

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2023.374602.1257



This journal is an open access journal licensed under an
Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0
International license(CC BY-NC-ND 4.0).

Multivariate Optimization for Synthesis of Zinc Ferrite Nanostructures and Investigation of Their Electrocatalytic Properties in Detection of Tyrosine

Asma Khoobi

Assistant Professor of Analytical Chemistry, University of Sistan and Baluchestan

Email: a.khoobi@science.usb.ac.ir

Abstract

Chemometrics science is effectively used for solving experimental problems and describing of experimental results in different fields using statistics and mathematics. Such applications of the method can be referred to solving the problems about optimization of the experimental methods. In the present research, ultrasonic irradiations was used for synthesis of zinc ferrite nanostructures. Also, starch as a green material was applied to reduce using of chemicals. Other novelty of the present study was application of the multivariate optimization method instead one-at-a-time usual methods. For achieving the purpose, at first the nanostructures were synthesized based on Box-Behnken design. Then, the results of X-ray diffraction were used as experimental responses for optimization of effective parameters on the synthesis of the nanostructures using response surface methodology. Finally, the optimized nanostructures were applied for investigation of electrocatalytic properties in tyrosine detection. The results showed the zinc ferrite nanostructures that were synthesized in the optimum conditions contain appropriate potential for trace analysis of tyrosine in complicated real samples.

Received: 28 November 2022

Accepted: 17 March 2023

Page Number: 49-64

Keywords:

Zinc Ferrite Nanostructures,
Green Synthesis,
Ultrasonic Irradiations,
Box–Behnken Design,
Response Surface
Methodology,
Electrocatalytic Activity

Please Cite this Article Using:

Khoobi, Asma. (2024). Multivariate Optimization for Synthesis of Zinc Ferrite Nanostructures and Investigation of Their Electrocatalytic Properties in Detection of Tyrosine. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(131), 49-64, [In Persian].



بهینه‌سازی چندمتغیره به‌منظور سنتز نانوساختارهای روی فریت و بررسی خواص الکتروکاتالیستی آن‌ها در ردیابی تیروزین

اسماء خوبی

استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه سیستان و بلوچستان

پیام نگار: a.khoobi@science.usb.ac.ir

چکیده

علم کموتریکس با استفاده از آمار و ریاضیات برای حل مشکلات آزمایشگاهی و توصیف نتایج تجربی به‌طور مؤثر در زمینه‌های گوناگون به‌کار گرفته می‌شود. از جمله کاربردهای این روش، حل مشکلات مربوط به بهینه‌سازی روش‌های آزمایشگاهی است. در پژوهش حاضر، به‌منظور سنتز نانوساختارهای روی فریت، از روش امواج فراصوت استفاده شد. هم‌چنین به‌منظور کاهش استفاده از مواد شیمیایی، نشاسته به‌عنوان یک ماده سبز در مسیر سنتز به‌کار گرفته شد. نوآوری دیگر مطالعه حاضر، استفاده از روش بهینه‌سازی چندمتغیره به‌جای روش‌های متداول بهینه‌سازی یک عامل در یک زمان است. به‌منظور دستیابی به این هدف، ابتدا نانوساختارها، براساس طراحی باکس-بنکن سنتز شدند. سپس، برای بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر سنتز نانوساختارها، نتایج پراش پرتو ایکس به‌عنوان پاسخ‌های آزمایشگاهی به‌وسیله روش سطح پاسخ استفاده شد. درنهایت، نانوساختارهای بهینه، برای بررسی خواص الکتروکاتالیستی در اندازه‌گیری تیروزین به‌کار برده شدند. نتایج نشان داد که نانوساختارهای روی فریت سنتز شده در شرایط بهینه، از ظرفیت مناسبی برای ردیابی مقادیر بسیار کم تیروزین در نمونه‌های حقیقی پیچیده برخوردار هستند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۶

شماره صفحات: ۴۹ تا ۶۴

کلیدواژه‌ها:

نانوساختارهای روی فریت،

سنتز سبز،

امواج فراصوت،

طراحی باکس-بنکن،

روش سطح پاسخ،

فعالیت الکتروکاتالیستی

در دنیای امروز، فناوری نانو نقش بسیار بااهمیت و چشم‌گیری دارد. دسته‌ای از مواد نانوساختار را، که امروزه از جایگاه بسیار مهمی برخوردار هستند، نانوساختارهای مغناطیسی تشکیل می‌دهند. یک دسته از این ترکیبات شامل نانوساختارهای فریتی هستند. به‌طور کلی فریت‌ها، دسته‌ای از مواد مغناطیسی حاوی آهن اکسید به‌عنوان جزء اصلی سازنده قلمداد می‌شوند. این ترکیبات معمولاً دارای خاصیت فری مغناطیس هستند. نانوساختارهای فریتی اسپینل دارای فرمول شیمیایی AB_2O_4 اند، به‌طوری‌که در این ترکیبات، A شامل یک یا چند عنصر دوظرفیتی مانند روی، مس، کبالت، منگنز، نیکل، منیزیم و غیره است و B را عنصر آهن تشکیل می‌دهد. این ترکیبات، در مقایسه با نمونه‌های مشابه از خواص مغناطیسی متفاوت و منحصر به فردی برخوردار هستند. همین امر، سبب مطالعه وسیع ساختارها و ویژگی‌های این ترکیبات و منجر به کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف مانند آنالیز داروها، دارو رسانی، کاتالیست، حذف آلاینده‌ها، ذخیره‌سازی انرژی، حافظه‌های مغناطیسی، صافی‌های صوتی و غیره شده است [۱-۶]. ترکیبات فریتی برپایه عنصر روی به دلیل ساختار و خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی جالب، همواره مورد توجه محققان بوده است. این خصوصیات در کنار پایداری بالای شیمیایی و فیزیکی، نانوساختارهای فریتی برپایه روی را برای کاربردهای گوناگون مانند حسگرهای شیمیایی، آنالیز دارو، انرژی، ضبط مغناطیسی و غیره به گزینه مناسبی تبدیل کرده است [۷، ۸]. تاکنون ترکیبات فریتی برپایه روی با استفاده از روش‌های مختلف مانند سل-ژل [۹]، هم‌رسوبی [۱۰]، روش فیزیکی [۱۱]، سولوترمال [۱۲] و هیدروترمال [۱۳] سنتز شده‌اند؛ اما همواره استفاده از ترکیبات طبیعی و مسیر سنتز سبز به‌عنوان یک روش دوستدار محیط زیست ترجیح داده می‌شود [۱۴]. به دلیل ویژگی زیست‌سازگاری، سمیت پایین، خصوصیات الکتریکی و توانایی جذب سطحی بالای نانوساختارهای روی فریت، این مواد گزینه مناسبی در زمینه حسگرهای شیمیایی، الکتروشیمیایی و زیستی هستند [۱۵-۱۸]. به‌عنوان مثال، لاو و همکاران، استفاده از یک الکتروکاتود گازی اصلاح‌شده با روی فریت داپ‌شده به‌وسیله آنتیموان را در اندازه‌گیری n-بوتانول گزارش کرده‌اند [۱۹]. نراواتو و همکاران، از الکتروکاتود اصلاح‌شده $ZnFe_2O_4/\alpha-Fe_2O_3/Graphene$ به‌منظور

اندازه‌گیری گلوکز استفاده کردند [۲۰]. ژنگ و همکاران، از حسگر گازی $ZnFe_2O_4/ZnO$ به‌منظور اندازه‌گیری تری‌متیل آمین استفاده کردند [۲۱]. هانگ و همکاران، الکتروکاتود اصلاح‌شده با نانوساختارهای روی فریت را به‌منظور اندازه‌گیری دوپامین به‌کار برده‌اند [۲۲]. همچنین، در پژوهشی دیگر از الکتروکاتود اصلاح‌شده با نانوساختارهای روی فریت برپایه گرافن و پالادیم به‌عنوان حسگر هیدروژن پروکساید استفاده شده است [۲۳].

کموتریکس علمی است که به حل مسائل پیچیده در علوم مختلف، با به‌کارگیری مدل‌های ریاضی و آماری می‌پردازد. ازجمله کاربردهای این علم بهینه‌سازی چندمتغیره، الگوشناسی، داده‌پردازی، درجه‌بندی چندمتغیره، اندازه‌گیری همزمان چندگونه و غیره است [۲۴ و ۲۵]. یکی از کاربردهای مهم روش‌های کموتریک، حل مشکلات بهینه‌سازی روش‌های آزمایشگاهی است [۲۶]. در روش‌های متداول، بهینه‌سازی معمولاً به‌صورت بررسی تأثیر یک عامل در یک زمان به‌صورت مجزا بر روی پاسخ آزمایشگاهی دنبال می‌شود. متأسفانه، این روش بهینه‌سازی، با کاستی‌هایی همراه است. ازجمله این که در این روش تأثیر متقابل عوامل روی یکدیگر در نظر گرفته نمی‌شود و در نتیجه در این روش تأثیر کامل عوامل مؤثر بر آزمایش بر روی پاسخ مشخص نمی‌شود. همچنین، این روش سبب افزایش تعداد مراحل آزمایش شده و به دنبال آن افزایش زمان، هزینه، مصرف مواد شیمیایی و آلودگی محیط زیست را به همراه دارد [۲۷]. در نتیجه، به‌منظور غلبه بر این کاستی‌ها، روش‌های جدید بهینه‌سازی با کمک روش‌های ریاضی چندمتغیره ابداع شده است. یکی از مناسب‌ترین روش‌های بهینه‌سازی چندمتغیره، روش سطح پاسخ (RSM) نام دارد [۲۸]. لازم به ذکر است که RSM شامل طراحی‌های مختلف ازجمله طراحی باکس-بنکن (BBD)^۱، طراحی داهلرت^۲، طراحی پلاکت-بورمن^۳، طراحی فاکتوریال^۴ و غیره است [۲۹]. در مقاله حاضر، به‌منظور طراحی آزمایش، از روش باکس-بنکن استفاده شد.

مطالعه و اندازه‌گیری گونه‌های مختلف شیمیایی و زیستی در نمونه‌ها و بافت‌های موجودات زنده، از اهمیت زیادی در علوم و

1. Box-Behnken Designs (BBD)

2. Doehlert Matrix

3. Plackett-Burman Design

4. Factorial Design

صنایع مختلف برخوردار است. ازجمله مطالعات ارزشمند در این زمینه، اندازه‌گیری مقادیر کم آمینواسیدها و ترکیبات دارویی در نمونه‌های پیچیده مانند نمونه‌های بیولوژیکی، بافت‌های زنده و غیره است. مطالعات در این زمینه به‌منظور تشخیص بیماری‌ها، نحوه درمان و کنترل کیفیت داروها، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین، انتخاب یک روش ساده، سریع، دقیق و حساس به‌منظور ردیابی این ترکیبات، امری حائز اهمیت به‌نظر می‌رسد. تاکنون برای این منظور، از روش‌های مختلفی استفاده شده؛ اما در میان روش‌های پیشنهادی، روش‌های الکتروشیمیایی به‌دلیل سهولت دسترسی، سرعت، هزینه پایین و حساسیت بالا همواره نسبت به سایر روش‌ها، توجه بیشتری دریافت کرده است. قابل ذکر است که در روش‌های الکتروشیمیایی، حسگرهای مورد استفاده نقش بسیار کلیدی و مهمی در ردیابی مقادیر کم گونه‌های مختلف برعهده دارند [۳۰]. ابداع و کاربرد حسگرهای اصلاح‌شده، نگرش نوینی در سامانه‌های الکترودی به‌شمار می‌رود. اصلاح حسگرهای شیمیایی به‌دلیل برتری‌هایی ازجمله افزایش گزینش‌پذیری، بهبود حساسیت، کاهش اضافه ولتاژ، افزایش پایداری الکترو و رفع مزاحمت‌ها سبب افزایش کاربرد آن‌ها در زمینه‌های گوناگون مانند اندازه‌گیری‌های حساس بیولوژیکی، الکتروسنتز، آزادشدن کنترل‌شده داروها، محافظت از خوردگی، ذخیره‌سازی انرژی، محیط زیست و غیره شده است. به‌منظور اصلاح سطح الکترودها، روش‌ها و ترکیبات مختلفی پیشنهاد شده است. از میان ترکیبات مختلف مورد استفاده در اصلاح سطح الکترودها، ترکیبات نانوساختار به‌دلیل ویژگی‌های خاص از اهمیت به‌سزایی برخوردار هستند. قابل ذکر است که اصلاح الکترودها با استفاده از ترکیبات نانوساختار، به روش‌های مختلف انجام می‌گیرد. ازجمله این روش‌ها می‌توان به پیوند کووالانسی مولکول‌ها، جذب سطحی ترکیبات اصلاحگر، مخلوط کردن مستقیم اصلاح‌کننده‌ها، حلالیت مواد چربی‌دوست، تثبیت تک‌لایه‌های خودآرا، پوشش‌های تثبیت‌شده آنزیمی، پلیمریزاسیون و غیره اشاره کرد [۳۱-۳۳].

تیروزین با نام شیمیایی ۲-آمینو-۳-(۴-هیدروکسی فنیل) پروپانویک اسید، یکی از بیست آمینو اسیدی به‌شمار می‌رود که در سلول‌های بدن انسان برای تولید پروتئین‌ها استفاده می‌شود. تیروزین برای اولین مرتبه در سال ۱۸۴۶ به‌دست یک شیمیدان از

کشور آلمان به نام لیبینگ از پروتئین کازئین پنیر جدا و شناسایی شد [۳۴]. تیروزین به‌وسیله آمینواسید فنیل آلانین در بدن تولید می‌شود و در مواد غذایی حاوی پروتئین مانند سویا، مرغ، ماهی، بوقلمون، پسته، بادام، شیر، ماست و پنیر وجود دارد. تیروزین آمینواسید اولیه، برای ساخت ترکیبات انتقال‌دهنده عصبی ازجمله دوپامین، اپی‌نفرین، نور اپی‌نفرین و هورمون‌های تیروئید به‌شمار می‌رود. تیروزین با آنزیم تیروزین هیدروکسیلاز در سلول‌های دوپانیرژیک مغز، ابتدا به ماده‌ای به نام لودوپا و سپس به دوپامین تبدیل می‌شود. هم‌چنین، تیروزین در قسمت مرکزی غدد فوق کلیوی به هورمون‌های اپی‌نفرین و نوراپی‌نفرین که جزء دسته کاتکول‌آمین‌ها هستند، تبدیل می‌شود. قابل ذکر است که رنگدانه‌ی ملانین نیز از آمینواسید تیروزین حاصل می‌شود [۳۵]. سطوح پایین تیروزین باعث کاهش دمای بدن، کاهش فشار خون، آلکاپتونوری، آلبینیسم و کم‌کاری تیروئید می‌شود. در بیماری فنیل کتونوری که در نتیجه اشکال در متابولیسم آمینواسید فنیل آلانین ایجاد می‌شود، تولید تیروزین نیز کاهش می‌یابد و به‌دلیل انباشته‌شدن آمینواسید فنیل آلانین در نسوج مختلف بدن انسان، فرد به آسیب‌های مغزی و سپس عقب‌ماندگی ذهنی دچار می‌شود [۳۶]. در نتیجه، با توجه به اهمیت تیروزین در بدن انسان، مطالعه، اندازه‌گیری و ردیابی این آمینواسید از نظر فارماکولوژی مهم است. تاکنون تیروزین به‌روش‌های مختلف مانند اسپکتروفلورومتری [۳۷]، کروماتوگرافی گازی-اسپکترومتری جرمی [۳۸] و کروماتوگرافی مایع-اسپکترومتری جرمی/جرمی [۳۹-۴۲] اندازه‌گیری شده است. این روش‌ها معمولاً به مراحل پیچیده آماده‌سازی، دستگاه‌های گران قیمت، مراحل پیش‌تغلیظ و استخراج نیازمند هستند. از این رو، روش‌های الکتروشیمیایی به‌دلیل برتری‌هایی چون بی‌نیازی از مراحل آماده‌سازی، کم‌هزینه بودن، انتخاب‌پذیری، سرعت بالا، حساسیت بالا و غیره به روش‌های فوق، ترجیح داده می‌شوند.

در مقاله حاضر، یک روش جدید به‌منظور سنتز سبز نانوساختارهای روی فریت پیشنهاد می‌شود. این روش، برپایه استفاده از روش‌های کمومتریک به‌منظور مدل‌سازی و بهینه‌سازی چندمتغیره در مسیر سنتز نانوساختارها استوار است. به‌عبارت دیگر، در روش سنتز نانوساختارهای روی فریت دو هدف مورد نظر است، که یکی شامل سنتز محصول بهینه با استفاده از روش‌های بهینه‌سازی آماری

مطالعات الکتروکاتالیستی نانوساختارها با استفاده از دستگاه گالوانواستات-پتانسیواستات مدل SAMA 500 ساخت کشور ایران مجهز به یک دستگاه کامپیوتر Pentium V انجام شد. مقدار pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر ساخت شرکت Metrohm کشور سوئیس تنظیم شد. به منظور تهیه آب یون‌زدایی‌شده از دستگاه Smart2 Pure-TKA ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۳-۲ بهینه‌سازی چندمتغیره

یکی از نوآوری‌های مقاله حاضر، استفاده از روش بهینه‌سازی چندمتغیره به منظور سنتز بهینه نانوساختارهای روی فریت است. به منظور دستیابی به این هدف، از روش‌های طراحی آزمایش BBD و بهینه‌سازی RSM استفاده شد. با استفاده از این روش، مطالعه متغیرهای مؤثر و همچنین بررسی برهمکنش بین مشخصه‌های مؤثر بر سنتز نانوساختارهای روی فریت امکان‌پذیر می‌شود. بنابراین، سه فاکتور به‌عنوان عوامل مؤثر بر پاسخ آزمایشگاهی اندازه نانوساختارهای روی فریت در نظر گرفته شدند. این مشخصه‌ها شامل توان فراصوت (A)، زمان فراصوت (B) و دمای کلسینه شدن (C) هستند. در مرحله بعد، براساس سه مشخصه بالا، یک طراحی آزمایش با استفاده از روش BBD در نظر گرفته شد. قابل ذکر است که روش‌های BBD و RSM در محیط نرم‌افزار MINITAB®Release 16 اجرا شد. این طراحی اجازه داد که پاسخ‌های آزمایشگاهی با برازش یک معادله مرتبه دوم مدل‌سازی شود. این مدل ریاضی با استفاده از معادله (۱) توصیف می‌شود.

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3 + \beta_{11}X_1^2 + \beta_{22}X_2^2 + \beta_{33}X_3^2$$

(۱)

در این معادله، X_1 ، X_2 و X_3 بیانگر متغیرهای مستقل است، ضرایب β بیانگر ثابت‌های برازش و Y پاسخ‌های آزمایشگاهی است. همچنین، در روش BBD تعداد آزمایش‌های مورد نیاز (N) براساس رابطه (۲) قابل محاسبه است [۴۳].

$$N = 2f(f-1) + C_0$$

(۲)

در این رابطه، f تعداد فاکتورها و C_0 تعداد نقاط مرکزی را بیان

چندمتغیره و دیگری استفاده از مسیر سبز در فرایند سنتز است. در این روش، اثر متغیرهای تجربی و دستگاهی روش فراصوت، براساس اندازه‌گیری بلورهای سنتزی با روش پراش پرتو ایکس مطالعه شد. به منظور دستیابی به کمترین اندازه بلوری، یک طراحی آزمایش با استفاده از روش باکس-بنکن اجرا و سپس بهینه‌سازی چندمتغیره با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شد. روش فوق سبب کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش مواد شیمیایی مصرفی، کاهش آلودگی محیط زیست، صرفه‌جویی در زمان و کاهش هزینه شد. در مرحله بعد، خواص الکتروکاتالیستی نانوساختارهای بهینه بررسی شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد

محلول‌های مورد استفاده به‌صورت روزانه و با آب بدون یون تهیه شد. مواد شیمیایی به‌کاررفته از درجه دارویی و یا تجزیه‌ای است و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. روی نترات شش‌آبه، آهن نترات نه‌آبه، نشاسته، پتاسیم هگزاسیانوفرات (II) $(K_4Fe(CN)_6)$ ، پتاسیم هگزاسیانوفرات (III) $(K_3Fe(CN)_6)$ ، تیروزین و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان خریداری شد. پودر گرافیت و روغن پارافین تهیه‌شده از شرکت مرک، به‌منظور تهیه الکترودهای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده نانوساختار به‌کار رفت. به منظور تهیه بافر بریتون-رابینسون (B-R) 0.2 M ، محلول‌های فسفریک‌اسید، استیک‌اسید و بوریک‌اسید هر یک با غلظت 0.2 M و محلول اشباع سدیم هیدروکسید استفاده شدند.

۲-۲ دستگاه‌ها

امواج فراصوت برای سنتز نانوساختارها با استفاده از حمام اولتراسونیک مجهز به پروب با قطر $12/5\text{ nm}$ و مدل MPI سوئیس استفاده شد. شناسایی نانوساختارها با استفاده از دستگاه طیف‌بینی تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Nicolet Magan IR 5500 انجام شد. به منظور مطالعه نانوساختارهای سنتزی، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل X'Pert Pro ساخت شرکت Panalytical از کشور هلند استفاده شد. مورفولوژی نمونه‌های سنتزی، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN از کشور جمهوری چک مطالعه شد.

می‌کند.

در پژوهش حاضر، باتوجه‌به وجود ۳ فاکتور مؤثر و درنظرگرفتن ۳ نقطه مرکزی، ۱۵ آزمایش طراحی و انجام شد. هم‌چنین، هر متغیر مستقل، مطابق با روش BBD در سه سطح (+۱، ۰، -۱) مطالعه شد. جدول (۱)، سطوح BBD را به‌صورت مقادیر کدشده و واقعی برای هر مشخصه توصیف می‌کند.

۲-۴ سنتز نانوساختارهای روی فریت

به‌منظور سنتز نانوساختارهای روی فریت، از مواد اولیه روی نیترات شش‌آبه، آهن نیترات نه‌آبه و نشاسته به‌عنوان عامل پوشاننده استفاده شد. نانوساختارهای $ZnFe_2O_4$ با استفاده از روش فراصوت و طی مراحل زیر سنتز شدند [۴۴ و ۴۵]. ابتدا محلولی حاوی ۰/۳ میلی‌مول روی نیترات شش‌آبه و مقدار مناسبی نشاسته به‌عنوان عامل پوشاننده سبز آماده و سپس ۰/۶ میلی‌مول، آهن نیترات نه‌آبه به محلول اضافه شد. محلول فوق با یک همزن مغناطیسی برای مدت ۴۰ دقیقه تحت دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شد. به‌منظور تنظیم pH، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سود ۱/۰ مولار به محلول فوق اضافه شد. در مرحله بعد، نمونه حاصله مطابق با روش طراحی باکس- بنکن (بخش ۲-۳) تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس رسوب قهوه‌ای رنگی ایجاد شد. محصول فوق با استفاده از آب یون‌زدایی شده برای چندین مرتبه شست‌وشو داده شد و تحت دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد. درنهایت محصول حاصله نیز براساس طراحی باکس-بنکن (بخش ۲-۳) کلسینه شد.

۲-۵ تهیه الکتروود اصلاح‌شده نانوساختار

به‌منظور ساخت الکتروود، خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوساختارهای روی فریت سنتز شده در شرایط بهینه ($ZnFe_2O_4/CPE$)، ابتدا مقدار مشخصی از نانوپودر روی فریت در هاون ساییده شد و سپس به‌مدت ۶۰ دقیقه در حمام فراصوت در حضور حلال آب تحت ارتعاش قرار گرفت [۴۶]. سپس، سوسپانسیون حاصله به پودر گرافیت با مجموع وزن گرافیت و نانوساختار به‌میزان ۰/۵ گرم اضافه شد. پس از خشک‌شدن، به ۰/۱۸ گرم روغن پارافین آغشته شد و تحت سایش به‌مدت ۳۰ دقیقه مخلوط یکنواختی از آن به‌دست آمد. سپس، خمیر به‌دست‌آمده در یک لوله پلی‌اتیلنی با سطح مقطع ۰/۳۱۴ سانتی‌متر مربع، فشرده شد. اتصال الکتریکی این خمیر با دستگاه از راه یک مفتول مسی انجام گرفت. به‌منظور تهیه الکتروود خمیر کربن (CPE)، نیز مشابه روش فوق، ۰/۵ گرم پودر گرافیت همراه با ۰/۱۸ گرم پارافین تحت سایش ۳۰ دقیقه‌ای تا حصول خمیر همگن قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

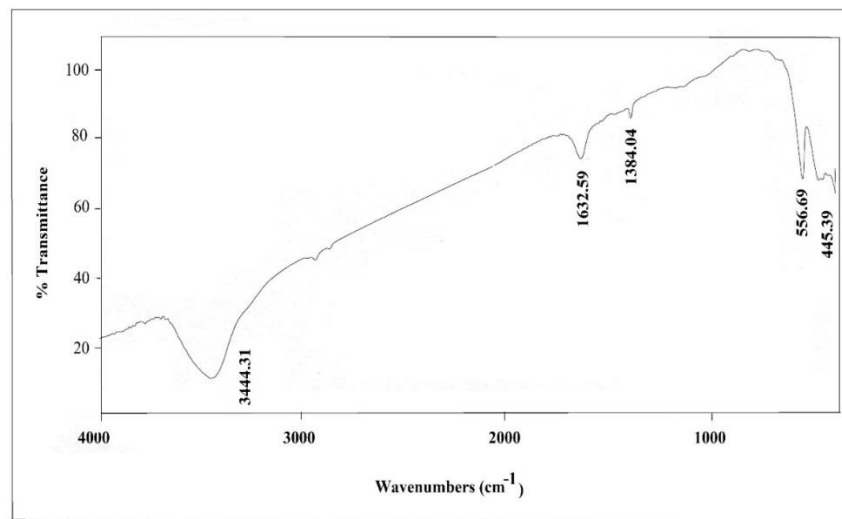
۳-۱ شناسایی نانوساختارهای روی فریت با استفاده از FT-IR
به‌منظور مطالعه نانوساختارهای روی فریت از روش تبدیل فوریۀ مادون‌قرمز استفاده شد. این روش، بر مبنای جذب تابش الکترومغناطیس و مطالعه تغییر ارتعاشات پیوند در یون‌های چنداتمی و مولکول‌ها پایه‌گذاری شده است. شکل (۱) طیف FT-IR نانوساختارهای روی فریت را نشان می‌دهد.

جدول ۱. فاکتورها و سطوح آن‌ها در روش BBD.

Table 1. Factors and their levels in BBD method.

Factors	Factors	Levels		
	Symbols	Low	Central	High
		(-1)	(0)	(+1)
Ultrasonic power (W)	A (X_1)	30	50	70
Ultrasonic time (min)	B (X_2)	15	30	45

Calcination temperature (°C)	C (X ₃)	600	700	800
------------------------------	---------------------	-----	-----	-----



شکل ۱. طیف FT-IR نانوساختارهای روی فریت.

Figure 1. FT-IR spectrum of zinc ferrite nanostructures.

ترتیب، اندازه بلوری به دست آمده از روش XRD به عنوان پاسخ تجربی برای BBD در نظر گرفته شد. اندازه بلوری نانوساختارهای روی فریت، با استفاده از رابطه شرر حساب شد [۴۹]. جدول (۲) اندازه بلوری نانوساختارهای نمونه‌های سنتزی را پس از انجام پانزده آزمایش به دست آمده از روش BBD نشان می‌دهد.

جدول ۲. ماتریس طراحی آزمایش با روش BBD و تعیین اندازه بلوری نانوساختارهای روی فریت توسط روش XRD.

Table 2. Experimental design matrix by BBD and determination of crystallite size of the zinc ferrite nanostructures by XRD.

Experiment No.	Factors			Responses Y (Crystallite size/nm)
	X ₁ (A)	X ₂ (B)	X ₃ (C)	
1	0	1	1	28.089
2	1	0	1	28.096
3	0	0	0	28.088
4	-1	-1	0	35.106
5	1	1	0	28.103
6	-1	0	-1	35.120
7	-1	1	0	35.122
8	-1	0	1	35.122
9	1	0	-1	28.100
10	0	0	0	23.417

در این شکل، دو نوار اصلی مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن مشاهده می‌شود؛ نوار بلندتر در ناحیه $556/69 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی اصلی تتراهدرال فلز است، درحالی‌که نوار ضعیف‌تر مشاهده شده در ناحیه $445/39 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی اکتاهدرال فلز نسبت داده می‌شود. بنابراین، نوارهای مشاهده شده در نواحی $556/69 \text{ cm}^{-1}$ و $445/39 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب به پیوندهای Fe-O و Zn-O در نانوساختارهای روی فریت مربوط می‌شوند [۴۷]. هم‌چنین، نوارهای حدود 3443 cm^{-1} و 1632 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های O-H هستند. نوارهای مشاهده شده حدود $1200-1450 \text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاشات خمشی مولکول نشاسته نسبت داده می‌شود [۴۸].

۳-۲ مطالعات XRD: آنالیز واریانس، بهینه‌سازی چندمتغیره و

شناسایی ساختاری

طیف‌بینی پراش پرتو ایکس، یک روش مهم به منظور مطالعه ساختاری و بررسی اندازه بلوری مواد است. در مطالعه حاضر، بهینه‌سازی سنتز نانوساختارهای روی فریت با استفاده از روش RSM و براساس طراحی آزمایش به روش BBD انجام شد. بدین

11	1	-1	0	35.128
12	0	-1	1	35.315
13	0	-1	-1	35.114
14	0	0	0	28.104
15	0	1	-1	35.109

در مرحله بعد، به‌منظور بررسی تأثیر فاکتورهای آزمایش روی اندازه بلوری نانوساختارهای روی فریت، تحلیل واریانس (ANOVA)^۱ انجام شد. نتایج مربوط به تحلیل واریانس در جدول (۳) ارائه شده است. با استفاده از مقادیر P ارائه شده در این جدول مشخص می‌شود که کدامیک از شاخص‌ها از نظر آماری مؤثرتر واقع می‌شوند. به عبارت دیگر، شاخص‌هایی با مقدار $P < 0.05$ ، بر پاسخ آزمایشگاهی مؤثر هستند. بنابراین، براساس جدول (۳)، هر سه مشخصه توان فراصوت، زمان فراصوت و دمای کلسینه شدن بر فرایند سنتز نانوساختارهای روی فریت مؤثر هستند.

بنابراین، به‌منظور محاسبه پاسخ‌های پیش‌بینی شده توسط مدل انتخابی، از داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. سپس، به‌منظور محاسبه ضرایب مربوط به هر مشخصه، RSM در محیط نرم‌افزار Minitab (Minitab Inc.) Release 16 اجرا شد. با استفاده از این محاسبات، رابطه (۳) به‌عنوان مدل ریاضی پیش‌بینی شده، به‌دست آمد.

$$Y = 28.2020 - 1.88037 X_1 - 1.78000 X_2 - 1.60263 X_3 + 0.932250 X_1^2 + 4.22950 X_2^2 + 0.974250 X_3^2 - 1.76025 X_1 X_2 + 1.49850 X_1 X_3 - 1.80525 X_2 X_3$$

(۳)

در این رابطه، X_1 ، X_2 و X_3 به ترتیب بیانگر توان فراصوت (A)، زمان فراصوت (B) و دمای کلسینه شدن (C) و Y بیانگر اندازه بلوری نانوساختارهای روی فریت است.

سپس، به‌منظور تعیین مقادیر بهینه هر فاکتور در سنتز نانوساختارهای روی فریت، از نمودارهای رویه و کانتور (شکل‌های (۲) و (۳)) به‌دست آمده از مدل ریاضی استفاده شد. درواقع، شکل‌های (۳) و (۴) تأثیر فاکتورهای توان فراصوت، زمان فراصوت و دمای کلسینه شدن را روی اندازه بلوری نانوساختارهای روی فریت نشان می‌دهند. براساس نتایج حاصله، به‌منظور حصول کمترین اندازه بلوری نانوساختارهای روی فریت، مقادیر بهینه برای مشخصه‌های توان فراصوت، زمان فراصوت و دمای کلسینه شدن به ترتیب برابر با 70°W ، 38 min و 755°C به‌دست آمد.

برای بررسی تأثیر توان فراصوت روی اندازه بلوری نانوساختارهای روی فریت، توان‌های فراصوت برای مقادیر 50 ، 30 و 70 وات بررسی شد. در شکل ((۲-a)) نتایج تأثیر توان و زمان فراصوت بر پاسخ آزمایشگاهی ارائه شده است. هم‌چنین، با استفاده از شکل‌های ((۲) و (۳-b)) می‌توان تأثیر توان فراصوت را روی اندازه بلوری بررسی کرد. با استفاده از این شکل‌ها مشخص می‌شود که در توان‌های فراصوت پایین، اندازه بلورها بزرگ است و هرچه توان افزایش می‌یابد، در اثر جلوگیری از تجمع ذرات، بلورهایی با اندازه کوچک‌تر حاصل می‌شود. بدین ترتیب، به‌وسیله آنالیز داده‌ها با نرم‌افزار، مقدار بهینه 70°W برای توان فراصوت به‌دست آمد.

جدول ۳. تحلیل واریانس (ANOVA) پارامترهای مورد مطالعه در فرایند سنتز نانوساختارهای روی فریت در روش BBD.

Table 3. Analysis of variance (ANOVA) of studied parameters in synthesis process of zinc ferrite nanostructures in BBD method.

Source	Degree of freedom	Sum of squares	Adjusted sum of squares	Adjusted means of squares	F-Value	P-Value
Regression	3	74.2	74.2	24.7	332.96	0.00
Square	3	68.8	68.8	22.9	387.36	0.00
Interaction	3	34.3	34.23	11.5	193.78	0.00
Residual Error	5	0.3	0.3	0.06	—	—
Lack of Fit	3	0.23	0.23	0.07	2.20	0.328

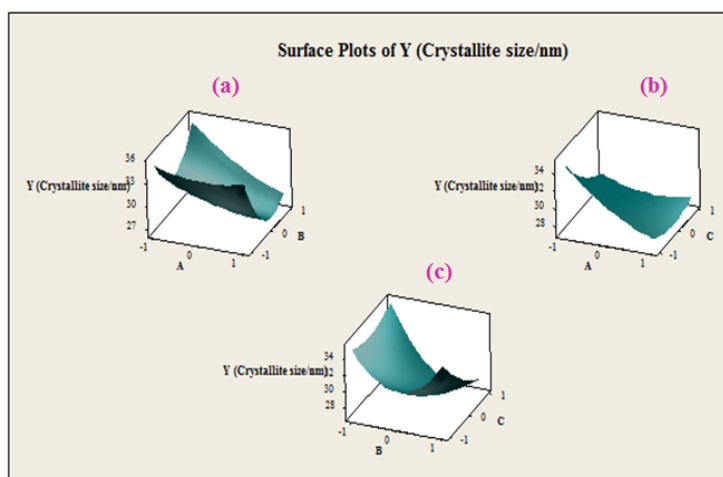
1. Analysis of Variance (ANOVA)

<i>Pure Error</i>	2	0.07	0.07	0.03	—	—
<i>Total</i>	14	177.68	—	—	—	—

بر اندازه بلوری نانوساختارهای سنتزی روی فریت نشان داده شده‌است. همچنین، با استفاده از شکل‌های (۲) و (۳-c,b) می‌توان تأثیر دمای کلسینه شدن را روی اندازه بلوری مشاهده کرد. برای این منظور، نمونه‌های سنتز شده تحت سه دمای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شدند. براساس نمودارهای حاصله، مشخص می‌شود در دماهای کلسینه شدن پایین، بلورهایی با اندازه‌های نسبتاً بزرگ حاصل شده، اما با افزایش دمای کلسینه شدن، بلورهایی با ابعاد کوچکتر تشکیل شده و با افزایش بیشتر دما، اندازه بلورها تقریباً ثابت است. بنابراین، مقدار بهینه دمای کلسینه شدن برابر با ۷۵۵ °C به‌دست آمد.

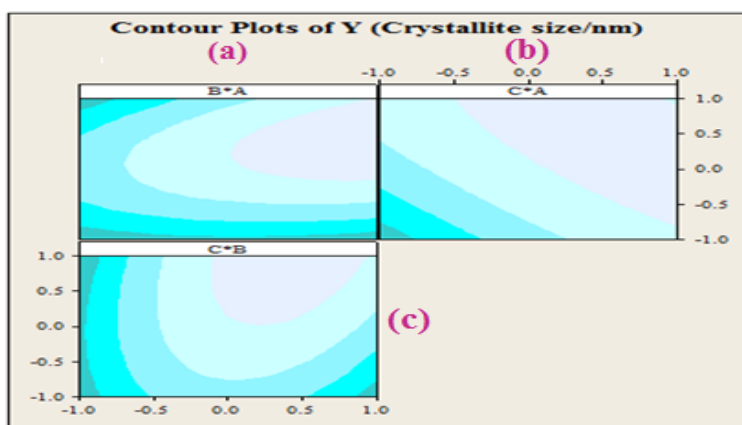
در شکل شکل (b-(۲)) نتایج تأثیر توان فراصوت و دمای کلسینه شدن ارائه شده‌است. با استفاده از شکل‌های (۲) و (۳-a,c) می‌توان تأثیر زمان فراصوت را روی اندازه بلوری بررسی کرد. این نمودارها از سنتز نانوساختارها در سه زمان فراصوت برابر با ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه حاصل شده‌است. براساس این شکل‌ها مشخص می‌شود که در زمان‌های فراصوت خیلی کم و خیلی زیاد، در اثر تجمع ذرات، بلورهایی با ابعاد بزرگتر حاصل می‌شوند؛ اما هنگامی که زمان در یک مقدار متوسط و متعادل باشد، از تجمع ذرات جلوگیری می‌شود. بنابراین، با استفاده از آنالیز داده‌ها، مقدار بهینه زمان فراصوت برابر با ۳۸ min به‌دست آمد.

در شکل (c-(۲)) نتایج تأثیر زمان فراصوت و دمای کلسینه شدن



شکل ۲. نمودارهای رویه پاسخ XRD نانوساختارهای روی فریت.

Figure 2. XRD response surface plots of zinc ferrite nanostructures.



شکل ۳. نمودارهای کانتور پاسخ XRD نانوساختارهای روی فریت.

Figure 3. XRD response contour plots of zinc ferrite nanostructures..

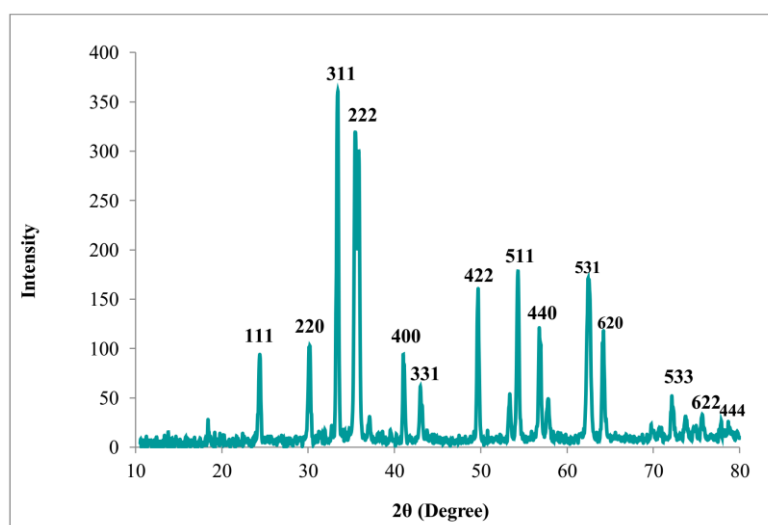
در جدول (۴) نتایج مدل پیشنهادی با نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها، برای اندازه ذرات بلوری نانوساختارهای روی فریت ارائه شده است. همان گونه که در این جدول مشخص است، نتایج پیش‌بینی شده با مدل ریاضی، به نتایج تجربی نزدیک است. این امر، هم‌چنین، شکل (۴) الگوی XRD نانوساختارهای روی فریت سنتز شده را در شرایط بهینه نشان می‌دهد. الگوهای XRD

در مقیاس 2θ در محدوده 10° تا 80° درجه و با تاباندن ($\text{CuK}\alpha$) با طول موج برابر با $1.5418 \text{ \AA}$ حاصل شد. حضور صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۱)، (۶۲۰)، (۵۳۳)، (۶۲۲) و (۴۱۱) در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتزی، بر ساختار مکعبی با گروه فضایی $\text{Fd}3m$ دلالت دارد. هم‌چنین، حضور پیک‌های قوی و تیز در این الگو، نشان می‌دهد که نمونه سنتزی خالص منطبق با ساختار روی فریت است.

جدول ۴. مقایسه نتایج مدل پیشنهادی و نتایج تجربی.

Table 4. Comparison between predictive model and experimental results.

Experiment No.	Experimental responses (Y): Crystallite size (nm)	Predicted responses (Y): Crystallite size (nm)
1	28.089	28.219
2	28.096	28.125
3	28.088	28.203
4	35.106	35.265
5	28.103	27.944
6	35.120	35.091
7	35.122	35.225
8	35.122	35.889
9	28.100	28.333
10	23.417	28.203
11	35.128	35.025
12	35.315	35.389
13	35.114	34.984
14	28.104	28.203
15	35.109	35.034



شکل ۴. الگوی XRD نانوساختارهای روی فریت سنتز شده در شرایط بهینه.

Figure 4. XRD pattern of zinc ferrite nanostructures synthesized in optimized conditions.

۳-۳ مطالعه نانوساختارهای روی فریت با استفاده از روش

FE-SEM

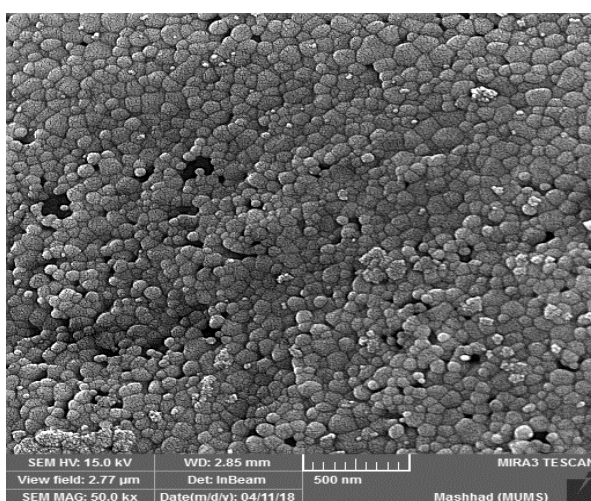
مطالعه مورفولوژی سطح نانوساختارهای روی فریت سنتز شده در شرایط بهینه، توسط روش میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. شکل (۵) تصویر FE-SEM نانوساختارهای روی فریت سنتز شده را در شرایط بهینه نشان می‌دهد. این میکروگراف توزیع یکنواخت ذرات را نشان می‌دهد؛ بنابراین، به نظر می‌رسد که این نانوساختارها می‌توانند به‌عنوان موادی توانمند در مطالعات الکتروکاتالیستی به‌کار گرفته شوند.

۳-۴ بررسی خواص الکتروکاتالیستی نانوساختارهای روی

فریت

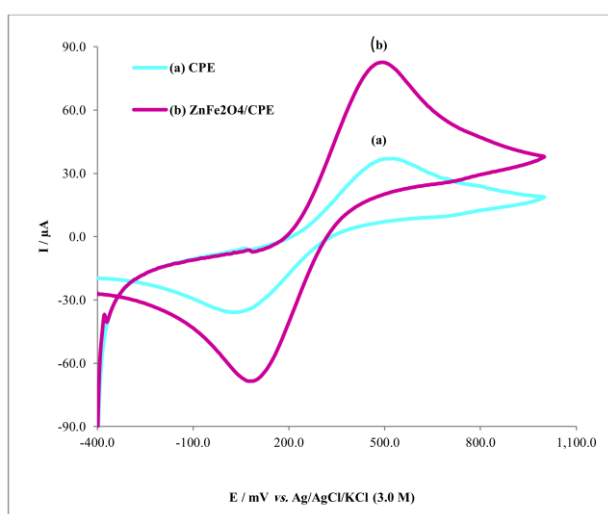
۳-۴-۱ شناسایی الکتروود اصلاح‌شده نانوساختار

پس از سنتز نانوساختارهای روی فریت، به‌منظور اندازه‌گیری حساس تیروزین، طراحی یک الکتروود اصلاح‌شده نانوساختار با استفاده از نانوساختارهای روی فریت سنتز شده در شرایط بهینه، انجام گرفت. برای این منظور، ابتدا شناسایی و مطالعه الکتروود اصلاح‌شده، با روش ولتامتری چرخه‌ای در حضور محلول ردیاب $K_3Fe(CN)_6$ و $K_4Fe(CN)_6$ (شکل (۶)) انجام شد.



شکل ۵. میکروگراف FE-SEM از نانوساختارهای روی فریت سنتز شده در شرایط بهینه.

Figure 5. FE-SEM micrograph of zinc ferrite nanostructures synthesized in optimized conditions.



شکل ۶. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ردیاب $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ در سطح (a) CPE و (b) $ZnFe_2O_4/CPE$.

Figure 6. Cyclic voltammograms of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ probe solution at the surface of (a) CPE and (b) $ZnFe_2O_4/CPE$.

به شمار می‌رود. در نتیجه می‌توان گفت که الکتروود اصلاح شده نانوساختار به‌طور چشم‌گیری سبب افزایش حساسیت اندازه‌گیری و در نتیجه کاهش حد تشخیص تیروزین می‌شود؛ بنابراین در سطح الکتروود اصلاح شده نانوساختار امکان اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم تیروزین فراهم می‌شود.

۳-۴-۳ اندازه‌گیری تیروزین در سطح اصلاح شده نانوساختار

برای اندازه‌گیری کمی تیروزین از روش ولتامتری ضربان تفاضلی (DPV) استفاده شد؛ در نتیجه، ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی محلول بافر ۰/۲B-R / مولار حاوی غلظت‌های مختلف از تیروزین در سطح $ZnFe_2O_4/CPE$ ثبت شد. سپس با استفاده از تغییرات جریان پیک اکسایش تیروزین بر حسب غلظت، منحنی تنظیم به‌دست آمد (شکل ۸). نتایج، وابستگی خطی جریان اکسایش تیروزین بر حسب غلظت آن را در محدوده غلظتی ۰/۰۴-۴۳۰/۰ میکرومولار نشان می‌دهد. در مرحله بعد، با استفاده از رابطه (۴) حد تشخیص تیروزین در سطح $ZnFe_2O_4/CPE$ برابر با ۴/۸۴ نانومولار به‌دست آمد.

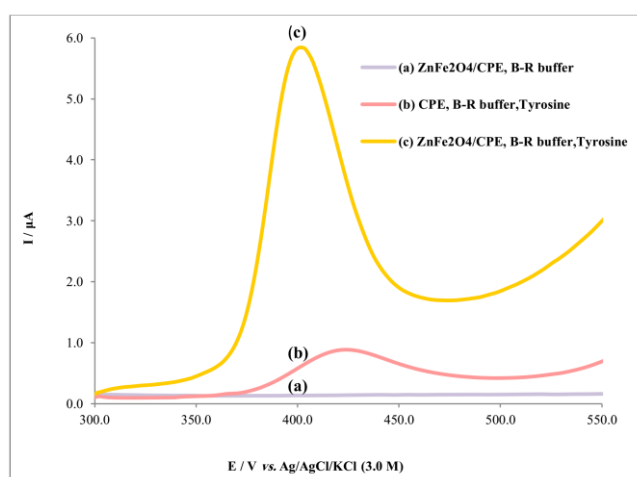
$$D.L. = 3 \text{ } s_b/m \quad (4)$$

در این رابطه s_b انحراف استاندارد جریان بافر و m شیب منحنی تنظیم است.

همان گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، $ZnFe_2O_4/CPE$ پیک‌های اکسایش - کاهش واضح و با پاسخ جریان پیک بهبود یافته را (منحنی b) نسبت به الکتروود اصلاح نشده (منحنی a) نشان می‌دهد. این نتایج، اکسایش الکتروشیمیایی ساده محلول ردیاب را در اثر اصلاح CPE به وسیله نانوساختارهای $ZnFe_2O_4$ نشان می‌دهد. این ویژگی، به‌طور کلی به مساحت سطحی اضافی حاصل از وجود نانوساختارهای موجود در الکتروود اصلاح شده به دلیل اندازه ریز نمونه نسبت داده می‌شود. بنابراین، حسگر نانوساختار اصلاح شده، می‌تواند از فعالیت کاتالیستی مناسب به منظور اندازه‌گیری حساس تیروزین برخوردار باشد.

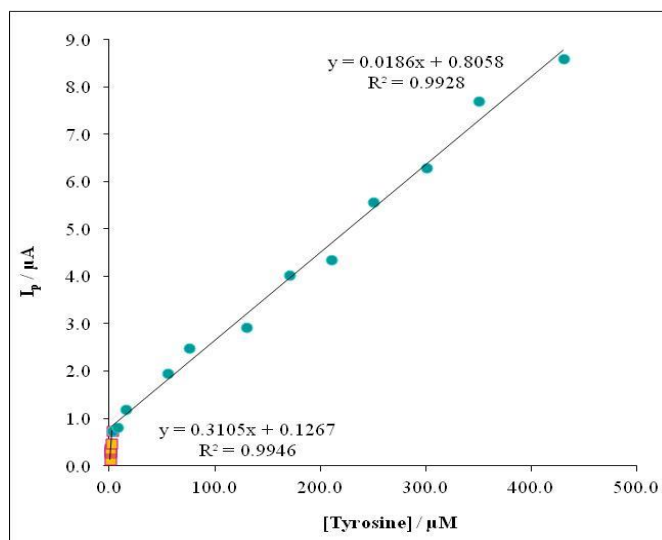
۳-۴-۲ بررسی اثر اصلاحگر

به منظور مطالعه اثر اصلاحگر، رفتار الکتروشیمیایی آمینواسید تیروزین، در سطح الکتروود اصلاح شده نانوساختار بررسی شد. مطالعات ولتامتری پالس تفاضلی، نشان داد که جریان پیک اکسایش تیروزین در سطح $ZnFe_2O_4/CPE$ نسبت به CPE بیش از هشت مرتبه افزایش یافته است (شکل ۷). هم‌چنین، باتوجه به این شکل مشخص می‌شود که پتانسیل پیک اکسایش تیروزین در سطح الکتروود اصلاح شده نانوساختار نسبت به الکتروود اصلاح نشده، حدود ۷۰ mV کاهش یافته است. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که $ZnFe_2O_4$ یک الکتروکاتالیست توانمند برای اندازه‌گیری تیروزین



شکل ۷. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی (a) بافر B-R در سطح $ZnFe_2O_4/CPE$ ، (b) تیروزین در سطح CPE و (c) تیروزین در سطح $ZnFe_2O_4/CPE$

Figure 7. Differential pulse voltammograms of (a) B-R buffer at the surface of $ZnFe_2O_4/CPE$, (b) tyrosine at the surface of CPE and (c) tyrosine at the surface of $ZnFe_2O_4/CPE$.



شکل ۸. منحنی تنظیم تیروزین در سطح $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CPE}$

Figure 8. Calibration curve of tyrosine at the surface of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CPE}$.

۴-۴-۳ ردیابی تیروزین در نمونه‌های حقیقی

به‌منظور کاربرد روش پیشنهادشده در آنالیز نمونه‌های حقیقی پیچیده، رفتار الکتروشیمیایی تیروزین در چند نمونه بیولوژیکی شامل پلاسمای خون و ادرار انسان با استفاده از روش ولتامتری ضربان تفاضلی، مطالعه شد. به این ترتیب $1/0$ میلی‌لیتر از هر نمونه به‌وسیلهٔ بالن حجمی $100/0$ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. سپس مقدار مشخصی از محلول به سل الکتروشیمیایی حاوی بافر بریتون- رابینسون $0/2\text{M}$ منتقل و میزان تیروزین موجود در آن با

استفاده از روش افزایش استاندارد، ردیابی شد. نتایج برای نمونه‌های پلاسمای خون و ادرار انسان به‌ترتیب در جدول‌های (۵) و (۶) ارائه شده‌است. براساس نتایج، میزان درصد بازیابی حاصل از روش افزایش استاندارد قابل قبول است که این امر نشان می‌دهد بافت پلاسمای خون و یا ادرار مزاحمتی بر اندازه‌گیری تیروزین ایجاد نکرده است. این امر خصلت الکتروکاتالیستی مناسب نانوساختارهای $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CPE}$ را در اندازه‌گیری حساس و گزینش‌پذیر تیروزین در نمونه‌های حقیقی نشان می‌دهد.

جدول ۵. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تیروزین در نمونه‌های پلاسمای خون انسان.

Table 5. Results of tyrosine detection in human blood plasma samples.

Plasma samples	Added (μM)	Founded (μM)	Recovery (%)
1	0.0	Not detected.	—
2	1.0	1.05	105.0
3	2.0	1.94	97.0
4	3.0	2.85	95.0
5	4.0	4.12	103.5

جدول ۶. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تیروزین در نمونه‌های ادرار انسان.

Table 6. Results of tyrosine detection in human urine samples.

Urine samples	Added (μM)	Founded (μM)	Recovery (%)
1	0.0	Not detected.	—
2	10.0	9.6	96.0
3	20.0	21.4	107.0
4	30.0	31.1	103.7
5	40.0	38.9	97.3

۴. نتیجه‌گیری

هدف اصلی در پژوهش حاضر، طراحی یک حسگر نانوساختار جدید به منظور اندازه‌گیری حساس تیروزین در نمونه‌های پیچیده حقیقی است. برای این منظور، ابتدا نانوساختارهای ZnFe_2O_4 بهینه‌شده با استفاده از روش بهینه‌سازی چندمتغیره و به روش سبز سنتز شدند. سپس، نمونه‌های سنتزی، شناسایی و برای تهیه یک حسگر نانوساختار الکتروشیمیایی استفاده شدند. الکترواد اصلاح‌شده نانوساختار، نسبت به الکترواد اصلاح‌نشده افزایش چشم‌گیری را در جریان پیک ولتامتری تیروزین نشان داد. سپس، با استفاده از این ویژگی، منحنی تنظیم رسم و حد تشخیص حساب شد. در نهایت، توانایی الکترواد اصلاح‌شده نانوساختار در نمونه‌های مختلف بیولوژیکی بررسی شد و نتایج قابل قبولی به دست آمد. نتایج نشان داد که نانوساختارهای ZnFe_2O_4 گزینه مناسبی به عنوان حسگر الکتروشیمیایی حساس در آنالیز نمونه‌های بیولوژیکی به شمار می‌روند.

۵. تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله، از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سیستان و بلوچستان صمیمانه تشکر می‌کند.

مراجع

- [1] Goud, S., Venkatesh, N., Kumar, D. R., Barapati, S., & Veerasomaiah, P. (2022). Study of structural, optical, photocatalytic, electromagnetic, and biological properties $\text{Co}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{CexFe}_{2-x}\text{O}_4$ of Mg-Co nano ferrites. *Inorganic Chemistry Communications*, 145, 109969.
- [2] Esfahani, M. H., Zinatloo-Ajabshir, S., Naji, H., Marjerrison, C. A., Greedan, J. E., & Behzad, M. (2023). Structural characterization, phase analysis and electrochemical hydrogen storage studies on new pyrochlore $\text{SmRETi}_2\text{O}_7$ (RE= Dy, Ho, and Yb) microstructures. *Ceramics International*, 49(1), 253-263.
- [3] Zonarsaghar, A., Mousavi-Kamazani, M., & Zinatloo-Ajabshir, S. (2022). Co-precipitation synthesis of CeVO_4 nanoparticles for electrochemical hydrogen storage. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 33, 6549-6554.
- [4] Zinatloo-Ajabshir, S., Shafaati, E., & Bahrami, A. (2022). Facile fabrication of efficient $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic nanostructure for enhanced photocatalytic performances under solar light. *Ceramics International*, 48(17), 24695-24705.
- [5] Nikroo, R., Alemzadeh, I., (2017). The effect of starch coating on stabilization of bimetallic Fe/Ni nano particles. *Iranian, Chemical Engineering Journal*, 16(92), 76-81, In Persian.
- [6] Hosseinzadeh, G., Ghasemian, N., & Zinatloo-Ajabshir, S. (2022). $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ nanocomposite supported on clinoptilolite nanoplate and its enhanced visible light photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 136, 109144.
- [7] Bohra, M., Alman, V., & Arras, R. (2021). Nanostructured ZnFe_2O_4 : an exotic energy material. *Nanomaterials*, 11(5), 1286.
- [8] Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., & Kamali, A. (2012). An overview on nanocrystalline ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , and CoFe_2O_4 synthesized by a thermal treatment method. *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- [9] Masoudpanah, S. M., Ebrahimi, S. S., Derakhshani, M., & Mirkazemi, S. M. (2014). Structure and magnetic properties of La substituted ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 370, 122-126.

- [10] Vinosha, P. A., Mely, L. A., Jeronsia, J. E., Krishnan, S., & Das, S. J. (2017). Synthesis and properties of spinel ZnFe_2O_4 nanoparticles by facile co-precipitation route. *Optik*, 134, 99-108.
- [11] Marinca, T. F., Chicinas, I., Isnard, O., & Pop, V. (2011). Structural and magnetic properties of nanocrystalline ZnFe_2O_4 powder synthesized by reactive ball milling. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 5, 39-43.
- [12] Manohar, A., Krishnamoorthi, C., Naidu, K. C. B., & Pavithra, C. (2019). Dielectric, magnetic hyperthermia, and photocatalytic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by solvothermal reflux method. *Applied Physics A*, 125, 1-10.
- [13] Dhiman, M., Sharma, R., Kumar, V., & Singhal, S. (2016). Morphology controlled hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnFe_2O_4 nanostructures. *Ceramics International*, 42(11), 12594-12605.
- [14] Mondal, P., Anweshan, A., & Purkait, M. K. (2020). Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review. *Chemosphere*, 259, 127509.
- [15] Zhu, X., Cao, C., Su, S., Xia, A., Zhang, H., Li, H., Liu, Z., & Jin, C. (2021). A comparative study of spinel ZnFe_2O_4 ferrites obtained via a hydrothermal and a ceramic route: structural and magnetic properties. *Ceramics International*, 47(11), 15173-15179.
- [16] Anupriya, J., Babulal, S. M., Chen, T. W., Chen, S. M., Kumar, J. V., Lee, J. W., Yu, S-P. R. Yu J., Yu. Y., & Hong, C. Y. (2021). Facile hydrothermal synthesis of cubic zinc ferrite nanoparticles for electrochemical detection of anti-inflammatory drug nimesulide in biological and pharmaceutical sample. *Int. J. Electrochem. Sci*, 16, 1-19.
- [17] NS, A. K., Ashoka, S., & Malingappa, P. (2018). Nano zinc ferrite modified electrode as a novel electrochemical sensing platform in simultaneous measurement of trace level lead and cadmium. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 6939-6946.
- [18] Sheikhsheaeia, F., Mehra, M., Sheikhsheaeia, I., (2018). Preparation and characterization of zinc and tin-mixed nano-oxide as core-shell and investigation of its sensing property for ethanol gas. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 16(94) 116-124, In Persian,
- [19] Lv, L., Cheng, P., Wang, Y., Xu, L., Zhang, B., Lv, C., Lv, Ch., Ma, J., & Zhang, Y. (2020). Sb-doped three-dimensional ZnFe_2O_4 macroporous spheres for N-butanol chemiresistive gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 320, 128384.
- [20] Neravathu, D., Paloly, A. R., Sajjan, P., Satheesh, M., & Bushiri, M. J. (2020). Hybrid nanomaterial of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ implanted graphene for electrochemical glucose sensing application. *Diamond and Related Materials*, 106, 107852.
- [21] Zheng, C., Zhang, C., He, L., Zhang, K., Zhang, J., Jin, L., Asiri, A. M., Alamry, K. A., & Chu, X. (2020). $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanosheets assembled microspheres for high performance trimethylamine gas sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 849, 156461.
- [22] Huang, Y., Tang, Y., Xu, S., Feng, M., Yu, Y., Yang, W., & Li, H. (2020). A highly sensitive sensor based on ordered mesoporous ZnFe_2O_4 for electrochemical detection of dopamine. *Analytica Chimica Acta*, 1096, 26-33.
- [23] Ning, L., Guan, X., Ma, J., Wang, M., Fan, X., Zhang, G., Zhang, F., Peng W., & Li, Y. (2018). A highly sensitive nonenzymatic H_2O_2 sensor based on platinum, ZnFe_2O_4 functionalized reduced graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 317-322.
- [24] Esfahani Bolandbalaei, Z., & Rostami, Kh. (2021). Verification of experimental design and statistical methods for optimization of dark hydrogen production. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 20(114), 49-76, [In Persian].
- [25] Zohdi, S. H., & Mansouri, S. (2023). Modeling and Optimization of Selectivity and Activity of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst in the Fischer Tropsch Synthesis. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 26-38. [In Persian].
- [26] Orlandini, S., Gotti, R., & Furlanetto, S. (2014). Multivariate optimization of capillary electrophoresis methods: a critical review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 87, 290-307.
- [27] Dejaegher, B., & Vander Heyden, Y. (2011). Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 56(2), 141-158.
- [28] Chen, W. H., Uribe, M. C., Kwon, E. E., Lin, K. Y. A., Park, Y. K., Ding, L., & Saw, L. H. (2022). A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response surface methodology (RSM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112917.
- [29] Brereton, R. G., (1990). "Chemometrics: Application of Mathematics and Statistics to Laboratory Systems", Ellis Horwood Ltd., New York.
- [30] Abbas, A., & Amin, H. M. (2022). Silver nanoparticles modified electrodes for electroanalysis: An updated review and a perspective. *Microchemical Journal*, 175, 107166.

- [31] Dhandapani, E., Thangarasu, S., Ramesh, S., Ramesh, K., Vasudevan, R., & Duraisamy, N. (2022). Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor-A review. *Journal of Energy Storage*, 52, 104937.
- [32] Fresco-Cala, B., & Cardenas, S. (2022). Advanced polymeric solids containing nano-and micro-particles prepared via emulsion-based polymerization approaches. A review. *Analytica Chimica Acta*, 1208, 339669.
- [33] Mousavi, S. H., Movahedi, B., Zarrabi, A., (2016). Study of magnetic iron oxide nanoparticles synthesis for diagnosis-therapeutic applications. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 15(84), 6-16, In Persian.
- [34] Jin, G. P., & Lin, X. Q. (2004). The electrochemical behavior and amperometric determination of tyrosine and tryptophan at a glassy carbon electrode modified with butyrylcholine. *Electrochemistry communications*, 6(5), 454-460.
- [35] Ali, H. M., Alsohaimi, I. H., Nayl, A. A., Essawy, A. A., Gamal, M., & Ibrahim, H. (2022). A new ultrasensitive platform based on f-GCNFs@ nano-CeO₂ core-shell nanocomposite for electrochemical sensing of oxidative stress biomarker 3-nitrotyrosine in presence of uric acid and tyrosine. *Microchemical Journal*, 183, 108068.
- [36] Tashkhourian, J., Daneshi, M., & Nami-Ana, S. F. (2016). Simultaneous determination of tyrosine and tryptophan by mesoporous silica nanoparticles modified carbon paste electrode using H-point standard addition method. *Analytica chimica acta*, 902, 89-96.
- [37] Attia, M. S., & Yakout, A. A. (2016). Novel method for tyrosine assessment in vitro using luminescence quenching of the nano optical sensor Eu-ciprofloxacin doped in a sol-gel matrix. *RSC advances*, 6(25), 20467-20474.
- [38] Nishio, T., Toukairin, Y., Hoshi, T., Arai, T., & Nogami, M. (2020). Determination of 3-chloro-l-tyrosine as a novel indicator of chlorine poisoning utilizing gas chromatography-mass spectrometric analysis. *Legal Medicine*, 47, 101782.
- [39] Honeywell, R., Yarzadah, K., Giovannetti, E., Losekoot, N., Smit, E. F., Walraven, M., J. S. Lind, W., Tibaldi, C., Verheul, H. M., & Peters, G. J. (2010). Simple and selective method for the determination of various tyrosine kinase inhibitors used in the clinical setting by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 878(15-16), 1059-1068.
- [40] Bouchet, S., Chauzit, E., Ducint, D., Castaing, N., Canal-Raffin, M., Moore, N., Titier, K., & Molimard, M. (2011). Simultaneous determination of nine tyrosine kinase inhibitors by 96-well solid-phase extraction and ultra performance LC/MS-MS. *Clinica Chimica Acta*, 412(11-12), 1060-1067.
- [41] Merienne, C., Rousset, M., Ducint, D., Castaing, N., Titier, K., Molimard, M., & Bouchet, S. (2018). High throughput routine determination of 17 tyrosine kinase inhibitors by LC-MS/MS. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 150, 112-120.
- [42] Lou, Y., Qin, H., Hu, Q., Chai, Y., Zhou, H., Chen, M., Wang Q., Huang, P., Gu, J., & Zhang, Y. (2022). Development and validation of a novel LC-MS/MS method for simultaneous quantitative determination of tyrosine kinase inhibitors in human plasma. *Journal of Chromatography B*, 1208, 123394.
- [43] Kamarei, F., Ebrahimzadeh, H., & Yamini, Y. (2010). Optimization of solvent bar microextraction combined with gas chromatography for the analysis of aliphatic amines in water samples. *Journal of hazardous materials*, 178(1-3), 747-752.
- [44] Maletin, M., Cvejić, Ž., Rakić, S., Nikolić, L. M., & Srdić, V. V. (2006, June). Low temperature synthesis of nanocrystalline ZnFe₂O₄ powders. In *Materials science forum*, 518, 91-94). Trans Tech Publications Ltd.
- [45] Kumar, P. A., Shrotri, J. J., Kulkarni, S. D., Deshpande, C. E., & Date, S. K. (1996). Low temperature synthesis of NiO. 8ZnO. 2Fe₂O₄ powder and its characterization. *Materials Letters*, 27(6), 293-296
- [46] Monsef, R., & Salavati-Niasari, M. (2021). Hydrothermal architecture of Cu₅V₂O₁₀ nanostructures as new electro-sensing catalysts for voltammetric quantification of mefenamic acid in pharmaceuticals and biological samples. *Biosensors and Bioelectronics*, 178, 113017.
- [47] Tapeinos, C., Kartsonakis, I., Liatsi, P., Daniilidis, I., & Kordas, G. (2008). Synthesis and characterization of magnetic nanocontainers. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(4), 1052-1056.
- [48] Ramimoghadam, D., Bin Hussein, M. Z., & Taufiq-Yap, Y. H. (2013). Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles using rice as soft biotemplate. *Chemistry Central Journal*, 7, 1-10.
- [49] Solanki, P., Oza, M., Jethva, H., Joshi, G., & Joshi, M. (2022). Synthesis, structural, FTIR and UV-vis spectroscopic, thermal and dielectric studies of magnesium ion doped nickel pyrophosphate nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 67, 879-886.
- [50] Almeida, K. B., Ramos, A. S., Nunes, J. B., Silva, B. O., Ferraz, E. R., Fernandes, A. S., Felzenszwalb, I., Amaral A. C. F., Roullin V. G., & Falcao, D. Q. (2019). PLGA nanoparticles optimized by Box-Behnken for efficient encapsulation of therapeutic Cymbopogon citratus essential oil. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 181, 935-942.