

## Capteur électrochimique à base de pâte de carbone modifiée par le phyllanthus amarus pour la détection d'un perturbateur du taux de spermatozoïde « l'acide perfluorooctane »

### [ Electrochemical sensor based on carbon paste modified by phyllanthus amarus for the detection of a perfluorooctane acid disruptor of the spermatozoid rate ]

*Bernadette EHUI AVO BILE<sup>1</sup>, Koffi Jules N'DA<sup>1</sup>, Olivier François Aristide Bertrand KOFFI<sup>1</sup>, Sakina TOUZARA<sup>2</sup>, Abdelilah CHTAINI<sup>2</sup>, Teadouanka Luciano LOUA<sup>1</sup>, and De Serifou MATYLA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, Université Félix HOUPOUËT-BOIGNY de Cocody, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup>Équipe d'Electrochimie Moléculaire et Matériaux Inorganiques, Faculté des Sciences et Technologies de Beni Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, Morocco

Copyright © 2024 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**ABSTRACT:** Population exposure to perfluorinated compounds is less well known. These products are found in a myriad of products ranging from food packaging to flame retardant foams, household cleaners and shampoos. Perfluorinated compounds such as perfluorooctanoic acid (PFOA) and other fluorinated compounds constitute pollutants for our living environment. At tiny doses, they are suspected of increasing the risk of fertility disorders or even infertility, reduction in the quantity and quality of sperm, and genetic abnormalities.

The development of electrochemical sensors for the immediate detection of these compounds is therefore necessary to prevent any risk of contamination that could lead to irreparable damage.

This work involved the development of an electrochemical sensor capable of detecting perfluorooctanoic acid at low concentrations. To do this, a carbon paste electrode modified by phyllanthus amarus was developed. This was characterized by electrochemical methods in the presence of perfluorooctanoic acid (PFOA). The electrochemical methods used are cyclic voltammetry and square wave voltammetry. Certain electrochemical parameters such as the influence of the PFOA concentration, the detection limit, the influence of pH, were studied.

**KEYWORDS:** Synthesis, Modified electrode, SWV, CV, perfluorooctanoic acid, electrochemical sensor, phyllanthus amarus.

**RESUME:** L'exposition des populations aux composés perfluorés est moins bien connue. Ces produits sont présents dans une myriade de produits allant des emballages alimentaires aux mousses ignifuges, nettoyeurs ménagers et shampooings. Les composés perfluorés tels que l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) et d'autres composés fluorés constituent des polluants pour notre milieu de vie. A des doses infimes, ils sont soupçonnés d'augmenter le risque de trouble de la fertilité voire l'infertilité, la diminution de la quantité et de la qualité des spermatozoïdes, des anomalies génétiques.

L'élaboration de capteurs électrochimiques pour la détection immédiate de ces composés s'avère donc nécessaire pour prévenir tout risque de contamination pouvant entraîner l'irréparable.

Dans ce travail, il s'est agi de l'élaboration d'un capteur électrochimique capable de détecter l'acide perfluorooctanoïque, à de faibles concentrations. Pour ce faire, une électrode à pâte de carbone modifiée par le phyllanthus amarus a été élaborée. Celle-ci a été caractérisée par des méthodes électrochimiques en présence de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA). Les méthodes électrochimiques utilisées sont la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées. Certains paramètres électrochimiques comme l'influence de la concentration du PFOA, la limite de détection, l'influence du pH, ont été étudiés.

**MOTS-CLEFS:** Synthèse, Electrode modifiée, SWV, VC, l'acide perfluorooctanoïque, capteur électrochimique, phyllanthus amarus.

## 1 INTRODUCTION

Dans notre vie quotidienne, nous sommes exposés, par le biais de nombreux produits de consommation et d'équipement, à une grande variété de substances chimiques. Même à de faibles doses, certaines de ces substances peuvent agir sur le système hormonal de notre corps [1]. Il s'agit des perturbateurs endocriniens (PE). Parmi ces perturbateurs endocriniens, figurent les composés perfluorés tels que le sulfonate de perfluorooctanoïque (PFOS), l'acide perfluorooctanoïque (PFOA) [2] et d'autres composés fluorés dont leur présence constitue une classe importante de polluants persistants dans notre environnement [3].

Les composés perfluorés ont des effets néfastes sur la santé humaine car certaines études scientifiques ont démontré un lien entre les perturbateurs endocriniens et certaines maladies. A des doses infimes, les PE sont soupçonnés d'augmenter le risque de trouble de la fertilité voire l'infertilité, la diminution de la quantité et de la qualité des spermatozoïdes, des anomalies génétiques [4].

En effet, l'on a constaté une baisse de la qualité de spermatozoïdes chez les hommes les plus imprégnés en PFOA et PFOS [5]. Ces composés sont impliqués dans la baisse progressive de la fertilité masculine observée dans plusieurs régions industrialisées [6].

Il est donc important de développer des méthodes d'analyse capable de détecter de façon immédiate ces substances nocives pour l'homme. L'objectif de ce travail est de mettre au point un capteur électrochimique susceptible de détecter le PFOA. Pour ce faire, la surface de notre capteur a été modifiée par une plante, le phyllanthus amarus afin d'améliorer son électroactivité en présence du PFOA. Les méthodes électrochimiques utilisées dans cette étude sont la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées.

## 2 MATERIELS ET METHODES

### 2.1 RÉACTIFS ET SOLUTIONS

Le produit chimique utilisé pour élaborer nos électrodes de travail est la poudre de carbone graphite. Elle a été obtenue auprès de SIGMA-ALDRICH.

L'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions.

Le phyllanthus amarus, une espèce de la famille des Euphorbiacées est une plante dont plusieurs de ces organes sont récoltés dans l'environnement naturel et utilisés à des fins agricole, médicinale et alimentaire [7-8]. Cette plante a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans la sous-région pour sa valorisation à usages alimentaires et médicinales [9-10]. Elle contient des molécules qui ont des propriétés anti-oxydantes, anti-inflammatoires, antidiabétiques, antivirales et anticancéreuses et a l'avantage d'être un composé biodisponible [11]. Au vu de ces multiples avantages, le phyllanthus amarus a été utilisé comme modificateur de nos électrodes. La figure 1 montre les feuilles du phyllanthus amarus.



**Fig. 1. Le phyllanthus amarus**

L'électrolyte support utilisé est le sulfate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,1M avec une pureté de 99% et une masse molaire de 142,04 g/mol. Ce produit a été obtenu auprès de PROLABO.

L'acide perfluorooctanoïque, produit faisant l'objet de notre étude, a pour formule  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$  et se caractérise par une pureté de 95%, avec une masse molaire de 414,07 g/mol. Il a été obtenu auprès de SIGMA ALDRICH.

## 2.2 INSTRUMENT

Les techniques électrochimiques de la voltamétrie cyclique (VC) et la voltamétrie à ondes carrées (SWV) ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat MiniEC2 type plug and play. Cet équipement a été fourni par « information sciences département de East China University of Science and Technology (Shanghai, chine) ». Il est commandé par un logiciel (Dorado 2019) permettant une acquisition des données. Dans cette étude, on a utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes pour les mesures voltamétriques. Les trois électrodes de la cellule sont l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. La contre-électrode est une électrode de fil de platine et l'électrode de travail est l'électrode à pâte de carbone modifiée par le phyllanthus amarus (EPC/Phyl). L'électrode de référence est mise dans un luggin capillaire dont l'extrémité est placée très proche de l'électrode de travail afin de réduire la chute ohmique [12].

## 2.3 ELECTRODE DE TRAVAIL

Notre électrode de travail a été fabriquée à partir d'une tige en graphite extraite des piles Daniell de 1.5 V et un corps d'électrode (résine isolante) contenant une cavité d'une surface de 0,1256 cm<sup>2</sup>. La poudre de phyllanthus a été ajoutée à la poudre de carbone graphite selon la proportion suivante, 0,95 g de poudre de carbone pour 0,05 g de poudre de phyllanthus amarus. La pâte obtenue à partir du mélange est utilisée pour remplir la cavité du support. La tige en graphite assure le contact électrique avec la pâte. L'électrode fabriquée est ensuite rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée à l'acétone avant d'être conservée à la température ambiante dans la salle avec soin pendant 24 heures. Ensuite, un papier lisse (papier filtre) est utilisé pour polir la surface de l'électrode avant chaque usage. L'électrode obtenue est une électrode à pâte de carbone modifiée par le phyllanthus.

## 2.4 PROCÉDURE ANALYTIQUE

L'électrode à pâte de carbone a été modifiée par le phyllanthus amarus à différents pourcentages massiques et caractérisée en présence du PFOA afin d'identifier la quantité de phyllanthus amarus susceptible de détecter le PFOA. L'électrode modifiée par le phyllanthus amarus a été caractérisée électrochimiquement dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,1M en absence et en présence du PFOA à une concentration de 0,0603mM. L'électrode de travail a ensuite été caractérisée dans les mêmes conditions à différentes concentrations du PFOA. L'influence de la concentration du PFOA a été étudiée comme paramètre pour exprimer la variation de la densité de courant en fonction de la concentration du PFOA. Cette variation nous permettrait donc de calculer la limite de détection (LD) qui traduit la plus petite quantité de PFOA que notre électrode de travail est capable de détecter.

La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) ont été calculées en utilisant les formules issues des travaux de Miller et Miller [13]. Dans ces travaux, il a été montré que la déviation standard du courant moyen (SD) mesuré lors de la mesure voltamétrique peut être déterminée par l'équation (1). A partir de SD, la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) peuvent être respectivement calculées à partir des équations (2) et (3).

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=1}^n (i_j - I_j)^2 \quad (1)$$

$$LD = 3 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (2)$$

$$LQ = 10 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (3)$$

Où  $i_j$  est la valeur expérimentale du courant identifié à la manipulation  $I$  et  $I_j$  est la valeur correspondante calculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration:  $n$  est le nombre de mesure effectué; « Pente » est la pente de l'équation de calibration.

Une étude de l'influence de pH a été faite pour identifier le milieu dans lequel le capteur électrochimique élaboré serait efficace. Ainsi, toujours en présence du PFOA, notre capteur a été caractérisé dans différents milieux, à savoir le milieu acide, neutre et basique.

### 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 CHOIX DE LA QUANTITÉ DU MODIFICATEUR

Afin de déterminer la quantité optimale du phyllanthus amarus pour la modification de la surface de notre électrode, nous avons fait varier la quantité de phyllanthus. La pâte de carbone a été modifiée par la poudre de phyllanthus à différents pourcentages. Les pourcentages sont 1, 3, 5, 7 et 10%. Les électrodes obtenues ont été caractérisées dans la solution électrolytique contenant 0,0603mM de PFOA. La figure 2 montre les différents voltammogrammes cycliques enregistrés pour chaque quantité de modificateur.

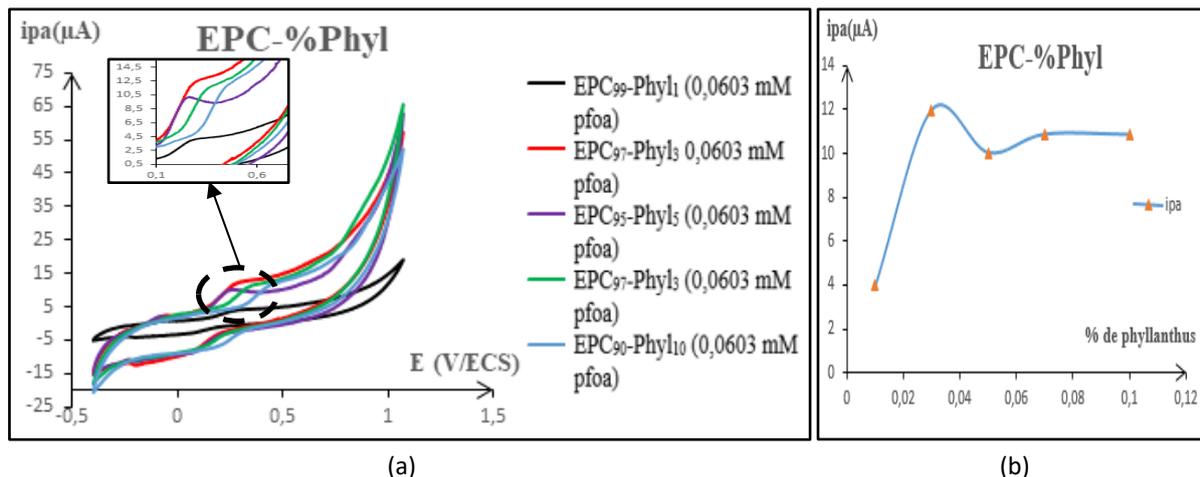


Fig. 2. Superposition des voltammogrammes au cours de la variation du modificateur dans la poudre du carbone en présence de pfoa: (a) : % de phyllanthus amarus, (b) :  $i_{pa} = f(c)$ , dans  $Na_2SO_4$  à 0,1M,  $v = 100$  mV/s, CE : Pt enroulé, ER : ECS,  $T=25^{\circ}C$ .

L'exploitation des densités de courant  $i_{pa}$  a permis de tracer la courbe de la figure 2b. L'ajout de 1, 2 et 3% de phyllanthus amarus dans le carbone entraîne une hausse de la densité de courant et atteint un maximum de 11,965  $\mu A$  à 3%. Au-delà des 3%, la densité du courant diminue. On pourrait alors dire que la résistance de l'électrode augmenterait du fait de la nature organique du phyllanthus amarus comme l'a montré Mohammad H. G. et al [14]. De ce fait, l'électrode à pâte de carbone modifiée à 3% de phyllanthus amarus sera retenue comme électrode de travail, noté EPC<sub>97</sub>-Phyl<sub>3</sub>.

La figure 3 montre les voltammogrammes cycliques de l'électrode non modifiée (EPC mère) et l'électrode modifiée (EPC<sub>97</sub>-Phyl<sub>3</sub>). On note une augmentation de la densité, ce qui traduit que la surface de notre électrode a été bien modifiée.

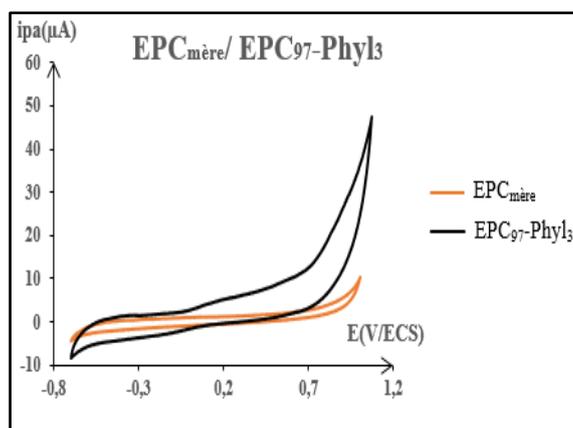
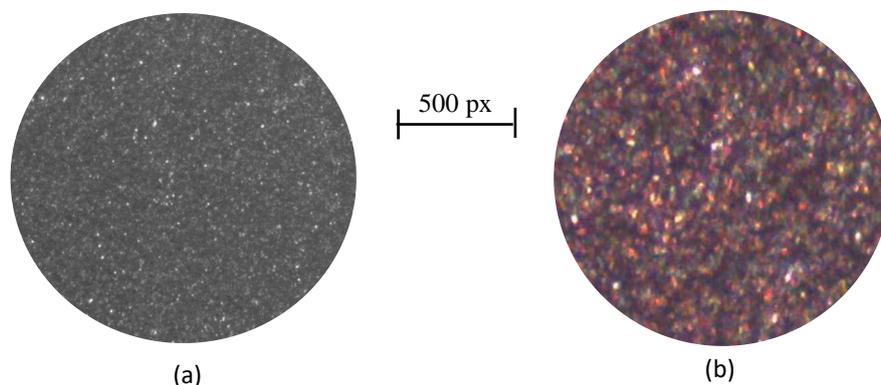


Fig. 3. Superposition des voltammogrammes cycliques de EPC mère et EPC<sub>97</sub>-Phyl<sub>3</sub> dans  $Na_2SO_4$  à 0,1 M;  $v = 100$  mV/s, de -2V à 2V; pH = 2,42

Les surfaces de l'électrode avant et après modification ont été photographiées à l'aide un microscope optique LEICA EZ4HD piloté par un logiciel LAS EZ (figure 4)

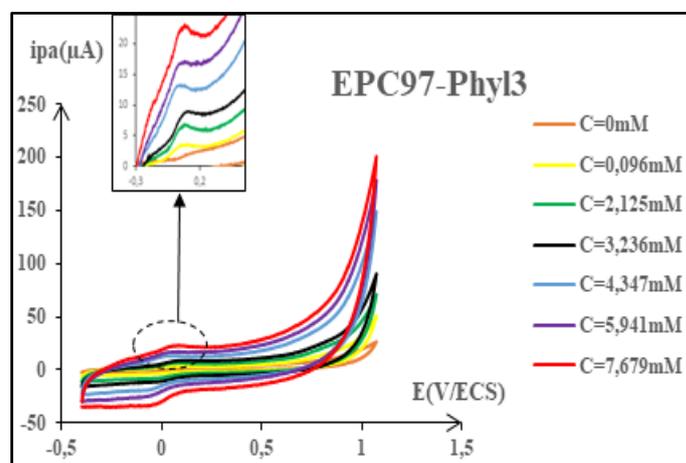


**Fig. 4. Microscopie optique (grossissement 10/0.25)**  
**(a) Electrode à pâte de carbone avant modification (EPC<sub>mère</sub>)**  
**(b) après modification par le phyllanthus (EPC<sub>97-Phyl3</sub>)**

La figure 4 montre que la modification de la surface de l'électrode à pâte de carbone par le phyllanthus se traduit par l'apparition d'une coloration rouge violacée répartie sur toute la surface de l'électrode.

### 3.2 INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA CONCENTRATION DU PFOA

Ce capteur (EPC<sub>97-Phyl3</sub>) a fait l'objet d'une caractérisation électrochimique par la voltammétrie cyclique (figure 5) et la voltammétrie à ondes carrées (figure 6) en présence de PFOA. Cette étude a été réalisée en vue d'étudier l'influence de la variation de la concentration du PFOA sur l'électrode.



**Fig. 5. Voltammogrammes cycliques de EPC<sub>97-Phyl3</sub> à blanc et en présence du PFOA à différentes concentrations dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,1 M**

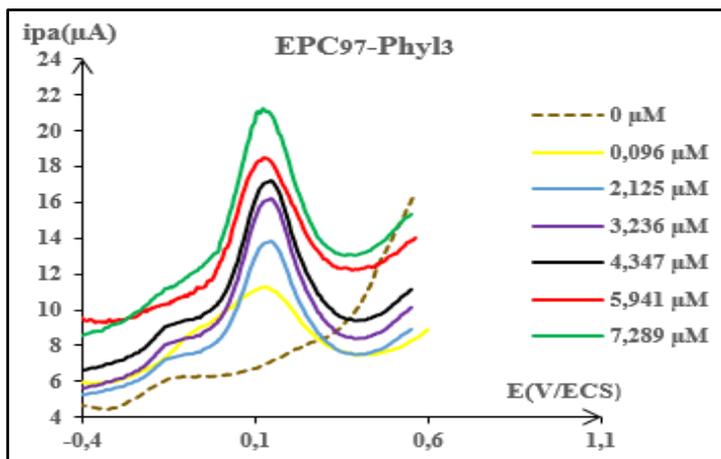
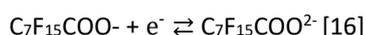
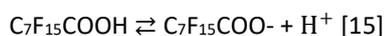


Fig. 6. Voltammogrammes à ondes carrées de EPC<sub>97</sub>-Phyl<sub>3</sub> à blanc et en présence du PFOA à différentes concentrations dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  $v = 100 \text{ mV/s}$ ,  $\text{pH} = 2,4$ ; pas de pot. ( $E_p = 5\text{mV}$ ;  $f = 25\text{Hz}$ ;  $A_m = 50\text{mV}$ )

Le pic observé en balayage aller et retour pour chaque voltammogramme cyclique évolue en fonction de la quantité du PFOA présente dans le milieu analytique. Dans la plage de potentiel comprise entre  $-0,401\text{V/ECS}$  et  $1,110\text{V/ECS}$ , du cycle allé, on constate une augmentation des pics de courant de façon linéaire allant de  $4,0021\mu\text{A}$  à  $70,1577\mu\text{A}$  pour des concentrations de  $0,096$ ;  $2,125$ ;  $3,236$ ;  $4,347$ ;  $5,941$  et  $7,289 \text{ mM}$  de PFOA ajoutées. Ces pics du courant observés au processus d'oxydation s'identifient aux ions  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$  selon l'équation d'ionisation de l'acide perfluorooctanoïque ( $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ ):  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^- + \text{H}^+$  [15].

Les densités de courants des pics d'oxydation et de réduction sur les voltammogrammes évoluent dans le même sens que l'augmentation de PFOA. Pour le cycle de réduction, les pics correspondant à la présence du PFOA sont caractérisés par les ions  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^{2-}$  selon l'oxydoréduction suivante:  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^- + e^- \rightleftharpoons \text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^{2-}$  [16]. On observe ce phénomène entre les potentiels  $0,135\text{V/ECS}$  et  $-0,207\text{V/ECS}$ . Ces processus sont contrôlés par la diffusion [15] entre l'électrolyte et l'interface de l'électrode par la succession des pics observés selon le processus rédox suivant:



Les courbes des courants de la vague d'oxydation et du pic de réduction construites en fonction de la concentration en ion  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$  et ion  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^{2-}$  donnent des droites (figure 7).

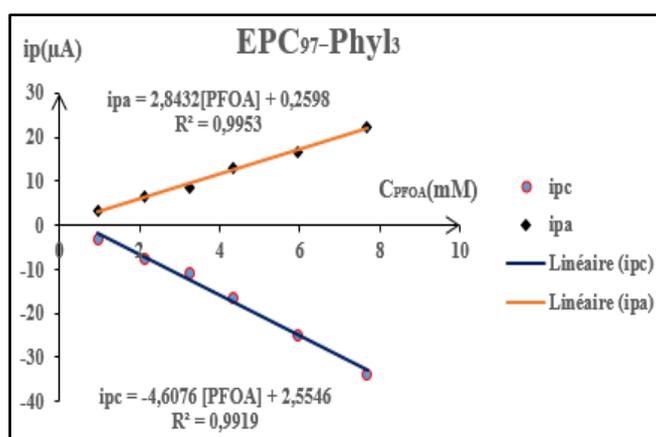


Fig. 7. Courbes de tendances des courants de pics anodique et cathodique en fonction de la concentration du PFOA sur EPC<sub>97</sub>-Phyl<sub>3</sub>

La proportionnalité entre le courant d'oxydation et la concentration en ion  $C_7F_{15}COO^-$  montre que ce sont ces ions qui sont responsables de l'augmentation rapide des pics de courant observés sur la surface active de l'électrode. Dans le sens retour, la proportionnalité entre l'intensité des pics de réduction et la concentration des ions  $C_7F_{15}COO^{2-}$  est aussi observée de façon linéaire.

En appliquant les formules de Miller et Miller [13], notre électrode se caractérise par une limite de détection de  $0,40 \cdot 10^{-6}$  mol/L et une limite de quantification de  $1,30 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

Cette limite de détection est meilleure comparée à celles obtenues par Chen et al. [17] et Lee et al. [18] qui sont respectivement de 1 mg/L et 0,11 mg/L.

### 3.3 INFLUENCE DU PH

L'effet du pH a été étudié sur le comportement électrochimique de  $EPC_{97}-Phyl_3$  en présence de l'acide perfluorooctanoïque (figure 8). Les pH varient entre 1,60 et 10,38. Cette étude a été réalisée en vue d'identifier le milieu dans lequel le capteur élaboré serait efficace.

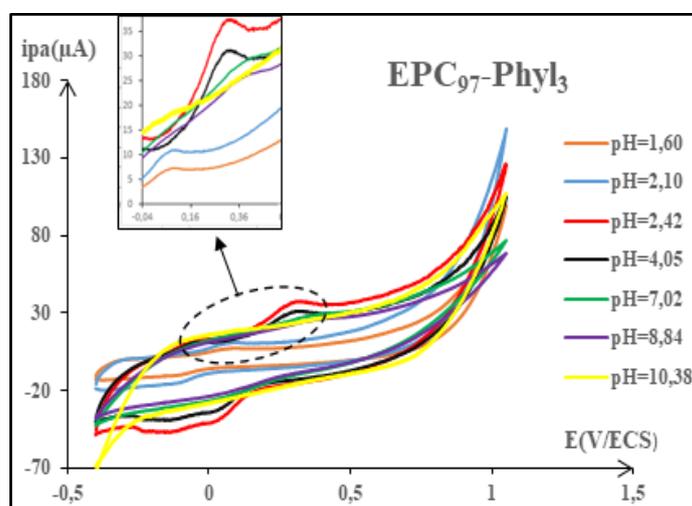


Fig. 8. Courbes voltamétriques de  $EPC_{97}-Phyl_3$  en présence de 0,019 mM de PFOA à différentes valeurs de pH dans  $Na_2SO_4$ ,  $v = 100$  mV/s

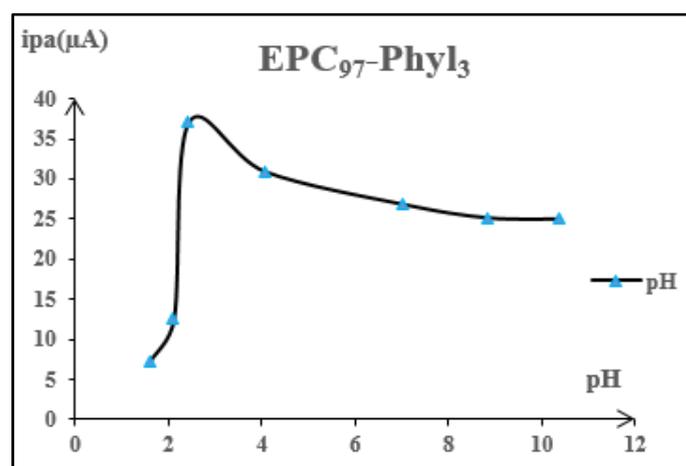


Fig. 9. Evolution du pic en oxydation en fonction du pH

La figure 9 montre que le maximum de la densité de courant au cours du balayage aller sur chaque voltammogramme a été atteint pour le pH = 2,42. Au-delà de cette valeur, on assiste à une diminution progressive de la densité de courant pour le pH

tendant vers les valeurs plus élevées. Ceci pourrait s'expliquer par la pénétration des ions  $\text{OH}^-$  dans la composition de l'électrode dont leur effet pourrait diminuer la quantité de matériau électroactif de l'électrode constituée.

#### **4 CONCLUSION**

Cette étude réalisée permet de conclure que le capteur électrochimique élaboré à partir d'une électrode à pâte de carbone modifiée par le phyllanthus amarus (EPC<sub>97</sub>-Phyl<sub>3</sub>) est extrêmement sensible au PFOA avec une limite de détection de  $0,40 \cdot 10^{-6}$  mol/L et une limite de quantification de  $1,30 \cdot 10^{-5}$  mol/L. Ce capteur électrochimique est efficace seulement en milieu acide.

En perspective, nous comptons faire une application analytique de cette électrode dans le jus de tomate. Cette application analytique va consister à ajouter le PFOA à différentes concentrations dans le jus de tomate préparé et faire la caractérisation électrochimique de l'électrode. Ceci a pour objectif de tester la capacité de notre électrode à détecter le PFOA dans un aliment. Nous envisageons aussi améliorer la limite de détection de ce capteur en utilisant un autre modificateur tel que l'argile.

#### **REMERCIEMENTS**

Nous remercions le Directeur du Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière de l'Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY, le Professeur OUATTARA Lassiné, pour avoir facilité nos différentes manipulations. Nous témoignons nos sincères remerciements au docteur Bernadette EHUI AVO BILE pour ses conseils avisés qui nous ont permis d'améliorer ce travail. Nous n'oublions pas le Professeur Abdelilah CHTAINI pour son encadrement qui nous a permis de manipuler, modifier et caractériser électrochimiquement les électrodes à pâte de carbone.

## REFERENCES

- [1] Observation Régionale de Santé (ORS) - FOCUS SANTÉ EN ÎLE-DE-FRANCE - Perturbateurs endocriniens, mars 2019 « [www.ors.idf.org](http://www.ors.idf.org) » (15 juin 2023).
- [2] Slama R, Cordier S. Impact des facteurs environnementaux physiques et chimiques sur le déroulement et les issues de grossesse. *J Gynécologie Obstétrique Biol Reprod*; 42 (5). 413-44, 2013.
- [3] Chateau G., Chavrogne J., Dupoirson B. Introduction dans composés perfluorés: évaluation et gestion des risques liés au PFOA– Atelier Santé Environnement–IGS–ENSP, Rennes, France, 7, 2005.
- [4] Organisation mondiale de la santé (OMS). Rapport historique sur les effets pour l'homme de l'exposition aux perturbateurs endocriniens chimiques, 2013.
- [5] Joensen UN, Bossi R, Leffers H, Jensen AA, Skakkebaek NE, Jorgensen N. Do perfluoroalkyl compounds impair human semen quality? *Environ Health Perspect*; 117 (6); 923-7, 2009.
- [6] Joensen UN, Bossi R, Leffers H et al. Do perfluoroalkyl compounds impair human semen quality? *Environ. Health Perspect.*; 117 (6); 923-7, 2009.
- [7] A.C. Ayena M. Agassounon Djikpo Tchibozo, H. Adoukonou-Sagbadja, G. A. Mensah, C. Agbangla, L. Baba-Moussa, C. Ahanhanzo. Santé et Environnement. *Rev. Microbiol. Ind* 11 (1); 1-15, 2017.
- [8] Assogbadjo A. E, Kyndt T, Chadare FJ, Sinsin B, Gheysen G, Eyog- Matig O., Van Damme P., Genetic finger printing using AFLP cannot distinguish traditionally classified baobab morphotypes. *Agrofor. Syst.*, 75; 157-165, 2009.
- [9] Agassounon Djikpo Tchibozo M., Djikpo Tchibozo M., Savadogo A., Karou D.S., Toukourou F., de Souza C., Connaissances endogènes et études phytochimiques de *Flacourtia flavescens* Willd. (*Flacourtia indica* (Burm f.) Merr.). *Tropicultura*, 1; 3-8, 2012.
- [10] Hoékou P.Y., Batawila K., Gbogbo K. A., Karou D.S., Ameyapoh Y., de Souza C. Evaluation des propriétés antimicrobiennes de quatre plantes de la flore togolaise utilisées en médecine traditionnelle dans le traitement des diarrhées infantiles. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 6 (6); 3089-3097, 2012.
- [11] Patel, JP, Tripathi, P, Sharma, V, Chauhan, NS, Di. *Phyllanthus amarus*: Ethnomedical uses, phytochemistry and pharmacology: a review. *Journal of Ethnopharmacology*, 138; 286-313, 2011.
- [12] KAMBIRE Ollo, Etude caractéristique des électrodes dans contribution à l'étude électrochimique de la cinétique de dégagement du dioxygène et du dichlore sur diverses anodes métalliques préparées par voie thermique, thèse de doctorat N° d'ordre 1007/2016, Université Félix Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire 58. (2016).
- [13] J.C. Miller, J.N. Miller, « Basic statistical methods for analytical chemistry. Part I. Statistics of repeated measurements », *Analyst*, 113; 1351–1356, 1988.
- [14] Mohammad Hossein Ghanbari & Faezeh Shahdost-Fard & Mojtaba Rostami & Alireza Khoshroo & Ali Sobhani-Nasab & Nazila Gholipour & Hamid Salehzadeh & Mohammad Reza Ganjali & Mehdi Rahimi Nasrabadi & Farhad Ahmadi. Electrochemical determinations of the antipsychotic medication clozapine by a carbon paste electrode modified with a nanostructure prepared from titania nanoparticles and copper oxide, *Microchimica Acta* 89, 2019.
- [15] Guoshuai Liu, Hao Zhou, Jie Teng, Shijie You. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid by macro-porous titanium suboxide anode in the presence of sulfate, *Chemical Engineering Journal*, 371; 7–14, 2019.
- [16] Marek Trojanowicz, Iwona Bartosiewicz, Anna Bojanowska-Czajka, Krzysztof Kulisa, Tomasz Szreder, Krzysztof Bobrowski, Henrietta Nichipor, Juan Application of ionizing radiation in decomposition of perfluorooctanoate (PFOA) in waters, *Chemical Engineering Journal*, 357; 698-714, 2019.
- [17] Chen, Y.-C.; Lo, S. -L.; Kuo, J. Effects of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. *Water Res.* 45; 4131-4140, 2011.
- [18] Lee, Y.-C.; Wang, P.-Y.; Lo, S.-L.; Huang, C. Recovery of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from dilute water solution by foam flotation. *Sep. Purif. Technol.* 173; 280-285, 2017.