

Т. Н. Кропачева, Т. А. Елмашев

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРМУАЗИНА В НАПИТКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАВ

Ключевые слова: кармуазин, ПАВ, вольтамперометрия, модифицированный электрод, напитки.

Представлены результаты исследования электрохимического восстановления пищевого азокрасителя кармуазина (E122) на стеклоуглеродном электроде, модифицированном катионным ПАВ – цетильтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Благодаря электростатическому взаимодействию отрицательно-заряженных сульфо-групп красителя и положительно заряженных групп ЦТАБ, закрепленного на поверхности электрода, происходит адсорбционное концентрирование красителя, что значительно повышает ток его восстановления по сравнению с не модифицированным электродом. Электроактивной группой кармуазина является азо-группа, необратимо восстанавливающаяся до гидразо-группы: $-N=N- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow -NH-NH-$. Определены оптимальные условия определения кармуазина методами линейной и циклической вольтамперометрии путем изучения влияния потенциала и времени предварительного концентрирования, кислотности среды, скорости развертки потенциала на параметры вольтамперограмм. Показано, что с увеличением кислотности среды наблюдается смещение пика восстановления кармуазина -530 мВ отн. ХСЭ (рН 8) до -220 мВ отн. ХСЭ (рН 2), а максимальная амплитуда тока наблюдается при рН 5–7. Ток восстановления растет при увеличении времени накопления (оптимальное время 60 с) и не зависит от потенциала накопления (оптимальный потенциал 0 В). Изучение влияния скорости развертки потенциала (5–320 мВ/с) на ток восстановления указывает на диффузионную природу тока. Зависимость тока пика от концентрации кармуазина имеет линейный характер в диапазоне 0,2 – 2,0 мг/дм³ (предел обнаружения 0,1 мг/дм³). Анализ кармуазина не мешает наличие в растворе другого азокрасителя – Желтого «солнечного заката» E110 (ЖСЗ). Разработанная методика вольтамперометрического определения была апробирована и сопоставлена со спектрофотометрической методикой на примере анализа нескольких напитков, содержащих кармуазин, а также его смесь с ЖСЗ.

Т. N. Kropacheva, T. A. Elmashev

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CARMOISINE IN BEVERAGES USING SURFACTANT-MODIFIED ELECTRODES

Keywords: carmoisine, surfactant, voltammetry, modified electrode, beverages.

The results of the study of electrochemical reduction of the food azo dye carmoisine (E122) on a glass-carbon electrode modified with cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) are presented. Due to electrostatic interaction between negatively charged sulfo-groups of the dye and positively charged groups of CTAB fixed on the electrode surface, adsorption concentration of the dye occurs, which significantly increases its reduction current compared to the unmodified electrode. The electroactive group of carmoisine is the azo group, which is irreversibly reduced to the hydrazo group: $-N=N- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow -NH-NH-$. Optimal conditions for the determination of carmoisine by linear and cyclic voltammetry methods have been determined by studying the effect of the potential and time of pre-concentration, the acidity of the medium, and the rate of potential sweep on the parameters of voltammograms. It is shown that with an increase in the acidity of the medium, a shift in the peak of carmoisine reduction is observed -530 mV (vs. Ag/AgCl) (pH 8) to -220 mV (vs. Ag/AgCl) (pH 2), and the maximum amplitude of the current is observed at pH 5–7. The reduction current increases with increasing accumulation time (the optimal time is 60 s) and does not depend on the accumulation potential (the optimal potential is 0 V). The study of the effect of the potential sweep rate (5–320 mV/s) on the reduction current indicates the diffusive nature of it. The dependence of the peak current on the concentration of carmoisine is linear in the range of 0.2 – 2.0 mg/dm³ (detection limit 0.1 mg/dm³). The analysis of carmoisine is not hindered by the presence of another azo dye in the solution – Sunset Yellow E110 (SY). The developed method of voltammetric determination was tested and compared with the spectrophotometric method using the example of the analysis of several drinks containing carmoisine, as well as its mixture with SY.

Введение

Группа синтетических пищевых азокрасителей, используемых для окрашивания напитков, включают в себя тартразин (E102), желтый «солнечный закат» (E110), кармуазин/азорубин (E122), амарант (E123), понсо 4R (E124), очаровательный красный АС (E129). Эти красители в индивидуальном виде используются для придания напиткам желтой (E102), оранжевой (E110), красной (E122, E124, E129) окраски. Для варьирования цветовых оттенков используются также двухкомпонентные смеси этих красителей [1]. Самым распространенным методом анализа пищевых красителей является

спектрофотометрия. Трудности вызывает анализ смесей красителей с близкими спектральными характеристиками, а также анализ непрозрачных напитков. Альтернативным методом анализа азокрасителей может являться вольтамперометрия, основанная на способности азо-группы к восстановлению [2–4]. При использовании ртутных электродов (ртутный капаящий электрод, ртутный пленочный электрод) удается достичь низкого предела обнаружения и хорошей воспроизводимости результатов, однако, токсичность ртути ограничивает широкое применение таких электродов [5–10]. Несомненное преимущество имеют электроды на основе углеродных материалов

(стеклоуглерод, угольный пастовый электрод, пирографит), поверхность которых дополнительно модифицируется металлами, оксидами металлов, полимерами и пр. [11-15]. С учетом того, что азокрасители являются натриевыми сульфосолями и в растворах присутствуют в форме двух/трехзарядных анионов, можно предположить, что перспективными модификаторами углеродных электродов могут служить катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ). Однако исследования в этом направлении в литературе отсутствуют. В связи с этим, целью настоящей работы являлась разработка вольтамперометрического метода определения кармуазина – одного из наиболее распространенных азокрасителей с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного КПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ).

Экспериментальная часть

В работе использовались продажные препараты красителей (табл. 1): краситель «желтый «солнечный закат» (массовая доля не менее 85%), «Kreda», Россия, ГОСТ Р 55579, краситель «кармуазин» (массовая доля не менее 85%), «Kreda», Россия, ГОСТ Р 55579.

Таблица 1 – Название и строение изучаемых красителей

Table 1 – Name and structure of the studied dyes

Название	Формула красителя
Кармуазин (E122), Carmoisine M = 502,4 г/моль Динатриевая соль 2-(4'-сульфонафтилазо)-1-нафтол-4-сульфокислоты	
Желтый «солнечный закат» (E110), Sunset Yellow FCF M = 452,4 г/моль Динатриевая соль 1-n-сульфопенилазо-2-нафтол-6-сульфокислоты	

Растворы красителей с концентрацией ~100 мг/дм³ готовили путем растворения навески препарата в дистиллированной воде. Точную концентрацию полученных растворов рассчитывали по известным значениям коэффициентов светопоглощения (для E110 $\epsilon^{480} = 555 \text{ \%}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; для E122 $\epsilon^{515} = 510 \text{ \%}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) (ГОСТ Р 55579). Объектами анализа были напитки «Fresh Bag» (Merry Berry), «Tornado» (Razzberry), «Evervess» (Аперо тоник).

Исследование проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием потенциостата-гальваностата «Вольта» ИПС-15-1. Модифицирование поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) проводили путем выдерживания его в течение 15 мин в мицеллярном растворе ЦТАБ (концентрация 0,01 моль/дм³). Вспомогательным электродом служил платиновый электрод, а электродом сравнения –

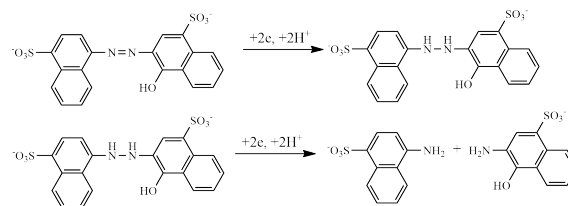
хлоридсеребряный электрод (ХСЭ) (3,5 моль/дм³ KCl, потенциал +208 мВ отн. НВЭ). Для создания необходимого значения pH в качестве фонового электролита использовали фосфатный буфер (pH 6,9) и буфер Бриттона-Робинсона (pH 2–9).

Результаты и их обсуждение

Применение различных модификаторов электродов расширяет возможности вольтамперометрического определения красителей. Поскольку кармуазин относится к красителю анионного типа, то целесообразно использовать катионный ПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Изучение взаимодействия кармуазина с ЦТАБ в водных растворах показало, что при концентрациях ЦТАБ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ = $9,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) происходит образование устойчивых нерастворимых ионных ассоциатов кармуазин–ПАВ. Это позволяет сделать предположение, что аналогичный процесс может происходить и на поверхности электрода с предварительно закрепленным ЦТАБ, что будет способствовать эффективному адсорбционному концентрированию молекул красителя на поверхности электрода.

При сканировании потенциала от 0 до -650 мВ (отн. ХСЭ) амплитуда пика восстановления кармуазина в области -500...-490 мВ после модифицирования электрода значительно возрастает (рис. 1а). Отсутствие пика на анодной ветви кривой свидетельствует о необратимости процесса восстановления. При этом повторная развертка потенциала (второй и последующие циклы) приводит к значительному уменьшению пика восстановления. Таким образом, использование ЦТАБ действительно способствует повышению чувствительности определения кармуазина. Адсорбционное концентрирование (накопление) кармуазина на поверхности электрода происходит благодаря электростатическому взаимодействию отрицательно-заряженных сульфогрупп красителя и положительно заряженных групп ЦТАБ как это показано на рис. 1б.

В молекуле кармуазина электроактивной группой является азогруппа, которая, согласно литературным данным, способна восстанавливаться до гидразогруппы [8, 9, 14, 15]. Отмечается также, что дальнейшее восстановление кармуазина может проходить с расщеплением связи азот-азот с образованием ароматических аминосоединений [8, 9, 11, 14]:



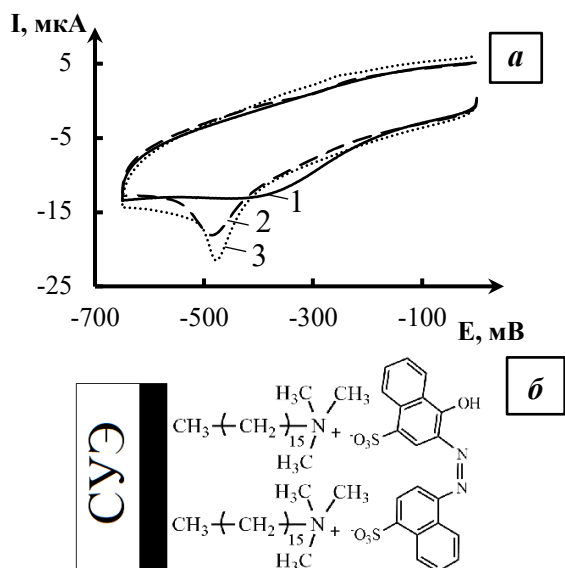


Рис. 1 – (а) Циклические вольтамперограммы кармуазина: фон (1), СУЭ (2), СУЭ/ЦТАБ (3). (б) Схема взаимодействия кармуазина с ЦТАБ на поверхности стеклоуглеродного электрода. $C_{E122} = 4 \text{ мг/дм}^3$; $\text{pH} = 6,9$; $V = 20 \text{ мВ/с}$

Fig. 1 – (a) Cyclic voltammograms of carmoisine: blank (1), GCE (2), GCE/CTAB (3). (b) Scheme of carmoisine-CTAB interaction on GCE surface. $C_{E122} = 4 \text{ mg/dm}^3$; $\text{pH} = 6,9$; $V = 20 \text{ mV/s}$

Определение оптимальных условий вольтамперометрического определения кармуазина проводился путем изучения влияния потенциала и времени предварительного концентрирования, кислотности среды, скорости развертки потенциала.

При адсорбционном концентрировании (накоплении) повысить чувствительность определения можно путем наложения на электрод постоянного потенциала в течение определенного промежутка времени до начала развертки потенциала. Было установлено, что с ростом времени накопления кармуазина от 0 до 20 с наблюдается увеличение амплитуды тока в 1,4 раз с выходом на постоянное для времени 60–90 с. При варьировании потенциала накопления в диапазоне -200...+200 мВ величина тока восстановления не изменяется.

Одним из важнейших факторов, влияющих на электрохимическое поведение азокрасителей кислотность среды. С увеличением кислотности среды ($1 < \text{pH} < 7$) пик восстановления кармуазина смещается в сторону более высоких потенциалов ($\Delta E_p / \Delta \text{pH} \approx -50 \text{ мВ}$) (рис. 2). Это указывает на участие ионов водорода в электродной реакции ($+2\text{H}^+$, $+2e$) при восстановлении азо-группы до гидразо-группы. В щелочной среде наблюдается постепенное уменьшение тока пика, вероятно связанное с изменением механизма восстановления красителя. Максимальная амплитуда пика наблюдается при $\text{pH} 5-7$, что позволяет использовать во всех дальнейших экспериментах фосфатный буфер ($\text{pH} 6,9$).

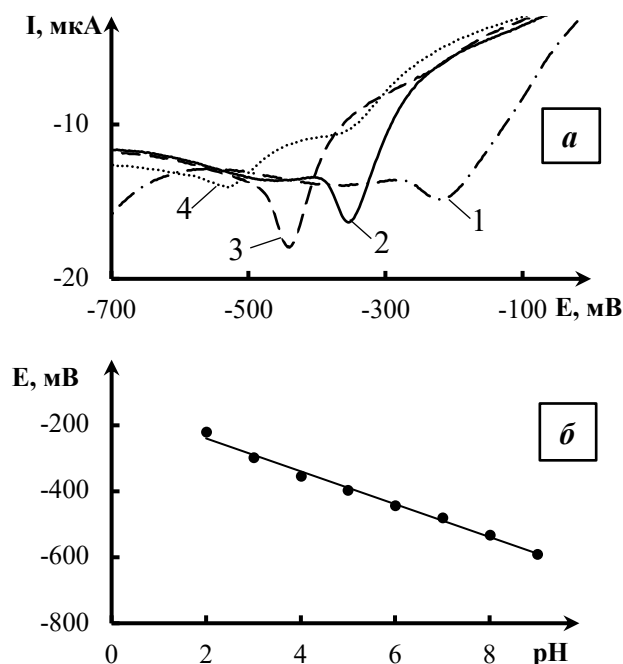


Рис. 2 – (а) Линейные вольтамперограммы кармуазина при различных значениях pH : 2,0 (1); 4,0 (2); 6,0 (3); 8,0 (4). (б) Влияние pH на потенциал пика восстановления. $C_{E122} = 4 \text{ мг/дм}^3$, $V = 20 \text{ мВ/с}$

Fig 2 – (a) Linear voltammograms of carmoisine at different pH values: 2,0 (1); 4,0 (2); 6,0 (3); 8,0 (4). (b) Influence of pH on the reduction peak potential. $C_{E122} = 4 \text{ mg/dm}^3$, $V = 20 \text{ mV/s}$

С увеличением скорости развертки потенциала в диапазоне 5–320 мВ/с на ЦВА кармуазина наблюдается катодное смещение пика восстановления и рост его амплитуды. Зависимость $\lg I_p$ от $\lg V$ характеризуется наклоном близким к 0,5, что указывает на диффузионную природу тока.

Амплитуда тока пика возрастает с ростом концентрации кармуазина от 0,2 до 6,0 мг/дм³, причем в диапазоне 0,2–2,0 мг/дм³ зависимость носит прямолинейный характер.

Таким образом, оптимальными условиями вольтамперометрического определения кармуазина являются: время накопления – 60 с, потенциал накопления – 0 мВ, $\text{pH} 7$, скорость развертки потенциала – 100 мВ/с (табл. 2). Для сравнения в табл. 2 приведены условия определения кармуазина, представленные другими авторами. Предлагаемая методика анализа кармуазина с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного ЦТАБ, характеризуется пределом обнаружения 0,1 мг/дм³ (0,2 мкмоль/дм³), что сопоставимо с данными, полученными для ртутных электродов и СУЭ, модифицированного пленкой висмута. При этом существует возможность дальнейшего повышения чувствительности и разрешающей способности анализа путем перехода к другим вольтамперометрическим методам измерений, таким как импульсная и переменноточковая вольтамперометрия.

Таблица 2 – Вольтамперометрическое определение кармуазина

Table 2 – Voltammetric determination of carmoisine

Электрод Метод	Условия определения	Положение пика Диапазон концентраций (предел обнаружения)	Литература
СУЭ/ЦТАБ ЦВА ЛВА	pH = 6,9; V = 100 мВ/с; E _{нак} = 0 мВ (ХСЭ); t _{нак} = 60 с	E _p = -500 мВ (ХСЭ) 0,20 – 2,00 мг/дм ³ (0,1 мг/дм ³)	Настоящая работа
СУЭ ЦВА ЛВА	pH = 1,7; V = 100 мВ/с; E _{нак} = -100 мВ (ХСЭ); t _{нак} = 10 с	E _p = -150 мВ (ХСЭ) 0,05 – 0,50 мг/дм ³ (0,02 мг/дм ³)	[11]
РКЭ ДИП	pH = 9; V = 1 мВ/с;	E _p = -472 мВ (ХСЭ) 0,02 – 4,00 мг/дм ³ (0,04 мг/дм ³)	[9]
СРЭ ИВА	pH = 9; V = 200 мВ/с; E _{нак} = -200 мВ (НКЭ); t _{нак} = 150 с;	E _p = -570 мВ (НКЭ) 0,004 – 0,150 мкмоль/дм ³ (0,043 нмоль/дм ³)	[7]
СУЭ/Bi ДИВА	pH = 7; V = 50 мВ/с;	E _p = -590 мВ (НКЭ) 2-280 мкмоль/дм ³ (17 мкмоль/дм ³)	[14]
СУЭ/Bi-хитозан ДИВА	pH = 7; V = 50 мВ/с;	E _p = -580 мВ (НКЭ) 0-410 мкмоль/дм ³ (10 мкмоль/дм ³)	[14]
СУЭ/Bi ДИВА	pH = 7	E _p = -400...-500 мВ (ХСЭ) 0 – 60,0 мг/дм ³ (3,00 мг/дм ³)	[15]

ЛВА – линейная вольтамперометрия
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ДИП – дифференциальная импульсная полярография
ДИВА – дифференциально-импульсная вольтамперометрия
ИВА – инверсионная вольтамперометрия
СУЭ – стеклоуглеродный электрод
ХСЭ – хлоридсеребряный электрод
НКЭ – насыщенный каломельный электрод
РКЭ – ртутный капаяющий электрод
СРЭ – стационарный ртутный электрод

Для получения ярко-оранжевого оттенка в напитках часто используют смесь кармуазина и другого азокрасителя – желтый «солнечный закат» (ЖСЗ, пищевая добавка E110). Вследствие менее сопряженной электронной системы (табл. 1), восстановление ЖСЗ происходит при более отрицательных потенциалах, чем для кармуазина. При pH 4–7 различие в пиках восстановления этих красителей составляет около 110 мВ, что позволяет проводить определение кармуазина в присутствии даже двукратного избытка ЖСЗ (рис. 3). Совместное определение кармуазина при трехкратном избытке ЖСЗ было описано и авторам [14]. Однако получение используемого ими электрода (СУЭ, покрытый пленкой висмута и хитозана) является длительной и трудоемкой процедурой.

Анализ напитков, содержащих кармуазин и его смесь с ЖСЗ, проводился по методу одного стандарта и методом стандартных добавок. Результаты определения кармуазина в исследуемых образцах напитков представлены в таблице 3 в сравнении с данными спектрофотометрического метода.

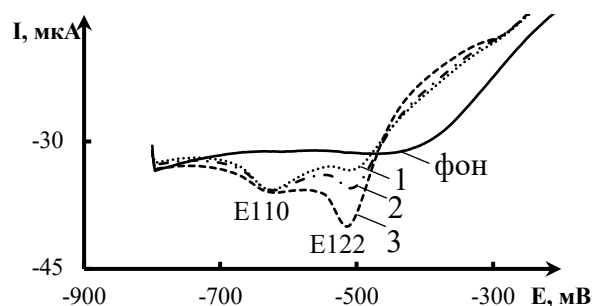


Рис. 3 – Линейные вольтамперограммы смесей кармуазина и ЖСЗ. С_{E110} (мг/дм³): 0,2 (1-3). С_{E122} (мг/дм³): 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3). pH = 6,9; V = 100 мВ/с

Fig. 3 – Linear voltammograms of carmoisine and Sunset Yellow mixtures. С_{E110} (mg/dm³): 0,2 (1-3). С_{E122} (mg/dm³): 0,1 (1); 0,2 (2), 0,4 (3). pH = 6,9; V = 100 mV/s

Таблица 3 – Результаты определения кармуазина в напитках**Table 3 – Results of carmosine determination in beverages**

Метод	Напиток, состав красителей		
	«Fresh Bar» (E122)	«Tornado» (E122)	«Evervess» (E110 + E122)
	Концентрация кармуазина (стандартное отклонение), мг/дм ³		
ВА-метод	7,00 (0,04)	6,31 (0,04)	5,66 (0,27)
СФ-метод	6,98 (0,04)	6,39 (0,03)	6,09 (0,03)

Содержание кармуазина в исследуемых образцах не превышает допустимые нормы (100 мг/кг). Метод вольтамперометрического определения кармуазина позволяет получать результаты с хорошей точностью, не уступая в этом спектрофотометрическому методу.

Заклучение

Таким образом, полученные результаты показывают, что модифицирование стеклоуглеродного электрода путем адсорбции катионного ПАВ (ЦТАБ) приводит к значительному росту тока восстановления анионного азокрасителя (кармуазин) за счет его адсорбционного концентрирования на поверхности электрода. Вольтамперометрический метод определения кармуазина имеет ряд преимуществ по сравнению со спектрофотометрическим методом, таких как более высокая чувствительность анализа (предел обнаружения 0,1 мг/дм³), возможность анализа кармуазина в смесях с другими азокрасителями (ЖСЗ) и отсутствие необходимости в дополнительной пробоподготовке при анализе непрозрачных напитков. Простота и хорошая воспроизводимость процедуры химического модифицирования стеклоуглеродного электрода катионным ПАВ позволяют рекомендовать такой подход для определения и других азокрасителей.

Литература

1. В. М. Болотов, А. П. Нечаев, Л. А. Сарафанова, *Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение*. ГИОРД, Санкт-Петербург, 2008. 240 с.
2. О. И. Lipskikh, Е. И. Korotkova, Y. P. Khristunova, J. Barek, B. Kratochvil, *Electrochim. Acta*, 260, 974-985 (2018).
3. G. G. Bessegato, M. F. Brugnera, M. V. B. Zanoni, *Curr. Opin. Electrochem.*, 16, 134-142 (2019).

© Т. Н. Кропачева – кандидат химических наук, доцент, кафедра Фундаментальной и прикладной химии (ФПХ), Институт естественных наук, Удмуртский государственный университет (УГУ), Ижевск, Россия, krop@uni.udm.ru; Т. А. Елмашев – студент, кафедра ФПХ, Институт естественных наук, УГУ, mtme547@gmail.com.

© T. N. Kropacheva – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry (FACH), Institute of Natural Sciences, Udmurt State University (USU), Izhevsk, Russia, krop@uni.udm.ru; T. A. Elmashev – Student, the FACH department, Institute of Natural Sciences, USU, mtme547@gmail.com.

4. Т. М. Florence, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 52, 1, 115-132 (1974).
5. F. Dominguez, *Talanta*, 37, 6, 655-658 (1990).
6. J. B. Nevado, J. R. Flores, M. J. V. Llerena, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 357, 7, 989-994 (1997).
7. Y. Castrillejo, R. Pardo, E. Barrado, P. S. Batanero, *Electroanal.*, 2, 7, 553-557 (1990).
8. S. Combeau, *Talanta*, 56, 1, 115-122 (2002).
9. S. Chanlon, L. Joly-Pottuz, M. Chatelut, O. Vittori, J. L. Cretier, *J. Food Compos. Anal.*, 18, 6, 503-515 (2005).
10. J. Gajdar, E. Horakova, J. Barek, J. Fischer, V. Vyskocil, *Electroanal.*, 28, 11, 2659-2671 (2016).
11. О. И. Липских, Е. И. Короткова, Е. В. Дорожко, К. В. Дерина, О. А. Воронова, *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 82, 6, 22-26 (2016).
12. Y. Z. Song, J. M. Xu, J. S. Lv, H. Zhong, Y. Ye, J. M. Xie, *Журн. физ. химии*, 86, 2, 364-371 (2012).
13. J. A. Rodriguez, M. G. Juárez, C. A. Galán-Vidal, J. M. Miranda, E. Barrado, *Electroanal.*, 27, 10, 2329-2334 (2015).
14. K. Asadpour-Zeynali, F. Mollarasouli, *Centr. Eur. J. Chem.*, 12, 6, 711-718 (2014).
15. B. Claux, O. Vittori, *Electroanal.*, 19, 21, 2243-2246 (2007).

References

1. V. M. Bolotov, A. P. Nechaev, L. A. Sarafanova, *Food dyes: classification, properties, analysis, application*. GIORД, Saint Petersburg, 2008. 240 p.
2. O. I. Lipskikh, E. I. Korotkova, Y. P. Khristunova, J. Barek, B. Kratochvil, *Electrochim. Acta*, 260, 974-985 (2018).
3. G. G. Bessegato, M. F. Brugnera, M. V. B. Zanoni, *Curr. Opin. Electrochem.*, 16, 134-142 (2019).
4. Т. М. Florence, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 52, 1, 115-132 (1974).
5. F. Dominguez, *Talanta*, 37, 6, 655-658 (1990).
6. J. B. Nevado, J. R. Flores, M. J. V. Llerena, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 357, 7, 989-994 (1997).
7. Y. Castrillejo, R. Pardo, E. Barrado, P. S. Batanero, *Electroanal.*, 2, 7, 553-557 (1990).
8. S. Combeau, *Talanta*, 56, 1, 115-122 (2002).
9. S. Chanlon, L. Joly-Pottuz, M. Chatelut, O. Vittori, J. L. Cretier, *J. Food Compos. Anal.*, 18, 6, 503-515 (2005).
10. J. Gajdar, E. Horakova, J. Barek, J. Fischer, V. Vyskocil, *Electroanal.*, 28, 11, 2659-2671 (2016).
11. О. И. Lipskikh, Е. И. Короткова, Е. В. Дорожко, К. В. Дерина, О. А. Воронова, *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 82, 6, 22-26 (2016).
12. Y. Z. Song, J. M. Xu, J. S. Lv, H. Zhong, Y. Ye, J. M. Xie, *J. Phys. Chem.*, 86, 2, 364-371 (2012).
13. J. A. Rodriguez, M. G. Juárez, C. A. Galán-Vidal, J. M. Miranda, E. Barrado, *Electroanal.*, 27, 10, 2329-2334 (2015).
14. K. Asadpour-Zeynali, F. Mollarasouli, *Centr. Eur. J. Chem.*, 12, 6, 711-718 (2014).
15. B. Claux, O. Vittori, *Electroanal.*, 19, 21, 2243-2246 (2007).