طراحی و توسعه یک حسگر الکتروشیمیایی اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی و نانولوله‌های کربنی به‌منظور ارزیابی مواجهات محیطی و شغلی با آفت‌کش دی‌کلران

منیره خادم[۱]، فرنوش فریدبد[۲]، پرویز نوروزی[۳]، عباس رحیمی فروشانی[۴]، محمد رضا گنجعلی[۵]، سید جمال الدین شاه طاهری*[۶]، رسول یاراحمدی[۷]

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۲۰ تاریخ ویرایش: ۹۵/۰۸/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۹

چکیده

زمینه و هدف: آفت‌کش دی‌کلران برای مهار رشد اسپور قارچ‌ها بر روی محصولات کشاورزی استفاده می‌شود. به دلیل کاربرد روزافزون آفت‌کش‌ها، امکان ارزیابی مواجهه‌های شغلی و محیطی توسط روش‌های تجزیه دقیق و معتبر، ضروری به نظر می‌رسد. این مطالعه با هدف طراحی حسگری با گزینش پذیری بالا برای تعیین مقدار دی کلران در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی انجام شد.

روش بررسی: این نانولوله‌های کربنی و پلیمر قالب مولکولی (MIP) به عنوان اصلاح‌کننده در ساختار حسگر مورداستفاده قرار گرفتند. ابتدا MIP سنتز شده و در ساختار الکترود خمیر کربنی (CP) به کار گرفته شد. ترکیب این الکترود (حسگر)، بهینه‌سازی شده و برای تعیین غلظت آنالیت استفاده گردید. در این مطالعه جهت تعیین مقدار دی‌کلران از روش تجزیه الکتروشیمیایی با عنوان ولتامتری موج مربعی استفاده گردید. پارامترهای تأثیر گذار بر پاسخ حسگر مانند pH استخراج، pH آنالیز، غلظت الکترولیت و شرایط دستگاهی مانند فرکانس و دامنه موج مربعی با انجام آزمایشاتی انتخاب شدند و پاسخ حسگر برای تعیین مقدار دی کلران ثبت گردید.

یافته‌ها: طبق نتایج، حسگر موردنظر توانایی تشخیص و گزینش‌پذیری بسیار بالایی داشت. بازه‌ی خطی به دست آمده برای منحنی کالیبراسیون ۶-۱۰×۵ تا ۹-۱۰×۵ مولار و حد تشخیص روش ۱۰-۱۰×۴/۸ مولار محاسبه گردید. نتایج هم‌چنین حاکی از عدم تداخل سایر ترکیبات موجود در ماتریکس نمونه‌های ادرار، آب آشامیدنی و آب رودخانه بر روی پاسخ حسگر می‌باشد.

نتیجه‌گیری: حسگر الکتروشیمیایی می‌تواند برای تعیین مقدار آنالیت‌ها در نمونه‌های مختلف با موفقیت و بدون نیاز به مرحله آماده سازی خاص و پیچیده‌ای استفاده شود.

کلیدواژه‌ها: دی کلران، پلیمر قالب مولکولی، حسگر، پایش بیولوژیکی.

مقدمه

آفت‌کش‌ها گروهی از ترکیبات شیمیایی هستند که برای آسیب رساندن به آفات و به‌طور آگاهانه در محیط استفاده می‌شوند. این ترکیبات برای پیشگیری، دور کردن و یا کنترل حشرات، باکتری‌ها، علف‌های هرز، جوندگان و آفت‌های دیگر به کار می‌روند. اگرچه کاربرد آفت‌کش‌ها می‌تواند منجر به افزایش تولید محصولات غذایی گردد، استفاده وسیع از آن‌ها در طول مراحل تولید، پرورش و حمل‌ونقل محصولات کشاورزی می‌تواند سبب آلودگی محیطی و افزایش باقیمانده‌ی این ترکیبات در مواد غذایی گردد. آفت‌کش‌ها ازجمله ترکیباتی هستند که مواجهه‌ی انسان با آن‌ها در گستره وسیعی اتفاق می‌افتد. علاوه بر کارگران شاغل در کارخانجات تولید و فرمول‌بندی آفت‌کش‌ها، کشاورزانی که از این مواد استفاده می‌کنند و حتی عموم افراد هنگام مصرف آن‌ها برای کنترل آفات خانگی ممکن است در معرض قرار گیرند. مصرف تولیدات غذایی حاوی باقیمانده‌های آفت‌کش‌ها نیز به‌طور قابل‌توجهی بر تعداد افراد در معرض می‌افزاید. مواجهه با آفت‌کش‌ها اثرات زیان‌آور متعددی را به دنبال دارد و هرکدام از آن‌ها بسته به

۱- دکترای بهداشت حرفه‌ای، 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- دکترای آمار زیستی، استاد، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
۵- استاد، پردیس علوم، مرکز عالی الکتروشیمی، دانشگاه تهران، استاد پژوهشگاه علوم غدد و متابولیسم دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
۶- (نویسنده مسئول) دکترای بهداشت حرفه‌ای، استاد، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران. shahtaheri@sina.tums.ac.ir
۷- دانشیار، مرکز تحقیقات آلودگی هوا، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

ساختار شیمیایی می‌تواند اثرات خاصی را در افراد ایجاد نماید.

دی‌کلران (۲ و ۶ دی کلرو- ۴ نیتروآنیلین) به عنوان یک قارچ‌کش برای مهار تکثیر اسپور قارچ‌ها در محصولات مختلف مور د استفاده قرار می‌گیرد (۳-۱). مواجهه با دی کلران از طریق تماس پوستی، تنفسی و خوردن غذای آلوده به این ترکیب اتفاق می‌افتد. بر اساس مطالعات، موارد افزایش‌یافته‌ای از مشکلات در مراحل رشد و نمو و همچنین تومورزایی در اثر مواجهه با قارچ‌کش‌ها دیده شده است. علاوه بر این، افزایش تولید گرما در بدن، تب شدید، آسیب کبدی و تاری قرنیه ممکن است رخ دهد (۴). ارگان‌های هدف این آفت‌کش شامل کبد، کلیه، سیستم خونسازی و به‌ویژه گلبول‌های قرمز خون می‌باشد (۳).

با توجه به افزایش کاربرد آفت‌کش‌ها، توسعه‌ی روش‌های تجزیه‌ی دقیق و معتبر برای اندازه‌گیری آن‌ها در انواع نمونه‌ها مانند آب، خاک، مواد غذایی و نمونه‌های بیولوژیکی ضروری به نظر می‌رسد (۵، ۶). توسعه‌ی روش‌های حساس در این زمینه می‌تواند امکان سنجش‌های مقرون به‌صرفه، آسان، معتبر و دقیق را فراهم نماید. در دهه‌های گذشته روش‌های مختلفی برای تعیین مقدار آفت‌کش‌ها مورداستفاده قرار گرفته است که از جمله می‌توان گاز کروماتوگرافی با آشکارساز ربایش الکترون[1] و کروماتوگرافی مایع را نام برد. سایر روش‌های به کار گرفته شده در مطالعات مختلف شامل روش‌های طیف‌سنجی (۷، ۸)، سنجش ایمنی[2] (۷)، طیف‌سنجی مادون‌قرمز (۹) همراه با استخراج فاز جامد[3] (۱۰)، تکنیک‌های آنزیمی (۱۱) و طیف‌سنجی جرمی (۱۲) می‌باشد.

اگرچه برخی از تکنیک‌های نامبرده، حدود تشخیص پایینی دارند اما به دلیل نیاز به آماده‌سازی نمونه در طول استخراج و روش‌های خالص‌سازی، این روش‌ها هزینه‌بر بوده و اغلب نیاز به وسایل خیلی مجهز و تیم آنالیز ماهر و آموزش‌دیده دارند. در روش‌های مذکور یک مرحله پیش تغلیظ برای تعیین آنالیت‌ها در سطوح غلظت بسیار پایین لازم می‌باشد. در کشورهای پیشرفته و صنعتی روش‌های کروماتوگرافی با آشکارساز جرمی برای شناسایی و تعیین مقدار آفت‌کش‌ها کاربرد دارند؛ اما در کشورهای درحال‌توسعه این دستگاه‌ها ازنظر مالی برای استفاده وسیع مقرون به‌صرفه نیستند. از طرفی نیاز به آنالیز آفت‌کش‌ها در این کشورها بیشتر از کشورهای صنعتی احساس می‌شود به دلیل این‌که اغلب آن‌ها کشاورزی محور بوده و شغل کشاورزی در برخی از آن‌ها شغل اصلی مردم محسوب می‌گردد. بنابراین توسعه‌ی روش‌های معتبر و مناسب برای تجزیه آفت‌کش‌ها با استفاده از ابزارهای نسبتاً ارزان و ساده هدف مهمی می‌باشد. از طرفی، در ارزیابی‌های شغلی و محیطی تعداد زیادی نمونه موردنیاز می‌باشد، بنابراین تکنیک‌های آنالیز کننده سریع و ارزان ضرورت دارد (۶، ۱۳، ۱۴).

مطالعات نشان می‌دهند که روش‌های الکتروشیمیایی می‌توانند بر تعداد زیادی از مشکلات موجود فائق آیند و این کار با تجزیه نمونه‌های بیولوژیکی و محیطی بدون انجام برخی از مراحل خالص‌سازی و استخراج و در نتیجه کوتاه کردن زمان تجزیه و تعیین مقدار در سطوح بسیار پایین آفت‌کش‌های سمی عملی می‌باشد. این روش‌ها از تجهیزات نسبتاً ارزانی برای تولید اطلاعات کمی و کیفی استفاده می‌کنند، حساسیت بالایی دارند، قادر به تشخیص مقادیر بسیار پایین از ترکیبات موردنظر هستند و گزینش پذیری نسبتاً بالایی دارند. هم‌چنین امکان کوچک‌سازی ابعاد ابزار تجزیه و تعیین مقدار میدانی را میسر می‌نمایند. در این راستا، حسگرهای اصلاح‌شده می‌توانند روش‌های پایش سریع، معتبر و مقرون به‌صرفه‌ای برای ترکیبات شیمیایی مهیا نمایند. حسگر الکتروشیمیایی ابزاری است که پاسخ پیوسته‌ای را از تغییر غلظت یک‌گونه در محیط‌های مختلف نشان دهد. به‌منظور اصلاح ساختار حسگرها از اصلاح‌کننده‌های مختلفی استفاده می‌شود. با وجود این که تاکنون هر دو نوع عنصر تشخیص بیولوژیکی و سنتزی در ساختمان حسگرها مورداستفاده قرار گرفته‌اند اما به دلیل محدودیت‌های رسپتورهای

[1]. Electron Capture Detector
[2]. Immunoassay
[3]. Solid Phase Extraction

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

بیولوژیکی یا بیورسپتورها، امروزه استراتژی سنتز پلیمرهای قالب مولکولی (MIP)[1] به عنوان جایگزین استفاده می‌شود (۱۵-۱۸). در حسگرهایی که از MIP به عنوان حسگر استفاده می‌شود یک سیگنال در پیوند آنالیت سمی با این حسگر تولید می‌شود، سپس یک سیستم مبدل این سیگنال را به یک سیگنال خروجی (اغلب سیگنال الکتریکی) با قابلیت کمی سازی تبدیل می نماید. این پلیمرها دارای پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی عالی هستند و همچنین مانند سیستم های بیولوژیکی توانایی تطابق با ویژگی های مولکول های موردنظر را دارند (۲۱-۱۹).

اصلاح سیستم های حسگری جهت کاربرد در نمونه‌های بیولوژیکی یکی از چالش های موجود در زمینه تجزیه الکتروشیمیایی سموم می‌باشد. به دلیل غلظت پایین آنالیت‌های سمی در نمونه‌های بیولوژیکی و وجود انواع ترکیبات مداخله کننده در ماتریکس، به‌منظور تجزیه آنالیت در این نوع نمونه‌ها اصلاحات اساسی در ساختار حسگر و روش مورداستفاده ضروری است. کاربرد پلیمرها در حسگرهای الکتروشیمیایی به‌منظور تجزیه ترکیبات مذکور می تواند به ایجاد و ارتقاء روشی مناسب برای اندازه گیری و تجزیه آفت‌کش‌ها کمک نماید. همچنین استفاده از ترکیباتی در مقیاس نانو به عنوان اصلاح کننده‌ی ساختار حسگرها امروزه مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا نانوساختارهای مختلفی مانند نانولوله های کربنی و گرافن مورداستفاده قرار گرفته است (۲۳-۲۲). حسگرهای اصلاح‌شده می‌توانند در ترکیب با انواع مختلفی از روش‌های الکتروشیمیایی استفاده شوند که از جمله می‌توان به پلاروگرافی تفاضلی[2]، ولتامتری عاری سازی[3]، ولتامتری موج مربعی[4] و ولتامتری چرخه ای[5] اشاره نمود (۲۵-۲۴). هر یک از این روش‌ها با توجه به نوع الکترودی که مورداستفاده قرار می‌گیرد مزایایی داشته و بر اساس نوع الکترود و هدف موردنظر، حساس ترین روش انتخاب می گردد. به عنوان مثال روش ولتامتری چرخه ای معمولا جهت شناسایی محل ظهور پیک مربوط به یک آنالیت استفاده شده و بیشتر از جنبه کیفی اهمیت دارد. دلیل انتخاب روش ولتامتری موج مربعی در این مطالعه حساسیت بالا در تجزیه، سرعت بالا در اسکن پتانسیل و عدم تأثیر جریان‌های مزاحم و زمینه ای بر روی پاسخ آن می‌باشد. در روش ولتامتری از سه الکترود تحت نام الکترودهای مرجع، کمکی و کار به‌منظور تجزیه آنالیت استفاده می‌شود. پتانسل در یک گستره‌ی مشخص بین الکترود کار و الکترود مرجع اعمال می‌گردد و جریان بین الکترود کار و الکترود کمکی اندازه گیری می‌شود. ارتفاع پیک ظاهر شده به‌طور مستقیم متناسب با غلظت آنالیت می‌باشد. هدف از این مطالعه بهینه سازی و معرفی حسگر اصلاح‌شده با استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی و نانولوله های کربنی به‌منظور تعیین مقدار الکتروشیمیایی آفت‌کش دی‌کلران در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی می‌باشد.

روش بررسی

تجزیه الکتروشیمیایی توسط سیستم سه الکترودی با استفاده از دستگاه اتولب (AUTOLAB PGSTAT302) انجام شد. حسگر اصلاح‌شده به عنوان الکترود کار و الکترودهای نقره/کلرید نقره و میله گرافیتی به ترتیب به عنوان الکترود های مرجع و کمکی استفاده شدند. متاکریلیک اسید، اتیلن‌گلیکول‌دی متاکریلات (شرکت فولوکا، سوئیس)، دی‌کلران (شرکت دکتر ارنستوفر، آلمان)، ۲،۲-آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (شرکت سیگما، آلمان)، روغن پارافین و پودر گرافیت (شرکت مرک، آلمان) برای آزمایشات مورداستفاده قرار گرفتند. نانولوله های کربنی چند دیواره از انستیتو تحقیقات شرکت نفت (ایران) خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مورداستفاده در طول آزمایشات از شرکت مرک تهیه شدند.

آماده سازی پلیمر قالب مولکولی (MIP): برای سنتز پلیمر قالب مولکولی از روش قالب سازی غیر

[1]. Molecular imprinted polymers (MIPs)
[2]. Differential Pulse Polarography
[3]. Stripping Voltammetry
[4]. Square Wave Voltammetry
[5]. Cyclic Voltammetry

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

کوالانسی استفاده شد (۲۶). دی‌کلران به عنوان مولکول الگو به همراه متاکریلیک اسید (منومر عاملی)، اتیلن گلیکول‌دی‌متاکریلات (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. پس از دمش نیتروژن در مخلوط به‌منظور اکسیژن زدایی، لوله شیشه ای کاملا درزبندی شده و به مدت ۱۶ ساعت در حمام آب گرم با دمای ۶۰ درجه قرار گرفت. نسبت پلیمریزاسیون به کار گرفته شده ۱:۴:۲۰ بوده و به ازای ۱ میلی مول مولکول الگو، چهار میلی مول منومر عاملی و ۲۰ میلی مول پیوند دهنده عرضی استفاده گردید. پس از پایان واکنش، پلیمر حاصل خشک شده و به شکل پودری در آمد. سپس مولکول الگو توسط روش سوکسله (با استفاده از حلال اتانول/اسید استیک و به مدت ۴۸ ساعت) از پلیمر خارج گردید. بدین ترتیب پلیمری با محل های واکنش اختصاصی برای دی کلران به دست آمد. جهت اطمینان از حذف کامل مولکول الگو از پلیمر از دستگاه طیف‌سنجی نوری مرئی/ماوراء بنفش Perkin Elmer استفاده شد. به‌منظور امکان انجام مقایسه و تصدیق گزینش پذیری پلیمر سنتز شده، پلیمر قالب نشده‌ی مولکولی (NIP) به عنوان پلیمر شاهد سنتز شد. مراحل ساخت کاملا مشابه MIP بود به استثنای این که در مخلوط پلیمریزاسیون از مولکول دی کلران استفاده نشد.

آماده سازی الکترود خمیر کربنی اصلاح‌شده: در این مطالعه از الکترود خمیر کربنی (CPE)[1] استفاده گردید. ابتدا خمیر کربنی به وسیله مخلوط کردن پودر گرافیت و روغن پارافین با نسبت وزنی ۲۵:۷۵ درصد آماده شد. این مخلوط در یک هاون برای حداقل ۱۰ دقیقه هم زده شد تا کاملا هموژن و یکنواخت گردد. سپس خمیر حاصل در یک لوله پلی اتیلنی با قطر داخلی ۳ میلی متر وارد شده و فشرده شد. برای امکان برقراری جریان الکتریکی، یک سیم مسی در ساختمان الکترود قرار گرفت. در مخلوط الکترودهای اصلاح‌شده که با روش مشابه آماده شدند از ترکیب پودر گرافیت، روغن پارافین، نانو لوله کربنی و MIP یا NIP سنتز شده با درصدهای مختلف استفاده گردید. به‌منظور بررسی نقش هر یک از ترکیبات اضافه شده به خمیر کربنی در بهبود پاسخ الکترود، چندین الکترود حاوی درصدهای مختلفی از ترکیبات مذکور ساخته شد.

تجزیه الکتروشیمیایی: جهت تجزیه دی‌کلران از روش ولتامتری موج مربعی طبق مراحل زیر استفاده گردید:

مرحله‌ی استخراج: هرکدام از الکترود های آماده شده در محلول دی کلران با غلظت مشخص قرار گرفت و pH آن بر روی ۶ تنظیم گردید. همه‌ی محلول ها به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه هم زده شدند.

مرحله‌ی تجزیه: بعد از مرحله استخراج الکترود در سل الکتروشیمیایی حاوی محلول الکترولیت (کلرید پتاسیم ۰/۴ مولار) با pH برابر با ۸ قرار گرفت و این سل برای آزمایشات الکتروشیمیایی استفاده شد. پیش پتانسیل ۰/۵- ولت به مدت ۱۵ ثانیه به الکترود اعمال شده و سپس پتانسیل در بازه‌ی ۰/۱- تا ۰/۵+ اسکن گردید. کاربرد پیش پتانسیل برای مدت زمان مناسب منجر به تجمع آنالیت در سطح الکترود اصلاح‌شده می گردد و بر حساسیت الکترود در طول تجزیه الکتروشیمیایی می‌افزاید. در تجزیه الکتروشیمیایی دی‌کلران بالاترین شدت جریان در دامنه موج مربعی برابر با ۰/۱۵ ولت و فرکانس موج مربعی ۱۵۰ هرتز به دست آمد. قابل ذکر است که فاکتورهای تأثیر گذار بر استخراج آنالیت و پارامترهای دستگاهی هنگام انجام ولتامتری بر اساس برخی از آزمایشات به دست آمده، به گونه ای تنظیم شدند که الکترود بالاترین پاسخ را نشان دهد.

آماده سازی محلول‌ها: محلول دی‌کلران با غلظت ۱×۱۰^{-۲} مولار درحلال اتانول آماده شد. محلول های کاری برای آزمایشات بهینه سازی با رقیق کردن مقادیر مناسب از محلول مادر با آب مقطر تهیه شدند. به‌منظور ارزیابی قابلیت تعیین مقدار دی‌کلران در نمونه‌های

[1]. Carbon Paste Electrode

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

بیولـوژیکی و محیطـی واقعـی، نمونـه‌های ادرار، آب آشامیدنی و آب رودخانه مورداستفاده قرار گرفتند. شـایان ذکر است که نمونه‌های واقعی نیازی به مرحلـه‌ی آمـاده سازی خاصی نداشته و در مـورد ادرار تنهـا یـک مرحلـه رقیق سازی با آب مقطر انجام شـد. بـا اسـتفاده از روش افزایش استاندارد، دی‌کلران به همه نمونه‌ها اضافه شده و کاربرد روش برای نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی مـورد بررسی قرار گرفت. الکترود کار انتخاب شـده بـا سـاختار بهینه به مدت ۲۰ دقیقه جهـت اسـتخراج دی کلـران در این نمونه قرار گرفته و سپس اندازه‌گیری بـا وارد کـردن ایـن الکتـرود بـه سـل الکتروشـیمیایی حـاوی محلـول الکترولیت انجام شد.

یافته‌ها و بحث

الف- بهینه سازی و اصلاح ترکیـب الکتـرود خمیر کربن: پایه خمیرهای کربنی معمولا مخلـوطی از پودر گرافیت و مایعی مانند روغن پارافین می‌باشد. خمیـر کربن می‌تواند به وسیله ترکیبات دیگری اصلاح گردد. در این مطالعه به‌منظور بررسی اثر افزودن اصلاح کننده هـا بر عملکرد الکترود، از نانو لوله های کربنـی چنـد دیـواره (MWCNTs) و پلیمـر سـنتز شـده بـرای دی کلـران (MIP) به عنوان اصلاح کننده استفاده گردید. از آن جـا که نوع و نسـبت ترکیبـات بـه کـار رفتـه بـرای داشـتن الکترودی با ساختار بهینه مهم می‌باشد، مقادیر مختلفی از اصلاح کننده ها به خمیر اضـافه شـده و الکتـرود آمـاده گردید. به‌منظور مقایسه‌ی دقیق، تعـداد ۷ الکتـرود تهیـه شـد. الکتـرود پایـه (ترکیبـی از پـودر گرافیـت و روغـن پارافین) و الکترود اصلاح‌شده با NIP نیز مورد توجه قرار گرفت. آزمایشات الکتروشیمیایی در شرایط یکسان بـرای همه الکترودهای آماده شده انجـام شـد تـا بتـوان نقـش اصلاح کننده ها و نیز نسبت آن‌ها در بهبود پاسخ الکترود را مـورد بررسـی قـرار داد. جـدول ۱ پاسـخ مربـوط بـه الکترودهای مختلف در شرایط الکتروشـیمیایی مشـابه را نشان می دهد. با توجه بـه داده هـا، هـر دو متغیـر نـوع اصلاح کننده و مقدار آن در این زمینه نقش معنـاداری را داشته اند. جریان به دست آمـده بـا الکترودهـای حـاوی نانولوله های کربنی افزایش یافت کـه بـه دلیـل خـواص ویژه‌ی این نانوذرات مانند مساحت سطح وسیع، رسـانایی الکتریکـی بـالا و پایـداری شـیمیایی مناسـب می‌باشـد. استفاده از این اصلاح کننده رسانایی سنسور (الکتـرود) و میزان تبدیل سیگنال شیمیایی به سـیگنال الکتریکـی را افزایش می دهد. بنابراین کاربرد نانولوله های کربنـی در انـدازه‌گیری هـای الکتروشـیمیایی می‌توانـد منجـر بـه حسگرهایی مطلوب با ویژگی های مناسب گردد. درصـد ثابتی که برای این اصلاح کننده در تمـامی حسـگرها در نظر گرفته شد بر اساس مطالعات قبلـی انتخـاب گردیـد (۲۸-۲۷). علاوه بر ایـن، اسـتفاده از MIPs در سـاختار الکترودهـای خمیـر کـربن یـک رهیافـت نویـدبخش در توسعه‌ی حسگرهای مقلد زیسـتی[1] می‌باشـد. ایـن قبیـل الکترودهای اصلاح‌شده ابزارهایی جدیـد بـرای غلبـه بـر برخـی محـدودیت هـای حسـگرهای زیسـتی معرفـی می‌کنند. خواص ذاتی MIPs مانند گزینش پـذیری بـالا برای آنالیت موردنظر، پایداری مکانیکی و شیمیایی، آماده سازی آسان، قابلیت کاربرد در محیط های خشـن و دوام بالا، بر جذابیت آن‌هـا بـرای اسـتفاده بـه عنـوان عنصـر تشخیصی در ساختار حسگر می‌افزایـد. در متـون علمـی زیـادی بـر کـاربرد رو بـه رشـد MIPs بـرای اهـداف تشخیصی تأکید شده است (۳۰و ۲۹). همان گونه کـه در جدول ۱ دیده می‌شود بالاترین جریـان بـه دسـت آمـده مربوط به خمیر کربنی اصلاح‌شده با هر دو اصلاح کننده MIP و نانو لوله کربنی می‌باشد. بنابراین الکتـرود خمیـر کربنی اصلاح‌شده با این دو ترکیب می‌توانـد بـه عنـوان یک حسگر جدید برای تعیین مقدار گزینش پذیر آنالیـت هدف در نظر گرفته شود. علاوه بر این، درصـد MIP در ترکیب خمیر بر پاسخ حسگر مؤثر بوده و بر اساس نتایج، خمیر حاوی ۲۲٪ از این اصلاح کننده بالاترین راندمان را در جذب آنالیت نشان داده است. بنابراین الکترود شـماره ۵ بـه عنـوان الکتـرود بهینـه انتخـاب گردیـد.کاربرد درصدهای بالاتر MIP منجر به کاهش پاسخ الکترود شد که در اثر افزایش مقاومت خمیـر می‌باشـد (MIPs یـک

[1]. Biomimetic sensors

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

پلیمر نارسانا می‌باشد). با انتخاب درصد بهینه برای پلیمر، افزایش محل های گزینش پذیر در سطح الکترود منجر به بهبود پاسخ الکترود می گردد. کاهش سیگنال الکترود در درصدهای بالاتر احتمالا مربوط به اثرات عایق سازی ذرات MIP می‌باشد (۳۱).

ب- مطالعه‌ی اثر مداخله کننده‌ها: به‌منظور ارزیابی گزینش پذیری، حسگر آماده شده تحت شرایط تجزیه‌ای و دستگاهی بهینه در محلول های حاوی دی‌کلران و تعدادی از آفت‌کش‌های رایج قرار داده شد. در ابتدا آزمایشات برای هر ترکیب به‌طور جداگانه انجام شد تا در صورتی که پیک مربوط به هرکدام با محل ظهور پیک مربوط به دی کلران تداخل دارد مشخص گردد. در این رابطه تداخلی دیده نشد و محل ظهور پیک مربوط به ترکیبات آزمایش شده کاملا متفاوت بود. سپس پاسخ حسگر برای دی کلران در حضور هم زمان سایر ترکیبات به دست آمد. جدول ۲ پاسخ حسگر در آزمایشات انجام شده را نشان می دهد. حضور ترکیبات کربوفوران، دیازینون، دی کلروفنتیون و دی متوات نتوانست تداخلی در جریان پیک دی کلران ایجاد نماید. به‌منظور تصدیق بیشتر گزینش پذیری حسگر، میزان ترکیبات اضافه شده به محلول دی‌کلران به تدریج اضافه گردید. بر اساس یافته ها، تا غلظت حدود ۱۰۰۰ برابر غلظت دی‌کلران موجود در محلول، تداخلی در سیگنال مربوط به دی‌کلران ایجاد نگردید و پس از آن کاهش در جریان پیک دی‌کلران پدیدار شد. بنابراین می‌توان گفت که الکترود اصلاح‌شده با MIP گزینش پذیری قابل ملاحظه و بسیار بالایی برای دی‌کلران داشته و حضور سایر آفت‌کش‌ها نمی‌تواند در پاسخ آن خللی وارد نماید. این نتایج توانایی الکترود MIP-CP (حسگر طراحی شده) برای برهمکنش قوی با آنالیت موردنظر را اثبات می کند که به دلیل وجود حفره ها یا محل های برهم‌کنش ویژه برای مولکول آنالیت در ساختار MIP می‌باشد.

ب- مقایسه‌ی MIP و NIP سنتز شده: برای مقایسه تفاوت بین پاسخ MIP و NIP سنتز شده

جدول ۱- بهینه سازی ترکیب خمیر کربن برای تعیین مقدار دی‌کلران (غلظت دی‌کلران ۵×۱۰^{-۷} مولار)

شماره الکترود	ترکیب خمیر کربنی (Wt. %)					پاسخ ولتامتری (μA)
	پودر گرافیت	روغن پارافین	MWCNT	MIP	NIP	
۱	۷۵	۲۵	۰	۰	۰	۲/۹±۱۵/۹۰
۲	۷۲	۲۵	۳	۰	۰	۳/۵±۲۱/۱۶
۳	۵۳	۲۵	۰	۲۲	۰	۲/۸±۳۴/۵۰
۴	۵۷	۲۵	۳	۱۵	۰	۲/۶±۳۶/۸۴
۵	۵۰	۲۵	۳	۲۲	۰	۲/۲±۵۷/۱۰
۶	۴۵	۲۵	۳	۲۷	۰	۳/۲±۴۵/۲۰
۷	۵۰	۲۵	۳	۰	۲۲	۱/۷±۳۲/۶۰

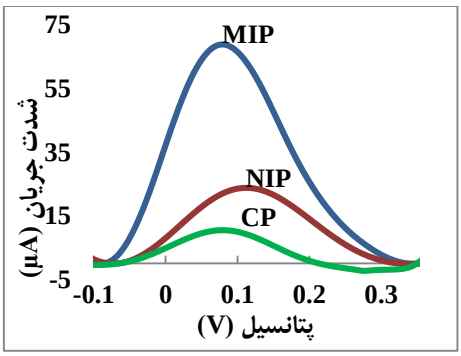
جدول ۲- پاسخ حسگر آماده شده برای دی‌کلران در حضور سایر آفت کش ها

ترکیبات تست شده	MIP-CPپاسخ	
	جریان(μA) (۵×۱۰^{-۷} مولار)	جریان(μA) (۱×۱۰^{-۷} مولار)
کربوفوران	N.D	N.D
دیازینون	۸/۵	۴/۶
دی‌متوات	۳/۴	۰/۵۹
دی‌کلروفنتیون	۱۱	۵/۳
دی کلران (در حضور سایر ترکیبات)	۶۳/۱	۲۴/۷

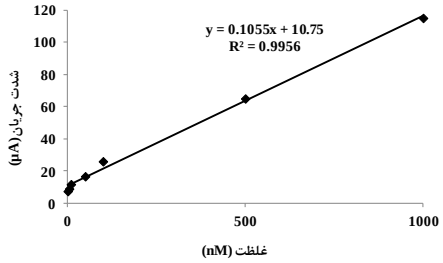
[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

آزمایشاتی تحت شرایط مشابه با آن‌ها انجام شد. بر اساس نتایج، تفاوت معنی داری ($P< 0.05$) بین این پلیمرها در جذب مولکول های دی‌کلران وجود داشت. این یافته در حقیقت تشکیل محل های جذب سطحی گزینش پذیر در ساختار MIP را تصدیق می نماید. شکل ۳ ولتاموگرام‌های موج مربعی مربوط به تعیین مقدار غلظت مشخصی از دی‌کلران با MIP-CP، NIP-CP و الکترود پایه (CP) را نشان می دهد.

ج- اعتبارسنجی روش: همان گونه که در بخش قبلی اشاره گردید، کاربرد حسگر MIP-CP برای تعیین مقدار دی کلران در حضور مداخله کننده‌ها مورد بررسی قرار گرفت و این ترکیبات تا غلظتی حدود ۱۰۰۰ برابر غلظت دی‌کلران اثر مداخله کننده‌ای بر پاسخ حسگر اعمال نکردند. بدین ترتیب سنسور طراحی شده و روش بکار گرفته شده در تعیین مقدار دی‌کلران ازنظر گزینش پذیری مورد تأیید قرار می‌گیرد. پس از انتخاب پارامترهای آنالیزی مؤثر در پاسخ سنسور، از آن جهت رسم منحنی کالیبراسیون استفاده گردید. بازه غلظت مورد آزمایش از ۱×۱۰^{-۴} تا ۱×۱۰^{-۹} مولار را در بر می گرفت. جهت رسم منحنی کالیبراسیون، حسگر MIP-CP در محلول های دی‌کلران با غلظت های موردنظر قرار گرفته و پاسخ مربوطه ثبت گردید. رابطه‌ی خطی بین غلظت دی‌کلران و شدت جریان در بازه‌ی ۱×۱۰^{-۶} تا ۱×۱۰^{-۹} مولار با ضریب خطی (R^2) برابر با ۰/۹۹۵۶ به دست آمد (شکل ۴). خطی نبودن رابطه در غلظت های بالاتر می‌تواند به محدود بودن محل های اختصاصی برهمکنش موجود در ساختار MIP و در نتیجه اشباع شدن آن‌ها مربوط باشد. از آن جا که هدف از طراحی حسگرها، ردیابی و تعیین مقدار سطوح غلظت بسیار پایین در نمونه‌های بیولوژیکی و محیطی می‌باشد، خطی بودن منحنی کالیبراسیون غلظت‌های پایین از اهمیت بیشتری برخوردار است که در این مطالعه قابل مشاهده می‌باشد. در بخش دیگری از اعتبارسنجی روش، حد تشخیص (LOD) و حد کمّی سازی (LOQ) به ترتیب برابر با $۴/۸\times۱۰^{-۱۰}$ تا $۹/۴\times۱۰^{-۱۰}$ مولار محاسبه گردید. به‌منظور بررسی تکرارپذیری روش ولتامتری مورداستفاده، تعداد



شکل ۱- ولتاموگرام پاسخ های MIP-CP، NIP-CP و CP برای غلظت مشخص دی‌کلران (۵×۱۰^{-۷} مولار)



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون رسم شده برای تعیین مقدار ولتامتری دی کلران توسط حسگر MIP-CP

شش آزمایش پیوسته برای غلظت مشخصی از دی‌کلران در طول یک روز انجام شد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) به دست آمده در این آزمایشات برابر با ۳/۱ درصد به دست آمد که از لحاظ آماری نشانگر عملکرد رضایت بخش روش به کارگرفته شده برای تعیین غلظت دی‌کلران می‌باشد. روش‌های دیگری که برای تعیین مقدار دی‌کلران در نمونه‌های مختلف مورداستفاده قرار گرفته‌اند شامل گروماتوگرافی گازی و مایع با آشکارسازهای جرمی می‌باشد که اگر چه گاهی حدود تشخیص پایینی برای آنها حاصل شده است، آماده سازی زیادی برای نمونه در آنها مورد نیاز می‌باشد و هم‌چنین هزینه و زمان آماده سازی و تجزیه نمونه در آنها بالا می‌باشد. حد تشخیص روش GC-MS در یک مطالعه برای دی‌کلران ۰/۵ ppb اعلام شده است که از حد تشخیص حسگر پیشنهاد شده در این مطالعه بالاتر می‌باشد (۳۲).

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

جدول ۳- راندمان حسگر MIP-CP آماده شده برای تعیین مقدار دی‌کلران در نمونه‌های آب و ادرار

نمونه	مقدار اضافه شده (ng/ml)	مقدار یافت شده (ng/ml)	RSD (%) (n=3)	راندمان (%)
آب	۰	<۰/۲	-	-
آشامیدنی	۲۰	۱۹/۳۰	۳/۲۰	۹۶/۵۰
	۲۰۰	۱۹۰/۰۰	۲/۱۱	۹۵/۰۰
	۲۰۰۰	۱۸۸۴/۰	۳/۲۱	۹۴/۲۰
آب رودخانه	۰	<۰/۲	-	-
	۲۰	۱۸/۹۰	۲/۲۲	۹۴/۵۰
	۲۰۰	۱۸۵/۰۰	۳/۰۱	۹۲/۵۰
	۲۰۰۰	۲۰۰۶/۰	۲/۹۸	۱۰۰/۳۰
ادرار	۰	<۰/۲	-	-
	۲۰	۱۸/۶۰	۳/۴۷	۹۳/۰۰
	۲۰۰	۱۸۰/۰۰	۳/۶۲	۹۰/۰۰
	۲۰۰۰	۱۷۹۵/۰	۴/۳۱	۸۹/۷۰

۶- تعیین مقدار دی‌کلران در نمونه‌های ادرار و آب: روش الکتروشیمیایی بهینه شده به‌طور موفقیت آمیز برای تعیین مقدار دی‌کلران در نمونه‌های آب و ادرار به کار گرفته شد. نکته‌ی قابل ملاحظه در این زمینه، عدم نیاز به هضم ادرار یا هرگونه مرحله‌ی آماده سازی پیچیده قبل از انجام تجزیه ولتامتری بوده و تنها اقدام انجام شده رقیق کردن ادرار به نسبت ۳ به ۱ توسط آب مقطر بود. با استفاده از روش افزایش استاندارد، مقادیر مشخصی از دی‌کلران به نمونه‌های آب و ادرار اضافه گردید و پس از انجام مراحل آنالیز الکتروشیمیایی توسط حسگر، مقدار راندمان محاسبه گردید. جدول ۴ راندمآن‌های به دست آمده برای نمونه‌های استاندارد افزوده را نشان می دهد. بر اساس نتایج، روش معرفی شده برای پایش محیطی و بیولوژیکی آفت‌کش دی‌کلران قابل قبول و کارآمد می‌باشد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که آماده سازی نمونه به‌ویژه نمونه‌های بیولوژیکی یکی از کارهای سخت و زمان بر قبل از تجزیه دستگاهی محسوب شده و خطای رخ داده در این مرحله نیز گاهی قابل ملاحظه می‌باشد. بنابراین روش پیشنهادی با حذف این مرحله و عدم نیاز به قدم خاصی برای آماده سازی نمونه‌های واقعی، به حل این مشکل کمک می نماید.

نتیجه گیری

در این مطالعه، یک حسگر ولتامتری موج مربعی با گزینش پذیری بالا برای تشخیص سریع سطوح کم مقدار آفت‌کش دی‌کلران در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی طراحی گردید. کاربرد MIP و MWCNTs در ساختار حسگر، پاسخ گزینش پذیر آن را برای تعیین مقدار آنالیت به‌طور قابل ملاحظه ای افزایش داد. این قبیل حسگرهای اصلاح‌شده‌ی نانوکامپوزیتی به دلیل افزایش سطح ناشی از کاربرد نانوذرات و نیز بهبود انتقال الکترونی بین الکترود (حسگر) و الکترولیت حامل منجر به پاسخ ها یا شدت جریآن‌های بالاتری می گردند. همچنین حضورMIP قابلیت گزینش پذیری حسگر را به مقدار زیادی افزایش می دهد. در نهایت این که حسگر طراحی شده را می‌توان موفقیت و بدون نیاز به مراحل خاص و پیچیده‌ی آماده سازی نمونه، جهت تعیین مقدار غلظت‌های پایین دی‌کلران در نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی مورداستفاده قرار داد. به عنوان پیشنهاد برای مطالعات آینده می‌توان به بررسی قابلیت استفاده از حسگرها در تعیین مقدار انواع مختلف سموم شغلی و محیطی در پلاسما و سایر واسطه های بیولوژیکی اشاره نمود.

منابع

1. Bolognesi C, Morasso G. Genotoxicity of pesticides: potential risk for consumers. Trends Food Sci Tech. 2000;11(5): 182-187
2. Stoytcheva M. Pesticides – Strategies for Pesticides Analysis, one edn., InTech, Rijeka, Croatia, 2011
3. United States Environmental Protection Agency (US-EPA), Reregistration Eligibility Decision for DCNA (Dicloran). EPA-738-F-05-003, 2006.
4. Rouabhi R. In: Fungicides, ed. By O. Carisse, InTech, Rijeka, Croatia, 2010: 363.
5. Ahmed Azmi M, Naqvi SNH. In: Pesticides - The Impacts of Pesticides Exposure, ed. By M. Stoytcheva, InTech, Rijeka, Croatia. 2011:1-24.
6. Kegley SE, Hill BR, Orme S, Choi AH. Pan Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America, Oakland, CA, http://www. pesticideinfo.org, 2014.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

H, Sedighi AR, Shahtaheri SJ. Application of molecular imprinted polymer nanoparticles as a selective solid phase extraction for preconcentration and trace determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in the human urine and different water samples. J. Environ. Health. Sci. Eng. 2014;12: 137-146.

19. Koohpaei AR, Shahtaheri SJ, Ganjali MR, Rahimi Forushani A, Golbabaei F. Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers (MIPs) for ametryn. Talanta. 2008;75: 978–986.

20. Piletsky SA, Karim K, Piletska EV, Day CJ, Freebairn KW, Legge C, et al. Recognition of ephedrine enantiomers by molecularly imprinted polymers designed using a computational approach. Analyst. 2001;126: 1826-1830.

21. Omidi F, Behbahani M, Samadi S, Sedighi A, Shahtaheri SJ. Coupling of Molecular Imprinted Polymer Nanoparticles by High Performance Liquid Chromatography as an Efficient Technique for Sensitive and Selective Trace Determination of 4-Chloro-2-Methylphenoxy Acetic Acid in Complex Matrices. Iran J Public Health. 2014;43(5): 645.

22. Huang H, Nie R, Song Y, Ji Y, Guo R, Liu Z. Highly sensitive electrochemical sensor for tulobuterol detection based on facile graphene/Au nanowires modified glassy carbon electrode. Sensors and Actuators B: Chemical. 2016;230: 422–426.

23. Sreeja V, Sasikumar R, Alagarsamy M, Manisankar P. Multiwall Carbon Nanotube Modified Electrochemical Sensor for Reactive Black 5. AJAC. 2011;2: 814-819.

24. Javanbakht M, EynollahiFard S, Abdouss M, Mohammadi A, Ganjali M.R, Norouzi P, et al. A Biomimetic Potentiometric Sensor Using Molecularly Imprinted Polymer for the Cetirizine Assay in Tablets and Biological Fluids. Electroanalysis. 2008;20: 2023–2030.

25. 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.

26. Ganjali MR, Motakef-Kazemi N, Norouzi P, Khoee S. A Modified Ho3+ Carbon Paste Electrode Based on Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) and Nanosilica. Int. J. Electrochem. Sci. 2009;4: 906.

27. Haupt K. Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. Analyst. 2001;126: 747-756.

28. Shariyati M, Zamani HA, Dehnavi A, Abedi

7. Massaroppi MRC, Machado SAS, Avaca LA. Electroanalytical determination of the Herbicide Picloram in Natural Waters by Square Wave Voltammetry. J. Braz. Chem. Soc. 2003;14:113-119.

8. Shan 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 MA, 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 AM, Lorenzo RA. Simultaneous optimization of the solid-phase extraction of organochlorine and organophosphorus pesticides using the desirability function, Analyst. 2001;126: 1005-10.

12. Efremenko EN, Sergeeva VS. Organophosphate hydrolase-an enzyme catalyzing degradation of phosphorus-containing toxins and pesticides, Russian Chemical Bulletin. 2001;50: 1826-1832.

13. Ivanov AN, Evtyugin GA, Brainina KZ, Budnikov GK, Stenina. Cholinesterase L.E. Sensors Based on Thick-Film Graphite Electrodes for the Flow-Injection Determination of Organophosphorus Pesticides. J. Anal. Chem. 2002;57: 1042-1048.

14. Alizadeh T. High Selective Parathion Voltammetric Sensor Development by Using an Acrylic Based Molecularly Imprinted Polymer-Carbon Paste Electrode. Electroanalysis. 2009;21: 1490-1498.

15. Kamel H, Moreira FTC, Almeida SAA, Sales MGF. Novel Potentiometric Sensors of Molecular Imprinted Polymers for Specific Binding of Chlormequat. Electroanalysis. 2007;20: 194-202.

16. Sosa-Ferrera Z, Mahugo-Santana S, Santana-Rodriguez JJ. Analytical methodologies for the determination of endocrine disrupting compounds in biological and environmental samples. Biomed. Res. Int. 2013;2013: 1.

17. Rahiminezhad M, Shahtaheri SJ, Ganjali MR, Koohpaei AR, Rahimi Forushani A, Golbabaei F. An experimental investigation of the molecularly imprinted polymers as tailor-made sorbents of diazinon. J. Anal. Chem. 2010;65: 694-698.

18. Omidi F, Behbahani M, Sadeghi Abandansari

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

MR. Construction of a Fe^{3+} Carbon Paste Electrode Based on Multi-walled CarbonNanotubes (MWCNTs) /Nanosilica. Int. J. Electrochem. Sci. 2014;9: 8320.

29. Moreno-Bondi MC, Navarro-Villoslada F, Benito-Pena E, Urraca JL. Molecularly Imprinted Polymers as Selective Recognition Elements in Optical Sensing. Curr. Anal. Chem. 2008;4(4): 316.

30. Asman S, Mohamad S, Muhamad Sarih N. Effects of RAFT Agent on the Selective Approach of Molecularly Imprinted Polymers. Polymers. 2015; 7: 484-503.

31. Alizadeh T, Ganjali MR, Akhoundian M. Fabrication of an Extra Sensitive Voltammetric Sensor Using Nanoparticles of Molecularly Imprinted Polymer for Determination of Ultra-Trace Promethazine in Plasma Sample Int. J. Electrochem. Sci. 2012;7: 10427.

32. al-Taher F, Juskelis R, Chen Y, Kapposso J. Comprehensive Pesticide analysis in Juice Using a Combination of GC-MS and LC-MS Methods. Application note, Food Safety, Aligent Technologies. 2012.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]

Designing and development of an electrochemical sensor modified with molecularly imprinted polymer and carbon nanotubes for evaluation of occupational and environmental exposures to dicloran pesticide

Monireh Khadem[1], Farnoush Faridbod[2], Parviz Norouzi[3], Abbas Rahimi Foroushani[4], Mohammad Reza Ganjali[5], Seyed Jamaleddin Shahtaheri[6]*, Rasoul Yarahmadi[7]

Received: 2016/05/09 Revised: 2016/11/02 Accepted: 2017/02/27

Abstract

Background and aims: Dicloran pesticide is used to inhibit the fungal spore germination for different crops. Due to the increasing application of pesticides, evaluating the occupational and environmental exposures by reliable and accurate analytical methods is necessary. This work was aimed to design the high selective sensor to determine the dicloran in biological and environmental samples.

Methods: Multi-walls carbon nanotubes and a molecularly imprinted polymer (MIP) were used as modifiers in the senor composition. A dicloran MIP was synthesized and applied in the carbon paste electrode (CP). After optimizing the electrode composition, it 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 selected following some experiments.

Results: The MIP-CP electrode showed very high recognition ability for determining of dicloran in different matrices (tap water, river water, and urine). The obtained linear range was 1×10^{-6} to 1×10^{-9} mol L^{-1}. The detection limit was 4.8×10^{-10} molL^{-1}. No interfering effects was seen due to the other compounds in matrix.

Conclusion: Selective sensors can successfully used to determine the analyte of interest in different environmental and biological samples without special sample pretreatment before analysis.

Keywords: Dicloran, Molecularly imprinted polymer, Sensor, Biological monitoring.

1. Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
2. Center of Excellence in Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran.
3. Center of Excellence in Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran.
4. Department of Epidemiology and Biostatistics, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
5. Center of Excellence in Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Biosensor Research Center, Endocrinology & Metabolism Molecular-Cellular Sciences Institute, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
6. (**Corresponding author**) Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
7. Air Pullotion Research Center, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

[Downloaded from ioh.iums.ac.ir on 2024-03-29]