



اندازه‌گیری مستقیم ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در نمونه‌های در حال رنگبری با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره

محمد دهقانی^۱، نوید نصیری‌زاده^{۲*}، سعید جعفری^۳

۱- دانشجوی دکترا، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۱۹۶۷-۸۹۱۶۸

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۷۱۹۶۷-۸۹۱۶۸

۳- کارشناس ارشد پلیمر، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران. صندوق پستی: ۷۱۹۶۷-۸۹۱۶۸

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۶/۱۲

چکیده

در این تحقیق، روشی جدید به منظور اندازه‌گیری مستقیم غلظت ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در محلول‌های آبی در حین تخریب به روش الکترواکسایش در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ارائه گردیده است. در ابتدای امر، مقایسه‌ای میان عوامل تجزیه‌ای دو روش طیف‌سنجی نوری و الکتروشیمیایی به منظور تعیین بهترین روش اندازه‌گیری ماده رنگزا در محلول‌های آبی مورد مقایسه قرار گرفته است. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی غلظت ماده رنگزا بر روی سطح یک الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن اکسید/نانوذرات نقره انجام شده است. نتایج مقایسه حاکی از آن است که روش الکتروشیمیایی توانایی اندازه‌گیری ماده رنگزا را در غلظت‌های بسیار پایین‌تر (۲۰ nM) از روش طیف‌سنجی (۴.۸ μM) و حتی در حضور نانوذرات معلق در محلول دارا است. روش پیشنهادی دارای گستره خطی ۰.۰۵ - ۱۰۰.۰ μM نسبت به غلظت ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ می‌باشد. تاثیر حضور مواد رنگزای متفاوت و یون‌های مداخله‌گر متنوع بر عملکرد روش پیشنهادی در اندازه‌گیری ماده رنگزای مورد مطالعه، بررسی شده است. روش پیشنهادی به صورت موفقیت‌آمیز برای اندازه‌گیری ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در نمونه پساب جمع‌آوری شده از دو کارخانه نساجی به کار برده شد. واژه‌های کلیدی: روش الکتروشیمی، اندازه‌گیری ماده رنگزا، رنگبری، نانوذرات نقره.

Direct Determination of Reactive Orange 84 at Discoloring Samples Using Glassy Carbon Electrode Modified with GO/Ag Nanoparticles

M. Dehghani¹, N. Nasirizadeh^{2*}, S. Jafari³

1- Young Researcher and Elite Club, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 8916871967, Yazd, Iran.

2- Department of Textile and Polymer Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 8916871967, Yazd, Iran.

3- Young Researcher and Elite Club, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 8916871967, Yazd, Iran.

Received: 16-08-2017

Accepted: 05-12-2017

Available online: 03-09-2018

Abstract

In this research, a new method was developed for direct determination of Reactive Orange 84 in aqueous solutions during electrooxidation degradation in presence of titanium dioxide nanoparticles. Firstly, analytical parameters of two methods the spectrophotometry and electrochemistry was compared to choose the best method for determination of dye in aqueous. The electrochemical measurements of dye conducted out by glassy carbon electrode modified by graphene oxide and silver nanoparticles. The results shown that the electrochemical method is capable determinate very low concentrations of dye (20.0 nM) compared with spectrophotometry (4.8 μM) even in the presence of suspended particles in the solution. The proposed method has a linear range of 0.05 to 100.0 μM toward concentrations from Reactive Orange 84. The effect of presence of different dyes and interfering ions on performance the proposed method in the dye measurement was investigated. In addition, presented method was successfully applied to RO84 detection in wastewater samples collected from two textile plant. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 81-92©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Electrochemical method, Dye determination, Decolorization, Ag nanoparticles.

۱- مقدمه

مواد رنگزای نساجی از منابع مهم آلاینده محیط‌زیست معرفی شده‌اند. بیش از ۵۰ درصد مواد رنگزای مصرفی در فرآیندهای مختلف رنگرزی وارد فاضلاب می‌شوند که علاوه بر تغییر فام آب، باعث جلوگیری از نفوذ نور به درون آب، اختلال در عمل فوتوسنتز و همچنین به تخریب اکوسیستم آبی و برخی گونه‌های آبیان منجر می‌شوند [۱]. در سال‌های اخیر با تولید و استفاده روز افزون مواد رنگزای سنتزی که نسبت به مواد رنگزای طبیعی ساختار پیچیده‌تری دارند و از نظر شیمیایی بسیار پایدارترند، توجه بیشتری به آلودگی زیست محیطی آنها معطوف شده است [۲، ۳]. در میان مواد رنگزای موجود در پساب نساجی، ترکیبات راکتیو حدود ۷۰-۵۰٪ مواد رنگزای مورد استفاده را تشکیل می‌دهند و جزء مواد آلی سخت تجزیه‌پذیر و پایدار محسوب می‌شوند. انتشار و نشت این مواد در طبیعت، بزرگ‌ترین منبع آلودگی برای اکوسیستم‌های طبیعی است [۴]. بنابراین فاضلاب حاوی مواد رنگزای سنتزی تهدیدی جدی برای محیط‌زیست به شمار می‌رود و از این‌رو کنترل و حذف این دسته از آلاینده‌ها در بسیاری از تحقیقات، مورد توجه قرار گرفته است [۵]. از سوی دیگر، اندازه‌گیری دقیق آلاینده‌ها به ویژه ترکیبات شیمیایی مانند مواد رنگزا در محیط آبی نظیر آب رودخانه، آب چاه و آب خروجی از واحد تصفیه‌خانه شرکت‌های رنگسازی و رنگرزی و چاپ در مقادیر بسیار پایین حائز اهمیت است، چراکه این منابع آبی ممکن است در محیط‌زیست منتشر شده و چه بسا برای مصارف گوناگون نظیر آبیاری محصولات کشاورزی مورد استفاده قرار گرفته و این مقادیر جزئی از مواد رنگزا که با روش‌های طیف‌سنجی نوری قابل تشخیص نیستند، به سبب غذایی حیوانات و انسان راه یابند [۶، ۷]. امروزه روش‌های متعددی برای شناسایی و تعیین مقادیر آلاینده‌ها در محلول‌های آبی و آلی به کار گرفته می‌شوند [۸، ۹]. در بین روش‌هایی چون طیف‌سنج نوری [۷]، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۱۰]، طیف‌سنج جرمی [۱۱]، فلورسانس [۱۲]، الکترومولمینانس [۱۳]، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل سادگی، تجهیزات ارزان و دقت بالا بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش الکتروشیمیایی یک روش ساده، دقیق و با حساسیت بالا برای اندازه‌گیری گونه‌های مورد بررسی در حضور مواد معلق و گونه‌های مزاحم در محلول می‌باشند [۱۴، ۱۵].

بایستی اشاره داشت که در اکثر روش‌هایی مبتنی بر طیف‌سنجی نوری، طیف‌سنجی جرمی و کروماتوگرافی مایع، برای اندازه‌گیری دقیق غلظت مواد رنگزا، محلول مورد آنالیز باید عاری از ناخالصی باشد، به عبارت ساده‌تر، محلول‌های مورد مطالعه باید برای اندازه‌گیری آماده شوند [۱۶، ۱۷]. حال آنکه، با روش مبتنی بر الکتروشیمی، امکان اندازه‌گیری آنالیت در حضور ذرات معلق و گونه‌های مزاحم با ساختار مشابه میسر می‌باشد [۱۸]. مطالعات متعددی پیرامون اندازه‌گیری الکتروشیمیایی مواد رنگزا در محلول‌های آبی منتشر شده است، برای

مثال، سانتوس و همکارانش رفتار الکتروشیمیایی ماده رنگزای دیسپرس قرمز ۱۳ را در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی گلوتامیک اسید در محیط‌های آلی و آبی مطالعه نمودند. آن‌ها بیان داشتند که پاسخ الکتروکود اصلاح شده در دامنه غلظت $0.25-3.0 \mu\text{M}$ از ماده رنگزای دیسپرس قرمز ۱۳ خطی بوده و روش پیشنهادی توانایی اندازه‌گیری مقادیری تا $0.15 \mu\text{M}$ را داراست. ویشنکووا و همکارانش به بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی مواد رنگزای پایه تری فنیل متان (مالاشیت گرین و بازیک فوشین) در سطح الکتروکود فیلم جیوه پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که جریان پیک کاهشی مالاشیت گرین و بازیک فوشین در دامنه غلظتی 90.0 تا 7.0 برای مالاشیت گرین، 60.0 تا 8.0 برای بازیک فوشین رابطه‌ای خطی با غلظت ماده رنگزا دارد. رادی و همکارانش اکسایش الکتروشیمیایی ماده رنگزای راکتیو سیاه ۵ را در سطح الکتروکود کربن شیشه‌ای به روش ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی مطالعه نمودند. این ماده رنگزا دارای یک پیک اکسایشی در 560 میلی‌ولت نسبت به الکتروکود نقره/نقره کلراید بوده و فرآیند اکسایش آن در pH های $2.85-8.39$ برگشت‌ناپذیر است. نتایج تایید کننده وجود یک رابطه‌ای خطی میان ارتفاع جریان پیک و غلظت‌های مواد رنگزا در دامنه $0.6-1.5 \mu\text{M}$ با حد تشخیص $0.4 \mu\text{M}$ می‌باشد. چانداران و همکارانش از الکتروکود طلا اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره به منظور تعیین مقادیر جزئی ماده رنگزای آمارانات در آب‌های آشامیدنی طراحی نمودند. آن‌ها ادعا داشتند که نانولوله‌های کربنی چنددیواره، اثر الکتروکاتالیستی بر فرآیند اکسایش ماده رنگزا در سطح الکتروکود طلا داشته و پیک اکسایشی در 792 میلی‌ولت ظاهر شده است. در حالی که در سطح الکتروکود طلا عربان در شرایط مشابه سیگنال الکتروشیمیایی ایجاد نشده است. دامنه خطی و حد تشخیص الکتروکود اصلاح شده نسبت به ماده رنگزای آمارانات $0.1-1.0 \mu\text{M}$ و $0.068 \mu\text{M}$ به دست آمد.

در این مطالعه، برای اولین بار روند تخریب و کاهش غلظت ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در محلول‌های آبی به روش الکترواکسایش در حضور نانوکاتالیزور دی‌اکسید تیتانیم و به صورت مستقیم کنترل می‌شود. در ابتدای امر، عوامل تجزیه‌ای دو روش طیف‌سنجی و الکتروشیمیایی در اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزا مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. مزیت اصلی این روش اندازه‌گیری آن است که غلظت ماده رنگزا در محلول در حین تخریب الکتروشیمیایی به صورت برخط، بدون آماده‌سازی و بدون صاف کردن تعیین می‌گردد.

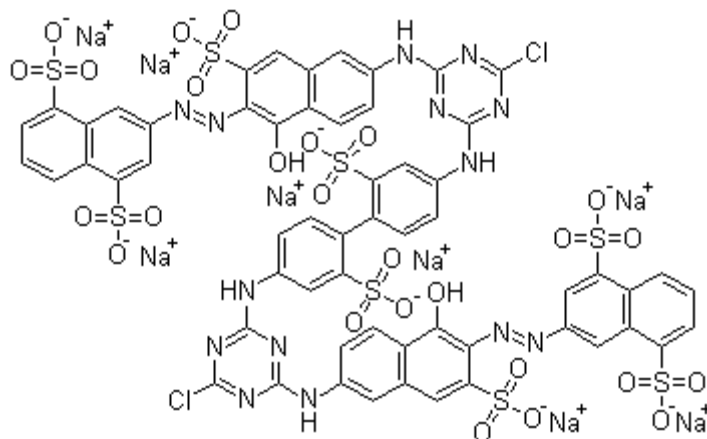
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

فهرستی از مواد شیمیایی مورد استفاده به همراه مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده.

| نام ماده | جرم مولکولی g/mol | درصد خلوص | فرمول شیمیایی | شرکت سازنده |
|--|----------------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| اسید فسفریک | ۹۸ | ۸۵ | H ₃ PO ₄ | Merck |
| هیدروکسید سدیم | ۳۹,۹۹ | ۹۹,۵ | NaOH | Merck |
| محلول دیسپرس اکسید گرافن | - | (۱,۰ mg/ml) | - | US Research Nano |
| پودر آلومینا | - | - | Al ₂ O ₃ | Merck |
| اسید نیتریک | ۶۳,۰۱ | ۹۹,۵ | HNO ₃ | Merck |
| نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (قطر تقریبی ۲۰ nm) | - | ۹۹,۰ | TiO ₂ | US Research Nano |
| نیترات نقره | ۱۶۹,۸۷ | ۹۹,۰ | AgNO ₃ | Merck |
| ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ | ۲۰۴۵,۱۷ | ۹۹,۰ | شما ۱ | Dyestuffs |



شما ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴.

۲-۲- آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن/اکسید/نانوذرات نقره

به منظور اندازه‌گیری ماده رنگزا به روش الکتروشیمیایی، یک الکتروود کربن شیشه‌ای (با مساحت هندسی موثر $0,314 \text{ cm}^2$) با پودر آلومینا صیقل و سپس شستشو داده شد. جهت عریان‌سازی و تمیزسازی سطح الکتروود از هرگونه ناخالصی، الکتروود شسته شده در محلول با نسبت‌های مساوی از اسید نیتریک، اتانل و آب دوبار تقطیر به مدت ۲ دقیقه در یک حمام فراصوت قرار داده شد. توسط یک میکروپیپت قطره‌ای به حجم $2,0 \mu\text{L}$ از محلول دیسپرس گرافن اکسید ($1,0 \text{ mg/ml}$) و $\text{pH}=7,0$ بر روی سطح الکتروود تمیز شده قرار داده شد و در یک محفظه مرطوب خشک گردید. بعد از شستشو با آب مقطر، به منظور اصلاح الکتروود با نانوذرات نقره، الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن اکسید، در محلولی حاوی $1,0 \text{ mM}$ اسید نیتریک و $1,0 \text{ mM}$ نیترات نقره قرار داده شد و هشت ولتاموگرام چرخه‌ای در محدوده پتانسیل $0,7-1,9 \text{ V}$ - با سرعت

غلظت ماده رنگزا در محلول‌های آبی به کمک دستگاه طیف‌سنج جذبی UV-Visible Cray 100 از شرکت Varian استرالیا و همچنین به روش ولتامتری پالس تفاضلی بر روی دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات $\mu\text{Autolab III}$ اندازه‌گیری شد. به منظور انجام آزمایش‌های تخریب سونوالکتروشیمیایی، محلول‌های رنگی در یک حمام فراصوت E Euronda S.P.A مدل 4D از شرکت Vicenza قرار داده شده، و پتانسیل ثابت از طریق الکترودهای ذغال کربنی متصل به دستگاه Electro Analyzer System مدل Sama500 ساخت مرکز تحقیقات سما (sama) مدل ۲/۰۱ ساخت ایران به محلول اعمال می‌گردد. جهت تهیه محلول‌های بافر از pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ ساخت کشور سوئیس استفاده شد. ساختار سطحی الکترودهای اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM MIRA 3 TESCAN مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریخت‌شناسی الکتروود اصلاح شده

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی مربوط به سطح الکتروود کربن شیشه‌ای عریان، الکتروود پوشش داده شده با اکسید گرافن و الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نقره/اکسید گرافن را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱ الف، مشاهده می‌شود سطح الکتروود تقریباً صاف و هموار است. در صورتی که پس از اصلاح الکتروود با محلول دیسپرس اکسید گرافن، ناهمواری‌های سطح افزایش یافته و در برخی نقاط ساختار صفحه‌ای اکسید گرافن قابل مشاهده است. پس از سنتز درجای نانوذرات نقره بر روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای، ساختارهای منظم و متخلخل بر سطح الکتروود تشکیل شده، که منجر به افزایش سطح موثر و افزایش نرخ انتقال الکترون از سطح الکتروود به بطن محلول و در نتیجه افزایش حساسیت الکتروود نسبت به مولکول‌های مواد رنگزا خواهد شد.

۳-۲- رفتار الکتروشیمیایی ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در

سطح الکتروود اصلاح شده

پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده نسبت به ماده رنگزای مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای عریان، الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن، اصلاح شده با نانوذرات نقره و

رویش 100 mV s^{-1} به آن اعمال گردید. در پایان الکتروود اصلاح شده با آب دوبار تقطیر شستشو داده شده و خشک گردید. کلیه مراحل تهیه این الکتروود در شمای ۲ نشان داده شده است.

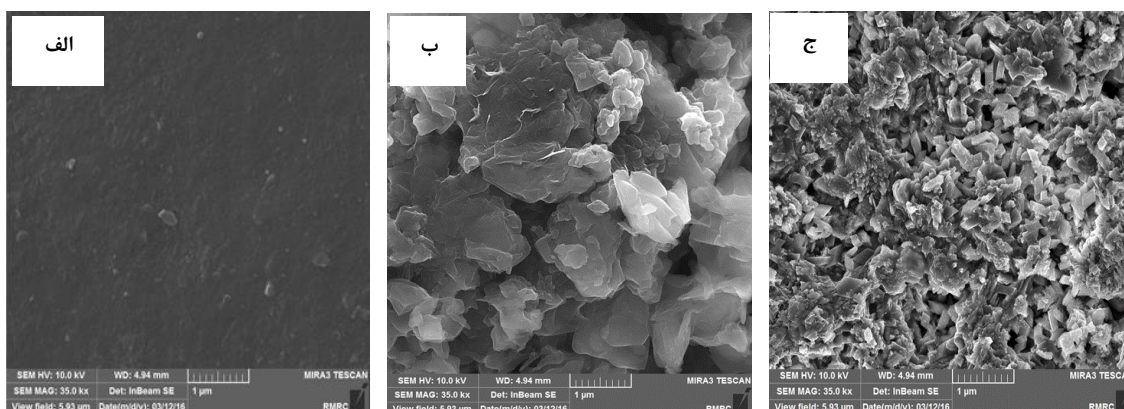
۳-۲- اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزا

غلظت ماده رنگزای مورد مطالعه، راکتیو نارنجی ۸۴ به دو روش طیف‌سنج نوری و الکتروشیمیایی اندازه‌گیری و مورد مقایسه قرار گرفته است. در روش طیف‌سنج نوری، محلول $20,0 \mu\text{M}$ از ماده رنگزا تهیه شده و پس از تعیین طول موج بیشینه ماده رنگزا در بازه طول موجی $200-800 \text{ nm}$ ، نمودار معیارگیری ماده رنگزا در محدوده غلظتی $5,0-50,0 \mu\text{M}$ رسم شد (شکل ۴ ج).

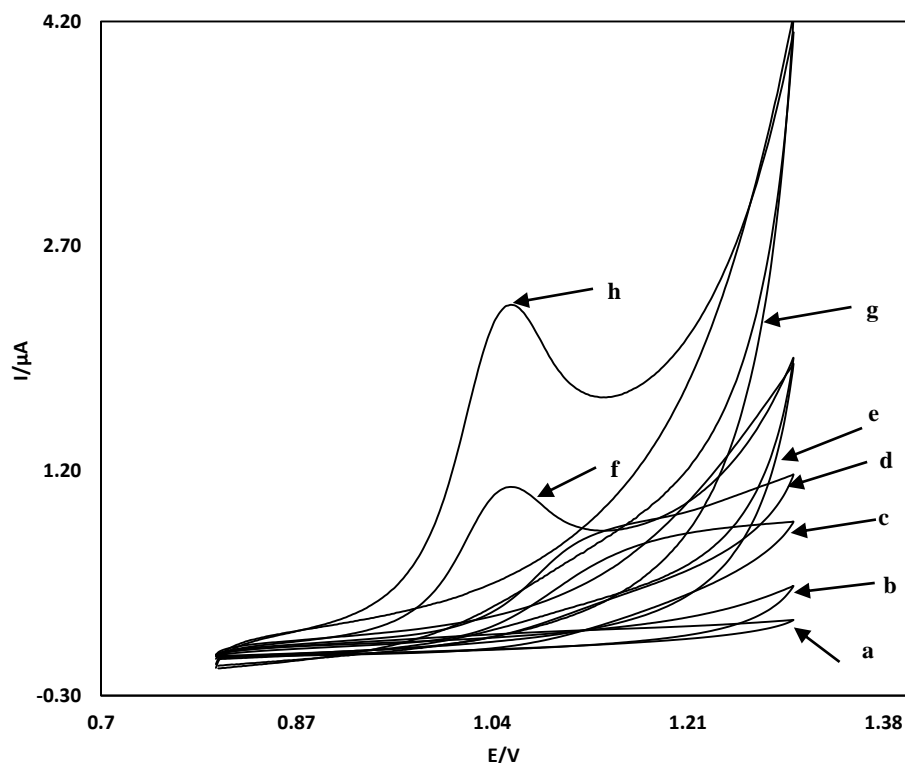
در روش اندازه‌گیری الکتروشیمیایی، پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده نسبت به افزایش غلظت ماده رنگزا در محلول ارزیابی می‌شود. برای این کار غلظت‌هایی معین از ماده رنگزا تهیه و رفتار الکتروشیمیایی الکتروود در محلول‌های رنگی تهیه شده به روش ولتامتری پالس تفاضلی ثبت می‌گردد. در ادامه نمودار خطی پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود طراحی شده، یعنی جریان حاصل از اکسایش ماده رنگزا در سطح الکتروود، نسبت به غلظت ماده رنگزا رسم گردیده (شکل ۴ ب) و برای محاسبه غلظت ماده رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شمای ۲: مراحل اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای با اکسید گرافن و نانوذرات نقره.



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح الکتروود، (الف) کربن شیشه‌ای عریان، (ب) اصلاح شده با اکسید گرافن و (ج) اصلاح شده با اکسید گرافن / نانوذرات نقره.



شکل ۴: پاسخ الکتروشیمیایی الکترودهای کربن شیشه‌ای عریان (d)، اصلاح شده با گرافن اکسید (c)، اصلاح شده با نانوذرات نقره (f) و اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره (h) نسبت به محلول ۰,۱ M بافر فسفات با (pH= ۷,۰) در حضور ۲۰,۰ μM رنگزای RO84 و سرعت روبش ۲۰ mv/s. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای a, b, e, g و به ترتیب مربوط به الکترودهای کربن شیشه عریان، اصلاح شده با اکسید گرافن، اصلاح شده با نانوذرات نقره و اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره در محلولی مشابه و در غیاب ماده رنگزا می‌باشند.

را به میزان ۱۱۰ میلی‌ولت به سمت مقادیر منفی‌تر کاهش دهد. یک پیک اکسایش در ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانوذرات نقره در حضور ماده رنگزای نارنجی ۸۴ مشاهده می‌شود (نمودار h)، این پیک در محلول عاری از ماده رنگزا ناپدید شده است (نمودار g). با مقایسه نمودار d و h، می‌توان بیان نمود که کامپوزیت نانوذرات نقره/اکسید گرافن توانسته مساحت سطحی الکتروکربن اصلاح شده را افزایش دهد، به طوری که پاسخ ولتامتری و حساسیت الکتروکربن اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره نسبت به الکتروکربن اصلاح شده با نانوذرات نقره تنها و اکسید گرافن تنها بیشتر است. بنابراین، بهترین اثر الکتروکاتالیستی برای اکسایش ماده رنگزای RO84 در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره به دست آمد.

علاوه بر مطالعه رفتار الکتروشیمیایی ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ بر روی الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانوذرات نقره به روش ولتامتری چرخه‌ای، اکسایش الکتروکاتالیستی ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ با استفاده از الکتروکربن شیشه‌ای

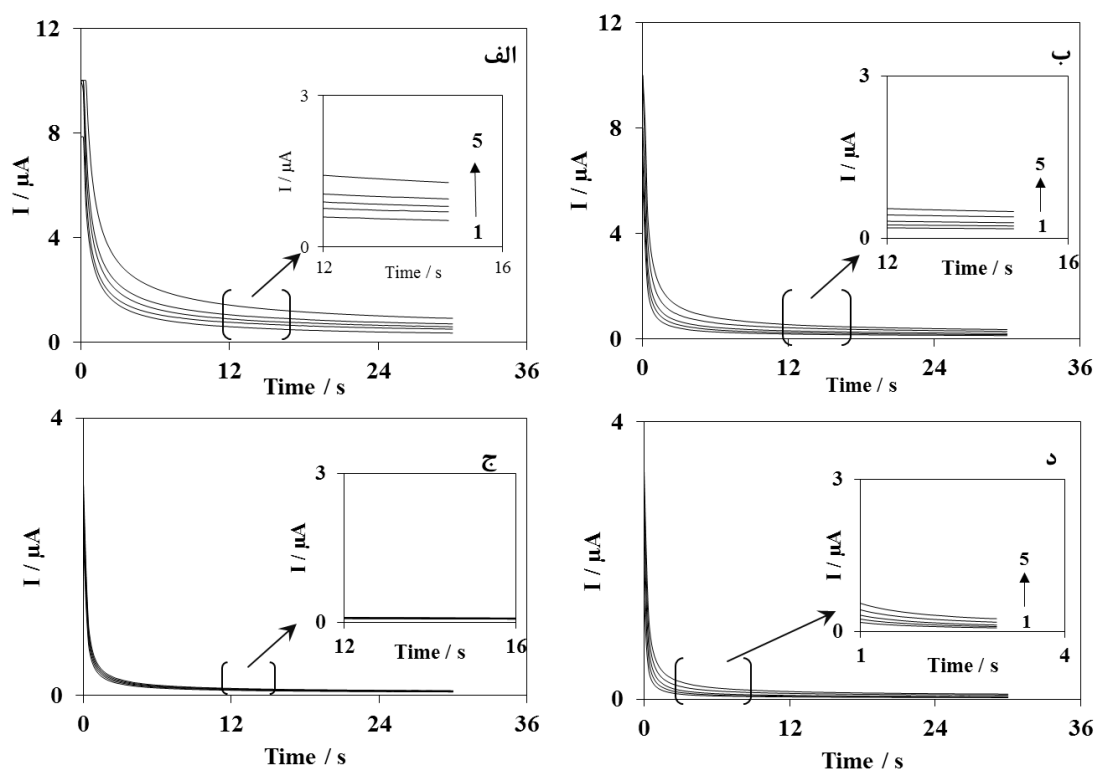
الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن و نانوذرات نقره در محلول ۰,۱ M بافر فسفات در حضور و عدم حضور ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که الکتروکربن شیشه‌ای عریان در حضور ماده رنگزا دارای یک سیگنال جریان تقریباً ۰,۸ μA است (نمودار d)، اما پس از تثبیت اکسید گرافن بر روی سطح الکتروکربن، شدت جریان به میزان ۰,۰۵ μA کاهش می‌یابد (نمودار c). در مطالعات صورت گرفته بر روی اصلاح الکتروکربن با اکسید گرافن، محققان نتیجه گرفته‌اند که اکسید گرافن به صورت جزئی رسانایی سطح را کاهش می‌دهد. به بیان دیگر، اکسید گرافن موجب کاهش سرعت انتقال الکتروکربن می‌گردد [۱۶، ۲۳، ۲۴]. در ولتاموگرام (f) که پاسخ الکتروشیمیایی الکتروکربن اصلاح شده با نانوذرات نقره است، مشاهده می‌شود که پتانسیل اکسایش (۱,۰۶ V) نسبت به الکترودهای عریان و اصلاح شده با اکسید گرافن (۱,۱۷ V) به میزان تقریبی ۱۱۰ mV کاهش یافته است. به نوعی می‌توان بیان داشت که نانوذرات نقره اثر کاتالیستی نسبت اکسایش ماده رنگزا بر سطح الکتروکربن داشته و در نتیجه قادر است تا پتانسیل اکسایش ماده رنگزای RO84

ارزیابی شد (شکل ۳ د). در این شرایط مشاهده می‌شود که با افزایش مقادیر ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در محلول، پاسخ الکتروود نیز به تناسب غلظت افزایش می‌یابد. هرچند، سیگنال‌های جریان به دست آمده در سطح این الکتروود بسیار کمتر از الکتروودهای اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره می‌باشند. همان‌طور که در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نیز مشاهده شد (شکل ۲)، در محلول‌های با غلظت مشابه ماده رنگزا، سیگنال‌های جریان بیشتری با کمک الکتروود اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره نسبت به الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نقره (شکل ۳ ب) به دست آمد.

۳-۳- اندازه‌گیری ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴

اندازه‌گیری‌های ولتامتری پالس تفاضلی برای تعیین دامنه خطی و حدتشخیص ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ توسط الکتروود پیشنهادی انجام پذیرفت. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره نسبت به غلظت‌های مختلف ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در شکل ۴ (الف) نشان داده شده‌اند.

اصلاح شده با اکسید گرافن، اصلاح شده با نانوذرات نقره و اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره به روش کروئامپرومتری نیز بررسی شد. کروئامپروگرام‌های رسم شده در شکل ۳ (الف تا ج) مربوط بررسی رفتار الکتروودهای یاد شده در حضور غلظت‌های مختلف رنگزا ($20.0 - 5.0 \mu\text{M}$) در پله پتانسیل 1.06 V می‌باشد. این آزمایش برای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن اکسید در پله پتانسیل 1.17 V (شکل ۳ د) تکرار شد. در این شکل مشاهده می‌گردد که پاسخ کروئامپرومتری الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره در پله پتانسیل 1.06 V - یعنی شدت جریان - متناسب با غلظت‌های مختلف ماده رنگزا است، که بیشتر از پاسخ دو الکتروود دیگر می‌باشد. به عبارت دیگر، با افزایش غلظت ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در دامنه $20.0 - 5.0 \mu\text{M}$ در محلول، پاسخ الکتروود در طی زمان کمتر از ۳ ثانیه به نسبت مشخصی افزایش می‌یابد. این در حالی است که کروئامپروگرام‌های الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن در پتانسیل 1.06 V بر روی هم قرار گرفته‌اند، که نشان می‌دهد ماده رنگزای مورد مطالعه در این پتانسیل اکسید نشده‌اند. به همین دلیل پاسخ کروئامپرومتری این الکتروود در پتانسیل 1.17 V نیز



شکل ۳: پاسخ کروئامپرومتری الکتروودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (الف) اکسید گرافن/نانوذرات نقره، (ب) نانوذرات نقره، (ج) اکسید گرافن در محلول بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 7.0$) در پتانسیل 1.06 V (د) با اکسید گرافن در پتانسیل 1.17 V . اعداد ۱ تا ۵ نمایشگر غلظت‌های $20.0 - 5.0 \mu\text{M}$ از ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ می‌باشد.

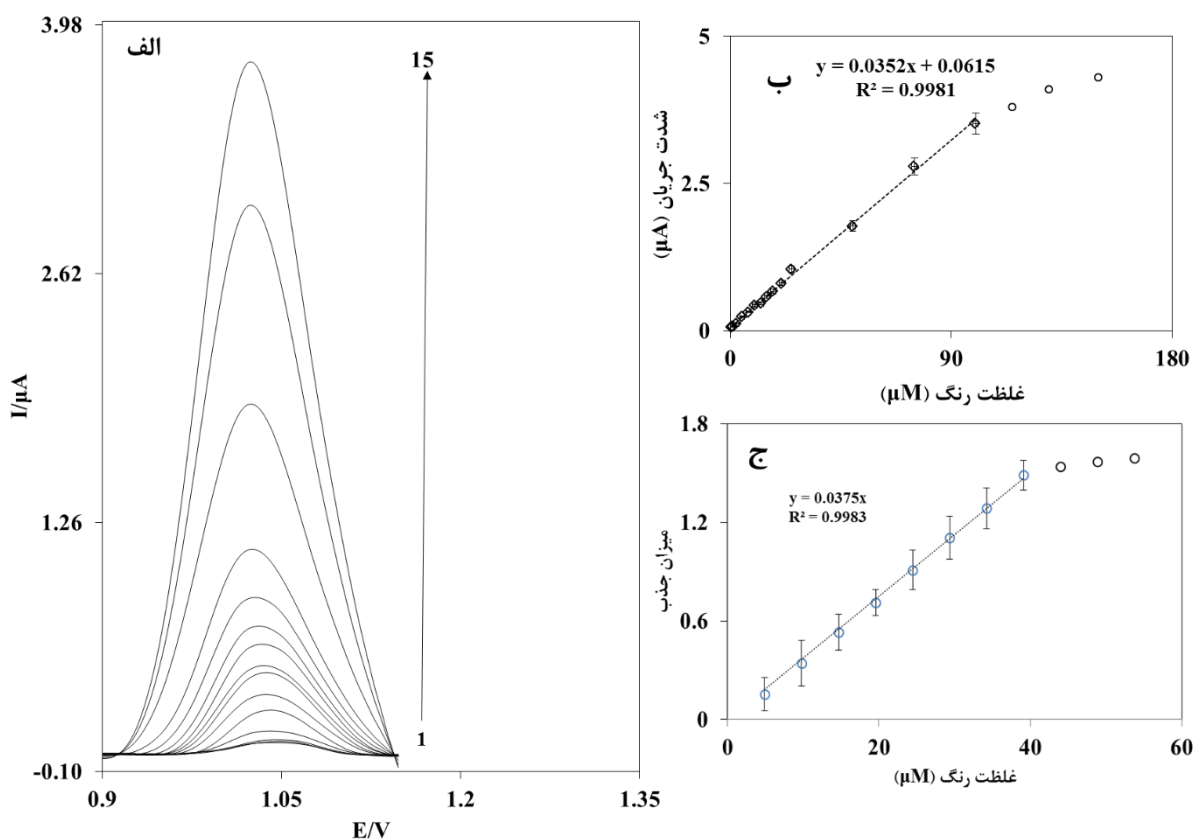
آزمایش ۱۰ مرتبه تکرار شد، حساسیت روش برابر $0.60 \pm 0.02 \mu\text{A}$ با انحراف استاندارد ۳,۳٪ به دست آمد.

علاوه بر آن به منظور مطالعه پایداری الکتروود اصلاح شده، چندین الکتروود با روش مشابه شرح داده شده در بخش ۲-۲ ساخته شد. سپس عملکرد الکتروودهای تهیه شده در دامنه زمانی ۱ تا ۱۲ روز با روش شرح داده شده در بخش ۲-۳ بررسی گردید. نتایج بررسی نشان داد که الکتروودهای تهیه شده تا ۵ روز نخست پایداری مناسبی داشته و پس از ۵ روز، پاسخ الکتروودها بیش از ۵٪ کاهش یافته است.

مقایسه میان عوامل تجزیه‌ای روش الکتروشیمیایی با روش طیف‌سنجی نوری و سایر روش‌های مرسوم در جدول ۲ آورده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که عملکرد تجزیه‌ای روش پیشنهادی نسبت به روش طیف‌سنجی بسیار وسیع‌تر بوده و نسبت به سایر روش‌های ذکر شده مطلوب می‌باشد. ضمن آنکه حدتشخیص روش پیشنهادی بسیار کمتر از روش طیف‌سنج نوری و قابل مقایسه با سایر روش‌ها است.

همان‌طور که ملاحظه می‌گردد ولتاموگرام‌ها در دامنه $0.85 \text{ V} - 0.50 \text{ V}$ ترسیم شده‌اند و جریان پیک اکسایش ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ بر سطح الکتروود تهیه شده در 1.05 V واقع شده است. این ولتاموگرام‌ها در دامنه غلظتی $100.0 - 0.05 \mu\text{M}$ با افزایش غلظت ماده رنگزا، شدت پیک کاتدی نیز افزایش می‌یابد، و رابطه خطی بین غلظت ماده رنگزا و پاسخ الکتروود اصلاح شده وجود دارد. با کمک شیب نمودار شکل ۴ (ب) می‌توان حدتشخیص ماده رنگزا در سطح الکتروود اصلاح شده را با استفاده از رابطه $C_m = 3Sb/m$ محاسبه نمود [۲۵]. در این معادله Sb انحراف استاندارد پاسخ الکتروود اصلاح شده در محلول عاری از ماده رنگزا با ۱۴ مرتبه تکرار و m شیب نمودار کالیبراسیون می‌باشد. حد تشخیص $0.02 \mu\text{M}$ برای روش پیشنهادی نسبت به ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ به دست آمد.

به منظور بررسی حساسیت و دقت روش پیشنهادی در اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در محلول‌های آبی، محلولی حاوی $40.0 \mu\text{M}$ تهیه و الکتروود ساخته شده در آن غوطه‌ور گردیده و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی انجام پذیرفت. این



شکل ۴- الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن/نانوذرات نقره در محلول حاوی غلظت‌های متفاوت از ماده رنگزای RO84. ارقام ۱۵-۱ نشان دهنده غلظت‌های $100.0 - 0.05 \mu\text{M}$ می‌باشد. ب) نمودار جریان اکسایش ماده رنگزای RO84 به عنوان تابعی از غلظت ماده رنگزا و ج) منحنی کالیبراسیون ماده رنگزای RO84 ($50.0 - 0.05 \mu\text{M}$) به روش طیف‌سنج نور مرئی.

حضور گونه‌های آلی و مواد رنگزای موجود در محلول تا نسبت مولی ذکر شده تأثیری بر تعیین غلظت ماده رنگزای RO84 ندارند. میانگین درصد بازیابی $98.9 \pm 3.5\%$ برای اندازه‌گیری RO84 در حضور تمامی یون‌ها و مواد رنگزای ذکر شده مشاهده شد. می‌توان نتیجه گرفت که این روش می‌تواند به طور موفقیت‌آمیز برای تعیین مقادیر ناچیز RO84 در پساب به کار گرفته شود.

۳-۵- کاربرد روش

امکان استفاده از این روش برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی RO84 در نمونه‌های جمع‌آوری شده از دو کارخانه نساجی در یزد ارزیابی شد. این نمونه‌ها در بازه‌زمانی جمع‌آوری شد که در فرآیند رنگرزی یا چاپ از ماده رنگزای RO84 استفاده شده بود. حجم مشخصی از نمونه پساب (حدود 4 ml) بدون آماده‌سازی اولیه یا فیلتراسیون به سل الکتروشیمی منتقل و با 6 ml محلول بافر فسفات 0.1 M با pH 7.0 رقیق گردید. غلظت ماده رنگزا در محلول به روش ولتامتری پالس تفاضلی و به کمک رابطه کالیبراسیون شکل (2-ب) محاسبه می‌گردد. علاوه بر آن به منظور ارزیابی روش و دقت اندازه‌گیری، مقادیری مشخص از ماده رنگزا به محلول اضافه شده و غلظت نهایی با سه بار تکرار محاسبه شد. نتایج این ارزیابی در جدول 4 آورده شده است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که مقادیر بازیابی گزارش شده برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی ماده رنگزا قابل قبول بوده و در دامنه $98.1\% - 103.2\%$ می‌باشد. هیچ‌گونه خطای سیستماتیک را نمی‌توان در روش افزایش استاندارد برای اندازه‌گیری ماده رنگزای RO84 در نمونه محلول‌ها مشاهده نمود.

با این حال اشاره می‌شود که روش حاضر برای اندازه‌گیری ماده رنگزای راکتیو نارنجی 84 در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و سایر یون‌های مداخله‌کننده قابل استفاده می‌باشد. این در حالی است که در بیشتر مطالعه‌های ذکر شده در جدول، آنالیت قبل از اندازه‌گیری بایستی از محلول به روش پیش تغلیظ یا خالص‌سازی جدا شوند. علاوه بر آن اغلب دستگاه‌ها، روش‌ها (مانند CCPC) و الکتروده‌های مورد استفاده (مانند الکتروده جیوه) گرانیقیمت بوده و کاربری دشواری دارد. حال آنکه، پس از اصلاح الکتروده، مراحل اندازه‌گیری به روش الکتروشیمیایی به صورت آبی، بدون جداسازی و در حضور نانوذرات صورت می‌گیرد. به ویژه در خصوص الکتروده جیوه، که عوامل موثر بر مسائل زیست‌محیطی به دلیل اکسایش جیوه و مشکلات کاربری این نوع الکتروده‌ها در سال‌های اخیر کمتر مورد توجه قرار گرفته است. مزیت اصلی روش پیشنهادی، تجهیزات و هزینه آزمایش ارزان‌تر، کاربری راحت، حساسیت بالا، سرعت آنالیز بالاتر و زیست‌سازگار بودن است.

الکتروده تهیه شده نسبت به ضربه‌های مکانیکی حساس بوده و کارایی آن پس از آسیب مکانیکی به شدت افت می‌کند. علاوه بر این، استفاده از آن در محیط‌های به شدت آلوده حاوی یون‌های آهن (III) و (II) به دلیل آلوده شدن سطح امکان‌پذیر نیست.

۳-۴- اثر یون‌های مداخله‌کننده

تأثیر حضور آلاینده‌ها و یون‌های محلول در آب که اغلب در حمام رنگرزی یا پساب دفع شده از کارخانه نساجی موجود هستند، بر اندازه‌گیری ماده رنگزای RO84 نیز مورد ارزیابی قرار گرفت، که نتایج آن در جدول 3 آورده شده است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که

جدول 2: مقایسه عملکرد تجزیه‌ای روش پیشنهادی با سایر روش‌ها در اندازه‌گیری مواد رنگزا.

| مرجع | فرآیند قبل از اندازه‌گیری | حد تشخیص (μM) | دامنه خطی (μM) | روش اندازه‌گیری | مواد مورد استفاده | ماده رنگزای مورد مطالعه |
|----------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| کار حاضر | - | 0.02 | 0.05-100.0 | DPV | AgNP/GO/GCE | راکتیو نارنجی 84 |
| کار حاضر | Filtration | 4.8 | 4.8-53.0 | SP | - | راکتیو نارنجی 84 |
| 12 | Heating/Elution | 0.065 | 0.1-30.0 | SFPM | PEI/ Cu nanoclusters | سودان I |
| 16 | SPE | 0.03 | 0.03-16.0 | SP | F-TiO ₂ | آلیزارین ویولت |
| 19 | SPE | 0.015 | 0.25-3.0 | DPV | PGA/GCE | مستقیم قرمز 13 |
| 20 | Polarization | 0.5 | 0.9-700.0 | CCPS | MFE | مالاشیت سبز |
| 21 | - | 0.4 | 0.6-1.5 | DPV | GCE | راکتیو مشکی 5 |
| 22 | - | 0.068 | 0.1-1.0 | DPV | MWCNT/AuE | آمارانات |
| 26 | - | 0.027 | 0.1-7.0 | DPV | MWCNT/GCE | اسیدی سبز 25 |

*MWCNT: نانولوله کربنی چنددیواره، GCE: الکترو کربن شیشه‌ای، AuE: الکتروده طلا، PGA: اسید پلی گلوتامیک، MFE: الکتروده فیلم جیوه، F-TiO₂: نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم عامل‌دار شده، PEI: پلی اتیلن ایمین، DPV: ولتامتری پالس تفاضلی، SP: طیف‌سنج نور مرئی، CCPS: روبش پتانسیل جریان ثابت، SPE: جداسازی فاز جامد.

جدول ۳: محدودیت مجاز گونه‌های مداخله‌کننده در اندازه‌گیری μM ۲۰,۰ ماده رنگزای RO84.

| نسبت مولی | گونه مداخله‌کننده |
|-----------|----------------------------------|
| ۱۰۰۰> | Na^+ |
| ۱۰۰۰> | Ca^{2+} |
| ۱۰۰۰ | Zn^{2+} |
| ۶۰۰ | Cl^- |
| ۷۰۰ | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ |
| ۱۰۰۰ | NO_3^- |
| ۱۰۰۰ | CO_3^{2-} |
| ۱۰۰۰ | HSO_4^- |
| ۱۰۰۰ | SO_4^{2-} |
| ۱۰۰۰ | PO_4^- |
| ۱۰ | $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ |
| ۱۰۰۰ | CH_3COO^- |
| ۷۰۰ | بازیک بنفش ۱۰ |
| ۸۰۰ | راکتیو زرد ۲۸ |
| ۱۰۰۰ | راکتیو نارنجی ۱۶ |
| ۱۰۰ | دیسپرس قرمز ۱۳ |
| ۵۰ | بازیک قرمز ۷۶ |

جدول ۴: نتایج آنالیز ماده رنگزای RO84 در نمونه‌های پساب دفع شده از دو کارخانه نساجی.

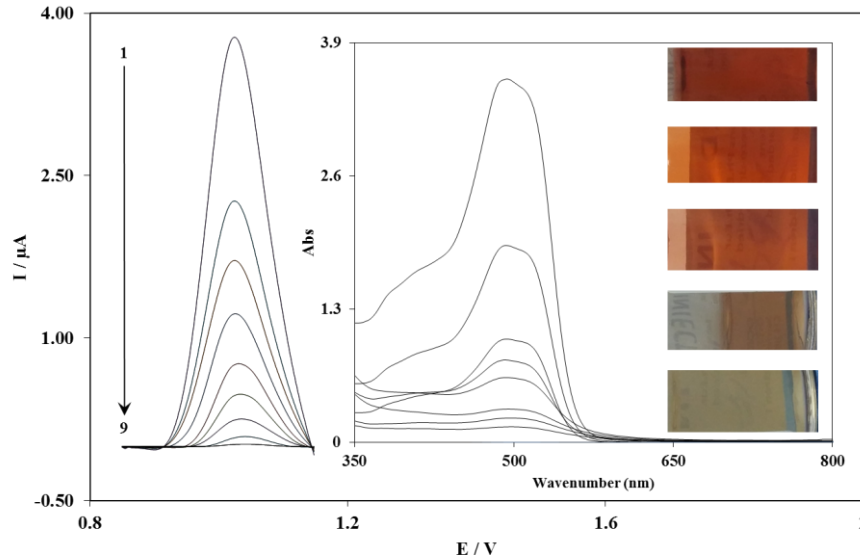
| نمونه جمع‌آوری شده | مقدار افزوده شده (μM) | مقدار اندازه‌گیری شده (μM) | درصد بازیابی % |
|--------------------|------------------------------------|---|----------------|
| شرکت ۱ | - | ۲,۳ | - |
| | ۱۰ | ۱۲,۷ | ۱۰۳,۲ |
| | ۲۰ | ۲۲,۱ | ۹۹,۱ |
| | ۳۰ | ۳۲,۵ | ۱۰۰,۶ |
| شرکت ۲ | - | ۵,۱ | - |
| | ۱۰ | ۱۴,۸ | ۹۸,۱ |
| | ۲۰ | ۲۵,۴ | ۱۰۱,۱ |
| | ۳۰ | ۳۴,۹ | ۹۹,۴ |

تفرق امواج نور مرئی توسط نانوذرات، اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی نوری دچار خطا می‌گردد. حال آن که روش اندازه‌گیری الکتروشیمیایی یک روش آسان و مطمئن برای اندازه‌گیری آنالیت در حضور گونه‌های متنوع موجود در محلول می‌باشد. در پایان، آزمایشی برای تعیین کنترل غلظت ماده رنگزای RO84 در محلول، هنگامی که در معرض فرآیند تخریب سونوالکتروشیمیایی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم قرار گرفته طراحی و انجام پذیرفت. به این منظور مقداری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (۰,۰۲۷ گرم) به محلول بافر فسفات ۰,۱ M (pH=۷,۰) حاوی μM ۱۰۰,۰ ماده رنگزای RO84 اضافه گردید. پتانسیل ثابت ۱,۰۱ V طی مدت ۹۰ دقیقه به الکترو

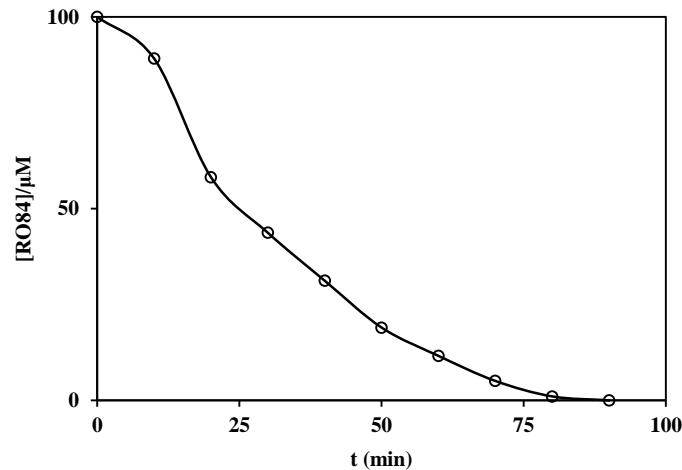
هدف اصلی این مقاله ارائه یک روش الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری مستقیم ماده رنگزای طی فرآیند تخریب در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به روش سونوالکتروشیمیایی می‌باشد. در حقیقت اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌ها در طی مراحل و فرآیندهای مختلف به منظور تشخیص سازوکار عمل تخریب و تعیین عوامل سینتیک و ترمودینامیکی دارای اهمیت است [۲۷، ۲۸]. این درحالی است که به دلیل حضور نانوذرات امکان اندازه‌گیری مستقیم و درجای غلظت باقی‌مانده آلاینده‌ها به روش‌های طیف‌سنجی نوری به سادگی میسر نبوده و به فرآیندهای فیلتراسیون و یا سانتریفیوژ نیاز داشته که دارای اشکالاتی در تعیین دقیق غلظت می‌باشند. در واقع به دلیل

محلول‌های رنگی نیز روند بی‌رنگ شدن تدریجی محلول در طی فرآیند تخریب الکتروشیمیایی نشان داده شده است. در شکل ۶ روند کاهش غلظت اندازه‌گیری شده ماده رنگزا در محلول نسبت به زمان فرآیند سونوالکتروشیمیایی نشان داده شده است. در مجموع می‌توان پیشنهاد نمود که روش ارایه شده در این کار برای اندازه‌گیری مستقیم و سریع ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در حضور یون‌های مداخله‌کننده، گونه‌های آلی و غیرآلی قابل استفاده می‌باشد.

ذغال کربنی غوطه‌ور در محلول ماده رنگزا به کمک دستگاه یادشده در بخش تجربی اعمال گردید. هر ۱۰ دقیقه حجم مشخصی از محلول جدا گشته و برای انجام آزمایش‌های ولتامتری پالس تفاضلی استفاده می‌شود. همانطور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود پیک اکسایشی RO84 در پتانسیل ۱,۰۱ V با گذشت زمان تخریب سونوالکتروشیمیایی به تدریج ناپدید می‌شود. همچنین پیک مشخصه جذبی ماده رنگزا در طول موج ۴۹۵ nm نیز با گذشت زمان تخریب رفته رفته کاهش یافته و ناپدید می‌گردد. در تصاویر گرفته شده از



شکل ۵: تغییرات سیگنال جریان ولتاموگرام پالس تفاضلی و طیف جذبی به عنوان تابعی از زمان تخریب سونوالکتروشیمیایی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم. (شرایط تخریب ماده رنگزا: pH = ۷,۰, ۰,۰۲۷ گرم دی‌اکسید تیتانیم، ۱,۰۱ ولتاژ اعمالی، غلظت اولیه ماده رنگزا ۲۰,۰ μM) ارقام ۱-۹ نشان دهنده زمان فرآیند از ۱۰ تا ۹۰ دقیقه).



شکل ۶: نمودار تغییرات غلظت ماده رنگزای RO84 نسبت به زمان فرآیند تخریب سونوالکتروشیمیایی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم.

محلول تاثیر بر پاسخ روش پیشنهادی نسبت به ماده رنگزای مورد مطالعه نداشته و نتایج حاکی از قابل اطمینان بودن روش برای اندازه‌گیری ماده رنگزا در محلول‌های واقعی بود. غلظت ماده رنگزا در طول فرآیند تخریب به روش سونوالکتروشیمیایی بدون جداسازی اولیه و به صورت هم‌زمان تعیین گردید. علاوه بر این، غلظت ماده رنگزا در محلول‌های پساب جمع‌آوری شده از شرکت‌های نساجی تعیین و گزارش گردید.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی بوده و تحت حمایت مالی باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان واحد یزد انجام شده است.

۴- نتیجه‌گیری

روشی جدید بر پایه اندازه‌گیری الکتروشیمیایی برای تعیین مستقیم غلظت مواد رنگزا در محلول‌های آبی در حال تخریب به روش سونوالکتروشیمیایی در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم ارائه شد. این اندازه‌گیری در سطح الکتروکربن شیشه‌ای که از طریق اصلاح الکتروکربن شیشه‌ای با نانوذرات نقره و اکسید گرافن ساخته شده بود، انجام شد. ترکیب نانوذرات نقره و اکسید گرافن با افزایش مساحت سطحی الکتروکربن توانست پاسخ ولتامتری و حساسیت الکتروکربن را نسبت به الکتروکربن اصلاح شده با نانونقره تنها و اکسید گرافن بهبود دهد، به طوری که پاسخ الکتروکربن اصلاح شده در محدوده وسیع $0.05 - 100.0 \mu\text{M}$ نسبت به ماده رنگزای RO84 خطی بوده و حد تشخیص 20.0 nM به دست آمد. حضور یون‌ها و نانوذرات موجود در

۵- مراجع

1. M. Khajeh Mehrizi, A. Mahmudi, Decoloration of disperse blue 56 using UV/H₂O₂/MWCNTs. *Prog. Color Colorants Coat.* 8 (2015), 123-133.
2. ن. نصیرزاده، م. دهقانی، س. جعفری. تخریب ماده رنگزای بازیگ قرمز ۱۳ با فرآیند ترکیبی سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات TiO₂. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* (۱۳۹۵)، ۱۰، ۱۴۴-۱۳۷.
3. M. A. Radi, N. Nasirizadeh, M. Rohani-Moghadam, M. Dehghani, The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49. *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015), 609-615.
4. M. R. Seyedmir, M. Dehghani, A. Nazari, N. Nasirizadeh, Optimization of photo-degradation of direct blue 258 using nano Titanium Oxide with response surface method. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.* 6 (2017), 5-12.
5. A. Etamadifar, M. Dehghani, S. Jafari, N. Nasirizadeh, Evaluation of sonoelectrochemistry for degradation of basic yellow 28 in present of titanium dioxide. *Appl. Chem.* 42 (2017) 125-137.
6. ر. ابراهیمی پریسا، ح. رسالتی، ر. سبازودخیز، مروری بر اهمیت و کاربرد انواع رنگدانه‌ها و رنگ‌های مورد مصرف در صنایع کاغذسازی. *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ.* (۱۳۹۳)، ۴، ۱۹-۱۱.
7. S. Ghanean, M. Ghanbar Afjeh, Application of derivative spectrophotometry to determine the relation between color intensity and dye concentration of madder. *Prog. Color Colorants Coat.* 9 (2016), 183-194.
8. A. Shams-Nateri, Evaluating dye concentration in bi-component solution by PCA-MPR and PCA-ANN Techniques. *Prog. Color Colorants Coat.* 6(2013), 129-139.
9. L. H. Wang, H. Shu-Juan, Studies on the voltammetric behavior of azo dyes and its determination in cosmetic products. *Russ. J. Electrochem.* 46 (2010), 1414-1418.
10. L. Li, Z. Z. Lin, X. Chen, H. Zhang, Y. Lin, Z. Lai, Z. Huang, Molecularly imprinted polymers for extraction of malachite green from fish samples prior to its determination by HPLC. *Microchim. Acta.* 182 (2015), 1791-1796.
11. L. Tan, K. Chen, R. He, R. Peng, C. Huang, Temperature sensitive molecularly imprinted microspheres for solid-phase dispersion extraction of malachite green, crystal violet and their leuko metabolites. *Microchim. Acta.* 183 (2016), 2991-2999.
12. Y. Ling, J. X. Li, F. Qu, N. B. Li, H. Q. Luo, Rapid fluorescence assay for Sudan dyes using polyethyleneimine-coated copper nanoclusters. *Microchim. Acta.* 181 (2014) 1069-1075.
13. S. Wang, S. Lv, Z. Guo, F. Jiang, Solid-phase microextraction of Methylene Blue using carboxy graphene-modified steel wires, and its detection by electrochemiluminescence. *Microchim. Acta.* 181 (2014) 427-433.
14. S. Shojaei, N. Nasirizadeh, M. Entezam, M. Koosha, M. Azimzadeh, An electrochemical nanosensor based on molecularly imprinted polymer (MIP) for detection of gallic acid in fruit juices. *Food Anal. Method.* 9 (2016), 2721-2731.
15. N. Nasirizadeh, Z. Shekari, M. Dehghani, S. Makarem, Delphinidin immobilized on the silver nanoparticles for simultaneous determination of ascorbic acid, noradrenalin, uric acid, and tryptophan. *J. Food Drug Anal.* 24 (2016), 406-416.
16. ا. پژوتن، م. آرامی، ه. بهرامی، ن. م. محمودی، م. نیک‌آذر، رنگبری رنگزاهای نساجی با استفاده از روش انعقاد الکتروشیمیایی در سیستم‌های یک جزئی و دو جزئی. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* (۱۳۹۰)، ۵، ۲۱۶-۲۰۷.
17. A. Mohammadi, A. Aliakbarzadeh Karimi, H. Fallah Moafi, Adsorption and photocatalytic properties of surface-modified TiO₂ nanoparticles for methyl orange removal from aqueous solutions. *Prog. Color Colorants Coat.* 9 (2016), 249-260.
18. M. Azimzadeh, M. Rahaei, N. Nasirizadeh, H. Naderi-Manesh, Application of Oracet Blue in a novel and sensitive electrochemical biosensor for detection of microRNA. *Anal. Method.* 7 (2015), 9495 - 9503.
19. D. P. Santos, M. A. G. Trindade, R. A. G. Oliveira, M. E. Osugi, A. R. Bianchi, M. V. B. Zanoni, Electrochemical method for quantitative determination of trace amounts of disperse dye in wastewater. *Color. Technol.* 130 (2013), 43-47.
20. D. A. Vishenkova, E. I. Korotkova, V. A. Sokolova, B. Kratochvil, Electrochemical determination of some

- triphenylmethane dyes by means of voltammetry. *Procedia Chemistry*. 15 (2015), 109 – 114.
21. A. Radi, M. R. Mostafa, T. A. Hegazy, R. M. Elshafey, electrochemical study of vinylsulphone azo dye reactive black 5 and its determination at a glassy carbon electrode. *J. Anal. Chem.* 67 (2012), 890–894.
 22. S. Chandran, L. A. Lonappan, D. Thomas, T. Jos, K. G. Kumar, Development of an electrochemical sensor for the determination of amaranth: a synthetic dye in soft drinks. *Food Anal. Methods*. 7 (2014) 741–746.
 23. M. Azimzadeh, M. Rahaie, N. Nasirizadeh, Kh. Ashtari, H. Naderi-Manesh, An electrochemical nanobiosensor for plasma miRNA-155, based on graphene oxide and gold nanorod, for early detection of breast cancer. *Biosens. Bioelectron.* 77 (2016) 99-106.
 24. S. Hajihosseini, N. Nasirizadeh, M. S. Hejazi, P. Yaghmai, A sensitive DNA biosensor fabricated from gold nanoparticles and graphene oxide on a glassy carbon electrode. *Mater. Sci. Eng. C*. 61 (2016), 506–515.
 25. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principles of Instrumental analysis, 5th Edition Ed., Saunders College Publishing, London, 1998.
 26. R. de Oliveira, F. Hudari, J. Franco, M. V. B. Zanoni, Carbon nanotube-based electrochemical sensor for the determination of anthraquinone hair dyes in wastewaters. *Chemosensors*. 3 (2015), 22-35.
 27. S. Mohammadi-Aghdam and M. E. Olya, Degradation of C. I. Basic Blue 41 using modified tio₂ nanocomposite in a rectangular semibatch photoreactor. *Prog. Color Colorants Coat.* 8 (2015), 47-57.
 28. M. E. Olya, A. Pirkarami, M. Soleimani and N. Yousefi Limaee, Decolorization of acid dye using sono-based processes: sonoelectrochemical, sonophotoelectrochemical and sonophotoelectro catalysis. *Prog. Color Colorants Coat.* 7(2014), 105-120.