

نانو کامپوزیت اسپینل معکوس و اکسید قلع برای اندازه گیری پیریدیم در نمونه های

دارویی و بیولوژیکی

فردین علی عابدی و معصومه طائی*

دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۲۹

چکیده

در این کار تحقیقاتی نانو کامپوزیت $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ با روش حالت جامد ساخته شد. خصوصیات این نانو ذرات با تکنیکهای مختلف از قبیل اسپکتروسکوپی پرتو ایکس و میکروسکوپ نشر الکترون بررسی شد. سپس یک حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه گیری پیریدیم با استفاده از این نانو ذرات ساخته شد. این حسگر خواص الکترو کاتالیست بسیار عالی برای اندازه گیری پیریدیم نشان داد. پیک اکسایش این دارو در محدوده ۰٫۳ تا ۰٫۷۰۶ میکرومولار از پیریدیم خطی است. حد تشخیص ۰٫۰۰۹ میکرومولار برای این روش پیشنهاد شد. این روش پیشنهادی بسیار انتخاب گر و ساده با دقت بالا برای اندازه گیری پیریدیم در نمونه های دارویی و مایعات بیولوژیکی است.

واژگان کلیدی: پیریدیم، $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ ، الکترو د خیمیر کربن

۱- مقدمه

پیریدیم یک داروی ضد درد، که به طور معمول برای درمان عفونت های دستگاه ادراری استفاده می شود [۱]. پیریدیم از دستگاه گوارش جذب شده و به طور عمده در ادرار دفع می شود. مصرف بیش از حد پیریدیم نارسایی حاد کلیه بدون سابقه قبلی بیماری کلیوی را نتیجه می شود [۲]. بنابراین، در درمان بالینی، آن به منظور توسعه یک روش سریع و حساس با آماده سازی ساده نمونه و تعیین مراحل برای تجزیه و تحلیل پیریدیم مفید است. چندین تکنیک تحلیلی برای تعیین پیریدیم در مایع بیولوژیکی توسعه یافته اند. این ها روش های الکتروشیمی [۳ و ۴]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا [۵ و ۶]، طیف بینی جرمی/کروماتوگرافی گازی [۷ و ۸]، و اسپکتروفتومتری UV/Vis [۹ و ۱۰]. در میان این تکنیک ها، حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل الکتروفعالیت گروه های آمین و آزو پیریدیم مورد توجه زیادی قرار گرفته است. اگرچه، پیریدیم سنتیک آهسته ای از الکترواکسیداسیون در الکترودهای اصلاح نشده نشان می دهد. Zn_2SnO_4 یک نیمه هادی نوع n معمولی با شکاف باند ۳٫۶ ولت است. این یک ماده بسیار مهم با تحرک الکترون بالا، هدایت الکتريکی بالا و خواص الکترونیکی نوری عالی است. از این رو، Zn_2SnO_4 کاربردهای امیدوار کننده زیادی در سنسور گاز، سلول های خورشیدی و فوتوکاتالیست دارد [۱۱ و ۱۲].

SnO_2 و Zn_2SnO_4 ، که هر دو مواد های سنجش گاز رایج بوده، برای تشخیص مولکول های گازی به طور گسترده استفاده می شود. بسیاری از محققان با استفاده از روش های مختلف از قبیل تبخیر حرارتی، هیدروترمال، سولوترمال، هیدروترمال به کمک مایکروویو، روش سل-ژل و سونوشیمی برای سنتز Zn_2SnO_4 و کامپوزیت $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ گزارش کرده اند [۱۳-۱۵]. این به خوبی شناخته شده که روش های ترکیبی متفاوت اثر قابل توجهی بر روی خواص و اندازه ذرات دارد. با بهترین دانش ما، هیچ گزارش قبلی با استفاده از یک الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ برای سنجش کمی دو ملکولی و مواد مخدر توصیف نشده است. در مطالعه حاضر، یک مسیر سنتز حالت جامد آسان برای آماده سازی $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ گزارش شده است. پس از آن، اصلاح الکتروود خمیر کربن با این نانو ذرات سنتز شده توصیف شد. در نهایت، کاربرد الکتروود اصلاح شده برای تعیین پیریدیم در نمونه های بیولوژیکی و دارویی نیز مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۱ حد تشخیص و محدوده دینامیک خطی روش پیشنهادی ما و روش های آنالیز اخیرا گزارش شده در مقالات را برای تعیین، پیریدیم مقایسه می کند [۱۶-۲۰].

جدول ۱. مقایسه ارقام شایستگی از روش ارائه شده با روش ولتامتری به تازگی منتشر شده برای تعیین پیریدیم

الکتروود	تکنیک	گستره خطی (μM)	حد تشخیص (μM)	مرجع
$\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MWCNTs /GCE}$	ولتامتری پالس تفاضلی	۰/۰۵ - ۷/۵	۰/۰۲۵	[۳]
Drop Mercury electrode	پلاروگرافی پالس تفاضلی	۰/۳۲ - ۴/۰	۰/۳	[۱۶]
CPE	ولتامتری موج مربعی	۰/۲-۲/۵	۰/۰۷	[۱۷]
p-ABSA /GCE	ولتامتری پالس تفاضلی	۶ - ۱۰	۰/۲۱	[۱۸]
GCE	آمپرومتری	۰/۴ - ۱۲۰	۰/۸	[۱۹]
$\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4\text{/CPE}$	ولتامتری پالس تفاضلی	۰/۳ - ۶۰۷	۰/۰۰۹	کار حاضر

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه های مورد استفاده

کلید اندازه گیری های ولتامتری با استفاده از یک سیستم الکتروشیمیایی شامل ابزار Metrohm (اریزو، سوئیس)، مدل 797 VA و یک سیستم سلول سه الکتروودی معمولی شامل یک الکتروود Ag / AgCl به عنوان الکتروود مرجع، یک سیم پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و $\text{CPE / SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ به عنوان الکتروود کار انجام شد. همه پتانسیل ها در مقابل الکتروود مرجع Ag / AgCl اندازه گیری و گزارش شد. pH محلول ها با یک pH متر کورنینگ (مدل ۱۴۶) کنترل شد. ساختار و مورفولوژی محصول با استفاده از XRD (اکسپرت فیلیپس هلند، پراش اشعه X با تابش $\text{K}\alpha\text{-Cu}$) و FE-SEM (هیچاچی S-۴۱۶۰) با پوشش طلا مشخص شد. FT-IR با استفاده از یک FT-IR JASCO (۶۸۰ پلاس) ثبت شد. طیف جامد با استفاده از قرص های KBr به دست آمد. تجزیه و تحلیل ترکیب شیمیایی الکتروود اصلاح شده با استفاده اسپکترومتر پراکنده انرژی (EDX) انجام

شد.

۲-۲- مواد شیمیایی و معرف های مورد استفاده

پیریدیم توسط سیگما آلدریج عرضه شد. مواد شیمیایی دیگر از شرکت مرک به دست آمده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. یک محلول حجمی ۰,۰۱ مول بر لیتر از پیریدیم با حل کردن جرم دقیق از دارو در حجم مناسب از آب دو بار تقطیر و نگه داشتن در یخچال فریزر آماده شد. محلول های کار با رقیق کردن محلول حجمی با آب دو بار تقطیر آماده شد. محلول بافر یونیورسال از محدوده pH ۲,۰ تا ۸,۰ با استفاده از اسید بوریک، اسید فسفریک و اسید استیک به علاوه هیدروکسید سدیم برای مطالعه اثر pH آماده شد. پودر گرافیت خالص (اندازه ذرات > ۵۰ میکرومتر) و پارافین با گرانیوی بالا (دانسیته = ۰,۸۸ کیلوگرم بر لیتر) برای تهیه خمیر الکترودها استفاده شد.

۲-۳- روش سنتز برای آماده سازی SnO₂

نانوذرات SnO₂ توسط روش حالت جامد ساخته شد [۲۱]. SnCl₂.2H₂O (۱۰ میلی مول) و سود (۲۰ میلی مول) در هاون عقیق مخلوط شد و به طور کامل برای ۶۰ دقیقه در دمای اتاق کوبیده شد. این محصول با آب دو بار تقطیر چندین بار شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. پس از آن، عملیات حرارتی محصول در ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت انجام شد.

۲-۴- روش سنتز برای آماده سازی SnO₂-Zn₂SnO₄

روش مورد استفاده در این مطالعه اساساً به دنبال یک روش قبلاً گزارش شده [۲۱]؛ نویسندگان پیش ماده را تغییر داده اند. در این سنتز، SnCl₂. 2H₂O، NaOH و ZnCl₂ استفاده شد. ۱۰ میلی مول از CaCl₂. 2H₂O و ۱۰ میلی مول ZnCl₂ در هاون عقیق مخلوط شد و به طور کامل به مدت ۳۰ دقیقه کوبیده شد، پس از آن سود (۴۰ میلی مول) به مخلوط اضافه شد و برای ۳۰ دقیقه دیگر، در دمای اتاق کوبیده شد. نسبت مولی Sn²⁺ به Zn²⁺ (۱:۱) است. این محصول چندین مرحله با آب دو بار تقطیر شسته شد و در دمای اتاق خشک شد. پس از آن، عملیات حرارتی محصول در ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت انجام شد.

۲-۵- آماده سازی الکتروود اصلاح شده SnO₂-Zn₂SnO₄

الکتروود اصلاح شده SnO₂-Zn₂SnO₄ با مخلوط کردن ۱۰۰ میلی گرم از SnO₂-Zn₂SnO₄ و ۸۰۰ میلی گرم از پودر گرافیت آماده شد. پس از آن دی اتیل اتر اضافه شد و تا به دست آمدن مخلوطی یکنواخت مخلوط شد. پس از تبخیر دی اتیل اتر، ۱۰۰ میلی گرم روغن پارافین اضافه شد و جامد با هاون و دسته هاون برای به دست آوردن یک خمیر یکنواخت مرطوب مخلوط شد. سپس خمیر در داخل یک لوله شیشه ای پک شد. تماس الکتریکی با فشار دادن یک سیم مسی داخل لوله شیشه ای به پشت مخلوط ایجاد شد. در صورت لزوم، یک سطح جدید با فشار دادن بیش از حد خمیر خارج از لوله و پرداخت آن بر روی کاغذ وزنی به

دست آمد. CPE/SnO₂ با روش مشابه، اما با اضافه کردن ۱۰۰ میلی گرم SnO₂ به جای SnO₂-Zn₂SnO₄ آماده شد. CPE اصلاح نشده با مخلوط کردن پودر گرافیت خوب با مقدار مناسب پارافین و کامل مخلوط کردن در هاون و با دسته هاون آماده شد.

۲-۶-روش آزمایش

الکترواد اصلاح شده SnO₂-Zn₂SnO₄ با یک کاغذ سفید و تمیز جلا داده شد. برای آماده سازی محلول شاهد، ۱۰،۰ میلی لیتر از محلول بافر (اسید بوریک، اسید فسفریک، اسید استیک / هیدروکسید سدیم، ۰،۱۰ مولار، pH برابر ۴،۰) به درون یک سل الکتروشیمیایی منتقل شد. پتانسیل اولیه و پایانی به ترتیب ۰،۳۰ و ۱،۱ ولت در مقابل Ag/AgCl تنظیم شد. ولتاموگرام پالس تفاضلی (DPV) با دامنه پالس ۱۰۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه، سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه تا گرفتن سیگنال شاهد ثبت شد، و به عنوان I_{pb} برچسب خورد. پس از آن، مقادیر مختلف محلول پیریدیم به سل، با استفاده از یک میکروپیپت اضافه شد و DPV دوباره برای دریافت سیگنال تحلیلی (I_{ps}) ثبت شد. تفاوت در جریان (I_{pb}- I_{ps}) به عنوان یک سیگنال خالص (ΔI) برای هر یک از گونه ها در نظر گرفته شد. نمودار کالیبراسیون با رسم پیک جریان خالص در مقابل غلظت پیریدیم در محلول آماده شد.

۲-۷-آماده سازی نمونه های واقعی

نمونه های ادرار انسان از داوطلب مرد سالم بالغ جمع آوری شد. نمونه های ادرار (۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه) سانتریفوژ شدند و محلول رویی با استفاده از یک فیلتر ۰،۴۵ میکرون فیلتر شد. پس از آن، ۱،۰ میلی لیتر از محلول نمونه به علاوه ۹،۰ میلی لیتر بافر ۰،۱۰ مول بر لیتر (pH برابر ۴،۰) را به داخل سل برای اندازه گیری محتوی پیریدیم با استفاده از روش اضافه کردن استاندارد منتقل شدند.

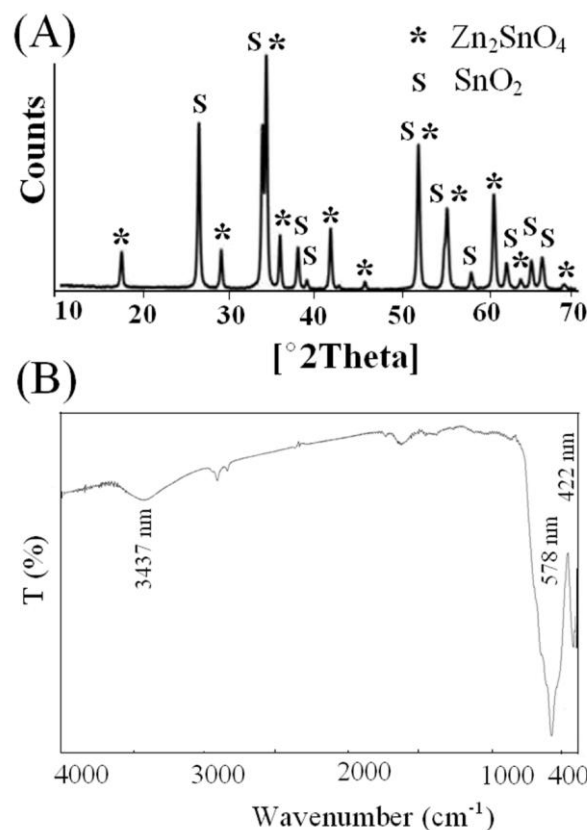
قرص پیریدیم (برچسب ۱۰۰ میلی گرم در هر قرص پیریدیم، شرکت آزمایشگاهی شهر دارو) به طور کامل پودر و همگن شد. ۴۵،۰ میلی گرم از پودر حاصل به دقت توزین شد و در ۱۰ میلی لیتر آب با امواج فراصوت حل شد. پس از آن، ۲۰۰ میکرولیتر از محلول به علاوه ۵ میلی لیتر از بافر (pH برابر ۴،۰) با آب در حجم فلاسک ۱۰ میلی لیتر رقیق شد و محلول حاصل برای تجزیه و تحلیل استفاده شد. پس از آن، محلول نمونه رقیق شده در یک سل الکتروشیمیایی برای تعیین غلظت آن ها با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) قرار داده شد.

۳-بحث و نتیجه گیری

۳-۱-خصوصیات مورفولوژیکی نانو ذرات SnO₂-Zn₂SnO₄

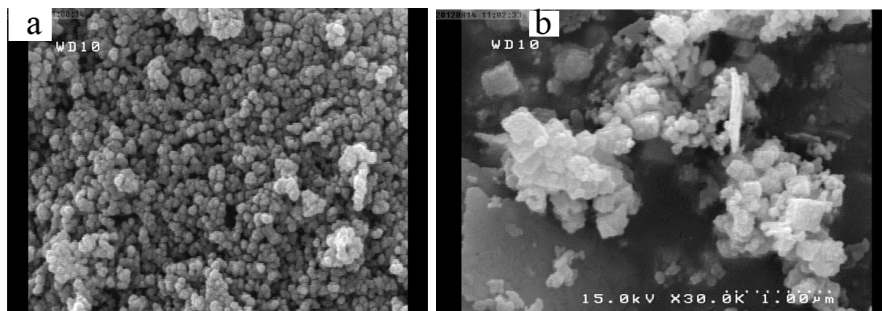
ساختار و مورفولوژی محصول با استفاده از XRD، آنالیز FT-IR و FE-SEM با پوشش طلا مشخص شد. الگوهای XRD (شکل 1A) تایید کرد که SnO₂-Zn₂SnO₄ پس از عملیات حرارتی در ۹۰۰ درجه سانتی گراد (SnO₂، JCPDS شماره ۰۰-۰۴۱-۰۰-۱۴۴۵، Zn₂SnO₄، JCPDS شماره ۰۰-۰۲۴-۰۰-۱۴۷۰) به دست آمده است. شکل 1A نشان می دهد قله مشخصه برای نمونه

$\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ که در زاویه 2θ ۲۶,۶۱ درجه، ۳۳,۸۹ درجه، ۳۷,۹۵ درجه، ۳۸,۹۶ درجه، ۴۲,۶۳ درجه، ۵۱,۷۸ درجه، ۵۴,۷۵ درجه، ۵۷,۸۲ درجه، ۶۱,۸۷ درجه، ۶۲,۵۹ درجه، ۶۴,۷۱ درجه، ۶۵,۹۳ درجه و ۱۷,۷۲ درجه، ۲۹,۱۴ درجه، ۳۴,۲۹ درجه، ۳۵,۹۰ درجه، ۴۱,۶۸ درجه، ۴۵,۶۴ درجه، ۵۱,۶۵ درجه، ۵۵,۱۱ درجه، ۶۰,۴۴ درجه، ۶۳,۵۱ درجه، ۶۸,۴۹ درجه رخ داده که توسط بلورشناختی مربوط به خود (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۲۲۱)، (۱۱۲)، (۳۰۱) و (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۱)، (۶۲۰) برای SnO_2 و Zn_2SnO_4 به ترتیب مشخص شده اند. به منظور تایید بیشتر تشکیل نمونه $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ پس از عملیات حرارتی در ۹۰۰ درجه سانتی گراد، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد (شکل ۱B). کشش Sn-O برای نمونه SnO_2 حدود ۶۷۰ و ۵۶۰ بر سانتی متر قابل مشاهده است [۲۲]. شاین و همکاران گزارش کردند که پیوند در محدوده ۳۷۵ تا ۵۰۰ بر سانتی متر مربوط به تعامل بین فلز و اکسیژن در ساختار هشت وجهی در شبکه کریستالی، و پیوند در محدوده ۵۵۰ تا ۷۵۰ بر سانتی متر مربوط به تعامل بین فلز و اکسیژن در چهار ضلعی در اسپینل Zn_2SnO_4 پیوند مشاهده شده در ۵۷۰ بر سانتی متر را می توان به پیوند Zn-O در ساختار چهار ضلعی، و پیوند مشاهده شده در ۴۲۰ بر سانتی متر شامل پیوند Sn-O در ساختار های هشت وجهی اختصاص داد [۲۳].



شکل ۱ (A) الگوی XRD نانوذرات $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ (B) طیف FT-IR نانوذرات $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$

مورفولوژی نمونه ها توسط تصاویر FE-SEM مورد مطالعه قرار گرفت. شکل a۲ نشان می دهد نمونه نانوذرات SnO₂ در مورفولوژی با اندازه متوسط ۵۵,۰ نانومتر است. شکل b۲ نشان می دهد که نمونه SnO₂-Zn₂SnO₄ از یک صفحه و نانوذرات در محدوده اندازه ۲۶ تا ۱۱۰ نانومتر تشکیل شده است.



شکل ۲- تصویر SEM (a) SnO₂، و (b) نانو ذرات SnO₂-Zn₂SnO₄

۳-۲- رفتار الکتروشیمیایی پیریدیم در سطح الکترودهای اصلاح شده

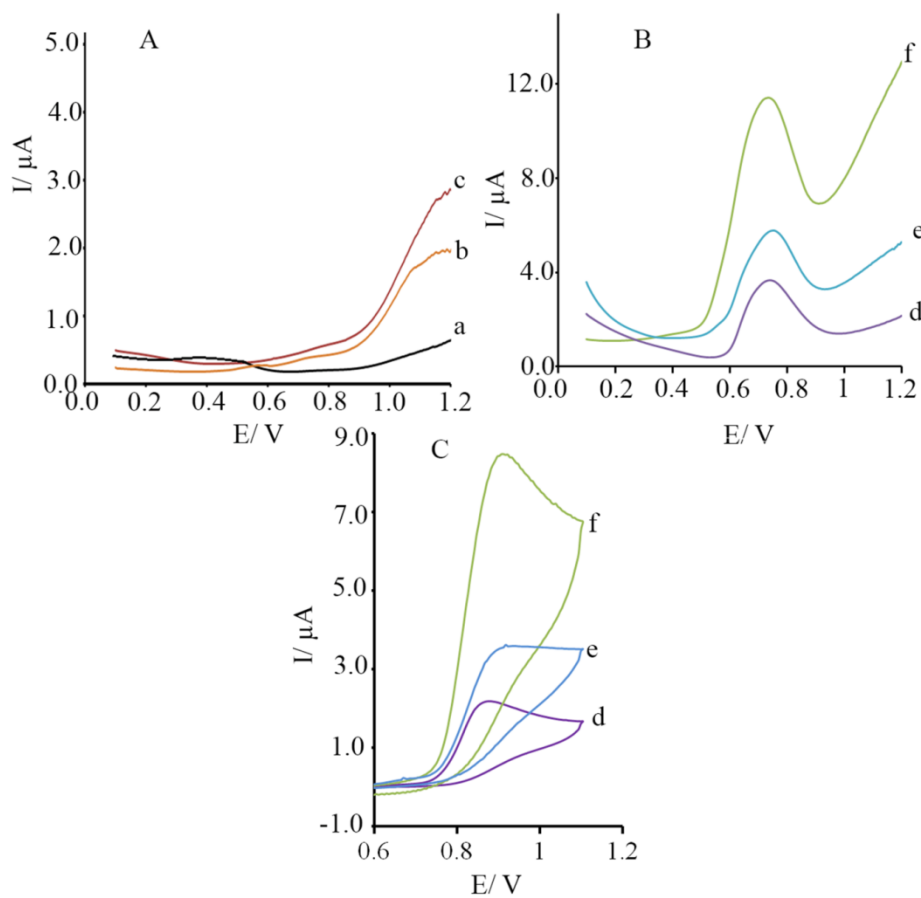
مساحت سطح واقعی الکترودهای اصلاح شده SnO₂-Zn₂SnO₄ و CPE توسط ولتامتری چرخه ای با استفاده از محلول K₃Fe(CN)₆ ۱ میلی مولار به عنوان یک پروب در سرعت اسکن های مختلف به دست آمد. برای یک فرایند برگشت پذیر، فرمول Randles-Sevcik استفاده شده است:

$$I_{pa} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C_0 D_R^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Eq. (1)}$$

در فرمول Randles-Sevcik، I_{pa} (A) اشاره به جریان پیک آندی، n تعداد الکترون مبادله شده، A مساحت سطح الکترودها، DR نشان دهنده ضریب نفوذ، C_0 (مول بر سانتی متر مکعب) مخفف برای غلظت K₃Fe(CN)₆ و v سرعت اسکن است. برای ۱ میلی مول بر لیتر K₃Fe(CN)₆ در الکترولیت ۰,۱ مول بر لیتر KCl: n برابر ۱ و DR برابر با $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ، پس از شیب از رابطه $I_{pa} - v^{1/2}$ ، مساحت سطح واقعی محاسبه شد. نتایج نشان داد که مساحت سطح الکترودها ۰,۰۴۲۶ سانتی متر مربع برای CPE و ۰,۰۷۲۱ سانتی متر مربع برای الکترودهای اصلاح شده SnO₂-Zn₂SnO₄ است. این به این معنی است که مساحت سطح برای SnO₂-Zn₂SnO₄/CPE ۱,۶۹ بار بزرگ تر از برای CPE است.

الکتروشیمی مستقیم از پیریدیم در سطح الکترودهای اصلاح شده با استفاده از DPVs و ولتامتری چرخه ای (CV) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ DPVs الکترودهای مختلف در یک محلول بافر (pH ۴,۰) در حضور و عدم حضور ۴۰۰ میکرومول بر لیتر پیریدیم را نشان می دهد. در صورت عدم حضور پیریدیم هیچ پاسخ الکتروشیمیایی بر روی الکترودهای خمیر کربن لخت (منحنی a) به دست نیامد که نشان می دهد هیچ ماده الکتروکاتیوکی بر روی سطح الکترودها وجود ندارد. برای الکترودهای خمیر کربن، یک سیگنال الکتروشیمیایی از پیریدیم با پیک جریان اکسیداسیون (I_{pa}) ۲,۸۷ میکرو آمپر و پتانسیل اکسیداسیون ظاهر شده در ۰,۷۰ ولت (شکل ۳، منحنی d) به دست آمد. از سوی دیگر، در SnO₂/CPE، جریان پیک اکسیداسیون (I_{pa}) حدود ۴,۵۲ میکروآمپر و

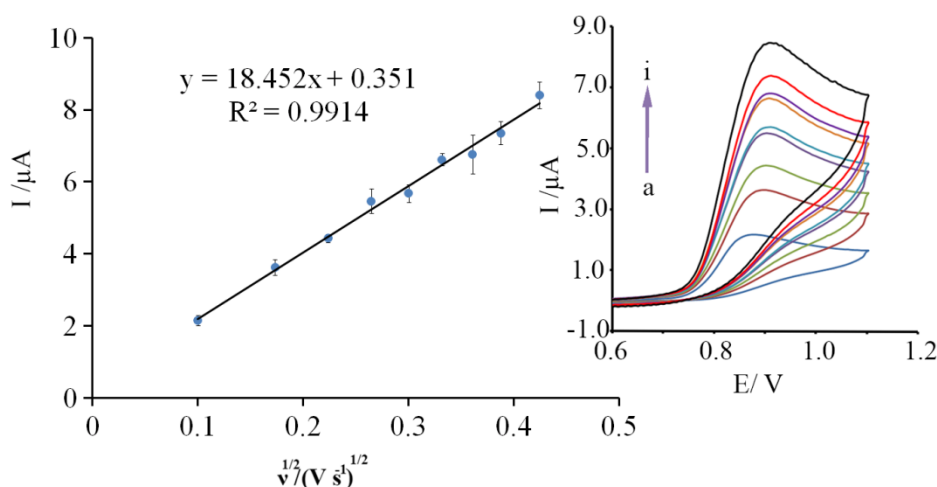
پتانسیل اکسیداسیون (E_{pa} در ۰,۷۳ ولت ظاهر شد) (شکل ۳، منحنی e) به دست آمد. در واقع، جریان اکسیداسیون پیریدیم در $1,57 \text{ CPE} / \text{SnO}_2$ برابر نسبت به الکتروود لخت (شکل ۳، منحنی e) افزایش یافته است. دلیل عملکرد بهتر الکتروود اصلاح شده SnO_2 ممکن است به دلیل ابعاد نانومتری SnO_2 باشد. در همین حال، SnO_2 سطح موثر الکتروود را افزایش می دهد. با این حال، بزرگترین جریان اکسیداسیون (۱۱,۴۰ میکروآمپر در ۰,۷۰ ولت) نشان می دهد که شروع همزمان SnO_2 و Zn_2SnO_4 جریان پیک پیریدیم نسبت به الکتروود های دیگر را تقویت می کند. این نتایج نشان می دهد که یک افزایش بیش از ۳,۱ برابری در جریان پیک آنالیت در سطح $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ نه تنها به دلیل مساحت سطح، بلکه به سبب اثر سینرژیک نانوذرات SnO_2 و Zn_2SnO_4 است.



شکل ۳- (A) ولتاگرام های پالس تفاضلی محلول شاهد در CPE (a)، CPE / SnO_2 (b) و $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ (c)؛ (B) ولتاگرام های پالس تفاضلی و (C) ولتاگرام های چرخه ای پیریدیم (۰,۰۴ میکرومول بر لیتر) در CPE (d)، CPE / SnO_2 (e) و $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ (f). شرایط تجربی DPV: دامنه پالس ۱۰۰ میلی ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه، سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه جارو؛ بافر یونیورسال (۰,۱ مول بر لیتر، pH برابر ۴,۰). شرایط CV: سرعت اسکن، ۵۰ میلی ولت بر ثانیه است.

اثر سرعت اسکن بر روی جریان پیک آندی پیریدیم در الکتروود اصلاح شده $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش سرعت اسکن، جریان پیک آندی (I_{pa}) به تدریج افزایش می یابد. دارا بودن رابطه خطی خوب بین I_{pa} و $v^{1/2}$

سرعت اسکن ۱۰-۱۸۰ میلی ولت بر ثانیه یک فرایند انتشار کنترل شده بر روی الکتروود اصلاح شده ($R^2 = 0.9914$) را تایید می کند.



شکل ۴- ولتاگرام چرخه ای ۲۰۰ میکرومول بر لیتر پیریدیم در $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ با سرعت اسکن های مختلف (a)؛ (b)؛ (c)؛ (d)؛ (e)؛ (f)؛ (g)؛ (h)؛ (i) و ۱۸۰ میلی ولت بر ثانیه

۳-۳- بهینه سازی شرایط اندازه گیری

در جهت پیدا کردن شرایط بهینه با بالاترین حساسیت برای تعیین پیریدیم، تاثیر پارامترهای مختلف از جمله پارامترهای DPV، جرم ذرات نانو و pH بر روی جریان پیک مورد مطالعه قرار گرفت.

از آنجا که ولتامتری پالس تفاضلی حساسیت و وضوح بسیار بالاتر از ولتامتری چرخه ای دارد، ولتامتری پالس تفاضلی برای تعیین پیریدیم، استفاده شد. پارامترهای ولتامتری پالس تفاضلی زمانی که غلظت پیریدیم ۴۰۰ میکرومول بر لیتر بود، تغییر یافت. نتایج نشان داد که حداکثر جریان پیک با دامنه پالس ۱۰۰ ولت، زمان پالس ۵۰ میلی ثانیه، و زمان پله ولتاژ ۰٫۱ ثانیه به دست آمد. این مقادیر برای مطالعه بیشتر انتخاب شدند.

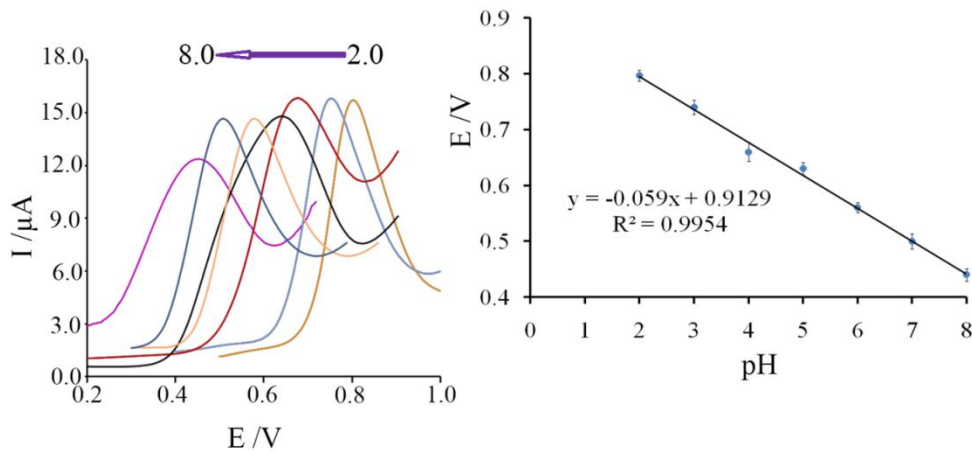
برای به دست آوردن حداکثر جریان با پتانسیل مناسب از الکتروود مطرح شده نسبت به پیریدیم، اثر جرم $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر جریان اکسیداسیون را می توان در الکتروود حاوی ۱۰٪ $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ از مقدار کل مواد خمیر به دست آورد. با افزایش در نسبت $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ ، الکتروود سفت و سخت برای پولیش دادن می شود. بنابراین سطح جدید به راحتی نمی تواند به دست آید. شایان به ذکر است که پتانسیل پیک پیریدیم به طور قابل توجهی در تمام الکترودهای ساخته شده جا به جا نمی شود.

تاثیر pH محلول بر روی پتانسیل پیک اکسیداسیون و جریان پیک توسط DPV در محدوده pH ۲٫۰-۸٫۰ مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، حداکثر جریان در محدوده pH ۳٫۰-۴٫۰ به دست آمد. در حالی که در pH

بالاتر از ۴، کاهش جریان پیک پیریدیم مشاهده شد. بنابراین، برای تعیین پیریدیم، pH برابر با ۴٫۰ (محلول بافر یونیورسال، ۰٫۱ مول برلیتر) برای مطالعه بیشتر انتخاب شد. علاوه بر این، دیده می شود که پتانسیل پیک اکسیداسیون پیریدیم جا به جایی منفی با افزایش pH نشان می دهد کنده شدن پروتون ها است که در فرآیند اکسیداسیون نقش دارند. ارزش پروتون در واکنش الکتروود برآورد شد با [۲۴]:

$$E_p = E^{0'} - 0.059p/n \text{ pH} \quad \text{Eq. (2)}$$

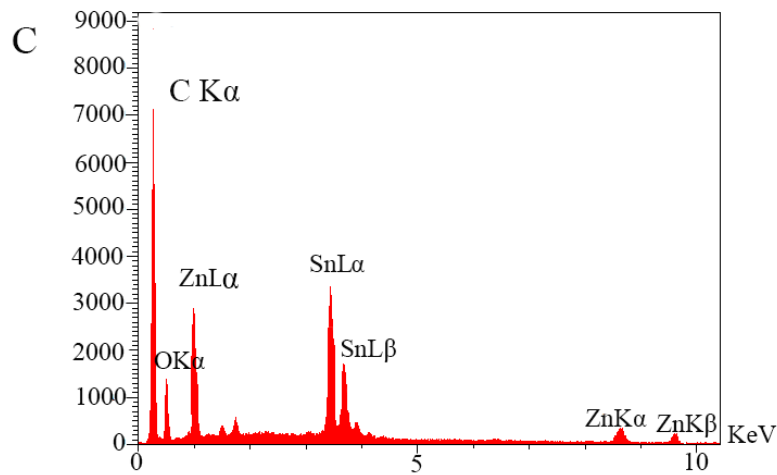
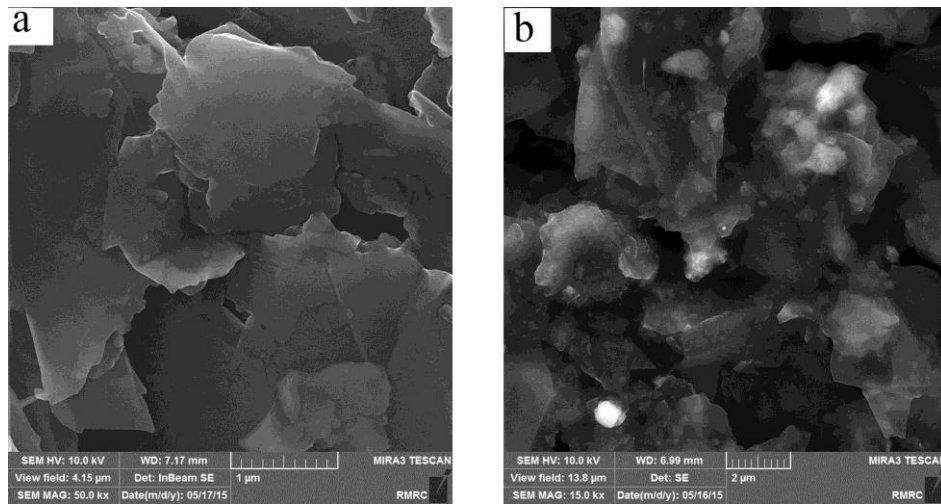
رسم E_p در مقابل pH یک معادله خطی می دهد: $E_p(\text{V}) = -0.059 \text{ pH} + 0.913$. شیب $dE/d\text{pH}$ نشان می دهد تعداد الکترون ها دو برابر بیشتر از پروتون است که در فرآیند اکسیداسیون شرکت کرده اند. همانطور که قبلا اثبات شده [۲۰] مکانیسم اکسیداسیون پیریدیم شامل تبادل دو الکترون و یک پروتون است.



شکل ۵- وابستگی پتانسیل پیک اکسیداسیون پیریدیم با pH در CPE اصلاح شده

SEM-۴-۳ و خصوصیات الکتروشیمیایی $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$

شکل ۶ ویژگی های مورفولوژیکی CPE و $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ با استفاده از FE-SEM را نشان می دهد. تفاوت قابل توجهی در ساختار سطح دو الکتروود مشاهده شد. در واقع، $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ مورفولوژی الکتروود را تغییر نمی دهد. علاوه بر این، $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ پراکنده بر روی خمیر را می توان به وضوح دید. تجزیه و تحلیل کمی EDX خمیر کربن $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ نشان می دهد که نسبت مولی قلع و روی در حدود ۱:۱ است که سازگار با ترکیب استوکیومتری نانوذرات $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ است.



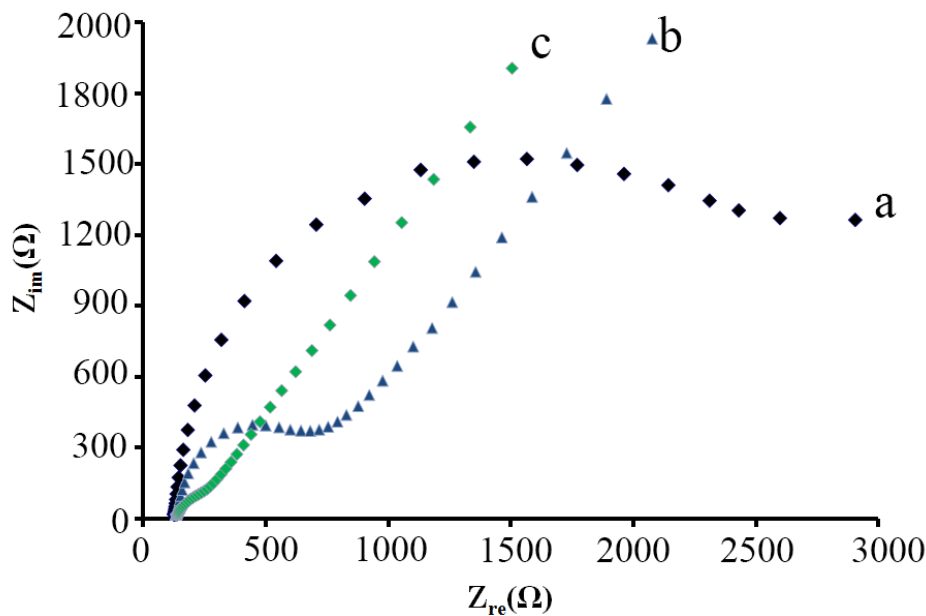
Quantitative Results

Elt	Line	W%	A%
C	Ka	55.29	74.95
O	Ka	13.63	17.97
Zn	Ka	12.25	3.78
Sn	La	18.83	3.30
		100.00	100.00

شکل ۶- تصویر FE-SEM: CPE (A)، $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ (B) و طیف EDX مربوطه گرفته شده از کل مساحت (B).

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به خواص سطح الکتروود و الکترولیت توجه می کند. رسم نایکوئیست الکتروود ها در محدوده فرکانس AC ۰,۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز در محلول 10^{-3} مول بر لیتر $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ به دست آمد. مقاومت انتقال بار R_{ct} در الکتروود لخت، SnO_2 / CPE و $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ ، به ترتیب 2500Ω ، 700Ω و 160Ω است. در CPE لخت، نیم دایره بزرگ دیده می شود. این نشان داد که سرعت انتقال الکترون بسیار کم بین پروب الکتروشیمیایی $\text{CPE} / \text{SnO}_2$ وجود دارد. در الکتروود $\text{CPE} / \text{SnO}_2$ ، طرح نایکوئیست شامل قطر نیم دایره بسیار کوچک در حدود $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و CPE وجود دارد. با این حال خمیر کربن اصلاح شده، $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ (منحنی b) نشان می دهد که SnO_2 رسانایی را زیاد کرده است.

بهترین رسانایی را در مقایسه با CPE و SnO_2 / CPE نشان می دهد. در واقع، مشخص شد که نانو کامپوزیت SnO_2 - Zn_2SnO_4 رسانایی الکترونیکی بهتر از SnO_2 خالص نشان می دهد.



شکل ۷- طیف امپدانس در (a) CPE، (b) $\text{CPE} / \text{SnO}_2$ و (c) SnO_2 - Zn_2SnO_4 /CPE در 5.0×10^{-3} میلی مول بر لیتر $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ حاوی ۱، ۰ مول بر لیتر KNO_3 . شرایط: پتانسیل قطبش: ۰،۱۵ ولت، فرکانس: 5.0×10^{-3} تا 10^5 هرتز.

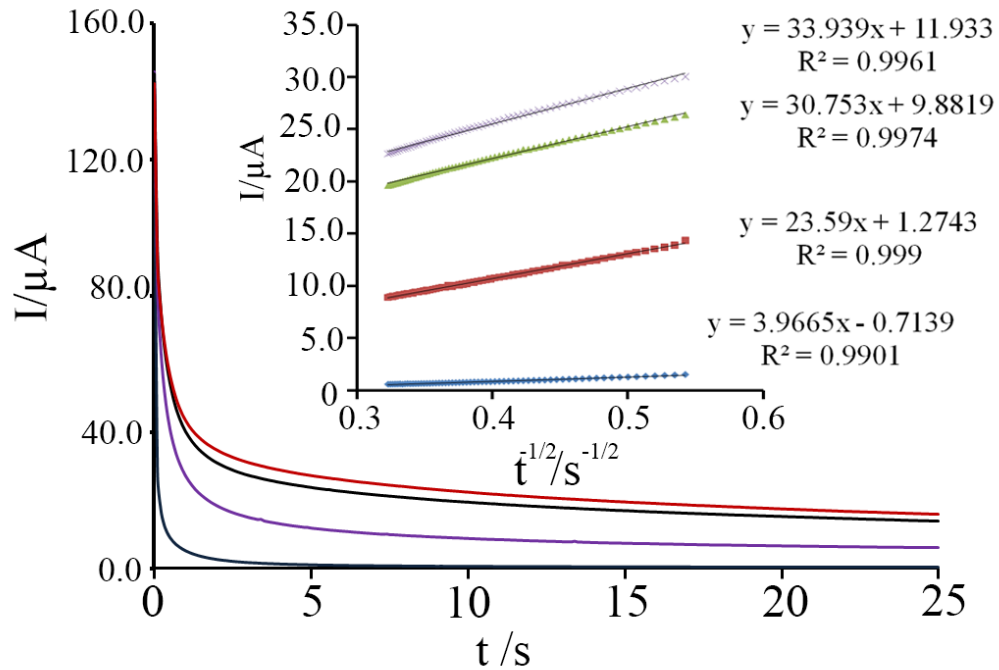
۳-۵- مطالعات کرنو آمپرومتری

کرنوآمپرومتری الکتروود اصلاح شده SnO_2 - Zn_2SnO_4 /CPE با افزایش پی در پی محلول پیریدیم ($\text{PH} = 4.0$) با تنظیم پتانسیل کار در ۰،۶۰ ولت در مقابل الکتروود Ag / AgCl ثبت شد. رسم I در برابر $t^{1/2}$ برای غلظت های مختلف پیریدیم (در محدوده ۰،۸۰ تا ۱،۳ میلی مول بر لیتر) یک خط راست به دست داد که ثابت کرد این جریان با رفتار Cottrellian کنترل می شود. شیب این خطوط رامی توان برای برآورد ضریب نفوذ (D) پیریدیم استفاده کرد. مقدار متوسط $D = 8.93 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ حساب شد. ثابت سرعت واکنش کاتالیستی (K_h) را می توان با کرنوآمپرومتری با توجه به روش شرح داده شده در مقاله تعیین شد [۲۵]:

$$I_C / I_L = \pi^{1/2} \gamma^{1/2} = \pi^{1/2} (K_h C_b t)^{1/2} \quad \text{Eq. (3)}$$

که در آن I_C جریان کاتالیزوری پیریدیم در SnO_2 - Zn_2SnO_4 /CPE است، I_L جریان محدود شده در غیاب پیریدیم و $\gamma = K_h C_b t$ (C_b غلظت اولیه پیریدیم است، مول بر سانتی متر مکعب) مربوط به تابع خطا است. K_h ثابت سرعت کاتالیزوری (سانتی متر مکعب بر مول بر ثانیه) است. از رسم شیب I_C/I_L در مقابل $t^{1/2}$ مقدار K_h را می توان برای به دست آوردن غلظت پیریدیم محاسبه

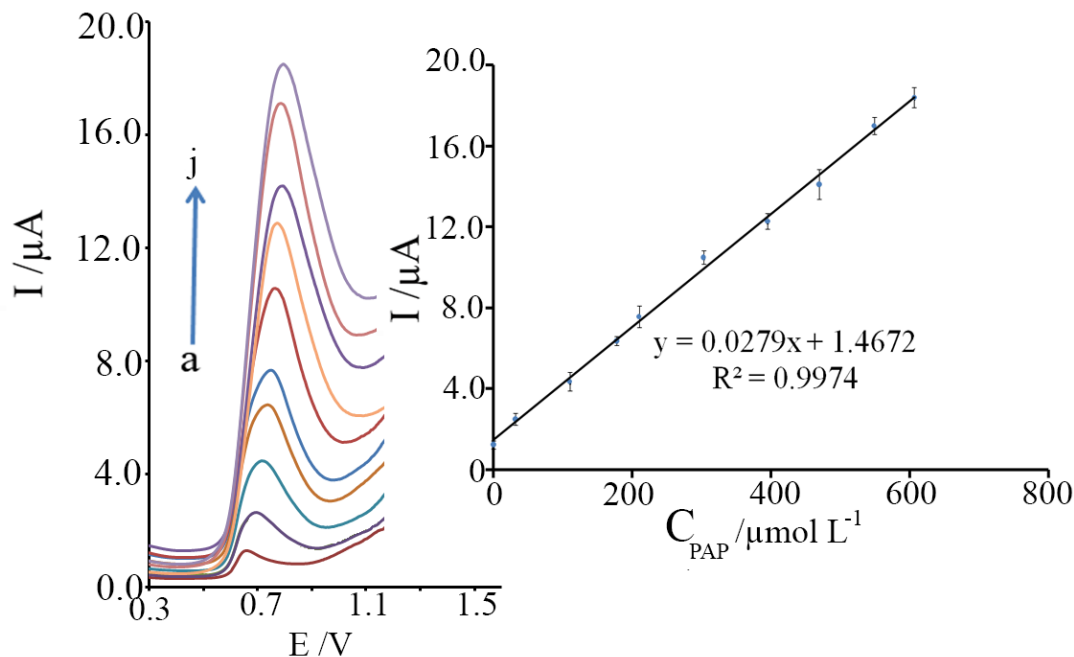
کرد. مقدار $K_{11} \times 10^3 = 9.2$ سانتی متر مکعب بر مول بر ثانیه محاسبه شد که نشان می دهد ویژگی های تیز پیک کاتالیزوری برای اکسیداسیون پیریدیم در سطح $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ مشاهده شد.



شکل ۸- مطالعات کرنوآمپرومتری (a) ۰.۰۰۰، (b) ۰.۰۰۱، (c) ۰.۰۰۲ و (d) ۰.۰۰۳ میکرومول بر لیتر پیریدیم در pH برابر ۴.۰ در $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$

۳-۶-آمار و ارقام شایستگی

تحت شرایط بهینه، DPV برای رسم یک نمودار کالیبراسیون استفاده شد. رسم I_{pa} در برابر غلظت پیریدیم خطی در محدوده ۰.۳ تا ۶۰۷.۰ میکرومول بر لیتر با معادله $I_{pa}(\mu\text{A}) = (0.0279 \pm 0.001) C + (1.4672 \pm 0.05)$ ($R^2 = 0.9974$, $n = 3$) پیریدیم که در آن C غلظت پیریدیم بر حسب میکرومول بر لیتر و I_{pa} جریان اکسیداسیون آندی بر حسب میکروآمپر است. حد تشخیص ۰.۰۰۹ میکرومول بر لیتر بر اساس S/N برابر ۳ به دست آمد.



شکل ۹. منحنی کالیبراسیون برای تعیین پیریدیم بر اساس سیگنال اکسیداسیون پیریدیم در $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$. الحاقیه: DPVs ۰٫۳، ۱٫۰، ۳٫۰، ۱۰٫۰، ۳۰٫۰، ۱۰۰٫۰، ۳۰۰٫۰، ۱۰۰۰٫۰ $\mu\text{mol L}^{-1}$ در محلول بافر یونیورسال (۰٫۱ مول بر لیتر در pH برابر ۴٫۰).

پایداری $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CPE}$ توسط DPV، در محلول بافر یونیورسال ۰٫۱ مولار (pH برابر ۴٫۰) حاوی ۱۰٫۰ میکرومول بر لیتر پیریدیم ذخیره شده در یخچال برای مدت سه هفته، بررسی شد. ارتفاع پیک DPV تغییر قابل توجهی در طی یک دوره یک هفته ای نشان نداد. جریان پیک آندی تنها به تدریج به ۹۷٫۶ درصد از مقدار اولیه پس از سه هفته ذخیره سازی کاهش یافته است. تکرارپذیری الکتروود اصلاح شده با مقایسه جریان پاسخ DPV به پیریدیم در شش الکتروود اصلاح شده آماده شده به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. انحراف استاندارد نسبی (RSD) ۲٫۴ درصد در غلظت ۱۰ میکرومول بر لیتر پیریدیم به دست آمد. تکرار پذیری سنسور با اندازه گیری انحراف استاندارد نسبی (RSD٪) از ده سنجش پی در پی از ۱۰ میکرومول بر لیتر پیریدیم مورد بررسی قرار گرفت. جریان اکسیداسیون تقریباً بدون تغییر و RSD ۱٫۲ درصد مشاهده شد.

۳-۷- مطالعه مزاحمت ها

انتخاب تحلیلی روش ارائه شده با تعیین پیریدیم (۵۰٫۰ میکرومول بر لیتر) در حضور گونه های مختلف خارجی مورد بررسی قرار گرفت. حد اطمینان به عنوان حداکثر غلظت ماده مزاحم خطای نسبی کمتر از ۵٪ از سیگنال اکسیداسیون پیریدیم مطرح شد. نتایج در جدول ۲ ارائه شده و نشان می دهد که بسیاری از آنیون ها و کاتیون هیچ اثر قابل توجهی بر تعیین پیریدیم ندارند.

با این حال، اسید اوریک و سیستئین در بیش از ۲۰۰ تا با سیگنال پیریدیم تداخل دارند. با وجود دخالت این گونه ها، در سطح قابل توجهی در نمونه های پلاسما نیست.

جدول ۲. مطالعه مزاحمت ها برای تعیین ۵۰ میکرو مولار پیریدیم تحت شرایط بهینه

حد مزاحمت ($\frac{\text{mol}_{\text{Substance}}}{\text{mol}_{\text{Phenopyridine}}}$)	گونه
۱۰۰۰*	Na^+ , Cl^- , F^- , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- , Mg^{+2} , ClO_4^- , Histidine
۵۰۰	SO_4^{2-} , Ascorbic acid, Methionine, Glucose
۳۰۰	Fructose, Sucrose, Urea, Aspartic acid, Glycine,
۳۰۰	Epinephrine, Cysteine, Uric acid

* حداکثر غلظت مواد مورد استفاده

۴- برنامه های کاربردی تحلیلی

کاربرد آنالیزی سنسور ساخته شده برای تعیین، پیریدیم در نمونه های واقعی سنجیده شد. برای تجزیه و تحلیل روش اضافه استاندارد استفاده شد و نتایج حاصل از روش مطرح شده با روش استاندارد تایید شد [۹]. نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. تجزیه و تحلیل آماری نتایج با استفاده از آزمون student's-test و آزمون F نسبت واریانس برای مقایسه دو روش برای صحت و دقت استفاده شد، که کاربرد بالقوه این روش را نشان داد.

جدول ۳. تعیین پیریدیم در نمونه های واقعی

روش استاندارد (μM)	بازیافت (%)	روش پیشنهادی (μM)	مقدار افزوده شده (μM)	نمونه حقیقی
حد تشخیص <	-	حد تشخیص <	-	ادراز ۱
۱۹۳ (±۲/۷)	۹۷	19/4 (±1/1)	۲۰	
	۱۰۰/۶	۱۰۰/۶ (±۲/۴)	۸۰	
حد تشخیص <	-	حد تشخیص <	-	ادراز ۲
۱۵۰/۵ (±۱/۴)	۱۰۱/۶	۱۵۲/۴ (±۱/۶)	۱۵۰	
	۹۹/۶	۱۵۹/۴ (±۴/۹)	۱۰	
۲۰۰/۸ (±۴/۴)	-	۲۰۱/۴ (±۳/۴)	-	قرص ^a
-	۹۸/۸	۲۵۷/۶ (±۱/۴)	۶۰	
-	۹۵/۶	۴۴۰/۷ (±۹/۷)	۲۰۰	

پیوست جدول ۳

$t_{tab.(98\%)}$	$t_{exp.}$	S_{pooled}	$F_{tab.(0.05);4}$	$F_{exp.}$	مقدار افزوده شده (μM)	نمونه حقیقی ادرازا
۳/۷۵	۰/۱	۲/۰۶	۹/۶	۶/۰۲	۲۰ ۸۰	۱
۳/۷۵	۲/۰۱	۱/۵	۹/۶	۱/۳۱	۱۵۰ ۱۰	۲
۳/۷۵	۰/۲۴	۱/۹۳	۹/۶	۶۷	۶۰ ۲۰۰	قرص ^۳

^۳ قرص پیریدیم از شرکت شهر دارو ۱۰۰ میلی گرم در هر قرص

۵- نتیجه گیری

سنسور جدید بر اساس الکتروود خمیر کربن اصلاح شده $SnO_2-Zn_2SnO_4$ برای تعیین پیریدیم توسعه داده شد. الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با $SnO_2-Zn_2SnO_4$ کاملاً پایدار بود. رفتار الکتروشیمیایی $SnO_2-Zn_2SnO_4/CPE$ با ولتامتری چرخه ای و کرنوآمپرومتری در هر دو در حضور و عدم حضور پیریدیم مورد مطالعه قرار گرفت. مشخص شد که اصلاح الکتروود با $SnO_2-Zn_2SnO_4$ منجر به بهبود حساسیت تشخیص ولتامتری پیریدیم می شود. به منظور بهینه سازی پاسخ الکتروکاتالیستی سنسور اکسیداسیون پیریدیم، سنسور الکتروشیمیایی ما از نظر ترکیب الکتروود، pH و پارامترهای DPV بهینه سازی شد. جریان پیک DPV به صورت خطی با غلظت پیریدیم در محدوده ۰,۳ تا ۶۰۷,۰ میکرومول بر لیتر با حد تشخیص بسیار پایین ۰,۰۰۹ میکرومول بر لیتر افزایش یافته است. سنسور ارائه شده می تواند به عنوان پروتکل مفید، ساده و حساس برای تعیین پیریدیم در آزمایشگاههای بالینی استفاده شود.

۶- مراجع

- [1] E.Shang, B. Xiang, G.Liu, S.Xie, W. Wei, J. Lu, Determination of phenazopyridine in human plasma via LC-MS and subsequent development of a pharmacokinetic model, Anal. Bioanal. Chem. **382** (2005) 216-222.
- [2] A.M. Onder, V. Espinoza, M.E. Berho, J. Chandar, G.Zilleruelo, C. Abitbol, Acute renal failure due to phenazopyridine overdose: case report and review of the literature, Pediatr. Nephrol. **21**(2006) 1760-1764.

- [3] A. A. Ensafi, B. Arashpour, B. Rezaei, A.R.Allafchian, Highly selective differential pulse voltammetric determination of phenazopyridine using MgCr₂O₄nanoparticles decorated MWCNTs-modified glassy carbon electrode, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **111** (2013) 270– 276.
- [4] S.M. Sabry, Adsorptive stripping voltammetric assay of phenazopyridine hydrochloride in biological fluids and pharmaceutical preparations, *Talanta* **50** (1999) 133-40.
- [5]D. Fearing, G. Piva, R.K. Cohen, Determination of phenazopyridine in human plasma by high-performance liquid chromatography, *Chromatographia* **52** (2000) 179–80.
- [6] I.M. Palabıyık ,F. Onur, Liquid Chromatographic and Spectrophotometric Determination of Phenazopyridine Hydrochloride, Ampicilline Trihydrate, and Nitrofurantoin in Pharmaceutical Preparations, *Anal. Lett.* **37**(2004) 2125-2150.
- [7]K. Li, Q. Chen,Z. Zhang, P. Zhou, P. Li, J. Liu, J. Zhu, Determination of phenazopyridine in human plasma by GC-MS and its pharmacokinetics, *J Chromatogr Sci* **46**(2008) 686-689.
- [8] Chen Q, Li K, Zhang Z, Li P, Liu J, Li Q, Development and validation of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of phenazopyridine in rat plasma: application to the pharmacokinetic study, *Biopharm. Drug Dispos.* **28**(2007) 439-444.
- [9] The United States Pharmacopeia (USP 28) and The National Formulary 23. Pharmacopeial convention Inc. U. S. A.(2005) 1523-1524.
- [10] L.Szabolcs,Spectrophotometric determination of phenazopyridine chloride in Vestin drags, *Acta Pharm. Hung.* **48** (1978) 155-160.
- [11] Y. Q. Jiang, C.X. He, R. Sun,Z.X. Xie, L.S.Zheng, Synthesis of Zn₂SnO₄ nanoplate-built hierarchical cube-like structures with enhanced gas-sensing, *Mater.Chem. Phys.* **136**(2012) 698-704.
- [12]Y. Lu, Y.Tang, Two-step synthesis and ethanol sensing properties of Zn₂SnO₄-SnO₂ nano composites, *Mater. Chem. Phys.* **92**(2005) 5-9.
- [13]P. Jounploy, S.Thongtem, T.Thongtem, A.Phuruangrat ,Photocatalytic activity of Zn₂SnO₄-SnO₂ nanocomposites produced by sonochemistry in combination with high temperature calcinations, *Superlattice Microst.* **74**(2014) 173-183.
- [14] E.L. Folio, J. M.Simoes, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, E.I. Muller, L. S. Pereira, E. M. M. Flores, Application of Zn₂SnO₄ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight, *Ceram Int* **39**(2013) 4569-4574.
- [15]H.Ullah, A. Khatoon, Z.khtar, Synthesis and photocatalytic study of SnO₂/Zn₂SnO₄ nanocomposite prepared by a sol - gel method using source molecular precursor, *Mater. Res Express* **1**(2014) 045001.
- [16] P. Surmann, P. Aswakun, Simultaneous polarographic determination of nitrofurantoin and phenazopyridine in tablets, *Arch. Pharm.* **318**(1985)14-21.

- [17] C. Meryem; Y. Selahattin, D. Yusuf, T. Gulen, Y. Sultan, E. Huseyin, E.N, Osteryoung Square Wave Voltammetric Determination of Phenazopyridine Hydrochloride in Human Urine and Tablet Dosage Forms Based on Electrochemical Reduction at Carbon Paste Electrode, *Curr. Pharm. Anal.* **3** (2007)141-145.
- [18] C. Demirtas, S. Yilmaz, G. Saglikoglu, M. Sadikoglu , Electrochemical Determination of Phenazopyridine Hydrochloride using Poly(p-Aminobenzene Sulfonic Acid) Film Modified Glassy Carbon Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.***10** (2015) 1883-1892.
- [19] F. Belal, Amperometric Determination of Phenazopyridine Hydrochloride in a Flowing Stream at the Glassy Carbon Electrode, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **68**(1997)1207-1209.
- [20] M. Taei, F. Hasanpour, M. Movahedi and Sh. Mohammadian, Fast and Selective Determination of Phenazopyridine at a Novel Multi-walled Carbon Nanotubes Modified ZnCrFeO₄ Magnetic Nanoparticles Paste Electrode, *RSC Adv.* **5** (2015) 37431-37439.
- [21] A.A. Firooz, A.R.Mahjoub, A.A. Khodadadi, Effect of flower-like, sheet-like and granular SnO₂ nanostructures prepared by solid-state reactions on CO sensing, *Mater. Chem. Phys.* **115**(2009) 196-199.
- [22] A.Ayeshamariam, S.Ramalingam, M.Bououdina, M.Jayachandran, Preparation and characterizations of SnO₂ nanopowder and spectroscopy (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations, *Spectrochim. Acta A* **118** (2014) 1135-1143.
- [23] C.G. Anchieta, D.Sallet, E.L.Foleho, S.S. Silva, O.Chiaivone-Filho, C.A.O. Nascimento, Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant, *Ceram. Int.* **40**(2014) 4173-4178.
- [24] R. P. Gupta, *Physical methods in heterocyclic chemistry*, Wiley, New York, 1984.
- [25] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ellis Horwood, New York, 1976.

