

## طراحی و ساخت یک سنسور الکتروشیمیایی با ویژگی اندازه گیری دیازینون در پایش‌های محیطی و بیولوژیکی

منیره خادم<sup>۱</sup> - فرنوش فریدبد<sup>۲</sup> - پرویز نوروزی<sup>۳</sup> - عباس رحیمی فروشانی<sup>۴</sup> - محمد رضا گنجعلی<sup>۵</sup>

سید جمال الدین شاه طاهری<sup>۵\*</sup> - رسول یاراحمدی<sup>۶</sup>

shahtaheri@sina.tums.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۱

### مکیده

**مقدمه:** با توجه به مصرف فراوان سموم آفت کش و اثرات مخرب آن‌ها روی انسان و محیط زیست، استفاده از روش‌های دقیق و معتبر جهت شناسایی و اندازه گیری این سموم ضروری می‌باشد. این مطالعه با هدف طراحی سنسوری با گزینش پذیری بالا برای پایش شغلی و محیطی دیازینون به روش الکتروشیمیایی در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی انجام شد.

**روش کار:** نانولوله‌های کربنی و پلیمر قالب مولوکولی (MIP) به عنوان اصلاح کننده در ساختار الکتروود خمیر کربنی (سنسور) استفاده شدند. روش الکتروشیمیایی ولتامتری موج مربعی جهت تعیین مقدار به کار رفت. پارامترهای تأثیر گذار بر پاسخ سنسور مانند pH استخراج، pH آنالیز، غلظت الکتروولیت و شرایط دستگاهی مانند فرکانس و دامنه موج مربعی طی آزمایشاتی بهینه سازی شده، سپس پاسخ سنسور برای دیازینون ثبت گردید.

**یافته ها:** براساس نتایج، سنسور توانایی تشخیص گزینش پذیر دیازینون در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی را داشت. بازه‌ی خطی برای منحنی کالیبراسیون ۱۰-۵×۱۰ تا ۶-۱×۱۰ مولار و حد تشخیص روش ۱۰-۲/۷×۱۰ مولار محاسبه گردید. سایر ترکیبات موجود در ماتریکس نمونه اثر مداخله کننده ای بر پاسخ سنسور نداشتند. در نهایت سنسور برای تعیین مقدار دیازینون در نمونه‌های ادرار، آب آشامیدنی و آب رودخانه بدون نیاز به مرحله آماده سازی خاص و پیچیده‌ای استفاده شد.

**نتیجه گیری:** قابلیت کاربرد سنسورها در تعیین مقدار سموم می‌تواند نوید بخش پایش‌های سریع در محل آلودگی بوده و امکان انجام پایش را بدون مراحل آماده سازی خاص برای نمونه فراهم آورد.

**کلمات کلیدی:** دیازینون، پلیمر قالب مولوکولی، سنسور، ولتامتری، پایش بیولوژیکی و محیطی

۱- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲- استادیار پردیس علوم، مرکز عالی الکتروشیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- استاد پردیس علوم، مرکز عالی الکتروشیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴- دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۵- استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۶- دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

### مقدمه

آفت کش به ماده یا مخلوطی از مواد اطلاق می‌شود که به صورت سنتزی یا طبیعی در دسترس بوده و برای کنترل یا دور کردن هرگونه آفت تخریب کننده خواص محصولات کشاورزی یا منتقل کننده‌ی بیماری مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگرچه کاربرد آفت کش‌ها می‌تواند منجر به افزایش تولید محصولات غذایی گردد، استفاده وسیع از آن‌ها در طول مراحل تولید، پرورش و حمل و نقل محصولات کشاورزی می‌تواند سبب آلودگی محیطی و افزایش باقی‌مانده‌ی این ترکیبات در مواد غذایی گردد. در طی سال‌های اخیر، افزایش کشت محصولات کشاورزی متعاقباً افزایش مصرف سموم آفت کش را به همراه داشته است، در نتیجه مواجهه افراد با این سموم نیز گسترش یافته و عوارض و اثرات سوء بر سلامت آن‌ها را به همراه داشته است. هم‌چنین آلودگی محیط زیستی ناشی از آفت کش‌ها به یک نگرانی جهانی مبدل شده است. مواجهه با آفت کش‌ها اثرات زیان آور متعددی را به دنبال دارد و هر کدام از آن‌ها بسته به ساختار شیمیایی می‌تواند اثرات خاصی را در افراد ایجاد نماید. آفت کش‌های ارگانوفسفره مانند دیازینون از جمله سموم پر مصرف در کشاورزی بوده و عاملی برای ایجاد ریسک اکولوژیکی و بهداشتی محسوب می‌شوند. دیازنون با مهار آنزیم کولین استراز باعث تجمع استیل کولین و متعاقباً تحریک شدید اعصاب می‌گردد. از عوارض مسمومیت مزمن با دیازینون می‌توان به ضایعات عصبی مانند پلی نوروپاتی محیطی منجر به ضعف و سستی عضلات، مور مور شده و بی حسی در دست و پا اشاره نمود. اثرات زیان آور بر روی دستگاه گوارش، پوست، ریه‌ها و سختی تنفس را نیز می‌توان نام برد (۶-۱). با توجه به افزایش کاربرد آفت کش‌ها،

توسعه‌ی روش‌های آنالیز دقیق و معتبر برای اندازه گیری آن‌ها در انواع نمونه‌ها مانند آب، خاک، مواد غذایی و نمونه‌های بیولوژیکی ضروری به نظر می‌رسد (۶، ۷). توسعه‌ی روش‌های حساس در این زمینه می‌تواند امکان سنجش‌های مقرون به صرفه، آسان، معتبر و دقیق را فراهم نماید. در دهه‌های گذشته روش‌های مختلفی برای تعیین مقدار آفت کش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله می‌توان لاما کروماتوگرافی با دتکتور ربایش الکترون (-Elec tron Capture Detector) و کروماتوگرافی مایع را نام برد. سایر روش‌های به کار گرفته شده در مطالعات مختلف شامل اسپکترومتری (۸، ۹)، سنجش ایمنی (Immunoassay) (۸)، اسپکتروسکوپی مادون قرمز (۱۰) همراه با استخراج فاز جامد (۱۱)، روش‌های آنزیمی (۱۲) و اسپکترومتری جرمی (۱۳) می‌باشد. برخی از روش‌های مذکور حدود تشخیص خوبی را فراهم می‌نمایند اما جهت استفاده از آن‌ها انجام مراحل آماده سازی و پیش تغلیظ پیچیده‌ای بر روی نمونه‌ها مورد نیاز می‌باشد که مستلزم صرف هزینه و وقت زیاد بوده و باید توسط وسایل مجهز و یک تیم ماهر و آموزش دیده صورت پذیرد. در برخی آزمایشگاه‌های مدرن از روش‌های کروماتوگرافی با دتکتور جرمی جهت آنالیز آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود که اگرچه روش مناسبی به شمار می‌آید اما برای استفاده وسیع مقرون به صرفه نمی‌باشد. از طرفی بسیاری از کشورهای در حال توسعه کشاورزی محور بوده و ممکن است به دلیل مصرف بالای آفت کش‌ها و مواجهه تعداد زیادی از افراد به واسطه شغل، نیاز به آنالیز آفت کش‌ها در نمونه‌های مختلف در این کشورها بیش‌تر باشد. بنابراین با در نظر گرفتن تعداد بالای نمونه در ارزیابی‌های شغلی و محیطی، توسعه‌ی روش‌های معتبر، مناسب و سریع برای

توانایی تطابق با ویژگی‌های مولکول‌های مورد نظر را دارند (۲۰-۱۶). طراحی و ساخت سنسورهای اصلاح شده جهت تعیین مقدار آفت‌کش‌ها در نمونه‌های محیطی و به‌ویژه در نمونه‌های بیولوژیکی کمتر مورد توجه قرار گرفته و نیاز به مطالعات بیشتر دارد. به دلیل غلظت پایین آنالیت‌های سمی در نمونه‌های مذکور و نیز وجود عوامل مداخله‌کننده‌ی متعدد، اصلاح سنسورها در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد. علاوه بر پلیمرهای قالب مولکولی، اصلاح‌کننده‌های دیگری نظیر نانو ذرات به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد می‌توانند نوید بخش بهبود پاسخ سنسورها در آنالیز ترکیبات سمی بوده و به ارتقاء روش‌های تعیین مقدار آنالیت‌ها کمک شایانی بنمایند. به طور کلی سنسورهای اصلاح شده به عنوان الکتروود کار می‌توانند همراه با انواع مختلفی از روش‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گیرند که از جمله می‌توان به پلاروگرافی تفاضلی (differential pulse polarography)، ولتامتری عاری سازی (stripping voltammetry)، ولتامتری موج مربعی (square wave voltammetry) و ولتامتری چرخه‌ای (cyclic voltammetry) اشاره نمود (۲۴-۲۱). هدف از این مطالعه طراحی یک سنسور اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی و نانو ذرات کربنی و هم‌چنین بهینه‌سازی پارامترهای مربوط به روش ولتامتری چرخه‌ای به منظور تعیین مقدار آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های بیولوژیکی و محیطی (ادرا، آب آشامیدنی و آب رودخانه) می‌باشد.

### روش کار

#### مواد و تجهیزات

سیستم سه الکتروودی با استفاده از دستگاه اتولاب (AUTOLAB PGSTAT302) جهت آنالیز

آنالیز آفت‌کش‌ها با استفاده از ابزارهای نسبتاً ارزان و ساده هدف مهمی می‌باشد (۱۴، ۱۵).

به منظور غلبه بر مشکلات بیان شده استفاده از روش‌های جایگزین به منظور آنالیز آفت‌کش‌ها در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی نظر محققین را به خود جلب نموده است که از جمله آن‌ها می‌توان روش‌های الکتروشیمیایی را نام برد. استفاده از این روش‌ها مستلزم مراحل پیچیده‌ی خالص‌سازی و پیش‌تغلیظ نبوده و با یک مرحله آماده‌سازی ساده بر روی نمونه می‌توان تعیین مقدار آنالیت را انجام داد. کوتاه شدن زمان آنالیز و امکان تعیین غلظت‌های بسیار پایین سموم در نمونه‌های مختلف، حساسیت و دقت بالا از مزایای کاربرد این روش‌ها می‌باشد. هم‌چنین امکان کوچک‌سازی ابعاد ابزار آنالیز وجود داشته و تعیین مقدار میدانی را میسر می‌نماید. از ملزومات انجام آنالیز در این روش، استفاده از الکتروودها می‌باشد که واکنش‌های الکتروشیمیایی در حضور آن‌ها و در یک الکتروولیت مناسب انجام می‌شود. الکتروودی که واکنش‌های احیا و اکسایش آنالیت در سطح آن صورت می‌گیرد الکتروود کار نامیده می‌شود. امروزه محققین جهت طراحی الکتروودهای مخصوص هر آنالیت مطالعاتی را انجام داده و موفق به ساخت الکتروودهای گزینش‌پذیر تحت عنوان سنسور شده‌اند. در راستای افزایش گزینش‌پذیری سنسورها، در ساختار آن‌ها از ترکیباتی تحت عنوان اصلاح‌کننده (modifier) استفاده می‌شود. در مطالعات جدید، استراتژی سنتز پلیمرهای قالب مولکولی (Molecular Imprinted Polymers) (MIPs) جهت کاربرد آن‌ها به عنوان اصلاح‌کننده‌ی ساختار سنسور مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمرها دارای پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی عالی هستند و هم‌چنین مانند سیستم‌های بیولوژیکی

عرضی استفاده شد و در واقع نسبت پلیمریزاسیون در این سنتز ۱:۶:۲۰ انتخاب گردید. با پایان یافتن واکنش، پلیمر تشکیل شده در دمای حدود ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شده و به شکل پودر در آمد. پس از آن مولکول‌های الگو توسط روش سوکسله (با استفاده از حلال اتانول/اسید استیک و به مدت حدود ۴۰ ساعت) از پلیمر خارج شدند و در نهایت پلیمری با حفره‌ها یا محل‌های واکنش اختصاصی برای جذب دیازینون حاصل گردید. به منظور اطمینان از حذف کامل مولکول‌های الگو، از اسپکتروفتومتری مرئی/ماوراء بنفش استفاده شد. همچنین جهت انجام آزمایشات مقایسه ای و تصدیق‌پذیری پلیمر سنتز شده برای دیازینون، پلیمر شاهد تحت عنوان پلیمر قالب نشده‌ی مولکولی (NIP) سنتز گردید. مراحل ساخت پلیمر شاهد مشابه MIP بود با این تفاوت که در مخلوط پلیمریزاسیون از مولکول الگو (دیازینون) استفاده نشد.

روش آماده سازی الکتروود اصلاح شده (سنسور) در این مطالعه از الکتروود خمیر کربنی (carbon paste electrode) (CPE) استفاده گردید. ساختار پایه‌ی این الکتروود ترکیبی از پودر گرافیت و روغن پارافین می‌باشد که با نسبت وزنی ۲۵:۷۵ درصد تهیه شده و برای یکنواختی و هموزن شدن، مخلوط به مدت حدود ۱۰ دقیقه در یک هاون هم زده شد. سپس خمیر حاصل در یک لوله پلی اتیلنی با قطر داخلی ۳ میلی متر وارد شده و فشرده گردید. برای امکان برقراری جریان الکتریکی، یک سیم مسی در ساختمان الکتروود قرار گرفت. این الکتروود پایه جهت انجام آزمایشات مقایسه ای با الکتروود اصلاح شده آماده

الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. سنسور اصلاح شده به عنوان الکتروود کار و الکتروودهای نقره/کلرید نقره و میله گرافیتی به ترتیب به عنوان الکتروودهای مرجع و کمکی استفاده شدند. متاکریلیک اسید، اتیلن گلیکول دی متاکریلات (شرکت فولوکا، سوئیس)، دیازینون و ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (شرکت سیگما، آلمان)، روغن پارافین و پودر گرافیت (شرکت مرک، آلمان) برای آزمایشات استفاده شدند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره از انستیتو تحقیقات شرکت نفت (ایران) خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در طول آزمایشات از شرکت مرک تهیه شدند.

#### روش آماده سازی پلیمر قالب مولکولی (MIP)

سنتز پلیمر قالب مولکولی با روش‌های مختلفی قابل انجام است که در این مطالعه روش قالب سازی غیر کووالانسی مورد استفاده قرار گرفت. دیازینون به عنوان مولکول الگو به همراه متاکریلیک اسید (منومر عاملی) و اتیلن گلیکول دی متاکریلات (منومر پیوند دهنده‌ی عرضی) در ۱۰ میلی لیتر حلال کلروفرم ترکیب شده و سپس ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (۵۰ میلی گرم) به عنوان عامل آغازگر واکنش پلیمریزاسیون به مخلوط اضافه گردید. به منظور اکسیژن زدایی، دمش نیتروژن در محلول حدود ۱۰ دقیقه انجام شده، لوله شیشه ای حاوی ترکیب پلیمریزاسیون بلافاصله به طور کامل درزبندی گردید و به مدت ۱۸ ساعت در حمام آب گرم با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. به ازای هر میلی مول مولکول الگو در مخلوط پلیمریزاسیون، شش میلی مول منومر عاملی و ۲۰ میلی مول پیوند دهنده‌ی

الکتروود شاهد (NIP-CP) نیز انجام شد. مرحله‌ی آنالیز: بعد از مرحله استخراج، سنسور در سل الکتروشیمیایی حاوی محلول الکتروولیت (کلرید پتاسیم) قرار گرفت و این سل برای آزمایشات الکتروشیمیایی استفاده شد. پیش پتانسیل مشخصی به مدت معین به الکتروود اعمال شده و سپس پتانسیل در بازه‌ی  $-1/2$  تا صفر ولت اسکن گردید. پارامترهای مختلفی مانند غلظت و pH الکتروولیت، مقدار پیش پتانسیل و مدت اعمال آن به الکتروود، دامنه موج مربعی و فرکانس موج مربعی در سطوح مختلف بررسی شده و سطح بهینه انتخاب گردید. قابل ذکر است که سطوح بهینه‌ی عوامل تأثیر گذار بر استخراج آنالیت و پارامترهای دستگاهی هنگام انجام ولتامتری به گونه‌ای انتخاب شدند که الکتروود بالاترین پاسخ (شدت جریان) را نشان دهد.

#### روش آماده سازی محلول ها

محلول دیازینون با غلظت  $2-10 \times 10^{-1}$  مولار در حلال اتانول آماده شد. محلول‌های کاری برای آزمایشات بهینه سازی با رقیق کردن مقادیر مناسب از محلول مادر با آب مقطر تهیه شدند. نمونه‌های ادرار، آب آشامیدنی و آب رودخانه به عنوان نمونه‌های بیولوژیکی و محیطی جهت ارزیابی قابلیت کاربرد سنسور طراحی شده در

گردید. در مخلوط الکتروودهای اصلاح شده که با روش مشابه آماده شدند از ترکیب پودر گرافیت، روغن پارافین، نانو لوله کربنی و MIP یا NIP سنتز استفاده گردید. الکتروود حاوی NIP نیز برای مقایسه مورد استفاده قرار گرفت. الکتروود اصلی در واقع الکتروود حاوی ۱۵ درصد MIP، ۳ درصد نانو لوله کربنی، ۲۵ درصد روغن پارافین و ۵۷ درصد پودر گرافیت بود که تحت عنوان الکتروود اصلاح شده (MIP-CP) به کار گرفته شد. نمایی از یک الکتروود خمیر کربنی که تحت عنوان سنسور به منظور آنالیز ترکیب مورد نظر استفاده می‌شود در شکل ۱ قابل مشاهده می‌باشد.

#### روش آنالیز الکتروشیمیایی

یکی از روش‌های حساس الکتروشیمیایی با عنوان ولتامتری موج مربعی طبق مراحل زیر جهت آنالیز دیازینون استفاده گردید:

مرحله‌ی استخراج: الکتروود اصلاح شده با MIP یا سنسور طراحی شده در محلول‌های حاوی غلظت مشخصی از دیازینون قرار گرفت تا جذب آنالیت توسط آن اتفاق بیفتد. پارامترهای مختلفی مانند pH، سرعت هم‌زدن محلول و زمان استخراج در سطوح مختلف برای بهینه سازی در این مرحله مورد آزمایش قرار گرفتند. به منظور مقایسه، عمل استخراج با الکتروود پایه (CP) و



شکل ۱. نمایی از یک سنسور جهت استفاده در سیستم سه الکتروودی برای تعیین مقدار آنالیت به روش ولتامتری

ماتریس‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفتند. اهمیت استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی و سنسورها عدم نیاز به مراحل آماده سازی و پیش تغلیظ خاص و پیچیده بوده و در مورد ادرار تنها یک مرحله رقیق سازی با آب مقطر انجام شد. مقدار مشخصی از دیازینون به همه نمونه‌ها اضافه شده و کاربرد روش برای نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفت.

#### گزینه‌ش پذیری الکتروود اصلاح شده

پایه خمیرهای کربنی معمولاً مخلوطی از پودر گرافیت و مایعی مانند روغن پارافین می‌باشد. خمیر کربن می‌تواند به‌وسیله ترکیبات دیگری اصلاح گردد. در این مطالعه به منظور اصلاح ساختار الکتروود، از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) و پلیمر سنتز شده برای دیازینون (MIP) استفاده گردید. برای اثبات گزینه‌ش پذیری و کارایی سنسور در جذب آنالیت مورد نظر، مقایسه‌ی آن با الکتروود پایه و الکتروود اصلاح شده با NIP مورد توجه قرار گرفت. آزمایشات الکتروشیمیایی در شرایط یکسان برای همه الکتروودهای آماده شده انجام شد. جدول ۱ مقایسه‌ی پاسخ مربوط به سه الکتروود نامبرده را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌ها، کاربرد اصلاح‌کننده‌ها در ساختار الکتروود منجر به بهبود پاسخ آن شده و تغییر

معنی داری در شدت جریان حاصل از الکتروود ایجاد نموده است ( $p < 0.05$ ). بخشی از افزایش جریان ناشی از نانولوله‌های کربنی بوده و به دلیل خواص ویژه‌ی این نانوذرات مانند مساحت سطح وسیع، رسانایی الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی مناسب می‌باشد. استفاده از این اصلاح‌کننده، رسانایی سنسور (الکتروود) و میزان تبدیل سیگنال شیمیایی به سیگنال الکتریکی را افزایش می‌دهد. بنابراین کاربرد نانولوله‌های کربنی در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی می‌تواند منجر به سنسورهایی مطلوب با ویژگی‌های مناسب گردد. درصد نانولوله‌های کربنی به‌کار رفته در ساختار الکتروود بر اساس مطالعات قبلی انتخاب گردید (۲۵، ۲۶). علاوه بر این، استفاده از MIPs در ساختار الکتروودهای خمیر کربن خاصیت گزینه‌ش پذیری الکتروود را افزایش داده و در حقیقت به ساخت سنسورهای مقلد زیستی می‌انجامد. این پلیمر به دلیل داشتن حفره‌ها یا محل‌های جذب اختصاصی منجر به جذب گزینه‌ش پذیر آنالیت مورد نظر شده و بنابراین پاسخ سنسور را بهبود می‌بخشد. کاربرد روز افزون MIPs برای اهداف تشخیصی در متون علمی زیادی مورد تأکید قرار گرفته است (۲۷، ۲۸). بنابراین الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با این دو ترکیب می‌تواند به عنوان یک سنسور جدید برای تعیین مقدار

جدول ۱. ترکیب درصد الکتروود خمیر کربن برای تعیین مقدار دیازینون (غلظت دیازینون  $5 \times 10^{-7}$  مولار)

| پاسخ ولتامتری ( $\mu A$ ) | ترکیب خمیر کربنی (Wt. %) |     |        |              |             | شماره الکتروود |
|---------------------------|--------------------------|-----|--------|--------------|-------------|----------------|
|                           | NIP                      | MIP | MWCNTs | روغن پارافین | پودر گرافیت |                |
| $7/82 \pm 2/9$            | ۰                        | ۰   | ۰      | ۲۵           | ۷۵          | ۱              |
| $28/04 \pm 2/2$           | ۰                        | ۱۵  | ۳      | ۲۵           | ۵۷          | ۲              |
| $10/02 \pm 3/1$           | ۱۵                       | ۰   | ۳      | ۲۵           | ۵۷          | ۳              |

سازی شدند. در مرحله آنالیز نیز پارامترهای pH الکتروولیت، غلظت الکتروولیت، مقدار پیش پتانسیل اعمال شده به سنسور، مدت زمان اعمال پیش پتانسیل، دامنه‌ی موج مربعی و فرکانس موج مربعی مورد بهینه سازی قرار گرفتند.

بهینه سازی شرایط استخراج: برای بهینه سازی پارامترها در این مرحله، محلول‌های دیازینون با غلظت معین ساخته شد و هر پارامتر در سطوح مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. سطحی که سنسور در آن بیش‌ترین شدت جریان را نشان داد به عنوان سطح بهینه انتخاب گردید. نتایج مربوط به بهینه سازی سه پارامتر مرحله استخراج در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشد. اگرچه در pH برابر با ۲ مقدار شدت جریان بالاتری نسبت به مقدار به دست آمد، ولی به دلیل احتمال ایجاد خوردگی در سطح سنسور و از آن‌جاکه بین این دو سطح از نظر آماری تفاوت معناداری وجود نداشت، pH برابر با ۳ به عنوان سطح بهینه انتخاب شد. در مورد زمان استخراج، افزایش تا ۲۰ دقیقه منجر به افزایش شدت جریان حاصل از سنسور گردید. از طرفی بین زمان ۱۵ و ۲۰ دقیقه نیز تفاوت معنادار

گزینش پذیر آنالیت هدف در نظر گرفته شود. مقدار MIPS مورد استفاده در ساختار سنسور طراحی شده ۱۵٪ در نظر گرفته شد که با توجه به آزمایشات انجام شده و نیز بر اساس سایر مطالعات انتخاب گردید. کاربرد درصد‌های بالاتر ممکن است منجر به کاهش پاسخ الکتروود شود که در اثر افزایش مقاومت خمیر کربنی می‌باشد (MIPs پلیمر نارسا می‌باشد).

بهینه سازی پارامترهای تعیین مقدار دیازینون در روش کار اشاره گردید که تعیین مقدار دیازینون توسط سنسور با روش الکتروشیمیایی انجام شد که شامل دو مرحله استخراج و آنالیز بود. در مرحله استخراج سنسور داخل محلول دیازینون قرار گرفته و جذب آنالیت توسط آن اتفاق افتاد و در مرحله آنالیز آنالیت جذب شده با روش الکتروشیمیایی ولتامتری موج مربعی تعیین مقدار گردید. در هر دو مرحله پارامترهایی تأثیر گذار هستند که بهینه سازی آن‌ها منجر به بهبود پاسخ سنسور و افزایش شدت جریان می‌گردد. پارامترهای مدت زمان استخراج، pH محلول نمونه و سرعت هم زدن نمونه در مرحله استخراج بهینه

جدول ۲. اثر پارامترهای استخراج بر پاسخ ولتامتری سنسور دیازینون  $5 \times 10^{-7}$  مولار)

| pH استخراج | جریان ( $\mu A$ ) | زمان استخراج (min) | جریان ( $\mu A$ ) | سرعت هم‌زدن (RPM) | جریان ( $\mu A$ ) |
|------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| ۲          | ۲۶/۲              | ۵                  | ۱۰/۹              | ۱۰۰               | ۱۵/۶              |
| ۳          | ۲۴/۹              | ۱۰                 | ۱۹/۸              | ۲۰۰               | ۱۷/۴              |
| ۴          | ۱۹/۲              | ۱۵                 | ۲۶/۱              | ۴۰۰               | ۲۳/۹              |
| ۶          | ۱۴/۷              | ۲۰                 | ۲۶/۸              | ۶۰۰               | ۲۸/۹              |
| ۷          | ۸/۳               | ۲۵                 | ۲۵/۱              | ۸۰۰               | ۱۶/۸              |
| ۸          | ۴/۴               | -                  | -                 | -                 | -                 |
| ۹          | ۴/۱               | -                  | -                 | -                 | -                 |

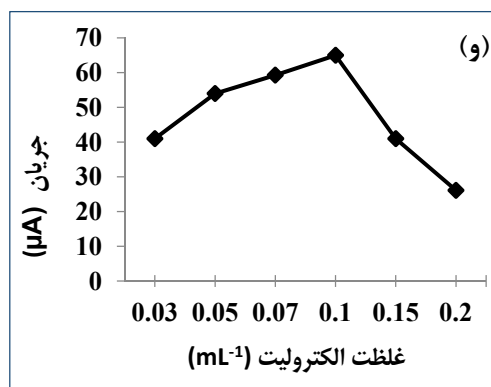
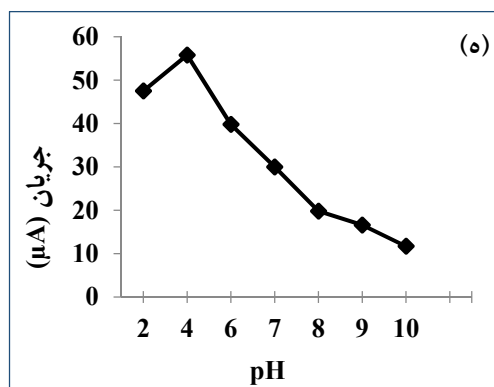
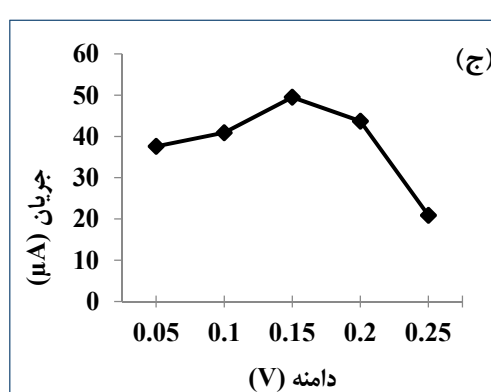
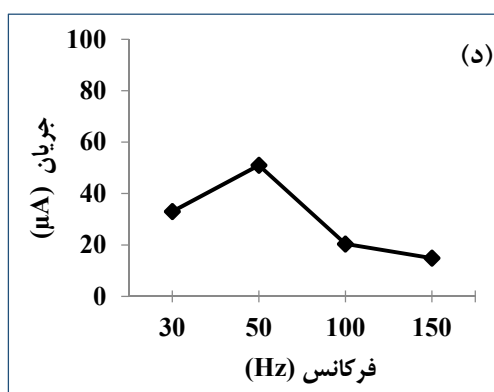
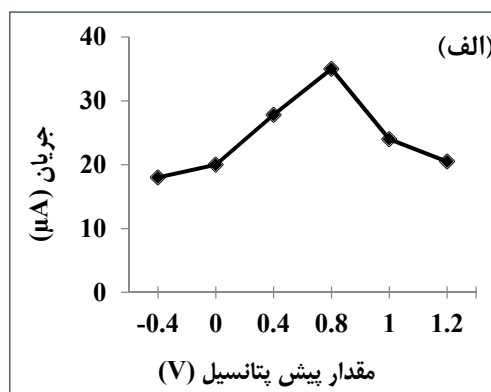
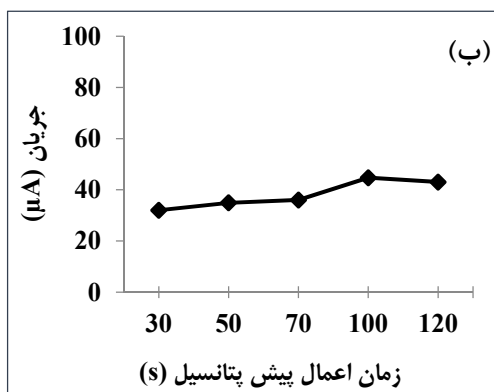


نمود و بنابراین جهت کاهش زمان کلی آنالیز، مدت زمان ۱۵ دقیقه به عنوان سطح بهینه برای زمان استخراج انتخاب گردید. نتایج مربوط به سرعت هم‌زدن محلول نیز نشان می‌دهد که در سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه، شدت جریان بالاتری به دست آمده است که این مقدار به عنوان سرعت بهینه در نظر گرفته شد. در سرعت‌های پایین تر مولکول‌های آنالیت به طور مؤثر اطراف سنسور قرار نمی‌گیرند و در سرعت‌های بالا نیز تلاطم ایجاد شده نزدیک سطح سنسور بر جذب آنالیت‌ها در سطح تأثیر منفی ایجاد می‌نماید.

*بهینه سازی شرایط آنالیز:* به منظور انتخاب بهترین شرایط برای آنالیز الکتروشیمیایی دیازینون، پارامترهای مؤثر برای انتخاب سطح بهینه مورد آزمایش قرار گرفتند. در شکل ۲ (الف- و) نمودارهای مربوط به بهینه سازی پارامترهای مختلف استخراج دیده می‌شود. مقدار pH آنالیز که بیشترین جریان در آن حاصل شد برابر با ۴ بود. در واقع پیک واکنش‌های مربوط به اکسایش و احیای آنالیت در این سطح به دست می‌آید. در مورد دیازینون پیک آندی در پتانسیل منفی که مربوط به واکنش اکسایش می‌شود جریان بالاتری را در pH اسیدی نشان داد. قبل از شروع اسکن پتانسیل و ثبت ولتاموگرام‌ها یک پتانسیل اولیه به الکتروود اعمال می‌گردد. انتخاب این پتانسیل به این‌که آنالیت مورد نظر اکسید می‌شود یا احیا بستگی دارد. برای ترکیبی که احیا می‌شود پتانسیل اولیه منفی و برای یک ترکیب اکسید شونده این پتانسیل مثبت در نظر گرفته می‌شود. دیازینون یک ترکیب اکسید شونده بوده و در پتانسیل اولیه مثبت پاسخ

بهتری برای آن به دست خواهد آمد. بر اساس نتایج، سطح بهینه برای این پارامتر ۰/۸ ولت می‌باشد که با توجه به برهم‌کنش‌ها قابل توجیه می‌باشد. مدت زمان اعمال پتانسیل اولیه به الکتروود یا سنسور نیز می‌تواند عامل مؤثری بر پاسخ سنسور باشد. آزمایشات مربوط به بهینه سازی مدت زمان اعمال پتانسیل اولیه نشان داد که حداکثر جریان زمانی ثبت شده که این عامل برای دیازینون برابر با ۱۰۰ ثانیه می‌باشد. این مدت زمان جهت رسیدن آنالیت به سطح الکتروود و امکان تعیین مقدار آن لازم می‌باشد. در حقیقت کاربرد پیش پتانسیل برای مدت زمان مناسب منجر به تجمع آنالیت در سطح الکتروود اصلاح شده می‌گردد و بر حساسیت الکتروود در طول آنالیز الکتروشیمیایی می‌افزاید. آزمایشات مربوط به فرکانس موج مربعی نشان داد که در فرکانس ۵۰ هرتز، سنسور بهترین پاسخ را دارد و این مقدار به عنوان سطح بهینه معرفی گردید. در فرکانس انتخابی، سرعت اسکن پتانسیل در مؤثرترین مقدار بوده و منجر به حداکثر افزایش در پاسخ سنسور می‌شود. یکی دیگر از پارامترهای مورد آزمایش، غلظت الکتروولیت بود. الکتروولیت در واقع حرکت الکترون‌ها و برقراری جریان الکترونی را میسر می‌سازد و غلظت آن می‌تواند بر پاسخ الکتروود مؤثر باشد. در مورد دیازینون بافر استات به عنوان الکتروولیت استفاده گردید و بهترین پاسخ در غلظت‌های ۰/۱ مولار به دست آمد. پارامتر دیگری که مورد توجه قرار گرفت دامنه موج مربعی در روش ولتامتری مورد استفاده بود. دامنه، ارتفاع پالس پتانسیل در این روش می‌باشد. افزایش دامنه‌ی پالس می‌تواند باعث افزایش شدت جریان گردد که به دلیل تفاوت بیش‌تر





شکل ۲ (الف-و). بهینه سازی عوامل مؤثر بر تعیین مقدار الکتروشیمیایی دیازینون ( $5 \times 10^{-7}$  مولار) توسط الکتروود اصلاح شده، (زمان استخراج: ۱۵ دقیقه، pH استخراج: ۲، سرعت هم زدن محلول: ۶۰۰ دور در دقیقه)

عبارتند از غلظت الکترولیت: ۰/۱ مولار، pH آنالیز: ۴، دامنه موج مربعی: ۰/۱۵ ولت، مقدار پیش پتانسیل: ۰/۸ ولت، زمان اعمال پیش پتانسیل: ۱۰۰ ثانیه و فرکانس موج مربعی: ۵۰ هرتز. این نتایج تا حدود زیادی با مطالعه Guziejewski هم خوانی دارد (۲۴).

بین جریان‌ها قبل و بعد از کاربرد پالس می‌باشد. در این مطالعه مقدار بهینه‌ی دامنه موج مربعی برای دیازینون برابر با ۰/۱۵ ولت به دست آمد. بدین ترتیب سطوح بهینه‌ی پارامترهای تأثیر گذار بر آنالیز الکتروشیمیایی دیازینون توسط سنسور طراحی شده

### مطالعه‌ی اثر مداخله کننده‌ها

به منظور ارزیابی‌پذیری، سنسور آماده شده تحت شرایط آنالیزی و دستگاهی بهینه در محلول‌های حاوی دیازینون و تعدادی از آفت‌کش‌های رایج و نیز یون‌های فلزی معمول قرار گرفت. پاسخ سنسور برای دیازینون در حضور هم‌زمان ترکیبات مذکور به دست آمد. جدول ۳ پاسخ سنسور در آزمایشات انجام شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در حضور ترکیبات کربوفوران، دی کلران، دی کلروفتیون و دی متوات، تداخلی در جریان پیک دیازینون ایجاد نگردید. هم‌چنین حضور یون‌ها (کادمیوم، نیکل، مس و نیترات) نیز تأثیر منفی بر پاسخ سنسور ایجاد نکرد. به منظور تصدیق بیش‌تر گزینش‌پذیری سنسور، افزایش میزان ترکیبات به محلول دیازینون به تدریج صورت گرفت. بر اساس یافته‌ها، افزایش غلظت آفت‌کش‌ها تا ۱۰۰۰ برابر و افزایش میزان یون‌ها تا حدود ۷۰۰ برابر غلظت دیازینون، تداخلی در سیگنال مربوط به آنالیت مورد نظر ایجاد نکرد و پس از آن کاهش در جریان پیک دیازینون پدیدار شد. بنابراین می‌توان گفت که الکترواد اصلاح شده با MIP گزینش‌پذیری قابل ملاحظه و بسیار بالایی برای دیازینون داشته و حضور مداخله کننده‌ها خللی در پاسخ آن وارد نکرد.

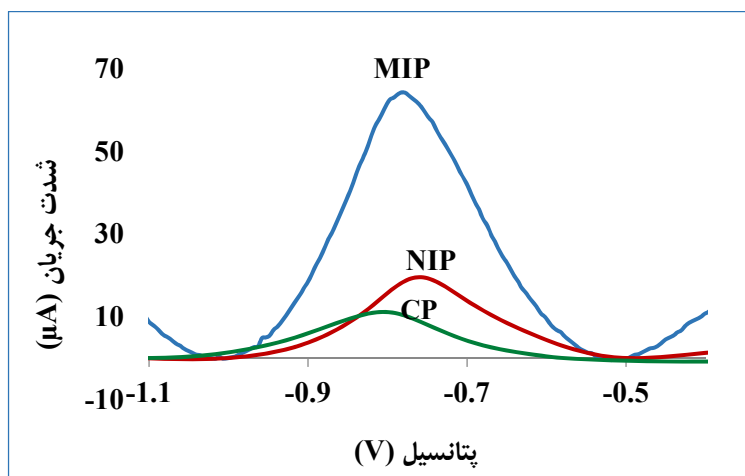
پاسخ‌های به دست آمده در حضور مداخله کننده‌ها و بدون حضور آن‌ها تفاوت معنی داری نداشته و بی اثر بودن حضور ترکیبات مداخله کننده بر پاسخ سنسور را نشان می‌دهد. این نتایج توانایی الکترواد MIP-CP (سنسور طراحی شده) برای برهم‌کنش قوی با آنالیت مورد نظر را اثبات می‌کند که به دلیل وجود حفره‌ها یا محل‌های برهم‌کنش ویژه برای مولکول آنالیت در ساختار MIP می‌باشد.

### مقایسه‌ی MIP و NIP سنتز شده

به منظور اثبات گزینش‌پذیری MIP سنتز شده و توانایی سنسور اصلاح شده برای جذب آنالیت مورد نظر، مقایسه بین پاسخ سنسورهای حاوی MIP و NIP (به عنوان پلیمر شاهد) و نیز الکترواد خمیر کربنی پایه تحت شرایط مشابه انجام شد. بر اساس نتایج، تفاوت معنی داری ( $P < 0.05$ ) بین این پلیمرها در جذب مولکول‌های دیازینون وجود داشت. در حقیقت نتیجه‌ی حاصل از این مقایسه مبین تشکیل محل‌های جذب سطحی گزینش‌پذیر در ساختار MIP می‌باشد. شکل ۳ ولتاموگرام‌های موج مربعی مربوط به تعیین مقدار غلظت مشخصی از دیازینون با- NIP، MIP-CP، و الکترواد پایه (CP) را نشان می‌دهد.

جدول ۳. پاسخ سنسور آماده شده برای دیازینون در حضور ترکیبات مداخله کننده

| پاسخ MIP-CP                                      |                 | ترکیبات تست شده  |
|--|-----------------|--|
| جریان ( $\mu A$ )<br>( $1 \times 10^{-7}$ مولار) | مقدار اضافه شده |  |
| ۲۵/۱   | ۳۰۰ برابر       | یون‌ها<br>(کادمیوم، نیکل، مس، نیترات)                            |
| ۲۴   | ۷۰۰ برابر       |  |
| ۲۳/۹   | ۱۰۰ برابر       | سایر آفت‌کش‌ها<br>(کربوفوران، دی کلران، دی کلروفتیون و دی متوات) |
| ۲۴/۳   | ۵۰۰ برابر       |  |
| ۲۳/۱   | ۱۰۰۰ برابر      |  |
| ۲۵/۷   | -               | دیازینون بدون حضور مداخله کننده‌ها                               |



شکل ۳. ولتاموگرام مربوط به پاسخ MIP-CP، NIP-CP و CP برای غلظت مشخص دیازینون ( $5 \times 10^{-7}$  مولار)

#### اعتبارسنجی روش

همان‌گونه که اشاره گردید کاربرد سنسور MIP-CP برای تعیین مقدار دیازینون در حضور مداخله کننده ها، گزینش پذیری آن برای آنالیت مورد نظر را مورد تأیید قرار داد. پس از انتخاب پارامترهای آنالیزی مؤثر در پاسخ سنسور، رسم منحنی کالیبراسیون در شرایط بهینه انجام گردید. به منظور رسم منحنی کالیبراسیون، سنسور MIP-CP در محلول‌های دیازینون با غلظت‌های مورد نظر قرار گرفته و پاسخ مربوطه ثبت گردید. رابطه‌ی خطی بین غلظت دیازینون و شدت جریان در بازه‌ی  $10^{-10}$  تا  $10^{-6}$  مولار با ضریب خطی ( $R^2$ ) برابر با  $0.994$  به دست آمد. بدیهی است که هدف از طراحی سنسورها، ردیابی و تعیین مقدار غلظت‌های بسیار پایین ترکیبات مورد نظر در نمونه‌های بیولوژیکی و محیطی می‌باشد، بنابراین خطی بودن منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های پایین از اهمیت به‌سزایی برخوردار است که در این مطالعه حاصل گردید. عوامل دیگری که در تایید اعتبار روش از اهمیت برخوردارند حد تشخیص (LOD) و حد کمی

سازی (LOQ) می‌باشند که به ترتیب برابر با  $10^{-10}$  و  $10^{-9}$  تا  $10^{-10}$  مولار محاسبه گردید. در ادامه‌ی کار جهت بررسی تکرارپذیری روش ولتامتری مورد استفاده، تعداد شش آزمایش پیوسته برای غلظت مشخصی از دیازینون در طول یک روز انجام شد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) به دست آمده در این آزمایشات برابر با  $3.07\%$  درصد بود که مؤید عمل کرد رضایت بخش روش به کارگرفته شده برای تعیین غلظت دیازینون می‌باشد.

تعیین مقدار دیازینون در نمونه‌های اسپایک شده‌ی ادرار و آب

به منظور بررسی قابلیت کاربرد سنسور طراحی شده برای تعیین مقدار آنالیت در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی، روش الکتروشیمیایی بهینه شده برای تعیین مقدار دیازینون در نمونه‌های آب و ادرار به کار گرفته شد و نتایج موفقیت آمیزی در این خصوص حاصل گردید. نکته‌ی قابل ملاحظه در این زمینه، عدم نیاز به هضم ادرار یا هرگونه مرحله‌ی آماده سازی پیچیده قبل از انجام آنالیز ولتامتری بوده و

قابل توجه می‌باشد. آماده سازی نمونه یکی از کارهای سخت قبل از آنالیز دستگاهی محسوب شده و خطای رخ داده در این مرحله نیز گاهی قابل ملاحظه می‌باشد. بنابراین روش پیشنهادی در این مطالعه با حذف مرحله آماده سازی پیچیده و عدم نیاز به قدم خاصی برای آماده سازی نمونه‌های واقعی، به حل این مشکل کمک می‌نماید.

مقایسه‌ی نتایج حاصل از سنسور با روش استاندارد گاز کروماتوگرافی

پس از بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر پاسخ سنسورهای ساخته شده و به منظور مقایسه‌ی روش ارایه شده در این مطالعه با یکی از روش‌های استاندارد

تنها اقدام انجام شده رقیق کردن ادرار به نسبت ۳ به ۱ توسط آب مقطر بود.

مقادیر مشخصی از دیازینون به نمونه‌های آب آشامیدنی، آب رودخانه و ادرار اضافه گردید و پس از انجام مراحل آنالیز الکتروشیمیایی توسط سنسور، مقدار راندمان محاسبه گردید. جدول ۴ راندمان‌های به دست آمده برای نمونه‌های اسپایک شده را نشان می‌دهد. یافته‌ها نشان دادند که روش معرفی شده برای پایش محیطی و بیولوژیکی آفت کش دیازینون قابل قبول و کارآمد می‌باشد. توجه به این نکته حایز اهمیت است که در روش‌های معمول آزمایش گاهی بخش مهمی از زمان آنالیز صرف آماده سازی نمونه شده و این مساله به‌ویژه در مورد نمونه‌های بیولوژیکی

جدول ۴. نتایج حاصل از ارزیابی کارایی سنسور MIP-CP در آنالیز الکتروشیمیایی دیازینون در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی

| نمونه       | مقدار اضافه شده (ng/ml) | مقدار اندازه گیری شده (ng/ml) | RSD (%) (n=3) | راندمان (%) |
|-------------|-------------------------|-------------------------------|---------------|-------------|
| آب آشامیدنی | ۰                       | N.D                           | ۰             | -           |
|             | ۲۰                      | ۱۸/۸                          | ۳/۱۲          | ۹۴          |
|             | ۲۰۰                     | ۱۹۳                           | ۲/۹۱          | ۹۶/۵        |
|             | ۲۰۰۰                    | ۱۹۰۹                          | ۲/۰۶          | ۹۵/۴۵       |
| آب رودخانه  | ۰                       | <۰/۲                          | -             | -           |
|             | ۲۰                      | ۱۹/۵                          | ۲/۴۴          | ۹۷/۵        |
|             | ۲۰۰                     | ۱۹۰                           | ۱/۷۶          | ۹۵          |
|             | ۲۰۰۰                    | ۱۸۸۱                          | ۲/۸۳          | ۹۴/۰۵       |
| ادرار       | ۰                       | N.D                           | -             | -           |
|             | ۲۰                      | ۱۸/۴                          | ۳/۶۱          | ۹۲          |
|             | ۲۰۰                     | ۱۸۶                           | ۲/۷۷          | ۹۳          |
|             | ۲۰۰۰                    | ۱۸۴۸                          | ۳/۱۱          | ۹۲/۴        |

جدول ۵. نتایج مقایسه آنالیز نمونه‌های دیازینون با روش‌های الکتروشیمیایی و گاز کروماتوگرافی

| P value | غلظت آنالیت (ppm) |       | نمونه |
|---------|-------------------|-------|-------|
|         | MIP-CP            | GC-MS |       |
| <۰/۰۵   | ۰/۳۸              | ۰/۴۴  | ۱     |
| <۰/۰۵   | ۰/۵۷              | ۰/۵۳  | ۲     |

آن را برای تعیین مقدار آنالیت به طور قابل ملاحظه ای افزایش داد. سنسورهای اصلاح شده ی نانوکامپوزیتی منجر به سیگنال های بهتر یا شدت جریان های بالاتری می گردند که به دلیل افزایش سطح ناشی از کاربرد نانوذرات و نیز بهبود انتقال الکترونی بین الکتروود (سنسور) و الکتروولیت حامل می باشد. هم چنین حضور MIP به دلیل داشتن حفره هایی برای جذب اختصاصی آنالیت، ویژگی سنسور جهت آنالیز را به مقدار زیادی افزایش می دهد. بر اساس هدف در نظر گرفته شده در مطالعه، سنسور نامبرده با اعتبارسنجی تأیید شده و بدون نیاز به مراحل خاص و پیچیده ی آماده سازی نمونه به طور موفقیت آمیز جهت تعیین مقدار غلظت های پایین دیازینون در نمونه های محیطی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفت. قابلیت کاربرد سنسورها در تعیین مقدار سموم می تواند نوید بخش پایش های سریع شغلی و محیطی در محل آلودگی بوده و در حقیقت امکان انجام پایش را بدون مراحل آماده سازی و پیش تغلیظ پیچیده برای نمونه فراهم آورد.

موجود، از نمونه های واقعی آب رودخانه استفاده گردید. هر کدام از نمونه های تهیه شده به دو قسمت تقسیم شده و آنالیز آن ها با سنسور الکتروشیمیایی و با دستگاه GC-MS انجام شد. نتایج مربوط به این مقایسه در جدول ۵ قابل مشاهده می باشد. طبق نتایج، تفاوت معنی داری بین میانگین به دست آمده با دو روش مشاهده نشده است ( $P > 0.05$ ) و بنابراین روش بهینه سازی شده در این مطالعه توانسته است با دقت و کارایی قابل مقایسه با روش استاندارد ی چون GC-MS مقدار آنالیت را تعیین نماید.

### نتیجه گیری

در این مطالعه به منظور تشخیص سریع سطوح کم مقدار آفت کش دیازینون در نمونه های محیطی و بیولوژیکی، طراحی یک سنسور ولتامتری موج مربعی با گزینش پذیری بالا مورد توجه قرار گرفت. کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) و نانو لوله های کربنی (MWCNTs) در ساختار سنسور، پاسخ گزینش پذیر

### REFERENCES

1. Tadeo J.L, Sanchez-Brunete C, Gonzalez L. Food and Environmental Samples. in Tadeo J.L, editor. Analysis of Pesticides. CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton, 2008. P. 21-23.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Public Health Statement (for diazinon), Division of Toxicology and Environmental Medicine: Atlanta, 2008.
3. Akhlaghi H, Motavalizadeh kakhky A.R., Emamiyan R. Determination of Diazinon in Fruits from Northeast of Iran Using the QuEChERS Sample Preparation Method and GC/MS. Asian. J. Chem. 2013; 25 (3): 1727
4. Garfitt S.J, Jones K, Mason H.J, Cocker J. Exposure to the organophosphate diazinon: data from a human volunteer study with oral and dermal doses. Toxicol. Lett. 2002; 134: 105-113
5. Schulze L.D, Ogg C, Vitzthum E.F. Historical Materials from University of Nebraska-Lincoln Extension, Paper 1225. <http://digitalcommons.unl.edu/extensionhist/1225>, 1997.
6. Ahmed Azmi M, Naqvi S.N.H. The Impacts of Pesticides Exposure. In: Stoytcheva M, editor. Pesticides. InTech, Rijeka, Croatia; 2011. p.1-24
7. Massaroppi M.R.C, Machado S.A.S, Avaca L. A. Electroanalytical determination of the Herbicide Picloram in Natural Waters by Square Wave Voltammetry J. Braz. Chem. Soc. 2003; 14: 113-119
8. MShan Lin M, Iuan Jan B, Jyh Leu H, Shing Lin J. Trace measurement of dithiocarbamate based pesticide by adsorptive stripping voltammetry Anal Chim Acta. 1999; 388: 111-117
9. El Mhammedi M.A, Bakasse M, Chtaini A. Electrochemical studies and squarewave voltammetry of paraquat at natural phosphate modified carbon paste

- electrode *J Hazard Mater.* 2007; 145: 1-7
10. Meng Z, Ma Y. An Expert System Knowledge Base for the Analysis of Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds. *Microchemical Journal*, 1996; 53: 371-375
  11. Carro A.M, Lorenzo R.A. Simultaneous optimization of the solid-phase extraction of organochlorine and organophosphorus pesticides using the desirability function, *Analyst*. 2001; 126: 1005-10.
  12. Efremenko E.N, Sergeeva V.S. Organophosphate hydrolase-an enzyme catalyzing degradation of phosphorus-containing toxins and pesticides. *Russian Chemical Bulletin*. 2001; 50: 1826-1832
  13. Bhadekar R, Pote S, Tale V, Nirichan B. Developments in Analytical Methods for Detection of Pesticides in Environmental Samples. *Am. J. Anal. Chem.* 2011; 2: 1-15
  14. Ivanov A.N, Evtyugin G.A, Brainina K.Z, Budnikov G.K, Stenina L.E. Cholinesterase Sensors Based on Thick-Film Graphite Electrodes for the Flow-Injection Determination of Organophosphorus Pesticides. *J. Anal. Chem.* 2002; 57:1042-1048
  15. Alizadeh T. High Selective Parathion Voltammetric Sensor Development by Using an Acrylic Based Molecularly Imprinted Polymer-Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis*. 2009; 21: 1490-1498.
  16. Khadem M, Faridbod F, Norouzi P, Rahimi Foroushani A, Ganjali M.R, Shahtaheri S.J. Biomimetic electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer for dicloran pesticide determination in biological and environmental samples. *J IRAN CHEM SOC.* 2016; 13:2077-2084
  17. Koochpaei A.R, Shahtaheri S.J, Ganjali M.R, Rahimi Foroushani A, Golbabaee F. Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers (MIPs) for ametryn *Talanta*. 2008; 75: 978
  18. Piletsky S.A, Karim K, Piletska E.V, Day C.J, Freebairn K.W, Legge C, Turner A.P.F. Recognition of ephedrine enantiomers by molecularly imprinted polymers designed using a computational approach. *Analyst*. 2001; 126: 1826-1830.
  19. Davoodi D, Hassanzadeh-Khayyat M, Asgharian Rezaei M, Mohajeri S.M. Preparation, evaluation and application of diazinon imprinted polymers as the sorbent in molecularly imprinted solid-phase extraction and liquid chromatography analysis in cucumber and aqueous samples. *Food Chemistry*. 2014; 158: 421-428.
  20. Zare F, Ghaedi M, Daneshfar A, Ostovan A. Magnetic molecularly imprinted polymer for the efficient and selective preconcentration of diazinon before its determination by high-performance liquid chromatography *Journal of Separation Science*. 2015; 38 (16): 2797-2803.
  21. Javanbakht M, EynollahiFard S, Abdouss M, Mohammadi A, Ganjali M.R, Norouzi P, Safaraliev L. A Biomimetic Potentiometric Sensor Using Molecularly Imprinted Polymer for the Cetirizine Assay in Tablets and Biological Fluids. *Electroanalysis*. 2008; 20: 2023-2030.
  22. Norouzi P, Gupta V.K, Larijani B, Ganjali M.R, Faridbod F. A new Methimazole sensor based on nanocomposite of CdS NPs-RGO/IL-carbon paste electrode using differential FFT continuous linear sweep voltammetry. *Talanta*. 2014; 127: 94-99.
  23. Ni Y, Qui P, Kokot S. Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics. *Anal. Chim. Acta*. 2004; 516: 7-17.
  24. Guziejewski D, Skrzypek S, Ciesielski W. Square wave adsorptive stripping voltammetric determination of diazinon in its insecticidal formulations. *Environ Monit Assess.* 2012; 184: 6575-6582.
  25. Ganjali M.R, Motakef-Kazemi N, Norouzi P, Khoe S. A Modified Ho<sup>3+</sup> Carbon Paste Electrode Based on Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) and Nanosilica *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009; 4: 906-913
  26. Shariyati M, Zamani H.A, Dehnavi A, Abedi M.R. Construction of a Fe<sup>3+</sup> Carbon Paste Electrode Based on Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs)/Nanosilica. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014; 9: 8320-8329
  27. Moreno-Bondi M.C, Navarro-Villoslada F, Benito-Pena E, Urraca J.L. Molecularly imprinted polymers as selective recognition elements in optical sensing. *Curr. Anal. Chem.* 2008; 4(4): 316
  28. Asman S, Mohamad S, Muhamad Sarih N. Effects of RAFT Agent on the Selective Approach of Molecularly Imprinted Polymers. *Polymers*. 2015; 7: 484-503

## Development of a specific electrochemical sensor for occupational and environmental monitoring of diazinon

*Monireh Khadem*<sup>1</sup>, *Farnoush Faridbod*<sup>2</sup>, *Parviz Norouzi*<sup>3</sup>, *Abbas Rahimi Foroushani*<sup>4</sup>, *Mohammad Reza Ganjali*<sup>3</sup>, *Seyed Jamaledin Shahtaheri*<sup>5\*</sup>, *Rasoul Yarahmadi*<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Center of Excellence in Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Professor, Center of Excellence in Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Epidemiology and Biostatistics, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>6</sup> Associate Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### Abstract

Diazinon is commonly used for pest control in the agricultural fields because of its relatively low cost and high efficiency. Due to the increasing application of pesticides, reliable and accurate analytical methods are necessary for their monitoring. This work was aimed to design the high selective electrochemical sensor for determining of diazinon in biological and environmental samples. The composition of sensor was modified with multi-walls carbon nanotubes and a molecularly imprinted polymer (MIP). A diazinon MIP was synthesized and applied in the carbon paste electrode (CP). The prepared sensor was used to determine the concentration of analyte. Parameters affecting the sensor response, such as sample pH, electrolyte concentration and its pH, and the instrumental parameters of square wave voltammetry, were optimized in different levels to select the optimum conditions for analysis of diazinon. The MIP-CP electrode showed very high specificity for determining the analyte. The obtained linear range was  $1 \times 10^{-6}$  to  $5 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>. The detection limit was  $2.7 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>. This sensor was successfully used to determine the diazinon in environmental and biological real samples without special sample pretreatment before analysis.

**Key words:** *Diazinon, Molecularly Imprinted Polymer, Sensor, Biological Monitoring*

\* Corresponding Author Email: [shahtaheri@sina.tums.ac.ir](mailto:shahtaheri@sina.tums.ac.ir)