

## ارایه روشی حساس و گزینش پذیر برای اندازه گیری تترا بوتیل بنزوکینون در روغن های خوراکی

هستی پورمددکار<sup>۱</sup>، نوید نصیری زاده<sup>۲\*</sup>، سعید جعفری<sup>۳</sup>، محمد دهقانی<sup>۴</sup>

۱. کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

۲. دانشیار گروه پلیمر، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

۳. دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

۴. دانشجوی دکترا نساجی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

\*نویسنده مسئول مکاتبات: nasirizadeh@iauyazd.ac.ir

(دریافت مقاله: ۹۷/۶/۱۷ پذیرش نهایی: ۹۸/۳/۱)

### چکیده

حضور مقادیر کم تر شری بوتیل هیدروکینون یا محصول متابولیتی آن، تترا بوتیل بنزوکینون (TBQ)، به دلیل تمایل زیاد به گروه های تیول دار پروتئین ها یا دیواره سلول ها ممکن است مانع تکثیر سلولی و بروز ناهنجاری های بیولوژیک شوند. هدف از این پژوهش ساخت یک نانوحسگر الکتروشیمیایی بر پایه پلیمر قالب مولکولی برای شناسایی TBQ در نمونه های روغن خوراکی می باشد. این مطالعه از نوع متدولوژیک بوده و جامعه آماری شامل نمونه های روغن خوراکی حاوی TBQ است. تأثیر عوامل مختلف نظیر مقدار پلیمر قالب مولکولی و نانولوله های کربنی در ساخت الکتروود کربن سرامیکی اصلاح شده و هم چنین pH محلول پیش تغلیظ و زمان اقامت نانوحسگر تهیه شده در محلول پیش تغلیظ بر میزان جریان حاصل از اکسایش TBQ بر اساس روش سطح پاسخ بهینه سازی شد. برای تعیین مقدار TBQ موجود در نمونه های روغن از روش ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شده است. مورفولوژی پلیمرهای قالب مولکولی و حسگر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی تشریح شد. شرایط بهینه برای جداسازی و اندازه گیری TBQ در روغن خوراکی شامل ۱۰ میلی گرم نانولوله کربنی چند دیواره، ۳۰ میلی گرم پلیمر قالب مولکولی برای تهیه الکتروود کربن سرامیکی اصلاح شده به عنوان نانوحسگر و مدت زمان ۸ دقیقه در محلول حاوی بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۱۰/۰ حاصل گردید. روش پیشنهادی قادر به شناسایی TBQ در نمونه های روغن در محدوده غلظتی ۶-۶۸۰ نانومولار با حد تشخیص ۳/۱ نانومولار می باشد. بر اساس نتایج به دست آمده، روش پیشنهادی مبتنی بر حسگر تهیه شده می تواند به عنوان ابزاری مناسب جهت اندازه گیری TBQ در نمونه های روغن خوراکی در صنایع و آزمایشگاه های تخصصی به کار برده شود.

**واژه های کلیدی:** ترشری بوتیل بنزوکینون، روغن خوراکی، پلیمر قالب مولکولی، الکتروود کربن سرامیکی

## مقدمه

امروزه مشغله فراوان افراد و رویکرد جامعه نسبت به مصرف چربی به‌ویژه سرخ‌کردنی‌ها موجب شده تا مصرف روغن‌های خوراکی بیش از حد افزایش یابد. در طول سرخ کردن عمیق مجموعه‌ای از واکنش‌ها مانند هیدرولیز، اکسیداسیون، پلیمریزاسیون و ایزومریزاسیون اتفاق می‌افتد که منجر به تشکیل ترکیبات مؤثر بر ویژگی‌های حسی، کاربردی و تغذیه‌ای روغن سرخ‌کردنی می‌گردد (Azadmard-Damirchi and Torbati, 2015). در تولید روغن‌های خوراکی معمولاً آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی استفاده می‌شود تا در طی سرخ کردن و نگهداری تغییرات نامطلوب کاهش یافته و ماندگاری محصول سرخ‌شده افزایش یابد. ترکیبات فنولی به‌ویژه خانواده کینون‌ها (تترابوتیل هیدروکینون (TBHQ)، بوتیل هیدروکسی آنیزول (BHA) و تترابوتیل بنزوکینون (TBQ) از جمله آنتی‌اکسیدان‌های پرکاربرد در تولید روغن‌های گیاهی و حیوانی هستند (Dorni et al., 2018). مصرف بیش از اندازه این ترکیبات یا تجمع مقادیر بالای آن‌ها در بدن می‌تواند اثرات مضر بر سلامتی انسان داشته باشند (Aluyor et al., 2009). TBHQ یا محصول متابولیتی آن TBQ، به دلیل تمایل زیاد به گروه‌های تیول دار ممکن است به گروه‌های سیستمین پروتئین‌ها یا دیواره سلول‌ها برهم‌کنش داشته و مانع تکثیر سلولی شوند (Silva and Lidon, 2016). حتی برخی از پژوهشگران ادعا داشته‌اند این ترکیبات ممکن است با رشته‌های DNA برهم‌کنش داشته و حالت ایده‌آل مارپیچی آن‌ها را تغییر دهند. (Elshafie et al., 2012). با توجه به اثرات سمی و سرطان‌زایی

آنتی‌اکسیدان‌های مصنوعی روی سلامتی انسان، در سال‌های اخیر توجه محققان به سوی روش‌های شناسایی ترکیبات آنتی‌اکسیدانی مضر معطوف شده است (Pan et al., 2014). لذا با توجه به نکات ذکر شده تاکنون روش‌هایی از قبیل اسپکتروفتومتر جذبی (Espinosa-Mansilla et al., 1996)، کروماتوگرافی گازی (Ding and Zou, 2012) کروماتوگرافی با عملکرد بالا (Li et al., 2015) و الکترو شیمی (Tormin et al., 2012; Thomas et al., 2015; Goulart et al., 2014) برای اندازه‌گیری آنتی‌اکسیدان‌ها به‌کار برده شده‌اند. در این بین، روش الکتروشیمی مبتنی بر الکترودهی اصلاح شده به‌عنوان روش‌های حساس و گزینش‌پذیر به‌طور گسترده در تجزیه‌های زیست‌محیطی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

روش‌های الکتروشیمیایی یکی از روش‌های سریع، مؤثر و کارآمد برای شناسایی ترکیبات آلی و بیولوژیکی می‌باشد (Hajisafari and Nasirizadeh, 2017). در روش‌های الکتروشیمیایی با اصلاح ساختاری یا شیمیایی الکترودها می‌توان دقت، صحت، حساسیت و گزینش‌پذیری حسگر را نسبت به یک ماده خاص بهبود بخشید (Aghaei et al., 2017; Aghili et al., 2017). پلیمرهای قالب مولکولی (Molecular Imprinted Polymers, MIP)، ماتریسی پلیمری حاوی جایگاه‌های اختصاصی مولکول الگو هستند، این نوع پلیمرها به‌روش توده‌ای در حضور مولکول الگو تشکیل می‌شوند و پس از استخراج مولکول الگو به کمک حلال جایگاه‌های اختصاصی در بطن پلیمر ایجاد می‌شوند (Selvolini and Marrazza, 2017). این نوع پلیمرها

نانولوله کربنی چند دیواره (تقویت کننده جریان، NanoLab USA) و گرافیت می‌باشند. این کامپوزیت به‌روش سل ژل تهیه شده است (Jafari et al., 2017). در ابتدا محلولی حاوی متانول و آب به نسبت ۱:۹ تهیه شده، به این مخلوط ۱۲۰ میکرولیتر پتاسیم تری‌متوکسی سیلان اضافه شد. پس از تنظیم pH محلول در ۴/۰، به مدت ۹۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد تا شبکه پلیمری از سیلان در محلول حاصل گردد. برای تهیه کامپوزیت کربن-سرامیکی چندین قطره از این محلول به مخلوط پلیمر قالب مولکولی، نانولوله کربنی و گرافیت اضافه شده است.

#### - بهینه‌سازی شرایط تهیه حسگر

تأثیر عوامل مختلف نظیر میزان نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) و پلیمر قالب مولکولی (MIP) در فرآیند ساخت الکتروود، هم‌چنین pH محلول و زمان اقامت الکتروود تهیه شده در محلول پیش‌تغلیظ بر میزان جریان حاصل از اکسایش TBQ به‌روش سطح پاسخ بهینه‌سازی شدند. براین اساس این روش ۳۰ آزمون توسط نرم‌افزار Design Expert 8.0.5 طراحی شد، در واقع با استفاده از این روش آماری تأثیر هم‌زمان ۴ مشخصه یاد شده بر میزان جریان TBQ مورد مطالعه قرار گرفت.

#### - اندازه‌گیری TBQ

در شرایط بهینه، الکتروودهای تهیه شده حاوی ۱۰ میلی‌گرم نانولوله کربنی چند دیواره و ۳۰ میلی‌گرم پلیمر قالب مولکولی، در محلول بافر با pH=۱۰ حاوی ۲/۰ میلی‌مولار TBQ در زمان ۸ دقیقه قرار گرفته و پس از شستشو با مخلوط آب/تانول (۵۰/۵۰)، کارایی

دارای پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی عالی هستند و هم‌چنین مانند سیستم‌های بیولوژیکی توانایی تطابق با ویژگی‌های مولکول‌های موردنظر را دارند (Dechtrirat et al., 2018). هدف از این پژوهش ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی برای شناسایی TBQ می‌باشد.

#### مواد و روش‌ها

- آماده‌سازی پلیمر قالب مولکولی و حسگر الکتروشیمیایی در این پژوهش برای تهیه پلیمر قالب مولکولی، مقدار مشخصی از متاکرلیک اسید (مونومر، Sigma Aldrich)، کلروفرم (حلال، Merck) و TBQ (مولکول الگو، Merck) به نسبت ۳/۰: ۴۰: ۱ حجمی - حجمی به مدت ۱۰ دقیقه داخل بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلایکول دی‌متاکریلات (عامل شبکه‌ای‌کننده، سیگما آلدریج) مخلوط شده و ۵/۰ میلی‌گرم ۲-۲-آزوبیس-۲-متیل پروپیل نیتریل (-2-Azobis-2,2-methylpropionitrile, آغازگر، Merck) به این مخلوط اضافه گردید. بالن در حمام آب گرم با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت به‌منظور انجام فرآیند پلیمری قرار گرفت. در ادامه پلیمر حاصل، از بالن خارج شده و به‌منظور خشک شدن به یک آون با دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت منتقل شد. پلیمر حاصل به کمک یک هاون از جنس عقیق به شکل پودر درآورده شده و سپس به‌وسیله حلال طی فرآیندی در طی مدت ۴۸ ساعت از پلیمر خارج گردید. حسگر پیشنهادی شامل الکتروودهای کامپوزیت کربن-سرامیکی حاوی مقادیر مختلف پلیمر قالب مولکولی،

### یافته‌ها

- تأثیر همزمان عوامل مختلف بر عملکرد حسگر الکتروشیمیایی در شناسایی TBQ

جهت بهینه‌سازی شرایط تهیه حسگر الکتروشیمیایی کربن سرامیکی بر پایه پلیمر قالب مولکولی به واسطه اعمال متغیرهای غیروابسته، نمودارهای سطح پاسخ رسم شدند، که در نمودار (۱) نمایش داده شده است. در نمودار (الف) ملاحظه می‌گردد که با افزایش مقدار MIP از ۰/۰۰۹ تا ۰/۰۱ گرم میزان جریان اکسایش TBQ تجمع یافته در سطح الکترواد اصلاح شده نیز برحسب میکروآمپر افزایش می‌یابد و در ادامه با افزایش بیش از این، مقدار جریان اکسایش کاهش خواهد یافت. علاوه بر آن، در شرایطی که pH محلول پیش تغلیظ از ۴ به ۶ افزایش می‌یابد میزان جریان اکسایش TBQ کاهش یافته و با افزایش pH محلول در دامنه ۶ تا ۸ میزان جریان اکسایش TBQ تجمع یافته در سطح الکترواد اصلاح شده مشاهده افزایش می‌یابد. نتایج بررسی اثر متغیرهای زمان فرآیند پیش تغلیظ و میزان نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر جریان اکسایش TBQ در نمودار (۱-ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌گردد با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی چند دیواره، جریان پیک اکسایش TBQ از ۱/۰ میکروآمپر به ۷/۹ میکروآمپر افزایش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش مدت زمان اقامت الکترواد کربن سرامیکی تهیه شده در محلول پیش تغلیظ از ۴/۵ دقیقه تا ۸ دقیقه، جریان اکسایش TBQ افزایش یافته و هرچه مدت اقامت الکترواد در محلول پیش تغلیظ از ۸ دقیقه

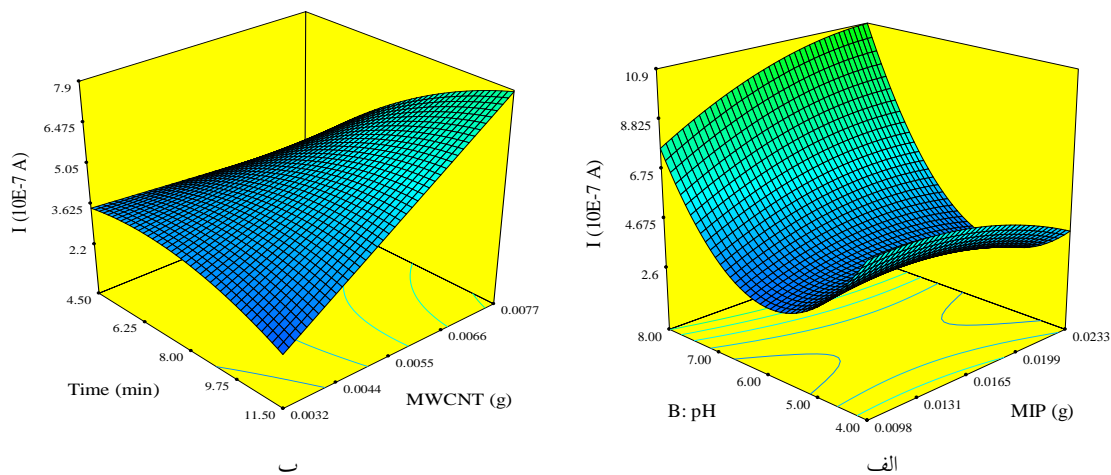
الکترواد جهت اندازه‌گیری TBQ با کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=۷) بررسی گردید.

به‌منظور اندازه‌گیری TBQ در نمونه‌های حقیقی که شامل روغن ذرت، روغن کنجد و روغن آفتابگردان بود. نمونه‌های روغن با محلول بافر با pH=۱۰ رقیق (نسبت حجمی ۲:۱) گردید. سپس حسگر آماده شده به مدت ۸ دقیقه در محلول روغن رقیق شده غوطه‌ور گردید، در نهایت پس از شسته‌شو با مخلوط آب/اتانول (۵۰/۵۰)، میزان TBQ موجود در نمونه روغن به روش ولتامتری پالس تفاضلی در بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=۷) تعیین گردید. علاوه بر آن، جهت تأیید بیشتر روش پیشنهادی در اندازه‌گیری TBQ، محلول‌های استاندارد از TBQ تهیه و در حجم‌های میکرولیتری به نمونه روغن‌های خوراکی افزوده شده و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

### - تجهیزات

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات مدل PGSTAT30  $\mu$ Autolab ساخت شرکت AutoLab هلند و نرم‌افزار v 4.9 GPES انجام شده‌اند. تجزیه‌های الکتروشیمیایی در یک سیستم سه الکتروادی شامل الکترواد کربن سرامیکی اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی TBQ به‌عنوان الکترواد کار، یک الکترواد پلاتین به‌عنوان الکترواد کمکی و یک الکترواد کالومل اشباع ساخت شرکت آذر الکترواد ارومیه ایران به‌عنوان الکترواد مرجع انجام شده‌اند.

طولانی تر شود، جریان اکسایش TBQ افزایش نخواهد یافت.



نمودار (۱) - نمودار سطح پاسخ تأثیر هم‌زمان الف) مقدار پلیمر قالب مولکولی و pH محلول (در شرایط ثابت بودن نانولوله کربنی و زمان، ۰/۰۰۴ گرم و ۹ دقیقه) و ب) نانولوله کربنی چنددیواره و مدت زمان قرارگیری الکترود کربن سرمایی در محلول پیش تغلیظ ترشری بوتیل بنزوکینون (در شرایط ثابت در نظر گرفتن  $pH=4$  و  $0/0209$  گرم پلیمر قالب مولکولی) بر جریان حاصل از اکسایش ترشری بوتیل بنزوکینون.

#### -آنالیز واریانس داده‌ها

محلول، مقدار پلیمر قالب مولکولی و برهم کنش مقدار نانولوله کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی تأثیر معناداری بر میزان جریان اکسایش TBQ دارد. مدل ارائه شده بر اساس میزان عدم برازش محاسبه شده  $2/45$  رضایت‌مند و کارآمد می‌باشد و می‌توان از این مدل برای پیش‌بینی میزان جریان پیک اکسایش TBQ استفاده کرد.

در جدول (۱) آنالیز واریانس نتایج جریان حاصل از اکسایش TBQ و اثر متغیرهای pH محلول و زمان فرآیند پیش تغلیظ TBQ، هم‌چنین مقدار پلیمرهای قالب مولکولی و نانولوله کربنی چند دیواره در ساخت الکترود کربن سرمایی نشان داده شده است. طبق مدل ارائه شده در این جدول متغیرهای زمان فرآیند پیش تغلیظ، pH

جدول (۱) - نتایج آنالیز واریانس مربوط به تأثیر عوامل مختلف بر میزان جریان حاصل از اکسایش ترشری بوتیل بنزوکینون

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	احتمال مقدار p-> F	معنادار
مدل	۸۵۲	۱۲	۷۱/۰۴	۲۸/۲۲	<۰/۰۰۰۱	معنادار
A پلیمر قالب مولکولی	۷/۶۳	۱	۷/۶۳	۲/۹۲	۰/۱۰۵۴	
B-pH	۱/۱۸	۱	۱/۱۸	۰/۴۷	۰/۵۰۱۹	
C- زمان	۱/۷۱	۱	۱/۷۱	۰/۶۸۲	۰/۴۲	
D - نانولوله کربنی چند دیواره	۱۴/۲۷	۱	۱۴/۲۷	۵/۶۷	۰/۰۲۹	
AB	۳۶/۴۱	۱	۳۶/۴۱	۱۰/۴۹	۰/۰۰۰۴	
AC	۱۵/۳۴	۱	۱۵/۳۴	۶/۰۹۵	۰/۰۲۴۵	
AD	۱۴/۰۷	۱	۱۴/۰۷	۵/۵۹۲	۰/۰۳۰۲	
BD	۱۶۹/۵۶	۱	۱۶۹/۵۶	۶۷/۳۷	<۰/۰۰۰۱	
CD	۳۸/۰۴۷	۱	۳۸/۰۴۷	۱۵/۱۱۶	۰/۰۰۱۲	
A <sup>۲</sup>	۱۳/۲۵۱	۱	۱۳/۲۵۱	۵/۲۶۵	۰/۰۳۴۸	
B <sup>۲</sup>	۴۹۰/۶۷	۱	۴۹۰/۶۷	۱۹۴/۹۵	<۰/۰۰۰۱	
C <sup>۲</sup>	۱۲/۴۵۵	۱	۱۲/۴۵۵	۴/۹۴۸	۰/۰۳۹۹	
باقی مانده	۴۲/۷۸۷	۱۷	۲/۵۱۶			
عدم برازش	۲۹/۳۴۵	۱۲	۲/۴۴۶	۰/۹۱۰	۰/۵۸۹	بدون معنا
خطای مطلق	۱۳/۴۳۲	۵	۲/۶۸۶			
Cor Total	۸۹۵/۲۷۲	۲۹				

الکتروودکار در محلول بافر فسفات در pH=۷ رسم شد، که در نمودار (۲ الف) نشان داده شده‌اند. نمودار a (۲ الف) و لتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود کربن سرامیک، نمودار b و لتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی چند دیواره و نمودار c و لتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی تک دیواره را نشان می‌دهد. در این نمودارها به‌طور واضح مشخص است که الکتروود کربن سرامیک و کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و تک دیواره توانایی جذب TBQ را ندارد.

- مقایسه الکترودهای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره، نانولوله‌های کربنی تک دیواره و پلیمر قالب مولکولی

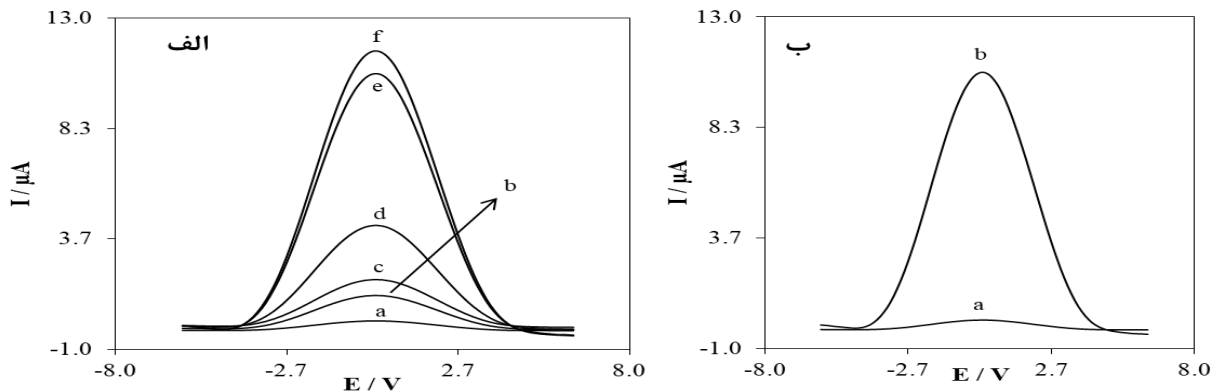
اثر بخشی افزودن پلیمر قالب مولکولی TBQ به الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با مواد مختلف بر اساس شرایط بهینه در اندازه‌گیری TBQ با روش ولتامتری پالس تفاضلی بررسی شد. هر یک از الکترودها به مدت ۸ دقیقه در محلول ۲ میلی‌مولار TBQ به‌منظور پیش‌تغلیظ TBQ قرار گرفت. پس از پایان زمان یاد شده الکتروود با محلول آب - اتانول (۵۰/۵۰) شسته شد و داده شد. سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترودها به‌عنوان

کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی به مدت ۸ دقیقه در محلول بافر با  $\text{pH}=10$  قرار گرفت و سپس از محلول خارج شده و با محلول آب - اتانول (۵۰/۵۰) شستشو داده شد.

سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود حاضر به عنوان الکتروود کار در سیستم سه الکتروودی در محلول بافر در  $\text{pH}=7$  رسم گردید، که نمودار a (ب) نشان دهنده آن می باشد. در مرحله بعد، الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی در محلول ۲/۰ میلی مولار TBQ به مدت ۸ دقیقه در محلول بافر در  $\text{pH}=10$  قرار داده شد، پس از فرآیند پیش تغلیظ TBQ، الکتروود با محلول آب - اتانول شسته شد. سپس ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود حاضر به عنوان الکتروود کار در سیستم سه الکتروودی در محلول بافر در  $\text{pH}=7$  رسم شد که نمودار b (ب) نشان دهنده نمودار پالس تفاضلی آن می باشد.

نمودار d (۲- الف) نشان دهنده ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی است. حضور پیک اکسایشی در این نمودار نشان دهنده توانایی جذب TBQ توسط پلیمر قالب مولکولی درون الکتروود می باشد. در نمودار e و f ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی و نانولوله کربنی چند دیواره و تک دیواره رسم شده است. در این شکل به وضوح می توان دید که پیک اکسایش TBQ در مقایسه با نمودار d به دلیل افزودن نانولوله های کربنی چند دیواره و تک دیواره تقویت شده است.

به منظور بررسی عملکرد الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی در جداسازی و اندازه گیری TBQ از محلول حاوی TBQ، آزمایشی براساس شرایط بهینه طراحی شد. الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله



نمودار (۲- الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروودهای: (a) کربن سرامیک، (b) کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی چند دیواره، (c) کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی تک دیواره (d) کربن سرامیک اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی (e) کربن سرامیک اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی و نانولوله کربنی چند دیواره (f) کربن سرامیک اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی و نانولوله کربنی تک دیواره (پس از قرارگیری در محلول پیش تغلیظ بافر فسفات با  $\text{pH}=10$  و حاوی ۲ میلی مولار ترشری بوتیل بنزوکینون مدت زمان قرارگیری الکتروود در محلول پیش تغلیظ ۸ دقیقه) (ب) اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی و نانولوله کربنی چند دیواره، (پس از قرارگیری در محلول پیش تغلیظ بافر فسفات با  $\text{pH}=10$ ، مدت زمان قرارگیری الکتروود در محلول پیش تغلیظ ۸ دقیقه)، در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار در  $\text{pH}=7$ ، (a) در غیاب ترشری بوتیل بنزوکینون و (b) در حضور ۲ میلی مولار ترشری بوتیل بنزوکینون.

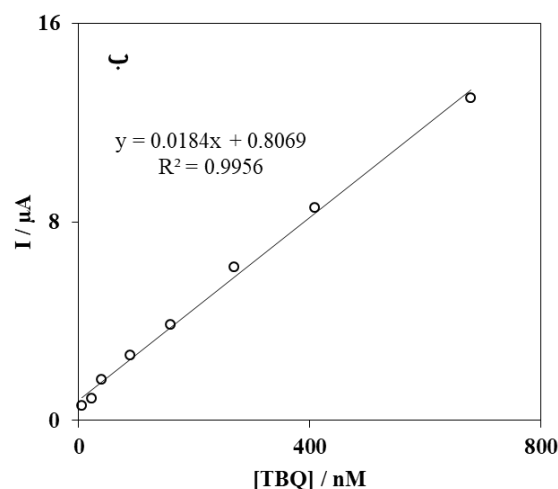
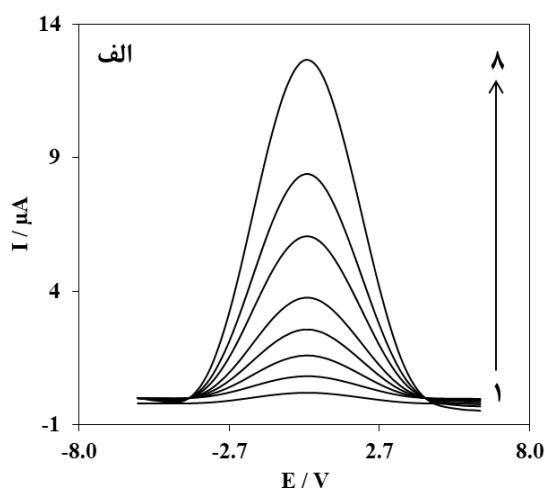
### - بررسی اکسایش دماغه‌ی آندی TBQ به‌روش ولتامتری پالس تفاضلی

نمودار (۳ الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی الکتروود کربن سرامیکی اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی را در محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از TBQ در محدوده ۶-۶۸۰ نانومولار در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷ نشان می‌دهد. نمودار (۳ ب) بیان‌گر وجود محدوده خطی مناسب برای اندازه‌گیری مقدار TBQ می‌باشند. همان‌طور که نمودارهای رسم شده در این شکل نشان می‌دهد، نمودارهای تغییرات جریان ولتاموگرام‌های رسم شده به ازای غلظت TBQ در محدوده ۶-۶۸۰ نانومولار

خطی می‌باشند که این امر بیان‌گر مناسب بودن الکتروود اصلاح شده در سنجش TBQ در این محدوده غلظتی می‌باشد. به‌منظور محاسبه حد تشخیص سنجش TBQ بر روی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی و نانو لوله‌های کربنی چند دیواره از رابطه (۱) استفاده شد:

$$D.L = 3S_{bl}/m \quad (1) \text{ رابطه (۱)}$$

برای محاسبه  $S_{bl}$  ده ولتاموگرام تکراری در محلول بدون TBQ رسم شد و حد تشخیص TBQ در سطح الکتروود ساخته شده با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی برابر ۳/۱ نانومولار به‌دست آمد.



نمودار (۳-الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار در pH=۷ حاوی غلظت‌های متفاوت ترشری بوتیل بنزوکینون. اعداد ۱ الی ۸ نشان دهنده ولتاموگرام‌های رسم شده از غلظت‌های ۶ نانومولار تا ۶۸۰ نانومولار از ترشری بوتیل بنزوکینون می‌باشند. (ب) نمودار جریان ولتاموگرام بر حسب غلظت ترشری بوتیل بنزوکینون در محدوده ۶-۶۸۰ نانومولار.

مطالعات محدودی برای شناسایی و اندازه‌گیری TBQ در نمونه‌های حقیقی گزارش شده است (Thomas *et al.*, 2015 and Li *et al.*, 2015). همان‌طور که در جدول

کارایی روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری TBQ با سایر روش‌های مرسوم در جدول (۲) مورد مقایسه قرار گرفته است. با بررسی متون منتشر شده مشاهده شد که



آن که حد تشخیص کمی روش پیشنهادی با روش های کرماتوگرافی قابل مقایسه است؛ علاوه بر آن الکتروود به شیوه ساده و مقرون به صرفه تهیه شده است.

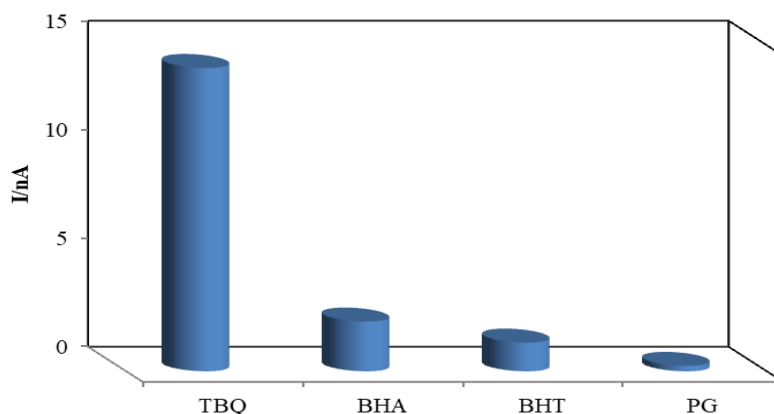
مشاهده می شود، در مقایسه با دیگر روش های ذکر شده، روش پیشنهادی مبتنی بر الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره و پلیمرهای قالب مولکولی دارای دامنه خطی وسیع تری می باشد. ضمن

جدول (۲) - مقایسه کارایی روش پیشنهادی با روش های دیگر در اندازه گیری ترشری بوتیل بنزوکینون

روش اندازه گیری	حسگر	محدوده خطی [nM]	حد تشخیص [nM]	مرجع
ولتامتری پالس تفاضلی	الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی و نانولوله های کربنی چند دیواره	۶-۶۸۰	۳/۱	کار حاضر
ولتامتری پالس تفاضلی	الکتروود طلای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره	۴-۱۰۰	۳۲	(Thomas <i>et al.</i> , 2015)
HPLC	-	۰/۶-۳۰	۰/۶	(Li <i>et al.</i> , 2015)

Gallate, PG) مورد بررسی قرار گرفت. در این سری آزمایش مقادیری از هر گونه (غلظت ۲ میکرومولار) به محلول حاوی ۲ نانومولار TBQ افزوده شد. نتایج این بررسی در نمودار (۴) نشان داده شده است.

گزینش پذیری روش پیشنهادی نسبت به اندازه گیری TBQ در حضور گونه هایی با ساختار شیمیایی مشابه نظیر بوتیل هیدروکسی آنیسید (Butyl Hydroxy Butylated)، بوتیل هیدروکسی تولوئن (Anisd, BHA Propyl) و پروپیل گالات (Hydroxytoluene, BHT)



نمودار (۴) - مقایسه جریان اکسایش ترشری بوتیل بنزوکینون و گونه های شیمیایی مشابه در سطح الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی (غلظت ترشری بوتیل بنزوکینون ۲ نانومولار و سایر گونه ها ۲ میکرومولار).

**اندازه‌گیری TBQ در نمونه روغن خوراکی**

به‌منظور نشان دادن کاربرد عملی روش پیشنهادی جهت اندازه‌گیری TBQ، مقدار این ترکیب در هگزان (به‌عنوان ماتریس ساده) و روغن‌های خوراکی مختلف شامل (روغن ذرت، روغن کنجد و روغن آفتابگردان) اندازه‌گیری شد. از طرفی جهت تأیید بیشتر روش در اندازه‌گیری TBQ در نمونه‌ها، محلول‌های استاندارد

از این ترکیب تهیه و در حجم‌های میکرولیتری به نمونه‌های محلول افزوده شده و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج به دست آمده که در جدول (۳) نشان داده شده است، بیان‌گر این مطلب است که روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری TBQ در نمونه‌های حقیقی شامل روغن خوراکی کارایی لازم را داراست.

جدول (۳) - عملکرد حسگر الکتروشیمیایی اصلاح شده با پلیمر قالب مولکولی در اندازه‌گیری ترشری بوتیل بنزوکینون در نمونه روغن خوراکی

نمونه	مقدار TBQ اندازه‌گیری شده در نمونه [nM]	مقدار TBQ اضافه شده [nM]	مقدار TBQ اندازه‌گیری شده [nM]	درصد بازیابی
		۴۰/۰	۳۹/۶۵	۹۹/۱
هگزان	*	۶۰/۰	۶۱/۲۸	۱۰۲/۱
		۸۰/۰	۸۰/۷۵	۱۰۰/۹
روغن بکر		۴۰/۰	۴۰/۵۰	۱۰۱/۲
کنجد	*	۶۰/۰	۵۹/۸۰	۹۹/۶
		۸۰/۰	۸۱/۲۱	۱۰۱/۵
روغن ذرت	۱۲۴/۷۸	۴۰/۰	۱۶۳/۹۲	۹۹/۴
		۶۰/۰	۱۸۵/۲۴	۱۰۰/۲
		۸۰/۰	۲۰۳/۱۲	۹۹/۱
روغن آفتابگردان	۱۷۷/۷۵	۴۰/۰	۲۱۶/۵۴	۹۹/۴
		۶۰/۰	۲۴۰/۱۴	۱۰۱/۲
		۸۰/۰	۲۵۳/۶۴	۹۸/۴

\* در ناحیه زیر حد تشخیص حسگر پیشنهادی.

**بحث و نتیجه‌گیری**

در این پژوهش به‌منظور استخراج مدل و یافتن بیشترین تأثیر متغیرهای مختلف از روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی شرایط اندازه‌گیری TBQ در روغن خوراکی به کمک حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده

استفاده شده است. روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) به‌عنوان یکی از روش‌های مدل‌سازی تجربی برای طراحی آزمایش مطرح است. مزیت اصلی این روش آن است که با حداقل تعداد آزمایش‌ها، راهی برای تخمین برهمکنش‌ها، اثرات درجه دوم و حتی شکل موضعی سطح پاسخ مورد مطالعه،

تجربی میان متغیرهای آزمایش و میزان جریان حاصل از اکسایش TBQ است، به دست آمد:

$$I_{OX}(TBQ) = -16.53 + 673.90A - 9.56B + 3.0C + 2560.87D + 65.69AB - 50.49AC + 92139.91AD + 0.16BC - 241.25BD - 153.55CD - 12562.41A^2 + 0.56B^2 - 0.04C^2 + 66123.45D^2 \quad (2)$$

اندازه‌گیری رنگزای بازیک قرمز ۱۳ در محلول‌های آبی با استفاده از حسگر اصلاح شده با پلیمرهای قالب مولکولی (Jafari et al., 2018).

در بررسی اثر pH بر پاسخ الکتروشیمیایی حسگر حاوی پلیمرهای قالب مولکولی نسبت به TBQ به نظر می‌رسد که گروه‌های عاملی متاکریلیک اسید MIP (COO) که در شرایط اسیدی تبدیل به COOH<sup>+</sup> می‌شود (Jafari et al., 2018). اکسیژن‌های روی TBQ به دلیل خاصیت الکترون‌گاتیوی به سمت H<sup>+</sup> جذب می‌شود. در فرآیند الکتروشیمی، مولکول‌های TBQ جذب شده بر روی الکتروود، بر روی الکتروود وارد واکنش‌های اکسایش می‌شود. در pH=۶ مولکول الگو (TBQ) و قالب (پلیمر قالب مولکولی) در شرایط خنثی به سر می‌برند و هیچ تمایلی به هم ندارند در نتیجه جریان حداقل است. در pH بازی ملایم OH<sup>-</sup> به کربن متصل به گوگرد روی TBQ حمله کرده و پیوند دوگانه C-O را باز می‌کند و در نتیجه TBQ و پلیمر قالب به سمت هم کشیده می‌شوند.

زمان تماس یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرآیند جذب و نفوذ سطحی می‌باشد (Esfandiyari et al., 2017). با بررسی اثر زمان اقامت الکتروود تهیه شده در نمونه حاوی TBQ می‌توان این‌طور بیان کرد در زمان ۸ دقیقه مولکول‌های TBQ زمان کافی برای جای گرفتن در قالب مولکولی در سطح الکتروود کربن سرامیکی را

یافته شود (Etemadifar et al., 2014). با به‌کارگیری روش سطح پاسخ، معادله زیر که نشان دهنده رابطه

بررسی نتایج و داده‌ها نشان داد که شرایط بهینه جهت ساخت حسگر الکتروشیمیایی TBQ مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی شامل pH=۱۰، زمان پیش تغلیظ ۸ دقیقه، مقدار نانولوله‌های کربنی ۱۰ میلی‌گرم و مقدار پلیمر قالب مولکولی برابر ۳۰ میلی‌گرم می‌باشد.

در خصوص تأثیر مقدار پلیمر قالب مولکولی بر جداسازی و پاسخ الکتروشیمیایی حسگر تهیه شده نسبت به اکسایش TBQ، هر چه مقدار پلیمر قالب مولکولی بر روی سطح الکتروود بیشتر باشد، تعداد مکان‌های فعال و اختصاصی برای جذب مولکول‌های TBQ در مرحله پیش تغلیظ بیشتر خواهد بود. در نتیجه، در مرحله پیش تغلیظ، مولکول‌های TBQ بیشتری بر روی الکتروود جذب شده و در فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی شرکت خواهد کرد. از سوی دیگر، با توجه به ماهیت غیررسانای پلیمر قالب مولکولی، مقدار زیاد آن در الکتروود کامپوزیت کربن سرامیکی می‌تواند از رسانایی حسگر کاسته، در نتیجه میزان جریان اکسایش TBQ در شرایط استفاده از مقادیر بالای پلیمر قالب مولکولی کاهش می‌یابد. در بررسی اثر افزودن پلیمر قالب مولکولی در ساختار الکتروود خمیر کربن به منظور شناسایی گالیک اسید نتایج مشابهی گزارش شده است (Shojaei et al., 2016). نتایج مشابه دیگری نیز توسط سایر محققین گزارش شده است از جمله، اندازه‌گیری تیواوره در نمونه‌های صنعتی (Jafari et al., 2017) و

(Khadem et al., 2016). هم‌چنین در مطالعه‌ای روی ساخت حسگر اصلاح شده با پلیمرهای قالب مولکولی و نانولوله‌های کربنی انجام شد، نتایج تأیید کننده خواص ویژه این نانو ذرات مانند مساحت سطح وسیع، رسانایی الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی مناسب می‌باشد (Khadem et al., 2017).

مقایسه نمودارهای پالس تفاضلی الکترودهای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلیمر قالب مولکولی، در غیاب و در حضور ۲ میلی‌مولار TBQ نشان داد که در اثر حضور TBQ، پیک اکسایش ولتاموگرام به شدت افزایش یافته؛ که این مورد به خوبی نشان دهنده توانایی الکتروود ساخته شده برای پیش تغلیظ TBQ از درون محلول می‌باشد. از طرفی نمودار a (۲ ب) بیان می‌دارد که TBQ در پلیمر قالب مولکولی از قبل وجود نداشته و تمامی آن در مرحله شستشو با سوکسله از ماده پلیمری خارج گردیده است.

پلیمرهای قالب مولکولی به گونه‌ای ساخته می‌شوند که با توجه به ویژگی‌های مولکولی مواد، به شکل قالب مولکول در آمده و در مقابل این مولکول‌ها شبیه قفل عمل می‌کنند و به این ترتیب فقط مولکول مورد نظر را جذب می‌کنند. ویژگی‌های استثنایی این مواد آن‌ها را برای استفاده در حسگرهای شیمیایی، دارورسانی، جداسازی مواد و اندازه‌گیری ترکیبات دارویی مناسب کرده است (Jafari et al., 2018). ضمن آن‌که با استفاده از این نوع پلیمرها می‌توان ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر بهتر از روش‌های معمول آزمایشگاهی، غلظت مواد مورد نظر در نمونه‌های واقعی و بیولوژیکی مانند خون یا ادرار را اندازه‌گیری کرد (Shojaee et al., 2016). نتایج

دارند. با افزایش زمان، مولکول‌های TBQ فرصت کافی برای قرارگیری و گیر افتادن در قالب مولکولی را به‌دست آورده و در نتیجه با اعمال اختلاف پتانسیل، TBQ اکسید شده و جریان دماغه آندی افزایش یافته است. در مطالعه انجام شده به‌منظور جداسازی و اندازه‌گیری گالیک اسید با استفاده از حسگرهای مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی گزارش شده است که با افزایش مدت زمان اقامت حسگر، پاسخ تجزیه‌ای حاصل از اکسایش گالیک اسید افزایش می‌یابد (Shojaei et al., 2016). هم‌چنین، در مطالعه‌ای دیگر به‌منظور اندازه‌گیری دیازپام با استفاده از حسگر مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی، مطرح شده که با افزایش زمان استخراج تا زمان بهینه جریان پیک اکسایش دیازپام افزایش می‌یابد و زمان‌های بیشتر اثر قابل توجهی بر میزان استخراج و جریان اکسایش دیازپام ندارد (Motaharian And Milani-Hosseini, 2016).

نانولوله‌های کربنی یکی از کاندیدای اصلی برای ساخت و اصلاح حسگرها می‌باشند (Nasirizadeh et al., 2016). در این پژوهش نیز نانولوله‌های کربنی به‌دلیل افزایش سطح مخصوص الکتروود و افزایش رسانایی الکتروود در سینتیک انتقال الکترون مؤثر بوده و افزایش جریان اکسایش و در نتیجه افزایش حساسیت حسگر را موجب شده است (Jafari et al., 2017; Nasirizadeh et al., 2016). نتایج به‌دست آمده از مطالعه‌ای که روی اندازه‌گیری دیازینون با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی انجام گرفت، نشان دهنده افزایش حساسیت حسگر اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی نسبت به دیازینون بود

با استفاده از روش آماری طراحی مرکب مرکزی ساخته شد. متغیرهایی مانند زمان و pH محلول در فرآیند پیش تغلیظ TBQ بر سطح الکتروود هم‌چنین مقدار نانولوله های کربنی چند دیواره و پلیمر های قالب مولکولی در ساخت الکتروود تأثیر دارند. شرایط بهینه جهت ساخت حسگر الکتروشیمیایی TBQ مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی شامل  $pH=10$ ، زمان پیش تغلیظ ۸ دقیقه، مقدار نانولوله های کربنی ۱۰ میلی گرم و مقدار پلیمر قالب مولکولی TBQ برابر ۳۰ میلی گرم می باشد. رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده برای اکسایش الکتروشیمیایی TBQ با روش های ولتامتری بررسی شد. جریان های پیک ولتامتری پالسی تفاضلی به طور خطی با غلظت TBQ در محدوده ۶ تا ۶۸۰ نانومولار افزایش یافته و حد تشخیص ۳/۱ نانومولار به دست آمد. براساس نتایج حاصل الکتروود کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلیمر قالب مولکولی از توانایی مناسبی جهت جداسازی و اندازه گیری TBQ در نمونه های واقعی برخوردار است.

### تعارض منافع

نویسندگان هیچ گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

گزینه پذیرایی ارائه شده در نمودار (۴) نشان می دهد که حسگر پیشنهادی نسبت به محلول حاوی TBQ در مقایسه با سه گونه شیمیایی مورد بررسی پیک اکسایش بیشتری نشان می دهد. به این معنی که روش پیشنهادی تنها قادر به شناسایی و تعیین مقدار TBQ می باشد. به عبارت دیگر، تنها مولکول های TBQ قادر هستند به سایت های اختصاصی شکل گرفته در MIP موجود در الکتروود کربن سرامیکی وارد شده و تثبیت شوند و پس از شستشوی الکتروود، این مولکول های تجمع یافته بر سطح الکتروود در فرآیند اکسایش کاهش شرکت می نمایند.

بر اساس نتایج، روش معرفی شده برای پایش TBQ در روغن های خوراکی قابل قبول و کارآمد می باشد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که آماده سازی نمونه به ویژه نمونه های محیطی و صنعتی یکی از کارهای سخت و زمان بر قبل از تجزیه دستگاهی محسوب شده و خطای رخ داده در این مرحله نیز گاهی قابل ملاحظه می باشد. بنابراین روش پیشنهادی با حذف این مرحله و عدم نیاز به قدم خاصی برای آماده سازی نمونه های واقعی، به حل این مشکل کمک می نماید.

در این پژوهش نانو حسگر مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی برای شناسایی TBQ با کمک کامپوزیت کربن سرامیکی اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره

### منابع

- Aghaei, F., Seifati, S.M. and Nasirizadeh, N. (2017). Development of a DNA biosensor for detection of phenylketonuria based on screen-printed gold electrode and hematoxylin. *Analytical Methods*, 9(6): 966-973.
- Aghili, Z., Nasirizadeh, N., Divsalar, A., Shoeibi, S. and Yaghmaei, P. (2017). A nanobiosensor composed of exfoliated graphene oxide and gold nano-urchins, for detection of GMO products. *Biosensors and Bioelectronics*, 95: 72-80.

- Aluyor, E., Oboh, I. and Okieimen, C. (2009). The effect of tertiary butyl hydroquinone on the biodegradability of palm olein. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 14: 47-56.
- Azadmard-Damirchi, S. and Torbati, M. (2015). Adulterations in Some edible oils and fats and their detection methods. *Journal of Food Quality Hazard Content*, 2: 38-44.
- Dechtrirat, D., Sookcharoenpinyob, B., Prajongtata, P., Sriprachuwongac, C., Sanguankiatd, A. Tuantranontc, A. *et al.*, (2018). An electrochemical MIP sensor for selective detection of salbutamol based on a graphene/PEDOT: PSS modified screen printed carbon electrode, *RSC Advanced*, 8: 206-212.
- Ding, M. and Zou, J. (2012). Rapid micropreparation procedure for the gas chromatographic-mass spectrometric determination of BHT, BHA and TBHQ in edible oils. *Food Chemistry*, 131: 1051-1055.
- Dorni, C., Sharma, P., Saikia, G. and Longvah, T. (2018). Fatty acid profile of edible oils and fats consumed in India. *Food Chemistry*, 238: 9-15.
- Elshafie, M.M., Nawar, I.A., Algamal, M.A. and Ahmad, S.M. (2012). Evaluation of the biological effects for adding cinnamon volatile oil and tbhq as antioxidant on rats' lipid profiles. *Asian Journal of Plant Science*, 11: 100-108.
- Esfandiyari, T., Nasirizadeh, N., Dehghani, M. and Ehrampoosh, M.H. (2017). Graphene oxide based carbon composite as adsorbent for Hg removal: preparation, characterization, kinetics and isotherms studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25: 1170-1175.
- Espinosa-Mansilla, A., Salinas, F., Olmo, M. and Payá, I.O. (1996). Determination of synthetic food antioxidants mixtures using UV-visible spectrophotometry and partial least-squares calibration. *Applied Spectroscopy*, 50: 449-453.
- Etemadifar, A., Dehghanizadeh, H., Nasirizadeh, N. and Rohani-Moghadam, M. (2014). Statistical optimization of wool dyeing with alizarin red s as a natural dye via central composite design. *Fibers and Polymers*, 15 (2): 254-260.
- Goulart, L.A., Teixeira, A.R.L., Ramalho, D.A., Terezo, A.J. and Castilho, M. (2014). Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel. *Fuel*, 115:126-131.
- Hajisafari, M. and Nasirizadeh N. (2017). An electrochemical nanosensor for simultaneous determination of hydroxylamine and nitrite using oxadiazole self-assembled on silver nanoparticles modified glassy carbon electrode. *Ionics*, 23 (6): 1541-1551.
- Jafari, S., Dehghani, M. and Nasirizadeh, N. (2017). Developing a highly sensitive electrochemical sensor using thiourea-imprinted polymers based on an MWCNT modified carbon ceramic electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 802: 139-146.
- Jafari, S., Dehghani, M., Nasirizadeh, N, and Azimzadeh, M. (2018). An azithromycin electrochemical sensor based on an aniline MIP film electropolymerized on a gold nano urchins/graphene oxide modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 829: 27-34.
- Jafari, S., Dehghani, M., Nasirizadeh, N. and Akrami, H. (2018). Voltammetric determination of basic red 13 during its sonoelectrocatalysis degradation. *Microchimica Acta*, 184 (11): 4459-4468.
- Khadem, M., Faridbod, F., Norouzi, P., Rahimi Foroushani, A.F., Ganjali, M.R., Shahtaheri, S.J. *et al.*, (2016). Development of a specific electrochemical sensor for occupational and environmental monitoring of diazinon. *Journal of Health and Safety at Work*, 7 (1): 9-22. [In Persian]
- Khadem, M., Faridbod, F., Norouzi, P., Rahimi Foroushani, A.F., Ganjali, M.R., Shahtaheri, S.J. *et al.*, (2017). 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. *Iran Occupational Health*, 14(3): 1-11. [In Persian]

- Li, J., Bi, Y., Liu, W. and Sun, S. (2015). Simultaneous analysis of tertiary butylhydroquinone and 2-tert-butyl-1, 4-benzoquinone in edible oils by normal-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 63(38):8584-8591.
- Motaharian, A. and Milani-Hosseini, M.R. (2016). Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer nanoparticles for determination of diazepam drug. *Journal of Applied Research in Chemistry*, 9(3):51-59.
- Nasirizadeh, N., Shekari, Z., Nazari, A. and Tabatabaee, M. (2016). Fabrication of a novel electrochemical sensor for determination of hydrogen peroxide in different fruit juice samples. *Journal of Food and Drug Analysis*, 24: 72-82.
- Pan, Y., Lai, K., Fan, Y., Li, C., Pei, L., Rasco, B.A. *et al.*, (2014). Determination of tert-butylhydroquinone in vegetable oils using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of Food Science*, 79(6): 1225-1230.
- Selvolini, G. and Marrazza, G. (2017). MIP-based sensors: promising new tools for cancer biomarker determination. *Sensors (Basel)*, 17 (4): 718-730.
- Shojaei, S., Nasirizadeh, N., Entezam, M., Koosha, M. and Azimzadeh, M. (2016). An electrochemical nanosensor based on molecularly imprinted polymer (mip) for detection of gallic acid in fruit juices. *Food Analytical Methods*, 9: 2721–2731.
- Silva, M.M. and Lidon, F.C. (2016). An overview on applications and side effects of antioxidant food additives. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 28(12): 823-832.
- Thomas, A., Vikraman, A.E., Thomas, D. and Kumar, K.G. (2015). Voltammetric sensor for the determination of TBHQ in coconut oil. *Food Analytical Methods*, 8: 2028-2034.
- Tormin, T.F., Cunha, R.R., Richter, E.M. and Munoz, R.A.A. (2012). Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection. *Talanta*, 99: 527-531.

## Developing an sensitive and selective method for determination of tetra-butyl benzoquinone in edible oils

Pourmadadkar, H.<sup>1</sup>, Nasirizadeh, N.<sup>2\*</sup>, Jafari, S.<sup>3</sup>, Dehghani, M.<sup>4</sup>

1. M.Sc Student in Polymer Engineering, Department of Textile and Polymer Engineering, Islamic Azad University of Yazd, Yazd, Iran
  2. Associate professor, Department of Textile and Polymer Engineering, Islamic Azad University of Yazd, Yazd, Iran
  3. M.Sc Graduate of Polymer Engineering, Department of Textile and Polymer Engineering, Islamic Azad University of Yazd, Yazd, Iran
  4. PhD Student in Textile, Young researches and Elite Club, Islamic Azad University of Yazd, Yazd, Iran
- \*Corresponding Author: Nasirizadeh@iauyazd.ac.ir  
(Received: 2018/4/26 Accepted: 2019/5/22)

### Abstract

The presence of trace amount of Tetra -butyl hydroquinone or its metabolite, Tetra -butyl benzoquinone (TBQ), may inhibit cell proliferation and cause biologic abnormalities due to the high prevalence of thiolate groups of proteins or cell walls. The aim of this study was to fabrication an electrochemical nanosensor based on molecular imprinted polymer to detection of TBQ in edible oil. This study was a methodologic study. The statistical population included edible oil samples containing TBQ. The effect of different factors such as amount of MIP and MWCNT for production of ceramic carbon electrodes as well as pH of preconcentration solution and the incubation time of the prepared nanosensor in the solution on the oxidation signal of TBQ was optimized by response surface methodology. Differential pulsed voltammetry has been used to determine the TBQ in oil samples. The Morphologies of MIP and prepared sensors were described by scanning electron microscopy. Optimal conditions for the separation and determination of TBQ in edible oil, including 10 mg of multiwall carbon nanotube, 30 mg of MIP for preparing a modified carbon ceramic electrode, and 8 minutes as incubation time in a 0.1 M phosphate buffer solution with pH 10 was obtained. The proposed method is capable of detecting TBQ in edible oil samples at a concentration range of 6 - 680 nM with a detection limit of 3.1 nM. Based on the results, the proposed sensor can be used as a suitable tool for determination of TBQ in edible oil samples in industries and laboratories.

**Conflict of interest:** None declared.

**Keywords:** Tetra- butyl benzoquinone, Edible oil, Molecular Imprinted Polymer, Carbon Ceramic Electrode