنتز شد. سپس برای حذف دیازینون از ترکیب سنتز شده تستس انجام شد. به منظور شناسایی ترکیبات سنتز شده از تکنیک های FT-IR, XRD و SEM استفاده شده است. روش اندازه گیری ولتامتری موج مربعی برای اندازه گیری های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. حد تشخیص (LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) برای آزمایش دیازینون بر روی الکتروکود MGO@AuNPs-MIP/GC تعیین شد که LOD برابر 1.0×10^{-9} و LOQ برابر 2.63×10^{-8} مولار به دست آمده است. کلمات کلیدی: دیازینون، گرافن اکسید، الکتروکود کربن شیشه ای، پلیمر قالب مولکولی، الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

امروزه استفاده بیش از حد و مداوم آفت کش ها سلامت بشر را به مخاطره می اندازد همچنین موجب آلودگی منابع آبی می شود [1,2]. با توجه به سمیت بالای ترکیبات ارگانوفسفره و استفاده گسترده از آنها به عنوان آفت کش قوی، سالانه مقادیر زیادی از این ترکیبات به محیط زیست وارد می شود که منجر به بروز مشکلاتی برای انسان و سایر حیوانات شده است. بنابراین تعیین مقادیر این سموم در محیط زیست اهمیت فراوانی یافته است [3]. دیازینون یکی از آفت کشهای اورگانوفسفره پرمصرف می باشد. اندازه گیری این آفت کش به دلیل امکان داشتن خاصیت سرطان زایی و بیماری های جبران ناپذیر از

اهمیت زیادی برخوردار است [4,5]. پلیمرها به دلیل پایداری بالایی که دارند به طور وسیع برای اصلاح الکترودها مورد استفاده قرار گرفته است. پلیمرهای قالب مولکولی (MIP¹) ترکیباتی سنتزی هستند که توانایی شناسایی قابل پیش بینی گونه مورد نظر را دارند و به طور گزینشی با آن برهمکنش می کنند. پلیمرهای قالب مولکولی به وسیله پلیمریزاسیون منومرهای عاملدار² و یک اتصال دهنده عرضی و در حضور مولکول الگو ساخته می شوند. پس از پلیمریزاسیون، با شستشوی پلیمر، مولکول الگو حذف شده که این امر سبب ایجاد حفره‌هایی در شبکه پلیمری می شود. این حفره‌ها از لحاظ شکل، اندازه و گروه‌های عاملی مکمل مولکول الگو می باشند و تنها مولکول الگو قادر به برهمکنش با آنها می باشد. از خصوصیات ویژه این گونه پلیمرها پایداری در شرایط محیطی سخت (دمای بالا و پایین و محیط حلالهای آلی)، پایداری در محدوده وسیع pH، تهیه آسان و با هزینه پایین و گزینش پذیری خوب نسبت به مولکول الگو می باشند [6-13]. ویژگی‌های منحصر به فرد پلیمرهای قالب مولکولی گزینش پذیری بالا، پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی، سادگی تهیه و ارزان قیمت بودن، این مواد را برای دامنه گسترده‌ای از کاربردها مفید می سازد. استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در زمینه‌های صنعتی، دارویی، کشاورزی و محیط زیست بر اساس روشهای کروماتوگرافی، الکتروفورز، استخراج فاز جامد، غشاهای حسگرها می باشد [14-18]. سنسور الکتروشیمیایی MIP برای تشخیص تئوفیلین³ توسط کان و همکارانش تهیه شده است [19]. آنها در مطالعه خود، مونومر عاملدار شده O-فنیل دی آمین⁴ را به عنوان مونومر برای تهیه فیلم MIP مورد استفاده قرار دادند. پس از تهیه فیلم MIP بر سطح الکتروکود کربن شیشه ای (GCE)، نانوذرات طلا را روی فیلم MIP نشاندهند. سنسور الکتروشیمیایی مبتنی بر MIP آماده شده توسط SEM بررسی شد. پاسخ الکتروکود به تئوفیلین با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV)، ولتامتری پالس دیفرانسیلی (DPV) و امپدانس (EIS) مورد آزمایش قرار گرفت و محدودیت تشخیص برای تئوفیلین $10^{-7} \times 10^{-7}$ گزارش شده است. هدف از این کار پژوهشی، تهیه الکتروکود GCE با استفاده از گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانوذرات طلا در یک پلیمر قالب مولکولی (MGO@AuNPs-MIP) به منظور معرفی یک سنسور الکتروشیمیایی برای استفاده در سنجش انتخابی آفت کش دیازینون در نمونه های حقیقی است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز اکسید نانو گرافن مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا (MGO@AuNPs)

گرافن اکسید تهیه شد توسط روش هامرز با استفاده از اولتراسوند در محیط آبی به ورقه های گرافن اکسید تبدیل شد. سپس ۴ گرم آهن (III) کلرید ۴ آبه و ۸ گرم آهن (III) کلرید ۶ آبه به داخل بالن اضافه می کنیم. هنگامی که دمای مخلوط به ۸۵-

¹ Molecular imprinted polymer

² Functional monomer

³ theophylline

⁴ o-phenyldiamine

۹۰ درجه سلسیوس رسید، در حین هم زدن قطره قطره آمونیاک اضافه می شود تا رسوب سیاه رنگ تشکیل شود و مخلوط را به مدت ۱ ساعت در دمای ذکر شده با دور تند، تحت اتمسفر گاز آرگون هم زده شد. رسوب توسط محلول سدیم کلرید ۰/۱ مولار شسته می شود تا آمونیاک اضافی حذف شود. در این مرحله رسوب سیاه رنگ به دست آمده را توسط آب مقطر و اتانول ۹۶٪ شستشو می دهیم. در مرحله نهایی رسوب را در دمای ۶۵ درجه سلسیوس در داخل اون خشک می کنیم. نانو گرافن مغناطیسی به دست آمده به محلول نانو ذرات طلا اضافه شد و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. با بی رنگ شدن محلول، نانو گرافن مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا تهیه شد که در اون خشک شد.

۲-۲- سنتز گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با طلا در یک پلیمر قالب مولکولی (MGO@AuNPs-MIPs)

برای سنتز از متیل متاکریلات (MMA) مونومر عاملی و از اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) به عنوان اتصال دهنده عرضی استفاده شد. برای سنتز ابتدا ۱۰۰ میلی گرم نانو گرافن دوپه شده با نانو ذرات طلا (MGO@Au) را در ۵۰ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال آلی حل شد و به آن ۲۵ میلی لیتر دی متیل فرم آمید (DMF) اضافه شد. برای پخش شدن کامل به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. سپس به آن ۰/۰۲۷ میلی مول از دیازینون اضافه شد و برای پخش بهتر دوباره به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد، سپس ۰/۸ میلی مول متیل متاکریلات ۴ میلی مول دی وینیل بنزن (DVB) و ۰/۳ میلی مول اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) را به محلول اضافه کرده و سپس ۱ گرم ۲-آزو بیس ایزوبوتیرونیتیل (AIBN) را به عنوان آغازگر به واکنش افزوده شد. محلول حاصل در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. در مرحله آخر شستشوی پلیمر مورد نظر با استفاده از متانول در دستگاه سانتریفیوژ جهت حذف دیازینون و ناخالصی ها شستشو و جداسازی شد.

۲-۳- تهیه نمونه حقیقی

برای این منظور، در چهار ظرف ۲۵ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر از آب چاه واقع در زمین کشاورزی باسمنج و غلظت های مختلف از محلول های استاندارد دیازینون اضافه شد. پس از آن، محلول ها با محلول بافر فسفات (PBS) رقیق شده و به حجم رسانده شدند (pH = 6). تعیین دیازینون به روش توصیفی انجام شد.

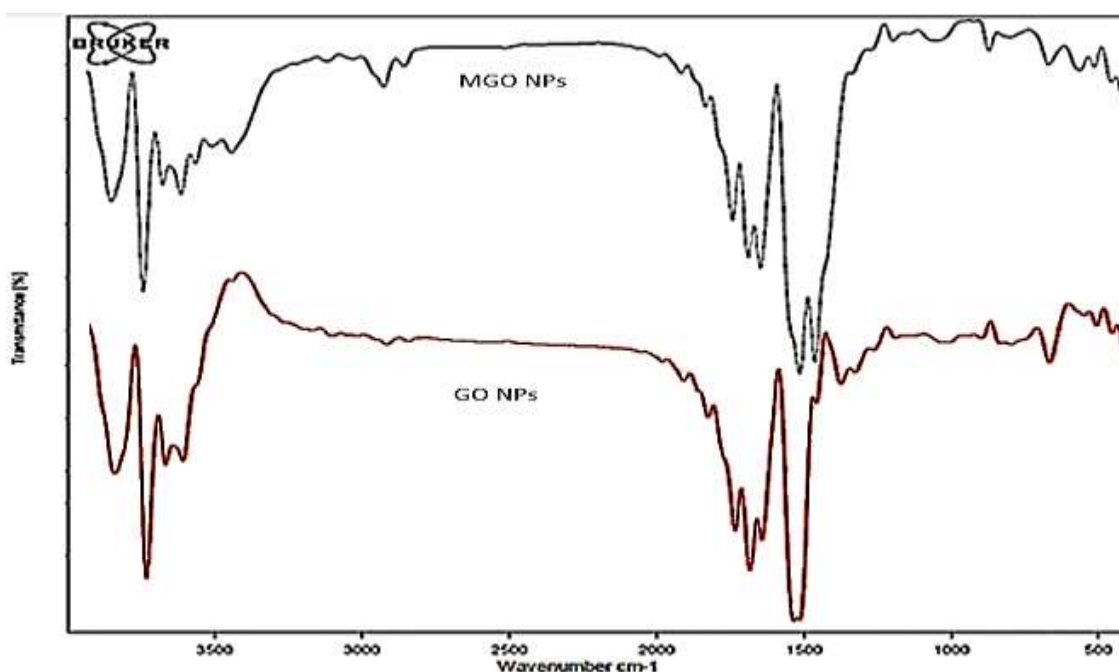
۲-۴- تجهیزات و مواد استفاده شده

تست های الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیوستات- گالونوستات Autolab مدل PGSTAT30 انجام شده است. برای بررسی مورفولوژی و شناسایی از دستگاه SEM مدل های SIGMA VP شرکت ZEISS و TeScan-Mir III و دستگاه XRD مدل PANalytical استفاده شده است.

مواد مورد استفاده در این کار FeCl_3 , FeCl_2 , NH_3 , HAuCl_4 , DMF , AIBN , DVB , EGDMA , MMA ، اتانول و دیازینون می باشند که از شرکت مرک خریداری شده اند.

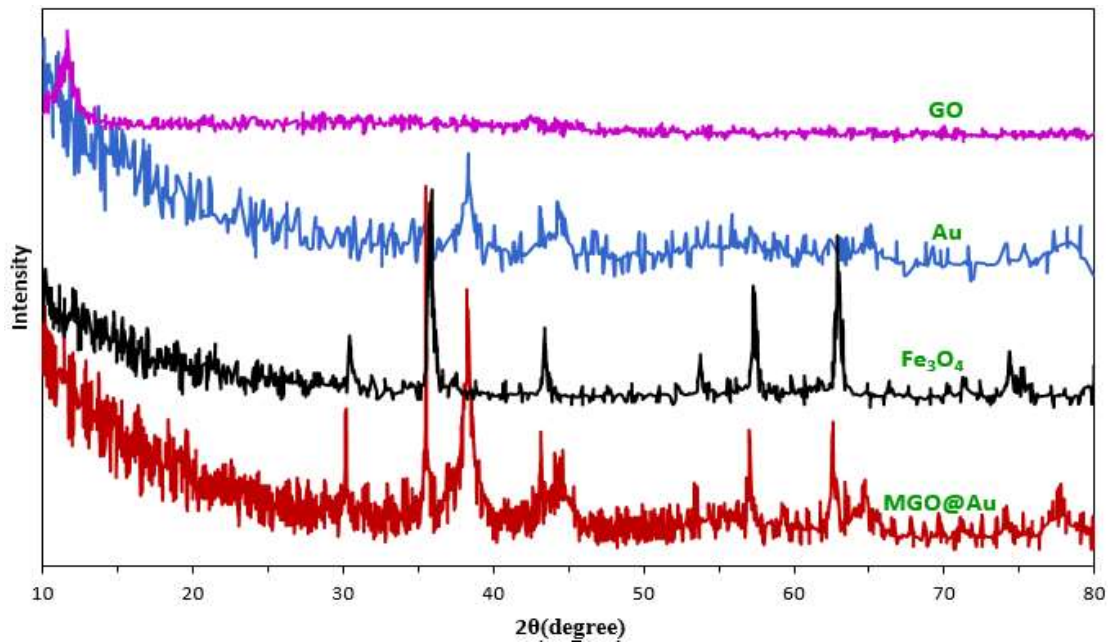
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- سنتز و شناسایی ترکیبات استفاده شده در ساخت حسگر



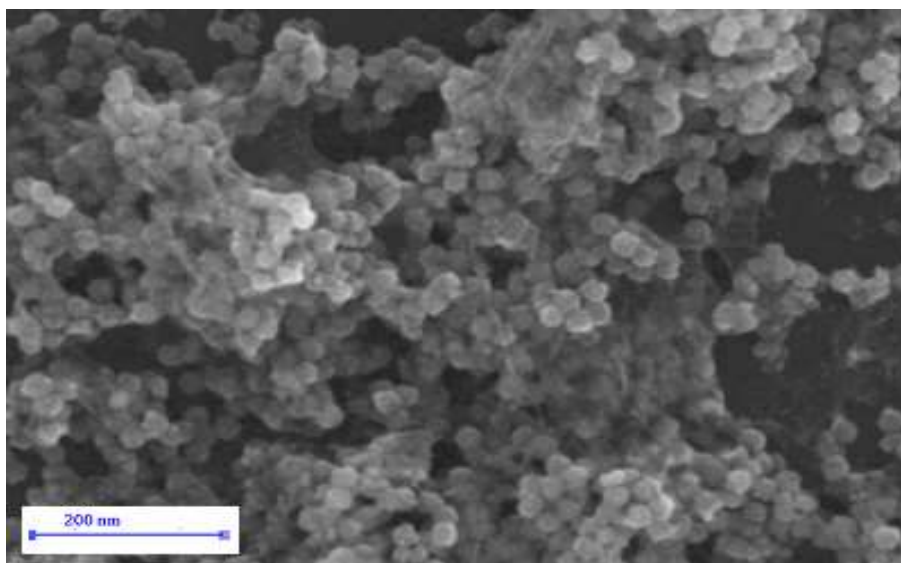
شکل ۱- طیف FT-IR نانو اکسید گرافن و نانو اکسید گرافن مغناطیسی

شکل ۱ مربوط به طیف FT-IR نانو اکسید گرافن و نانو اکسید گرافن مغناطیسی می باشد حضور پیک های جذبی در ناحیه فرکانس متوسط 1690 cm^{-1} و 1740 cm^{-1} را می توان به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{O}$ از کربوکسیلیک اسید و گروه های کربنی موجود بر روی اکسید گرافین نسبت داد. در نهایت، حداکثر جذب در 1380 cm^{-1} و 1110 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}-\text{O}$ اسید کربوکسیلیک و $\text{C}-\text{OH}$ الکل می باشد. حضور این گروه های حاوی اکسیژن نشان می دهد که گرافیت اکسید شده است. در طیف FT-IR نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی پیک های مربوط به آهن را نیز دارد. پیک مشاهده شده در ناحیه 565 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی $\text{Fe}-\text{O}$ می باشد. همچنین در ناحیه 700 cm^{-1} پیک کششی $\text{Fe}-\text{O}$ قابل مشاهده می باشد.



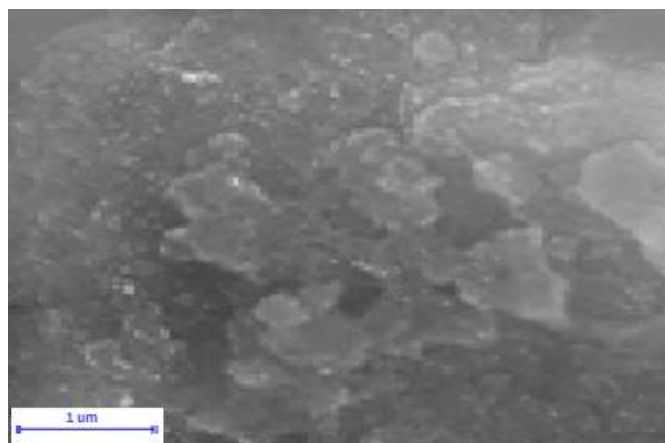
شکل ۲- طیف XRD نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا، Fe_3O_4 مغناطیسی، طلا و گرافن اکسید

شکل ۲ طیف XRD نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا، Fe_3O_4 مغناطیسی، طلا و گرافن اکسید می باشد. طیف XRD مربوط به Fe_3O_4 دارای پیک های پراش با 2θ در $30/2^\circ$ ، $35/6^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $53/6^\circ$ ، $57/3^\circ$ ، $62/7^\circ$ و $74/4^\circ$ درجه (منحنی سیاه) که به ترتیب مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) ساختار بلوری Fe_3O_4 مغناطیسی با کد رفرنس (19-0629) می باشد. پیک های شاخص منطبق با پیک های طلا دارای پیک های پراش با 2θ برابر با $38/6^\circ$ ، $44/3^\circ$ ، $64/7^\circ$ و $77/2^\circ$ درجه که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۲۲) با کد رفرنس (01-1172) می باشد (منحنی آبی رنگ). گرافن اکسید تنها داری یک پیک تیز در 2θ برابر با $24/2^\circ$ می باشد که مربوط به صفحه (۰۰۲) می باشد (منحنی بنفش رنگ). با مقایسه طیف XRD مربوط به Au ، Fe_3O_4 و گرافن اکسید با طیف XRD نانوذرات نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا می توان نتیجه گرفت که پیک های بارز مربوط به این ترکیبات در محصول سنتز شده نهایی موجود می باشد که تاییدی بر سنتز نانوذرات نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا می باشد.



شکل ۳- تصویر SEM نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا

به منظور بررسی سنتز نانوذرات نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا از تکنیک‌های SEM، استفاده شده است. تصاویر SEM مربوط به نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا در شکل ۳ آورده شده است. نانوذرات سنتز شده دارای اندازه ذرات با توزیع یکسانی هستند و اندازه تقریبی آنها بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر می‌باشند. شکل ۴ تصویر SEM مربوط به MGO@AuNPs-MIP است. با توجه به تصویر SEM هیچ چند لایه‌گی و همپوشانی قابل توجهی مشاهده نمی‌شود، بنابراین تقریباً تمام MGO@AuNP ها با فیلم‌های MIP تزئین شده‌اند.

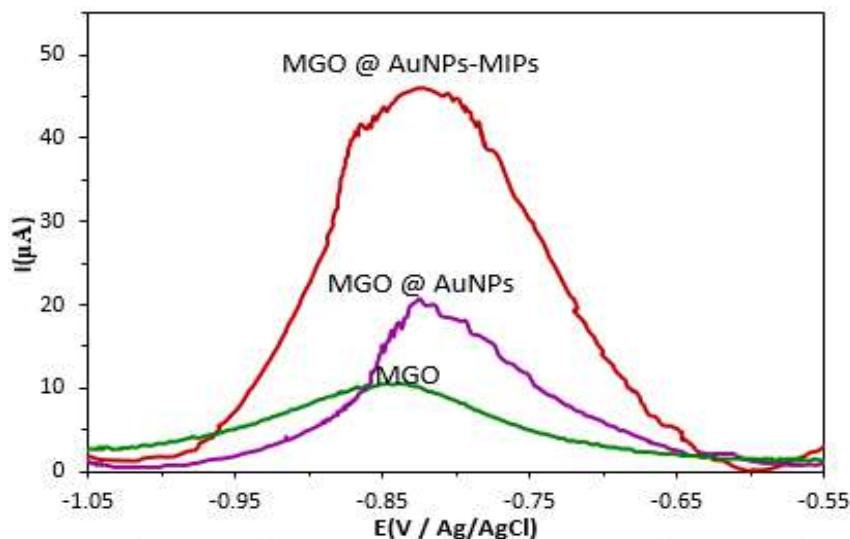


شکل ۴- تصویر SEM مربوط به MGO@AuNPs-MIPs

۳-۲- بررسی‌های الکتروشیمیایی

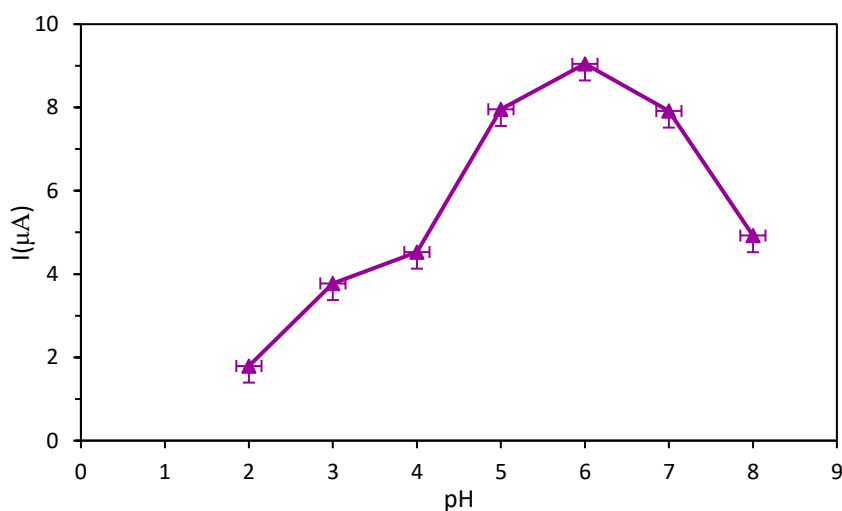
شکل ۵ ولتاموگرام موج مربعی (SWV) مربوط به غلظت معین (5×10^{-7} mol/L) دیازینون بر روی الکترودهای MGO@AuNPs-MIP و MGO@AuNPs و MGO ترسیب شده بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای است. نتایج به دست آمده

اختلاف معنی داری بین شدت پیک جذب مولکول های دیازینون بر روی این سه الکتروود نشان می دهد که نشان دهنده ایجاد محل های جذب آزاد در ساختار MIP است. الکتروود تهیه شده با پلیمر قالب مولکولی بهترین پاسخ را از خود نشان می دهد.



شکل ۵- ولتاموگرام موج مربعی (SWV) الکتروودهای MGO@AuNPs-MIP و MGO@AuNPs و MGO ترسیب شده بر روی الکتروود کربن شیشه در حضور 5×10^{-7} مولار از دیازینون

با توجه به اینکه pH محلول آزمایشی می تواند رفتار الکتروود تهیه شده را تحت تاثیر قرار دهد و همچنین به دلیل اینکه دیازینون از گروه آفت کشهای فسفره آلی و زیر گروه اسید فسفروتیونیک بوده که تا حدی خاصیت اسیدی دارد بنابراین هیدرولیز آنالیت را نیز تحت تاثیر قرار می دهد. لذا اثر pH بر روی تغییرات شدت جریان پیک کاتدی احیای دیازینون با استفاده از الکتروود MGO@AuNPs-MIP/GC مورد بررسی قرار گرفت.

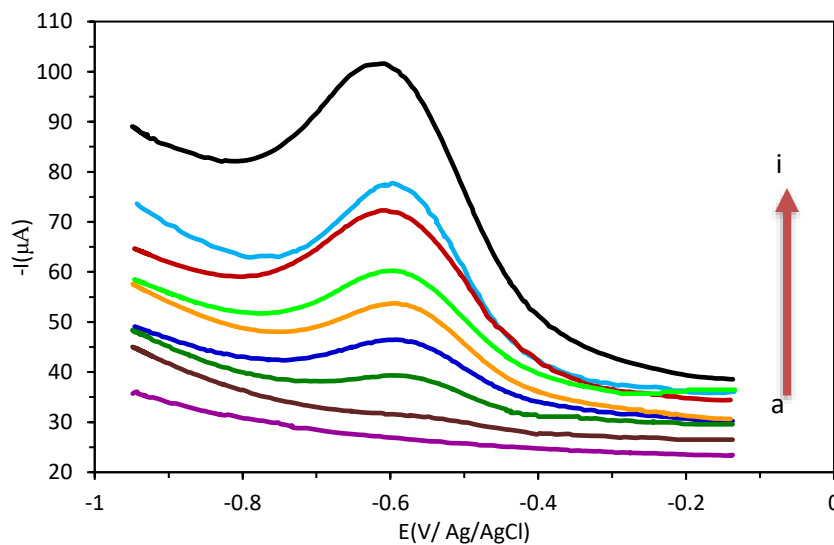


شکل ۶- اثر pH های مختلف بر روی پاسخ الکتروود اصلاح شده

رفتار الکتروشیمیایی دیازینون در بافر فسفات ۰/۱ مولار در مقادیر pH مختلف برای آزمایش های ولتامتری مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شدت جریان پیک کاتدی محلول محتوی دیازینون در pH های مختلف از ۲ تا ۸ در شکل ۶ مورد مطالعه قرار گرفته است.

نتایج تجربی نشان می دهد که حداکثر پاسخ جریان در pH برابر ۶ رخ داده است و محیط اسیدی یا قلیایی شدید به ساختار پلیمر آسیب می رساند و موجب کاهش پاسخ جریان پیک کاتدی می شود.

برای ترسیم منحنی کالیبراسیون، سنسور در محلول های دیازینون با غلظت های مختلف تحت آزمایش قرار گرفت و سپس ولتاموگرام مربوط به هر محلول ثبت شد. نتایج ولتامتری موج مربعی (شکل ۷) نشان می دهد که شدت جریان پیک کاتدی دیازینون با پتانسیل پیک در حدود ۰/۶- ولت به عنوان تابعی از غلظت دیازینون افزایش می یابد. منحنی کالیبراسیون که در شکل ۸ ارائه شده است دو منطقه خطی بین جریان پیک و غلظت دیازینون را نشان می دهد. یکی از مناطق خطی بر با رنگ سبز نشان داده شده و دیگری با رنگ قرمز و با معادله رگرسیون $I_p(\mu A) = 159.260CDZN(\mu mol L^{-1}) + 0.1494$ و ضریب همبستگی برابر با $(R^2 = 0.9965)$ می باشد.



شکل ۷- ولتامتری موج مربعی الکتروود MGO@AuNPs-MIP/GC در غلظت های متفاوت دیازینون تحت شرایط بهینه شده است و حروف a تا i مربوط به غلظت های بلنک، ۰/۰۰۲۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۱/۰، ۲/۰ و $\mu mol L^{-1}$ از مولکول DZN تهیه شده در بافر استات در pH برابر با ۷ و شرایط بهینه

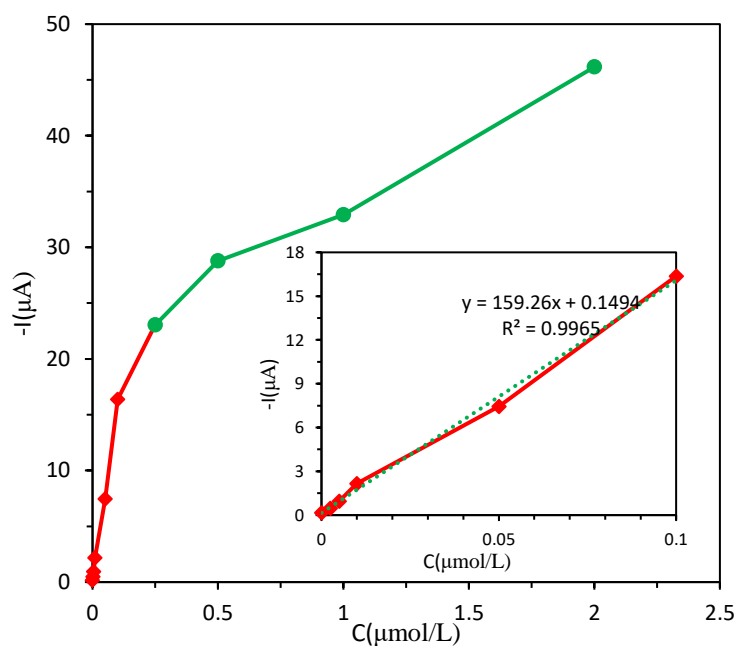
تفاوت در شیب ها به دلیل فعالیت های متفاوت سطح الکتروود در غلظت کم و زیاد آنالیت است. با توجه به تعداد زیاد سایت های فعال در سطح الکتروود در غلظت پایین DZN شیب منطقه اول خطی منحنی کالیبراسیون بالا است. در حالی که در غلظت بالاتر از DZN به دلیل کاهش سایت های فعال شیب منطقه دوم خطی منحنی کالیبراسیون کاهش می یابد. بنابراین، اولین منطقه برای تعیین الکتروآنالیز دیازینون انتخاب شد.

حد تشخیص (LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) برای آزمایش DZN بر روی الکتروود MGO@AuNPs-MIP/GC با استفاده از روابط ۱ و ۲ می‌توان محاسبه کرد.

$$LOD = 3.3Sb/m \quad (1)$$

$$LOQ = 10Sb/m \quad (2)$$

که در آن Sb انحراف استاندارد بلنک و m شیب منطقه خطی منحنی کالیبراسیون (تعداد غلظت ها n=6) است. با استفاده از روابط بالا LOD و LOQ محاسبه شده است که LOD برابر $8/72 \times 10^{-8}$ و برای LOQ برابر $2/63 \times 10^{-8}$ می‌باشد.



شکل ۸- منحنی کالیبراسیون مربوط به الکتروود اصلاح شده در حضور غلظت های مختلف دیازینون. محلول استخراج: محلول DZN تهیه شده در بافر استات در pH برابر با ۷ و شرایط بهینه

محلول های محتوی دیازینون و سموم برای ارزیابی اثر ماتریکس بر روی گزینش پذیری الکتروود اصلاح شده MGO@AuNPs-MIP/GC استفاده شد. ابتدا برای بررسی تداخل احتمالی هر یک از آفت کش ها در موقعیت پیک دیازینون، آزمایش هایی به صورت جداگانه برای دو غلظت 1.0×10^{-7} و 4.0×10^{-7} مولار از هر کدام از آفت کش ها انجام شد و الکتروود اصلاح شده وارد محلول محتوی هر یک از آفت کش ها شد. با تنظیم پارامترهای سازنده برای تشخیص ولتامتری، سایر آفت کش ها در این زمینه دخالت نداشتند. پیک ولتامتری مربوط به آفت کش های دیگر در موقعیت های دیگر محدوده اسکن دیده شد و یا هیچ پیک خاصی در شرایط آزمایش مشاهده نشد (جدول ۱).

جدول ۱. پاسخ الکتروود اصلاح شده به انواع مختلف آفت کش‌ها

پاسخ الکتروود اصلاح شده MGO@AuNPs-MIP/GC		
I(μA) mol L ⁻¹) ۸×۱۰ ^{-۷} (I(μA) mol L ⁻¹) ۴×۱۰ ^{-۷} (ترکیبات تست شده
۵/۲	عدم تشخیص	کوماکلر
عدم تشخیص	عدم تشخیص	دیکلوران
۷/۷	۴/۲	دی کلوفنتیون
۹/۴	۵/۳	دیمتوات
۶۱/۶	۲۷/۳	دiazinon

عملکرد الکتروود اصلاح شده MGO@AuNPs-MIP/GC برای تعیین دیازینون در ماتریس‌های پیچیده از طریق تعیین دیازینون در آب چاه با توجه به روش های توصیف شده در بخش تجربی ارزیابی شد. هر آزمایش سه بار تکرار شد و میانگین نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. محدوده حاصل از مقادیر بازیابی (۹۸/۸۶ – ۱۰۰/۲۰) عملکرد خوبی از سنسور پیشنهاد شده برای تعیین دیازینون در نمونه های با ماتریس های پیچیده را نشان می دهد.

جدول ۲. تعیین مقدار دیازینون در نمونه آب چاه

درصد بازیابی %	مقدار دتکت شده DZN nmol L ⁻¹	مقدار اضافه شده از DZN nmol L ⁻¹
۱۰۰/۲۰	۵/۰±۰۱/۴۴	۵
۹۹/۵۰	۴۹/۰±۷۵/۳۱	۵۰
۹۸/۸۶	۹۸/۱±۸۶/۶۷	۱۰۰

۴- نتیجه گیری

روش ارائه شده در این تحقیق، راهکار مناسبی برای اندازه گیری مقادیر ناچیز آفت کش دیازینون در نمونه های آبی را ارائه می دهد. استفاده از MIP عامل اصلی در اندازه گیری گزینشی آفت کش دیازینون است، به طوری که ترکیبات با ساختار مشابه دیازینون نیز مزاحمتی در آنالیز ایجاد نمی نمایند. یکی از اهداف اصلی در تهیه پلیمرهای قالب مولکولی جدید، ایجاد پلیمرهای با گزینش پذیری بیشتر و روش ساخت ساده تر است. GO پاسخ حسگر را به دلیل افزایش سطح الکتروود، و همچنین بهبود انتقال الکترون بین الکتروود و الکتروولیت حامل افزایش می دهد. با افزودن محلول نانو ذرات طلا بر روی نانو اکسید گرافن عاملدار شده نانو ذرات طلا جذب اکسید گرافن می شوند و بکارگیری آن در ساختار پلیمر قالب مولکولی باعث افزایش حساسیت پلیمر سنتز شده می شود. حضور MIP ها می تواند گزینش پذیری الکتروود را به میزان قابل توجهی افزایش دهد.

۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به دلیل حمایت مالی از پروژه تشکر می نمایم.

۶- منابع

- [1] M. Bayat, M. Hassanzadeh-Khayyat, and S.A. Mohajeri, *Food Anal. Methods* **8**, (2015) 1034.
- [2] J.-W. Li, Y.-L. Wang, S. Yan, X.-J. Li, and S.-Y. Pan, *Food Chem.* **192**, (2016) 260.
- [3] J. Wang, T. Satake, and H. Suzuki, *Anal. Sci.* **31**, (2015) 591.
- [4] A. Motaharian, F. Motaharian, K. Abnous, M.R.M. Hosseini, and M. Hassanzadeh-Khayyat, *Anal. Bioanal. Chem.* **408**, (2016) 6769.
- [5] L.E. Beane Freeman, M.R. Bonner, A. Blair, J.A. Hoppin, D.P. Sandler, J.H. Lubin, M. Dosemeci, C.F. Lynch, C. Knott, and M.C.R. Alavanja, *Am. J. Epidemiol.* **162**, (2005) 1070.
- [6] S. Pourkazem and M. Amirzehni, *J. Appl. Chem.* **14**, (2019) 321, in Persian.
- [7] A. Shirzadmehr and H. Bagheri, *J. Appl. Chem.* **13**, (2018) 197, in Persian.
- [8] A. Martín-Esteban, *TrAC Trends Anal. Chem.* **45**, (2013) 169.
- [9] P.A.G. Cormack and A.Z. Elorza, *J. Chromatogr. B* **804**, (2004) 173.
- [10] W. Lian, S. Liu, J. Yu, X. Xing, J. Li, M. Cui, and J. Huang, *Biosens. Bioelectron.* **38**, (2012) 163.
- [11] X. Zhang, Y. Peng, J. Bai, B. Ning, S. Sun, X. Hong, Y. Liu, Y. Liu, and Z. Gao, *Sensors Actuators B Chem.* **200**, (2014) 69.
- [12] D.R. Paul and L.M. Robeson, *Polymer (Guildf)*. **49**, (2008) 3187.
- [13] K. Haupt and K. Mosbach, *Chem. Rev.* **100**, (2000) 2495.
- [14] A. Amiri, A. Ramezani, M. Jahanshahi, and A. Mogadamnia, *J. Appl. Chem.* **11**, (2016) 51, in Persian.
- [15] C. Zhao, T. Zhao, X. Liu, and H. Zhang, *J. Chromatogr. A* **1217**, (2010) 6995.
- [16] M.C. Blanco-Lopez, M.J. Lobo-Castanon, A.J. Miranda-Ordieres, and P. Tunon-Blanco, *Biosens. Bioelectron.* **18**, (2003) 353.
- [17] L. Fischer, R. Mueller, B. Ekberg, and K. Mosbach, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991) 9358.
- [18] P.T. Vallano and V.T. Remcho, *J. Chromatogr. A* **887**, (2000) 125.
- [19] X. Kan, T. Liu, H. Zhou, C. Li, and B. Fang, *Microchim. Acta* **171**, (2010) 423.