

## ولتامتری استامینوفن با استفاده از الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نانوساختارهای

## مرتبه‌ای کبالت

ماندانا امیری<sup>۱\*</sup>، محسن علیمرادی<sup>۲</sup> و خدیجه نکوئیان<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور اردبیل، اردبیل، ایران

تاریخ دریافت: ۹۰/۰۹/۰۳

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۱/۲۴

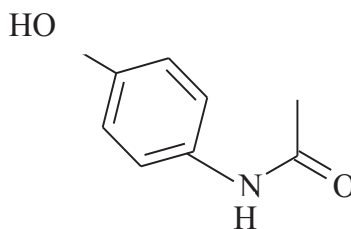
## چکیده:

در این تحقیق، نانوساختارهای مرتبه‌ای کبالت به عنوان اصلاحگر برای تعیین استامینوفن بکار گرفته شدند. این نانوساختارها با استفاده از یک روش کاهش شیمیایی ساده بدست آمده و سپس توسط روشهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و ولتامتری چرخه‌ای مشخصه‌یابی شدند. الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نانوساختارهای کبالت یک فعالیت الکتروکاتالیتیکی خوب و حساسیت مناسب را برای اکسایش استامینوفن نشان داد. این نتایج بواسطه‌ی خواص ویژه‌ی همچون افزایش مساحت سطح و حجم تخلخل نانوساختارهای سه بعدی به علاوه‌ی خاصیت الکتروکاتالیتیکی کبالت به دست آمد. اثر پارامترهای pH و سرعت رویش بر روی اکسایش استامینوفن بررسی شد. از ولتامتری پالس تفاضلی برای تعیین کمی استامینوفن استفاده شد. گستره خطی گستره  $10^{-7}$  تا  $10^{-6}$  مولار یا حد تشخیص  $5 \times 10^{-7}$  مولار به دست آمد.

واژگان کلیدی: استامینوفن، خمیر کربن، نانوساختار کبالت، ولتامتری

## مقدمه:

استامینوفن، *N*-استیل-*P*-آمینوفنول، یا پاراستامول با شمای (۱) به طور گسترده در جهان بعنوان داروی تب بر و ضد درد بکاربرده می‌شود. استامینوفن بعنوان یک داروی غیرسرطان‌زا است و یک جانشین مناسب و موثر بجای آسپرین (برای بیمارانی که حساس به آسپرین می‌باشند) می‌باشد [۱].



شمای ۱. ساختار استامینوفن

متابولیسم دگرگونی استامینوفن عمدتاً در کبد می‌باشد که مصرف بی‌رویه و نابجای استامینوفن سبب انباشتگی مواد سمی (حاصل از متابولیسم) شده و عوارض شدیدی را در کبد و کلیه‌ها منجر می‌شود. از این رو نیاز به توسعه روش‌های سریع،

ساده و دقیق برای تعیین استامینوفن ضروری می‌باشد. روش‌های متعددی از جمله اسپکتروفتومتری مرئی- ماورای بنفش [۲]، روش‌های کروماتوگرافی [۳،۴] و روش‌های الکتروشیمیایی [۵-۷] برای تعیین استامینوفن در ساختارهای دارویی و سیالات بیولوژیکی به کار برده شده‌است. در این میان، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل حساسیت بالا، سادگی و تکرارپذیری یکی از پرکاربردترین روشها می‌باشد.

نانوساختارهای سه بعدی کبالت با ظرفیت الکتریکی ویژه‌ی تئوری  $3560 \text{ Fg}^{-1}$  و خصوصیت خازنی و زیست محیطی مناسب معمولاً به عنوان مواد الکترودی امید بخش برای سوپر خازن‌ها مطرح می‌شوند و در حوزه‌های وسیعی چون سنسورها، کاتالیز، باتری‌ها، وسایل الکتروکرومیک و سل‌های خورشیدی کاربرد دارند. همچنین خصوصیات نشر میدانی و مغناطیسی جالبی نیز نشان می‌دهند [۸-۱۲].

بالای پنج دهه است که خمیر کربن، مخلوطی از پودر گرافیت و یک اتصال‌دهنده، مورد توجه بسیاری از الکتروشیمیست‌ها به عنوان ماده تشکیل دهنده الکتروود برای ساخت حسگرها و آشکارسازها قرار گرفته‌است. چنین توجهی بدون شک در نتیجه خواص ویژه فیزیک و شیمیایی و الکتروشیمیایی این ترکیب است. الکتروودهای خمیر کربن سازگاری بالایی با اصلاح شیمیایی از خود نشان می‌دهند. اصلاحگرهایی همچون نانو مواد، کمپلکس‌های فلزی، زئولیت‌ها و ترکیبات آلی برای اصلاح خواص خمیر کربن‌ها تاکنون استفاده شده‌اند [۱۳]. در سال‌های اخیر نانوساختارهای فلزاتی همچون، کبالت، نیکل و آهن توجه زیادی را در کاربردهای الکتروود تجزیه‌ای جلب نموده‌اند [۱۴-۱۶]. الکتروودهای اصلاح شده با نانوساختارهای فلزی، فعالیت الکتروکاتالیزوری برای ترکیباتی ردوکس زیادی نشان می‌دهند. اخیراً، نانوساختارهای کبالت برای اندازه‌گیری ترکیباتی همچون نیتريت [۱۷]، آرسنیک [۱۸] و پنیسیل‌آمین [۱۶] استفاده شده‌اند. تاکنون، چندین نوع نانوساختارهای کبالت با مورفولوژی‌های مختلف مانند نانو ذرات، نانومیله‌ها، نانومکعب‌ها، نانوسیم‌ها و ساختارهای متخلخل بوسیله روش‌های گوناگون سنتز شده‌اند.

در این کار تحقیقاتی، تلاش شده است تا نانو ساختارهای مرتبه‌ای مانند کبالت با ساختار مرتبه‌ای سنتز شود. سپس از آن‌ها به عنوان اصلاحگر در بافت خمیر کربن استفاده شده و الکتروود حاصل برای تعیین کمی استامینوفن در نمونه‌های دارویی و سرم سنتزی به کار گرفته شده‌است.

### بخش تجربی:

#### مواد شیمیایی و معرفها:

روغن سیلیکون با درجه‌ی خلوص بالا، پودر گرافیت، دی‌کلرومتان، آمینواسیدهای مورد استفاده در تهیه سرم سنتزی، استامینوفن و مواد مورد نیاز برای ساخت محلول‌های بافر فسفاتی، کلرید کبالت ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) و سدیم بورهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

## دستگاه‌ها:

مطالعات ولتامتری با استفاده از یک دستگاه پلاروگراف سه الکترودی مترو اهم مدل ۷۹۷ مترو اهم انجام شد. سیستم سه الکترودی شامل الکترود خمیر کربن اصلاح نشده یا اصلاح شده (قطر داخلی ۲/۵ میلی‌متر) به عنوان الکترود کار، الکترود کالومل (Ag/AgCl) اشباع شده با کلرید پتاسیم (SCE) به عنوان الکترود مرجع و سیم پلاتین به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. در تهیه محلول‌های بافر (به عنوان الکترولیت پشتیبان در آزمایشات ولتامتری) از دستگاه pH/mV/Ion meter ساخت شرکت جن وی انگلیس مدل ۳۵۱۰ استفاده شد. تصویر برداری و بررسی ریخت شناسی نانو ساختارهای کبالت نیز با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی LEO 1430VP انجام شد.

## روش سنتز نانو ساختارهای کبالت:

نمک فلزی مورد استفاده در تحقیق، کلرید کبالت شش آبه می‌باشد. از سیتریک‌اسید به عنوان سورفکتانت ضعیف و از سدیم بوروهیدرید به عنوان عامل کاهنده استفاده می‌گردد. کلرید کبالت در یک میلی‌لیتر آب دیونیزه و بی‌اکسیژن حل شده و محلول ۰/۴ مولار صورتی رنگ تهیه می‌گردد، سپس به آن سیتریک اسید ۰/۲۵ میلی‌مولار اضافه می‌شود. این محلول در حمام اولتراسونیک قرار گرفته تا با شدت زیاد و ثابت در دمای اتاق همزده شود. در این حالت، ۱۰۰ میلی‌لیتر سدیم بوروهیدرید ۰/۰۱ مولار توسط یک بورت با سرعتی ثابت به محلول صورتی رنگ اضافه می‌گردد تا محلولی خاکستری رنگ حاصل گردد که همان نانوساختارهای کبالت می‌باشد. نانوساختارهای کبالت را با سود جستن از خواص مغناطیسی آن با یک آهن‌ربا خارج ساخته و با آب مقطر شسته می‌شود. سپس نانو ذرات تحت خلاء خشک می‌شوند.

## تهیه الکترودهای خمیر کربن:

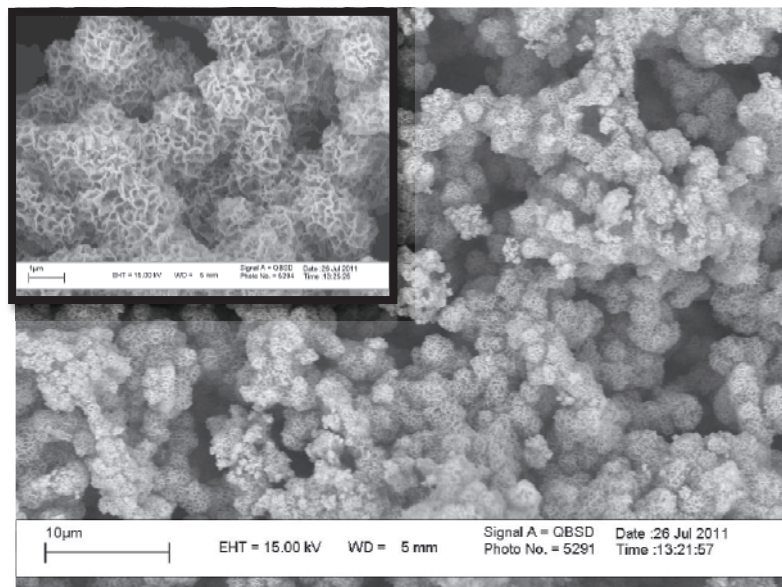
خمیر کربن اصلاح نشده از اختلاط کامل پودر گرافیت با روغن نجول (۲۵ : ۷۵ درصد وزنی نجول: گرافیت) در هاون تهیه می‌شود. برای تهیه خمیر کربن اصلاح شده با نانوساختارهای کبالت در نسبت‌های وزنی ۵۲ درصد، مقدار وزنی مناسب از نانوساختارهای کبالت را در هاون ریخته و ساییده، سپس پودر گرافیت را به آن افزوده و بخوبی مخلوط و پس از آن روغن نجول به مخلوط اضافه می‌شود و برای هموزن کردن، مخلوط به کریستالیزور منتقل شده و ۲ سی‌سی دی‌کلرومتان به آن افزوده و کاملاً همزده می‌شود. مخلوط هموزن حاصله بمدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری می‌شود تا دی‌کلرومتان بطور کامل تبخیر شود. برای ساخت هر کدام از الکترودها (اصلاح نشده یا اصلاح شده) خمیرهای تهیه شده در داخل بدنه لوله‌های پلیمری (پلی آمیدی) با قطر داخلی ۲/۵ میلی‌متر فشرده می‌شود. اتصال الکتریکی توسط سیم مسی که درون لوله پلیمری قرار

دارد و یک سر آن با خمیر و سر دیگر آن با انتهای الکتروود در تماس است برقرار می‌شود. سطح الکتروودها قبل از هر اندازه گیری روی کاغذ گلاسه جلا داده می‌شود.

## نتایج و بحث:

### نتایج میکروسکوپ الکترون روبشی:

مورفولوژی کلی نانو ساختارهای کبالت سنتز شده با روش کاهش مستقیم در شکل (۱) نشان داده شده است. از تصاویر با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر آشکار است که بیشتر ساختارها در محصول، ساختارهای مرتبه‌ای با اندازه‌های بین ۱-۲ میکرومتر می‌باشند. تصویر با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد که این ساختارهای مرتبه‌ای مرکب از شمار زیادی از نانولایه‌هایی با سطوح نرم می‌باشند. نانولایه‌هایی که در ساختمان مرتبه‌ای گل مانند مشاهده می‌شوند که دارای اندازه‌ی ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر و ضخامت ۲۰-۳۰ نانومتر هستند. مشاهده‌ی همچنین ساختار مرتبه‌ای با واکنشی با ساده درخور توجه می‌باشد.



شکل ۱. تصاویر SEM از نانو ساختارهای کبالت

### محاسبه مساحت میکروسکوپی:

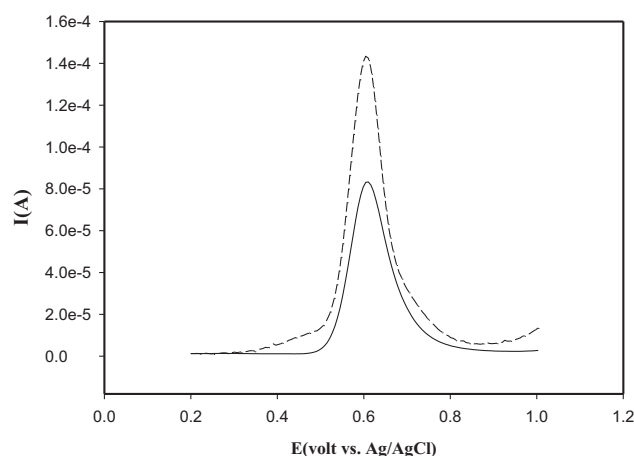
مساحت میکروسکوپی الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده و الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانو ساختارهای کبالت ۵٪ به وسیله روش ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از  $K_3Fe(CN)_6$  به عنوان یک پروب در سرعت اسکن‌های مختلف به دست آورده شد. برای یک فرآیند برگشت‌پذیر از معادله رندل-سویک استفاده می‌شود:

$$I_{p,a} = 2/96 \times 10^5 n^{3/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (1) \text{ معادله}$$

در اینجا،  $I_{p,a}$  جریان پیک آندی،  $n$  تعداد الکترون انتقالی،  $A$  مساحت سطح میکروسکوپی الکتروود ( $\text{cm}^2$ )،  $C_0$  غلظت توده  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $\text{mmol.l}^{-1}$ )،  $D_0$  ضریب نفوذ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) و  $v$  سرعت اسکن ( $\text{s}^{-1}$ ) است. مساحت‌های میکروسکوپی از شیب منحنی جریان پیک آندی در برابر مجذور سرعت اسکن محاسبه می‌شود. برای ۱ میلی‌مولار  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  در الکتروولیت پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار ( $n=1$  و  $D_0 = 6/7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ )، مساحت سطح الکتروود اصلاح شده  $1/296 \text{ cm}^2$  و برای الکتروود اصلاح نشده  $0/1645 \text{ cm}^2$  است. مساحت میکروسکوپی الکتروود اصلاح شده افزایش قابل توجهی حدود ۸ برابر مساحت میکروسکوپی الکتروود اصلاح نشده نشان می‌دهد.

مطالعه‌ی رفتار ولتامتری استامینوفن با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده و اصلاح شده:

شکل (۲) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی برای محلول ۱ میلی‌مولار استامینوفن در بافر فسفات (pH = ۲) با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده و اصلاح شده (۵٪ w/w) را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است الکتروود اصلاح شده با نانوساختارهای کبالت ۵٪ بالاترین جریان (بیش از ۱/۵ برابر الکتروود اصلاح نشده) را داراست، از این رو الکتروود اصلاح شده‌ی ۵٪ خمیر کربن به عنوان الکتروود مناسب برای اندازه‌گیری استامینوفن انتخاب می‌شود.

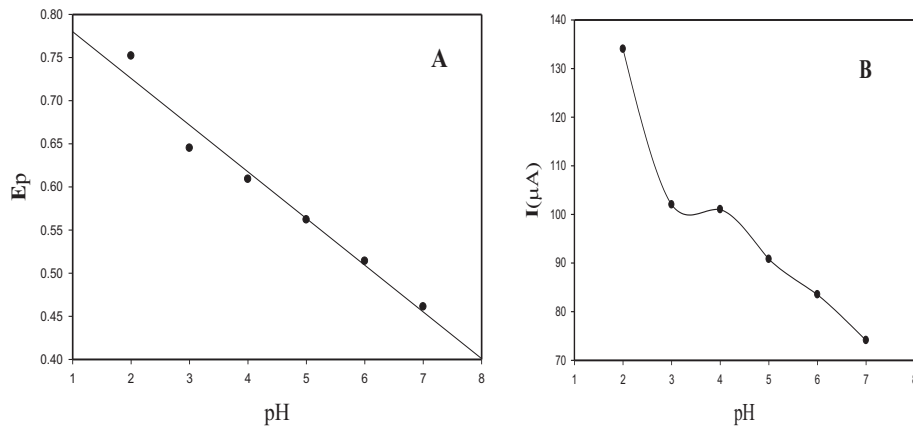


شکل ۲. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی استامینوفن ۱ میلی‌مولار در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده (خط پر) و اصلاح شده (۵٪ w/w) با نانوساختارهای کبالت (خط چین) در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH = ۲ می‌باشد.

#### مطالعه‌ی اثر pH:

برای مطالعه‌ی اثر pH در فرآیند اکسایش استامینوفن، محلول‌هایی از استامینوفن با pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ تهیه شد. با افزایش pH محلول، اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر شیف‌ت کرده و پتانسیل پیک کاهش می‌یابد. نتایج (شکل A۳ و B۳) نشان می‌دهد که در pH برابر ۲ بالاترین مقدار جریان بدست می‌آید، در نتیجه pH = ۲ به

عنوان pH بهینه در نظر گرفته می‌شود. نتایج، رفتار کاملاً برگشت ناپذیر مطابق با فرآیند اکسایش یک الکترون و یک پروتون را در همه pH ها نشان می‌دهد. نمودار  $E_{p,a}$  بر حسب pH، با ضریب همبستگی  $R^2 = 0.9711$  خطی می‌باشد.



شکل ۴. تغییرات (A) پتانسیل پیک آندی و (B) جریان پیک آندی بر حسب pH محلول ۱ میلی‌مولار استامینوفن در سطح الکترود اصلاح شده با سرعت روبش  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  می‌باشد.

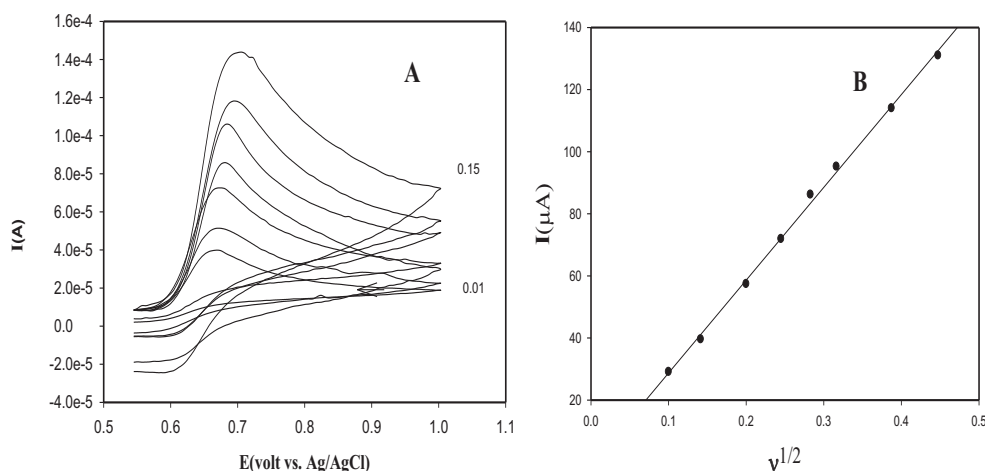
#### بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل:

اثر سرعت روبش پتانسیل روی رفتار الکتروشیمیایی محلول ۱ میلی‌مولار استامینوفن در بافر فسفات (pH = ۲) به وسیله ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۱۵۰-۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه بررسی شد. همانطور که در شکل (۴A) دیده می‌شود همه جریان‌های اکسایش استامینوفن با افزایش سرعت روبش از ۱۰ به ۱۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه افزایش می‌یابد.

نمودار تغییرات شدت جریان بر حسب جذر سرعت روبش ( $v^{1/2}$ )، که از نتایج ولتامتری چرخه‌ای در شکل (۴B) استخراج شده، یک ارتباط خطی بین جریان و جذر سرعت روبش با معادله (۲) نشان می‌دهد، و این نتایج نشان می‌دهد که اکسایش استامینوفن تحت کنترل نفوذ است.

$$I_{p,a}(\mu\text{A}) = 298/93 v^{1/2} (\text{v s}^{-1}) - 1/1655 \quad (\text{معادله (۲)} \quad (R^2 = 0.998)$$



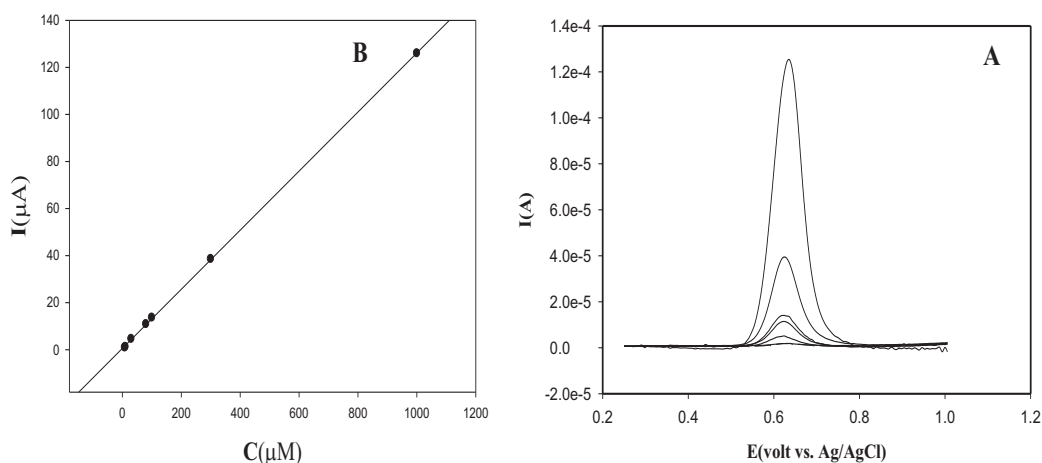


شکل ۴. (A): ولتاموگرام‌های چرخه‌ای استامینوفن ۱ میلی‌مولار در سطح الکترود اصلاح شده در سرعت‌های روبش مختلف ( $10^{-1}$  تا  $150 \text{ mV s}^{-1}$ ) (B): تغییرات جریان پیک آندی با مجذور سرعت روبش برای استامینوفن در  $\text{pH} = 2$

#### منحنی کالیبراسیون:

شکل (۵) اندازه‌گیری‌های ولتامتری پالس تفاضلی تحت شرایط بهینه را برای غلظت‌های  $10^{-3}$  تا  $8 \times 10^{-6}$  مولار استامینوفن در بافر فسفات ۰/۱ مولار ( $\text{pH} = 2$ ) نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که یک وابستگی خطی بین جریان پیک اکسایش ( $I_{p,a}$ ) و غلظت استامینوفن در گستره  $10^{-3}$  تا  $10^{-6}$  مولار با حد تشخیص  $5 \times 10^{-7}$  مولار وجود دارد این رابطه خطی به وسیله معادله (۳) بیان می‌شود.

$$I_{p,a}(\mu\text{A}) = 0.1256 C (\mu\text{M}) + 0.5923 \quad (\text{معادله } (3) \quad R^2 = 0.9999)$$



شکل ۵. (A): ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی برای غلظت‌های مختلف استامینوفن (از پایین به بالا:  $10^{-3}$ ،  $8 \times 10^{-4}$ ،  $3 \times 10^{-4}$ ،  $10^{-4}$ ،  $3 \times 10^{-5}$ ،  $8 \times 10^{-5}$ ،  $10^{-5}$ ،  $8 \times 10^{-5}$ ،  $10^{-5}$  مولار) در ۰/۱ مولار بافر فسفات ( $\text{pH} = 2$ ) (B): منحنی کالیبراسیون خطی حاصل از ولتاموگرام (A) جریان پیک در مقابل غلظت، پله پالس ۵۰ میلی‌ولت است.

رسم منحنی برای استامینوفن در نمونه‌های واقعی (قرص) و سرم سنتزی:

برای اندازه‌گیری مقادیر کم استامینوفن در نمونه‌های دارویی از تکنیک DVP استفاده شد. سه عدد قرص استامینوفن حاوی ۳۲۵ میلی‌گرم استامینوفن در هر قرص، برداشته و قرص‌ها به صورت پودر در آورده شد و با محلول بافر فسفاتی  $\text{pH} = 2$  در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد، محلول  $4/2 \times 10^{-2}$  مولار از قرص استامینوفن در بافر  $\text{pH} = 2$  تهیه شده و سپس  $10^{-4} \text{M}$  از نمونه دارویی (قرص) به محلولهای استاندارد اضافه شد. جهت بدست آوردن درصد بازیابی، از منحنی استاندارد افزایشی استفاده شد.

$$I_{p,a}(\mu\text{A}) = 0/1115 C (\mu\text{M}) + 54/889 \quad (R^2 = 0/9975) \quad (4)$$

جدول ۱. اجزاء سرم سنتزی و غلظت آنها

غلظت (mM)	ترکیب	غلظت (mM)	ترکیب
0/41	D, L آنالین	0/16	L فنیل آنالین
0/21	L آرگنین	0/16	L سرین
0/071	L سیستئین	0/085	D, L تریپتوفان
0/14	گلیسین	8/0	کربنات هیدروژن سدیم
0/14	L هیستیدین	88/8	کلرید سدیم
0/2	L لیزین	0/17	اسید سیتریک

شیب منحنی کالیبراسیون، به وسیلهٔ محلول‌های استاندارد استامینوفن در محدوده‌ی  $8 \times 10^{-6}$  تا  $10^{-2}$ ،  $0/111465$  میکرومولار با ضریب همبستگی  $0/9975$ ، معادله (۲) بدست آمد که با مقایسه با شیب بدست آمده برای منحنی استاندارد افزایشی که در معادله‌ی (۴) آورده شد بازیابی معادل ۸۹٪ بدست آمد. بررسی بیشتر با افزودن استامینوفن به سرم سنتزی و بررسی ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی حاصله و رسم نمودار آن و مقایسه با منحنی‌های کالیبراسیون انجام شد.  $100$  میلی‌لیتر محلول سرم سنتزی (غلظت اجزای نمونه سرم سنتزی در جدول (۱) نشان داده شده است) در بافر  $0/1$  مولار فسفاتی با  $\text{pH} 2$  = تهیه می‌شود و سپس در بالن‌های  $25$  میلی‌لیتر (که هر بالن محتوی  $2$  میلی‌لیتر محلول سرم است) محلول‌های استامینوفن (در محدوده غلظتی  $10^{-3}$  تا  $8 \times 10^{-6}$ ) ساخته می‌شود.

$$I_{p,a}(\mu\text{A}) = 0/1241 C (\mu\text{M}) - 0/3176 \quad (R^2 = 0/9993) \quad (5)$$

همانطور که در معادله‌ی (۵) دیده می‌شود منحنی استامینوفن در سرم سنتزی بعنوان الکترولیت زمینه (در محدودهٔ غلظتی  $8 \times 10^{-6}$  تا  $10^{-2}$  مولار) خطی بوده و شیب منحنی  $0/1241$  میکرومولار و ضریب همبستگی  $0/9993$  می‌باشد. با مقایسه



دو شیب بدست آمده برای محلولهای استاندارد و افزوده شده به سرم سنتزی، بازیابی برابر ۹۹٪ بدست می‌آید. نتایج نشان می‌دهد که اجزای سرم سنتزی هیچ مزاحمتی با پاسخ الکتروشیمیایی استامینوفن، در سطح الکتروود اصلاح شده، ندارند.

### نتیجه‌گیری:

در این تحقیق، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوساختارهای کبالت بعنوان یک روش جدید و موثر برای اندازه‌گیری استامینوفن معرفی شد. این الکتروود رفتار تکرارپذیر و پایداری را از خود نشان داد. بهبود سینتیک انتقال الکترون برای استامینوفن در سطح الکتروود اصلاح شده مشاهده شد. حساسیت بالا و آشکارسازی مناسب بوسیله این الکتروود اصلاح شده برای اندازه‌گیری این ترکیب در مقادیر کم نمونه‌های دارویی و کلینیکی نتایج خوبی را ارائه نمود.

## Voltammetric determination of acetaminophen by using carbon paste electrode modified by hierarchically structured cobalt

Mandana Amiri<sup>1\*</sup>, Mohsen Alimoradi<sup>2</sup> and Khadijeh Nekoueian<sup>2</sup>

1- Department of Chemistry, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

2- Department of Chemistry, University of Payame Noor, Ardabil, Iran

Received: 23 November 2011

Accepted: 12 April 2012

### Abstract

*In this approach, hierarchically structured cobalt has been applied as modifier for determination of acetaminophen. These nanostructures have been synthesized using a chemical reduction method. They were characterized by scanning electron microscopy and cyclic voltammetry. The modified electrode exhibits an electrocatalytic activity toward oxidation of acetaminophen. The effect of pH and scan rate has been studied. Differential pulse voltammetry has been used for quantitative determination of acetaminophen. A dynamic linear range  $1 \times 10^{-3} M$  to  $1 \times 10^{-6} M$  with a limit of detection  $5 \times 10^{-7} M$  obtained. The modified electrode has been successfully applied for determination of acetaminophen in synthetic serum and commercial tablets.*

**Keywords:** Acetaminophen, Carbon paste, Cobalt nano structure, Voltammetry

---

\*. **Corresponding Author:** Department of Chemistry, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran  
E-mail address: mandanaamiri@yahoo.com

## مراجع:

- [1] A. Wade (Ed), Martindale the Extra Pharmacopoeia, 27<sup>th</sup> Ed., The Pharmaceutical Press, London, 1979.
- [2] J. Tavakoli Afshari and T. Zon Liu, *Analytica Chimica Acta*. **44** (2001) 165.
- [3] D. Tonoli, E. Varesio and G. Hopfgartner, *Journal of Chromatography B*. **904** (2012) 42.
- [4] Z. Jianxun and W. Erkang, *Analytica Chimica Acta*. **236** (1990) 293.
- [5] B. Habibi, M. Jahanbakhshi and M. Hossein Pournaghi-Azar, *Analytical Biochemistry*. **411** (2011) 167.
- [6] F. Ghorbani-Bidkorbeh, S. Shahrokhian, A. Mohammadi and R. Dinarvand, *Electrochimica Acta*. **55** (2010) 2752.
- [7] Z. A. Allothman, N. Bukhari, S. M. Wabaidur and S. Haider, *Sensors and Actuators B*. **146** (2010) 314.
- [8] J. Zheng, J. Liu, D. Lv, Q. Kuang, Z. Jiang, Z. Xie, R. Huang and L. Zheng, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 600.
- [9] A. Cao, J. Hu, H. Liang, W. Song, L. Wan, X. He, X. Gao and S. Xia, *J. Phys. Chem. B*. **110** (2006) 15858.
- [10] L. Yang, Y. Zhu, L. Li, L. Zhang, H. Tong, W. Wang, G. Cheng and J. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **23** (2006) 4787.
- [11] V. Polshettiwar, B. Baruwati and R. S. Varma, *ACS Nano*. **3** (2009) 728.
- [12] R. H. Patil, R. N. Hegde and S. T. Nandibewoor, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 10206.
- [13] I. S. Vancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarus, *J. Wang, Electroanalysis*. **21** (2009) 7.
- [14] R. M. A. Tehrani and S. Ab Ghani, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **145** (2010) 20.
- [15] S. Wang, Q. Xu, X. Zhang and G. Liu, *Electrochemistry Communications*. **10** (2008) 411.
- [16] M. Amiri, K. Nekoiean and A. Bezaatpour, *Electroanalysis*. **24** (2012) 2186.
- [17] A. Salimi, R. Hallaj, H. Mamkhezri and S. M. T. Hosaini, *J. Electroanal. Chem.* **31** (2008) 619.
- [18] A. Salimi, H. Mamkhezri, R. Hallaj and S. Soltanian, *Sens. Actuators B*. **129** (2008) 246.