

Copper sensor based on silica nanoparticles functionalized with dendrimer polymer molecules

Mehrdad Zarabadipour¹, Majid Soleimani¹, Majid Ghahraman Afshar*²

¹*Chemistry Department, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran*

²*Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran*
Corresponding author: mghahramanafshar@nri.ac.ir

Abstract

In this study, silica nanoparticles are initially synthesized using the Stöber method. The synthesized nanoparticles are functionalized with cyanuric chloride and bis(3-aminopropyl) amine molecules and dendrimer molecules are formed. The synthesized nanostructure is applied as a copper ion recognition element in a carbon paste electrode. The presented sensor is applied to identify the amount of copper ions from aqueous solutions of cooling tower of thermal power plant. The structural, morphological and size of the synthesized particles are investigated using XRD, FTIR, FE-SEM, TEM, EDX, TGA and UV-Vis techniques. In order to optimize the performance of the copper ion monitoring sensor, the parameters including graphite, paraffin and detector composition are investigated. The optimum sensor response is achieved at 75% graphite, 20% paraffin and 5% nanostructure. The electrochemical behavior of copper ions is monitored by cyclic voltammetry and the oxidation peak is obtained in the 0.1 V for copper oxidation. The obtained sensor has a detection limit of 10^{-5} M and a linear range of 0.1-1 mM in the differential pulse voltametric method. The proposed sensor is capable of application in real complex samples such as cooling tower of power plants. The results of this method are in accordance with the atomic absorption reference method for cooling tower sample. The proposed method is able to measure copper ions in the cooling tower sample with very high accuracy and precision.

Keywords: Copper ion, functionalized nanosilicate with dendrimer polymer, thermal power plant, cooling tower

حسگر مس بر پایه نانوذرات سیلیکا عامل دار شده با مولکول‌های دندریمر پلیمر

مهرداد زرآبادی پور^۱، مجید سلیمانی^۱، مجید قهرمان افشار*^۲
^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
^۲ گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران
نویسنده مسئول: mghahramanafshar@nri.ac.ir

چکیده

در این پژوهش در ابتدا نانوذرات سیلیکا با بکارگیری روش اشتوبر سنتز شدند. نانوذرات سنتز شده با مولکول‌های سیانوریک کلرید و بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین عامل دار شده و مولکول‌های دندریمر تشکیل گردید. نانوساختار سنتز شده به عنوان عامل شناساگر یون مس در الکتروود خمیر کربن به منظور شناسایی و تعیین مقدار یون مس از محلول‌های آبی نمونه های نیروگاهی مورد استفاده قرار گرفت. بررسی ساختاری، مورفولوژی و اندازه ذرات سنتزی با استفاده از روش‌های XRD، FTIR، FE-SEM، TEM، EDX، TGA و UV-Vis مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. به منظور بهینه سازی عملکرد حسگر پایش یون مس، مشخصه‌هایی نظیر درصد گرافیت، پارافین و عامل شناساگر مورد بررسی قرار گرفت. بهینه پاسخ حسگر پیشنهادی برای الکتروود با درصد ترکیب اجزاء ۷۵٪ گرافیت، ۲۰٪ پارافین و ۵٪ درصد نانوساختار حاصل گردید. رفتار الکتروشیمیایی یون مس با روش ولتامتری چرخه‌ای پایش گردید و پیک اکسیداسیون در ناحیه ۰/۱ V برای اکسیداسیون مس بدست آمد. حسگر بدست آمده دارای حد تشخیص 10^{-5} M و دامنه خطی ۱-۰/۱ mM در روش ولتامتری پالس تفاضلی می باشد. حسگر پیشنهادی قابلیت پایش یون مس را در نمونه های پیچیده حقیقی نظیر آب برج خنک کن نیروگاه‌های حرارتی دارد. نتایج حاصل از این روش در نمونه حقیقی در تطابق با روش مرجع جذب اتمی می باشد. روش پیشنهادی قادر است یون مس را در نمونه آب چرخه خنک کن با دقت و صحت بسیار بالا سنجش کند.

کلمات کلیدی: یون مس، نانوسلیکا عاملدار شده با دندریمر پلیمر، نیروگاه حرارتی، برج خنک کن.

۱. مقدمه

یون‌های فلزی سنگین بدلیل سمیت، پایداری بالا، سرطان‌زایی و قابلیت تجمع زیستی در مواد غذایی به عنوان یک تهدید جدی و اساسی برای موجودات زنده و سلامتی انسان‌ها شناخته شده‌اند. این فلزات حتی در غلظت‌های پایین نیز مشکلات متعددی در بوم‌سازگان‌های موجودات زنده بوجود می‌آورند و به همین دلیل حذف آنها از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی به شدت مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱-۳].

این یون‌های فلزی سنگین به طور گسترده‌ای از طریق کارخانه‌ها و صنایع شیمیایی نظیر پالایشگاه‌ها، پتروشیمی‌ها، تهیه خمیر کاغذ و صنایع کود سازی ایجاد شده که منجر به معضلات و اثرات مخربی بر محیط زیست پیرامون خود می‌شوند [۴، ۵].

از بین فلزات سنگین، حذف مس (Cu) بخاطر عوارضی نظیر افزایش ضربان قلب، عفونت گوش، سردرد، کاهش فشار خون، تهوع و اختلال در خواندن و نوشتن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. همچنین این یون فلزی در مغز و کبد رسوب کرده که منجر به عوارضی از جمله ریزش مو، کم خونی، عدم تولید ادرار و اختلالات کبدی می‌شود. همچنین مس منجر به عوارض دیگری نظیر تغییرات شخصیت و جنون، تحریک پذیری زیاد، بی‌خوابی، توهم، پارانوئید، اسکیزوفرنی، عدم آگاهی و درک نسبت به حواس پنجگانه و زمان و افسردگی می‌شود [۶-۸].

در سال‌های اخیر، شناسایی یون مس به دلیل تأثیرات سمی و تجمع‌پذیری زیست‌محیطی آن از مهمترین حوزه‌های تحقیقاتی در علم پایش شیمیایی می‌باشد. در این راستا از روش‌های گوناگونی از قبیل پلاسمای القایی، جذب اتمی، روش طیف‌سنجی با معرف‌های رنگی، روش کروماتوگرافی یونی، روش کروماتوگرافی با کارایی بالا و حسگرها استفاده می‌شود. از بین روش‌های مذکور، استفاده از روش‌های پلاسمای القایی، جذب اتمی و روش‌های بر پایه کروماتوگرافی با توجه به دقت، حدتشخیص ایده آل و حساسیت بالا بسیار مناسب به نظر می‌رسد. اما به دلیل بدلیل هزینه‌های اقتصادی بالای خرید و تعمیرات دوره‌ای این دستگاه‌ها کمتر مورد توجه صنایع قرار دارند. از سوی دیگر روش‌های بر پایه حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل هزینه بسیار پایین ساخت و طراحی، حد تشخیص پایین و حساسیت بالا امروزه بطور گسترده در حیطه صنعت آب و برق کاربرد دارند [۹-۱۲].

انواع مختلفی از حسگرهای الکتروشیمیایی برای شناسایی یون مس تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این حسگرها می‌توان حسگرهای حالت جامد، حسگرهای حالت مایع، الکترودهای اصلاح‌شده با نانومواد، الکترودهای پوشش‌داده شده با پلیمرهای رسانا، الکترودهای یون‌گزين و حسگرهای زیستی را نام برد. در میان تمام حسگرهای نام برده، حسگر حالت جامد به دلیل پایداری فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از سوی دیگر در میان تمامی حسگرهای حالت جامد، الکترودهای خمیر کربنی به علت ساختار

ساده، قابلیت اصلاح آسان، پاسخ سریع، پایداری مناسب و امکان ترمیم سریع سطح فعال با پولیش دادن، گزینه‌ای مناسب برای سنجش یونهای فلزی محسوب می‌گردد [۱۷-۱۳].

با وجود مزایای بسیار زیاد حسگر خمیر کربنی، این حسگر انتخاب‌گزینه پایینی نسبت به سایر حسگرها دارد. بزرگ‌ترین چالش در کاربرد مستقیم این نوع حسگر برای شناسایی یون‌های خاص، عدم توانایی در تشخیص انتخابی یون هدف در حضور سایر یون‌های مزاحم است. برای حل این مشکل، ترکیبات شناساگر یون هدف بر پایه ساختارهای شیمیایی دارای بستر و بدون بستر به ساختار الکتروکدومر کربنی افزوده می‌گردد. از سوی دیگر ساختارهای دارای بستر شیمیایی بر ساختارهای بدون بستر ارجحیت دارد زیرا امکان نشت کردن آنها از سطح الکتروکدومر به داخل محلول بسیار کمتر است. برای طراحی ساختار الکتروکدومرهای خمیر کربن انتخاب‌گزینه بسترهای متفاوتی از جمله پلیمری، سیلیکا، نانومغناطیس و کامپوزیت‌ها در اتصال به جزء انتخاب‌گر مورد استفاده قرار گرفته است [۲۲-۱۸].

از جمله ترکیبات شناساگر یون هدف دندریمر پلیمرها هستند. دندریمرها دسته‌ای از ماکرومولکول‌های دقیق هستند که به خوبی شناخته شده‌اند و کاربردهای متعددی در تبدیل انرژی، سنجش، الکترونیک مولکولی، کاتالیست‌ها و جاذب‌ها پیدا کرده‌اند [۲۳-۲۵]. دندریمرها به ویژه برای میزبانی فلز به دلایل زیر مناسب هستند: (۱) خود قالب‌های دندریمر دارای ترکیب نسبتاً یکنواختی هستند و نانوذرات با کپسوله‌سازی درون دندریمر تثبیت می‌شوند و بنابراین، تجمع و کلوخه شدن اتفاق نمی‌افتد (۲) شاخه‌های دندریمر را می‌توان به عنوان دروازه‌های انتخابی برای کنترل و دسترسی مولکول‌های هدف استفاده کرد (۳) محیط اطراف را می‌توان برای کنترل حلالیت نانوکامپوزیت هیبریدی طراحی کرد و برای تسهیل اتصال به سطوح و سایر پلیمرها استفاده کرد. در واقع، کامپوزیت‌های دندریمر یک مورد غیرعادی از الگو و نمونک را نشان می‌دهند که به طور هماهنگ کار می‌کنند تا عملکردهایی را به نمایش بگذارند و با توجه به گروه‌های هترو اتمی اشباع سطحی قابلیت عالی در کئوردیناسیون با یون‌های فلزی ایجاد می‌کنند [۳۰-۲۶].

لازم به ذکر است که این دندریمر پلیمرها به دلیل نشت کردن از سطح الکتروکدومر به تنهایی کمتر به عنوان شناساگر استفاده می‌گردند. از سوی دیگر، قرار دادن این دندریمر پلیمرها بر روی بسترهای بی اثر نظیر سیلیکا خواص و پایداری آنها را دوچندان می‌کند. در این راستا دندریمر پلیمرها به عنوان یک دسته اصلی ترکیبات شناساگر عامل‌دار شده بر روی بسترها کاربرد گسترده در علوم الکتروشیمیایی و حسگر را دارند [۳۵-۳۱].

بنابراین با توجه به لزوم پایش یون‌های فلزی از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی، در کار حاضر در ابتدا نانوذرات سیلیکا با استفاده از روش اشتوبر سنتز شدند. پس از عامل‌دار شدن ساختار سنتز شده با مولکول‌های دندریمر

پلیمر (افزایش نسبت سطح به حجم و افزایش فعالیت جذب یون‌های هدف)، نانوساختار به عنوان یک عامل شناساگر قوی در ساختار الکتروکود خمر کربن برای شناسایی یون مس از محلول‌های آبی و نمونه‌های حقیقی پیچیده مورد استفاده قرار گرفتند. سپس بررسی و ارزیابی ساختاری، مورفولوژی و اندازه نانوجاذب سنتزی با استفاده از روش‌های XRD، FT-IR، FE-SEM، TEM، UV-Vis، TGA و EDX انجام گرفت. در نهایت بهینه‌سازی در صد ترکیب اجزاء الکتروکود (گرافیت، پارافین و عامل شناسگر) مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه از الکتروکود با ساختار بهینه به منظور بررسی ساز و کار اکسیداسیون-احیاء یون مس استفاده گردید. در نهایت الکتروکود بهینه یون مس با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای سنجش یون مس در نمونه استاندارد و نمونه آب خنک کن نیروگاه حرارتی استفاده گردید.

در این تحقیق برای اولین بار نانوذرات سیلیکا با روش اشتوبر و با قرار دادن دندریمر پلیمر روی سطح مورد سنتز قرار گرفت. گروه‌های عاملی دندریمر پلیمر فعالیت سطح نانوسیلیکا را به شدت افزایش داده و منجر به برقراری پیوندهای قوی سطح دندریمر پلیمر با فلزات واسطه می‌گردد. همچنین در ادامه پس از تعیین مشخصه، نانوساختار پیشنهادی به عنوان عامل شناساگر یون فلز سنگین در الکتروکود خمر کربن در راستای پایش کمی و کیفی یون مس مورد بهره‌برداری قرار گرفت. حسگر پیشنهادی برای پایش یون مس از نمونه‌های استاندارد و نمونه‌های پیچیده نیروگاهی بکار گرفته شد. لازم به ذکر است که عاملدار شدن با گروه‌های دندریمر پلیمر آمینی و کاربرد به عنوان شناساگر در الکتروکود خمر کربن از جنبه‌های کلیدی نوع آوری این تحقیق محسوب می‌گردد.

۲. بخش تجربی

۱.۲. مواد و تجهیزات

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌ها به شرح تتراتیل ارتو سیلیکات، اتیلن‌دی‌آمین، ۳-کلروپروپیل تری‌اتوکسی سیلان، اتانول، بیس (۳-آمینوپروپیل)آمین، تری‌اتیل‌آمین، دی‌متیل فرمامید، تتراهیدروفوران، دی‌ایزوپروپیل، اتیل‌آمین، سیانوریک کلرید، تری‌کلرو تری‌آزین، دی‌ایزوپروپیل اتیل‌آمین با خلوص ۹۹٪ در گرید تجزیه‌ای از شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند. از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Shimadzu FT-IR 8300 به منظور ارزیابی مرحله به مرحله سنتز نانوجاذب استفاده شد. بررسی ساختاری نانوذرات سنتزی با پراش اشعه ایکس Bruker AXS D8-advance X-ray diffractometer با تابش $\text{CuK}\alpha$ در طول موج $\lambda = 1.5418$ نانومتر انجام گرفت. مورفولوژی نمونه‌های سنتزی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل Hitachi S-4160 بررسی شد. به منظور بررسی اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

مدل Philips EM208 microscope استفاده شد. از آنالیز توزین حرارتی (TGA) و دستگاه مدل Perkin Elmer instrument به منظور بررسی و ارزیابی پایداری حرارتی نانوجاذب استفاده شد. از آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس و دستگاه مدل Philips scanning electron microscopy به منظور بررسی نوع و درصد عناصر استفاده شد. از دستگاه UV-Vis مدل PerkinElmer, Lambda 25 به منظور تأیید جذب یون مس توسط جاذب استفاده شد. تعیین غلظت یون‌های هدف با استفاده از پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مدل Varian, Vista- pro انجام گرفت. داده‌های الکتروشیمیایی با استفاده از سامانه سه الکترودی اتولب PGSTAT 101 (شرکت متروم اتولب، هلند) که با نرم‌افزار NOVA کار می‌کرد، بدست آمد. یک الکترود پلاتین و یک الکترود کالومل (شرکت آذر الکترو) به ترتیب به عنوان الکترود شمار شگر و مرجع به کار می‌روند. یک pH متر مدل Orion B2000 (آمریکا) به همراه الکتروشیشه برای اندازه‌گیری pH به کار می‌رود.

۲.۲. سنتز نانوساختار

۱.۲.۲. سنتز نانوذرات سیلیکا

به منظور سنتز نانوذرات سیلیکا، مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS)، ۵۰ میلی‌لیتر اتانول و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر قطره به قطره به ۰/۵ میلی‌لیتر اتیلن‌دی‌آمین اضافه گردید. در ادامه، مخلوط حاصل تحت امواج فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. سپس نانوذرات سیلیکای سنتزی با سانتریفیوژ جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته شد. در نهایت نمونه سنتزی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و سپس این نانوذرات به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند [۳۶].

۲.۲.۲. سنتز نانوذرات nSiO₂-Cl

در ابتدا به ۱۰ میلی‌لیتر اتانول، ۱ گرم نانوذرات سیلیکا اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه تحت تأثیر امواج فراصوت قرار گرفت. سپس به این مخلوط ۰/۷ میلی‌لیتر ۳-کلروپروپیل تری‌اتوکسی سیلان افزوده شد. این مخلوط تحت شرایط رفلاکس و چرخش مکانیکی به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی (nSiO₂-Cl) با سانتریفیوژ جداسازی و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند. در نهایت این نانوذرات به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۳۷].

۳.۲.۲. سنتز نانوذرات سیلیکا عامل‌دار شده با بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین (nSiO₂-NH₂)

به مخلوط ۰,۵ میلی لیتر بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین (۴ میلی مول)، ۰/۵۵ میلی لیتر تری اتیل آمین (۴ میلی مول) و ۱۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید، ۱ گرم نانوذرات $n\text{SiO}_2\text{-Cl}$ اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $n\text{SiO}_2\text{-(NH}_2)_2$ با سانتریفیوژ جداسازی و با اتانول گرم شسته و در نهایت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک گردیدند [۳۸].

۴,۲,۲. سنتز نانوذرات $n\text{SiO}_2\text{-TCT}$

به مخلوط ۱۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران (THF)، ۱/۴ میلی لیتر دی ایزوپروپیل اتیل آمین (۸ میلی مول) و ۱ گرم $n\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، ۱/۴۷ گرم سیانوریک کلرید (۸ میلی مول) افزوده شد و این مخلوط در دمای محیط به مدت ۱۴ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت نانوذرات سنتزی سیلیکا عاملدار شده با تری کلرو تری آزین ($n\text{SiO}_2\text{-TCT}$) با سانتریفیوژ جداسازی و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک شدند.

۵,۲,۲. سنتز نانوذرات $\text{SiO}_2\text{-TCT}$ عامل دار شده با بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین

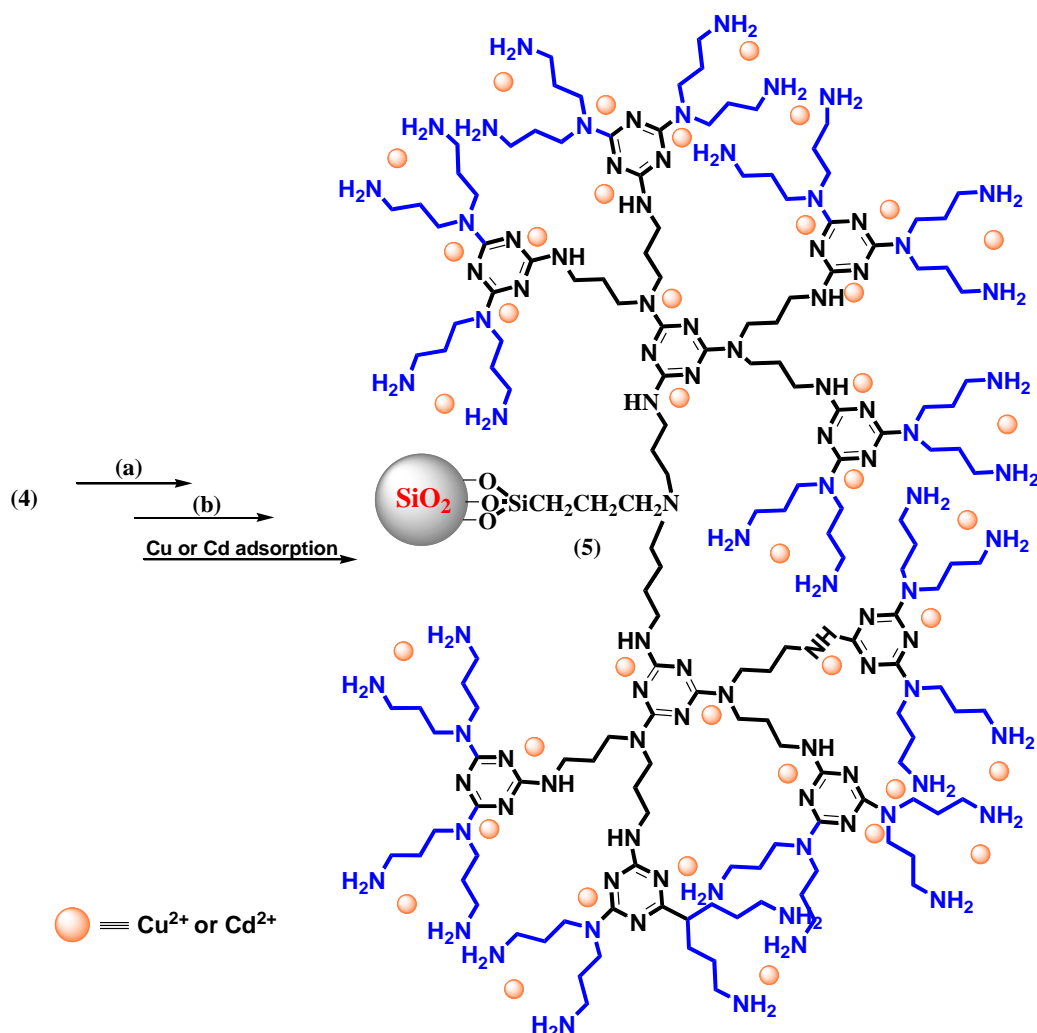
به مخلوط ۱ گرم $\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، ۲ میلی لیتر بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین (۱۶ میلی مول) و ۲/۸ میلی لیتر دی ایزوپروپیل اتیل آمین (۱۶ میلی مول)، ۲۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت. سپس این مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت نانوذرات سنتزی ($n\text{SiO}_2\text{-TCT-NH}_2$) با سانتریفیوژ جداسازی و به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

۶,۲,۲. سنتز نانوذرات $n\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-(NH}_2)_2$

به ۲۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران، ۱ میلی لیتر دی ایزوپروپیل اتیل آمین (DEPEA، ۱۲ میلی مول)، ۲/۲ گرم TCT (۱۲ میلی مول) و ۱/۵ گرم نانوذرات سنتزی $n\text{SiO}_2\text{-TCT-NH}_2$ افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۶ ساعت تحت چرخش مکانیکی مداوم قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $n\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-NH}_2$ با سانتریفیوژ جداسازی و با THF گرم شسته و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت خشک شدند. در راستای سنتز نانوذرات $\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-(NH}_2)_2$ ، به ۱,۵ گرم نانوذرات $n\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-NH}_2$ ، ۲۵ میلی لیتر تتراهیدروفوران، ۴/۲ میلی لیتر DIPEA (۲۴ میلی مول) و ۳ میلی لیتر بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین (۲۴ میلی مول) افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس این مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت نانوذرات سنتزی

سانتریفیوژ جداسازی و با اتانول گرم شسته و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند (طرح‌های ۱ و ۲)

در علم شیمی آلی، سنتز همگرا به معنای سنتزهای چند مرحله‌ای است که در این نوع سنتز چندین قطعه منفرد از یک مولکول پیچیده در مرحله اول سنتز می‌شوند و سپس در مرحله دوم این قطعات با هم ترکیب شده و محصول نهایی را تشکیل می‌دهد. سنتز واگرا به نوعی سنتز اطلاق می‌گردد که قطعات منفرد از یک مولکول پیچیده با هم ترکیب شده و محصول نهایی را تشکیل می‌دهد. در این تحقیق در ابتدا نانوذرات سیلیکا (هسته) سنتز می‌گردد، سپس در ادامه اتصال دهنده به آن متصل می‌گردد و در نهایت گروه دندریمر پلیمر آمینی بر روی ساختار نانوسیلیکا از طریق اتصال دهنده متصل می‌گردد. با توجه به اینکه اتصال دهنده و ترکیب آمینی مرحله به مرحله به ساختار نانوسیلیکا افزون می‌گردد این سنتز یک سنتز واگرا محسوب می‌گردد.



طرح ۲: فرآیند سنتز نانوذرات سیلیکا عامل دار شده با دندریمر پلیمر.

Scheme 2: Synthesis process of silica nanoparticles functionalized with polymer dendrimer.

۳.۲. طراحی و ساخت حسگر شناساگر یون مس

به منظور تهیه حسگر پایش یون مس، ترکیبات سازنده حسگر بر اساس تحقیقات پیشین در حدود ۷۵٪ گرافیت، ۲۰٪ پارافین و در حدود ۵٪ نانوساختار سنتز شده معین گردید. در ادامه حسگر با نسبت‌های متفاوت در حدود تخمینی، تهیه گردید. در نهایت، نسبت بهینه بین اجزاء سازنده حسگر بر اساس پاسخ حسگر نسبت به یون مس بدست آمد. در این راستا، مقدار معین گرافیت، پارافین و نانوساختار سنتز شده در یک هاون به منظور ساخت حسگر مخلوط گردید. در ادامه، پارافین در یک ظرف در دمای $45-50^{\circ}\text{C}$ ذوب گردید. مخلوط نانوساختار و گرافیت به پارافین مذاب اضافه شد و به خوبی یکنواخت گردید و خمیری هموزن (خمیر کربن) تهیه شد. این خمیر برای پر کردن یک لوله شیشه ای (به قطر ۵ mm و طول ۱۲ cm) استفاده گردید یک سیم مسی (قطر ۴ mm و طول ۱۵ cm) در سر دیگر لوله شیشه ای وارد گردید و در آخر سطح الکتروود با یک کاغذ روغنی پولیش داده شد [۳۹، ۴۰].

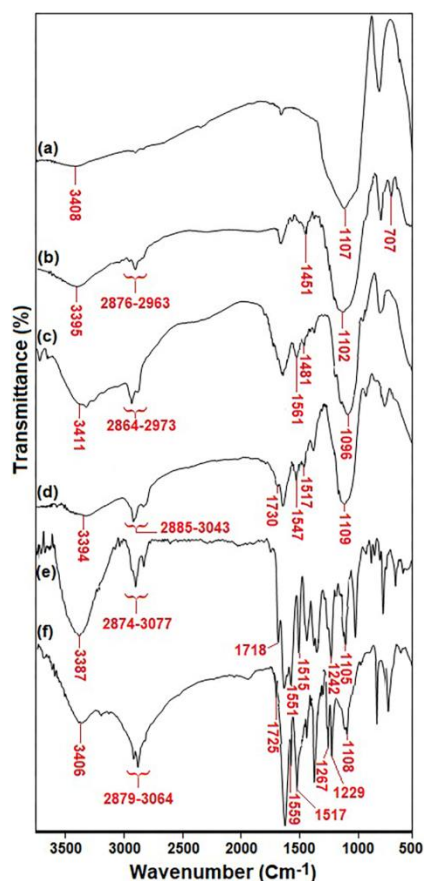
به منظور آماده‌سازی الکتروود، الکتروود تازه تهیه شده در محلول ۱ mM یون مس حاوی ۰/۰۵ M بافر استات با pH ۵ قرار داده، محلول با یک سرعت ثابت به مدت ۲۰ دقیقه هم زده می‌شود. در طول این مدت استخراج خود به خودی (جریان مس از محلول به ساختار الکتروود) انجام می‌گیرد. بر این اساس حفره های نانوساختار شناساگر داخل الکتروود با یون مس به تعادل می‌رسد. الکتروود از محلول یون مس خارج می‌شود و با آب شسته می‌شود و در سل الکتروشیمیایی حاوی الکتروولیت حاوی ۰/۰۵ M بافر استات با pH ۵ قرار می‌گیرد. روش CV و DVP در ناحیه‌ی ولتاژ V ۱/۵ - ۱/۵- به ترتیب برای بررسی ساز و کار و تعیین مقدار یون مس اعمال می‌شود. در آزمون DPV، مقدار سطح زیر پیک به عنوان پاسخ الکتروشیمیایی حسگر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳. بحث و نتایج

۱.۳. تعیین مشخصه نانوجاذب $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$

بررسی و ارزیابی مرحله به مرحله سنتز نانوجاذب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) انجام گرفت. طیف FT-IR برای نانوذرات (a) $nSiO_2$ ، (b) $nSiO_2-Cl$ ، (c) $nSiO_2-NH_2$ ، (d) $nSiO_2-TCT$ ، (e) $nSiO_2-TCT-NH_2$ و (f) $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2-Cu(II)$ در شکل ۱ نمایش داده شده است. حضور پیک‌ها در نواحی 3400 و 1620 cm^{-1} ، به ترتیب ارتعاشات کششی و خمشی پیوند O-H در مولکول‌های آب را نشان می‌دهد [۴۱]. همچنین حضور پیک‌های جذبی در نواحی حدود 1100 و 810 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O-Si اختصاص دارند تشکیل نانوذرات SiO_2 را تأیید می‌کند (شکل ۱a) [۳۸]. عامل‌دار شدن نانوذرات سیلیکا با مولکول‌های ۳-کلرو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان از طریق حضور پیک‌های جذبی در نواحی 707 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-Cl)، 1451 (ارتعاشات خمشی CH_2) و $2876-2963\text{ cm}^{-1}$ (ارتعاشات کششی C-H) مورد تأیید می‌باشد (شکل ۱b). پس از عامل‌دار شدن نانوذرات SiO_2-Cl با بیس (۳-آمینوپروپیل)‌آمین، حضور پیک‌های جذبی در $3287-3135$ (ارتعاشات کششی N-H)، $2864-2973$ (ارتعاشات کششی پیوند) و 1561 cm^{-1} (ارتعاشات خمشی N-H) سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات SiO_2-NH_2 را نشان می‌دهد (شکل ۱c). علاوه بر این حذف پیک جذبی C-Cl، سنتز نانوذرات SiO_2-NH_2 و عامل‌دار شدن نانوذرات SiO_2-Cl با بیس (۳-آمینوپروپیل)‌آمین را نشان می‌دهد (شکل ۱c). حضور پیک‌های جذبی در نواحی $3043-2885$ (ارتعاشات کششی پیوند C-H)، 1730 ، 1547 ، 1517 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-N و C=N در حلقه سیانوریک کلرید) و 1109 cm^{-1} (ارتعاشات کششی پیوند Si-O-Si) سنتز نانوذرات SiO_2-TCT را تأیید می‌کند [۴۲]. طیف‌های FT-IR در شکل‌های ۱e و ۱f به ترتیب سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات $nSiO_2-TCT-NH_2$ و $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$ بعد از جذب یون‌های هدف مس را نشان می‌دهند. در طیف FT-IR این نانوذرات، حضور پیک‌های جذبی در نواحی $3380-3410$ (ارتعاشات کششی O-H)، $3100-2800$ (ارتعاشات کششی C-H)، $1550-$

۱۷۲۰ (ارتعاشات C-N و حلقه سیانوریک)، ۱۲۴۰-۱۲۷۰ (ارتعاشات کششی C-N) و 1100 cm^{-1} (ارتعاشات کششی Si-O-Si) مؤید سنتز این نانوذرات می‌باشند [۴۳]. به منظور آنالیز FTIR نانوساختار سیلیکا عامل‌دار شده با دندریمر پلیمر آمینی، نمونه سنتزی در آون قرار داده شده است و کاملاً خشک می‌باشد. فلذا پیک پهن در ناحیه 3300 cm^{-1} مربوط به حلال آب نمی‌باشد بلکه گروه‌های هیدروکسیل سطح ساختار نانوسیلیکا می‌باشد که عامل‌دار نشده است. لازم به ذکر است که چگالی گروه‌های هیدروکسی در سطح نانوسیلیکا بسیار بالا و پس از عامل‌دار کردن نانوذرات، درصد بسیاری از گروه‌های هیدروکسیل به صورت آزاد بر روی سطح باقی می‌ماند.

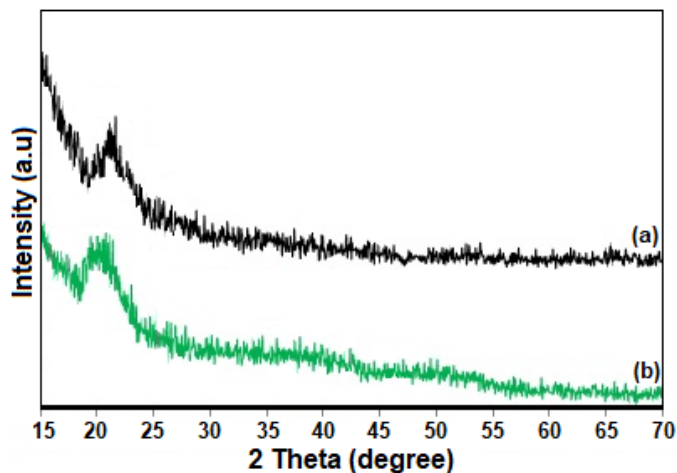


شکل ۱: طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات (a) $n\text{SiO}_2$, (b) $n\text{SiO}_2$ -Cl, (c) $n\text{SiO}_2$ -NH₂, (d) $n\text{SiO}_2$ -TCT, (e) $n\text{SiO}_2$ -TCT-NH₂ و (f) $n\text{SiO}_2$ -(TCT)₂-(NH₂)₂-Cu(II) نانوذرات.

Figure 1: Fourier transform infrared spectroscopy of a) $n\text{SiO}_2$, b) $n\text{SiO}_2$ -Cl, c) $n\text{SiO}_2$ -NH₂, d) $n\text{SiO}_2$ -TCT, e) $n\text{SiO}_2$ -TCT-NH₂ and f) $n\text{SiO}_2$ -(TCT)₂-(NH₂)₂-Cu(II) nanoparticles.

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات $n\text{SiO}_2$ و $n\text{SiO}_2$ -(TCT)₂-(NH₂)₂-Cu(II) در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور یک پیک پهن در زاویه $2\theta = 10-20^\circ$ حضور سیلیکا بی‌شکل را نشان می‌دهد (شکل ۲b). با افزایش عامل‌دار شدن نانوذرات سیلیکا با مولکول‌های بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین و سیانوریک کلراید و سنتز مولکول‌های

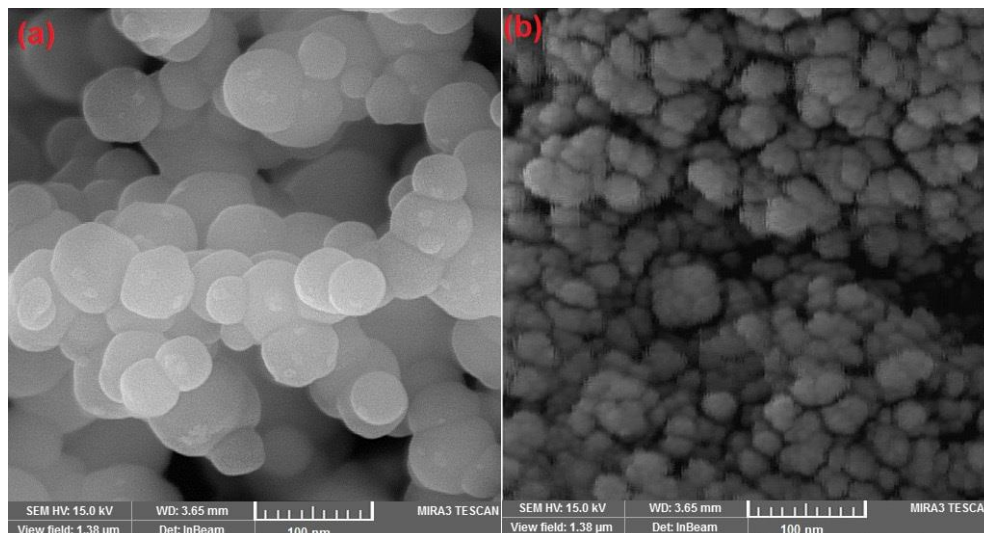
دندریمر پلیمر، این پیک پهن به سمت زوایای پایین تر منتقل می شود که بخاطر اثر تداخلی نانوذرات سیلیکا با مولکول های سطحی می باشد. نانوسیلیکار سنتز شده یک ترکیب آمورف محسوب می گردد و ساختار مشخصی ندارد. لذا در آنالیز XRD، به دلیل عدم وجود ساختار کریستالی نمی توان قله های پیک را معین نمود و ضرایب میلر را به آن نسبت داد. (شکل ۲b) [۴۴].



شکل ۲: پراش اشعه ایکس نانوذرات (a) $nSiO_2$ و (b) $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$.

Figure 2: X-ray diffraction of a) $nSiO_2$ and b) $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$ nanoparticles

به منظور بررسی و ارزیابی مورفولوژی نانوذرات سنتزی سیلیکا و $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$ از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شد (شکل ۳). همانگونه که از تصاویر مشخص می باشد این ذرات دارای مورفولوژی یکنواخت، منظم و تقریباً کروی هستند که با افزایش عامل دار شدن نانوسیلیکا با مولکول های دندریمر پلیمر، اندازه ذرات و میزان کلوخه شدن افزایش می یابد (شکل ۳a,b) [۴۵].

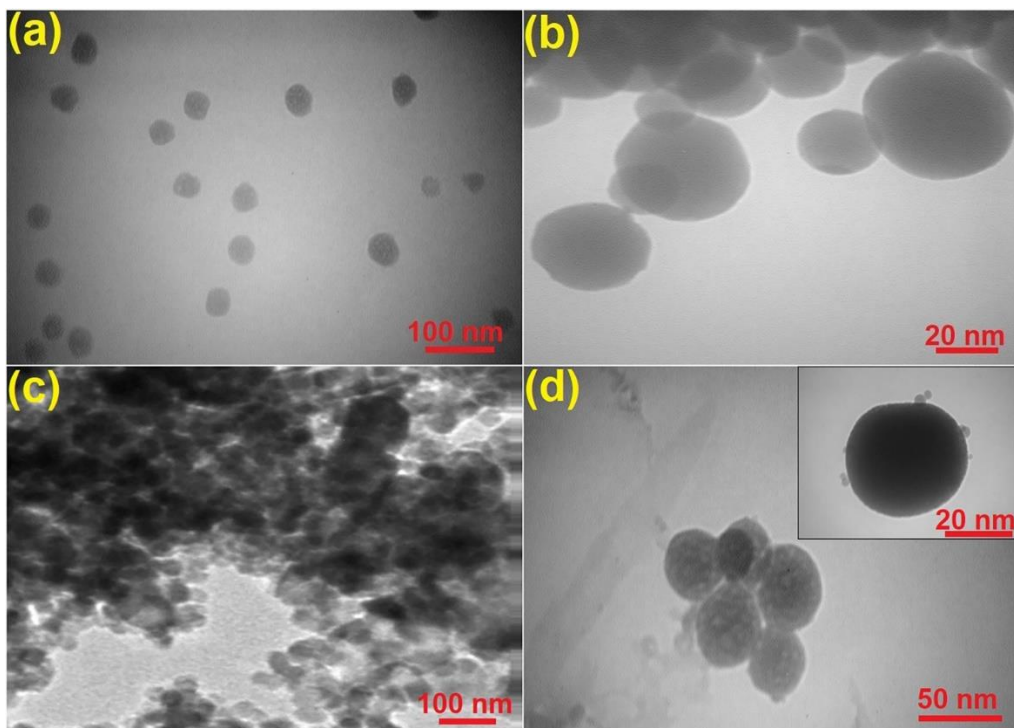


شکل ۳: تصاویر FE-SEM نانوذرات (a) $nSiO_2$ و (b) $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$.

Figure 3: FE-SEM images of a) $nSiO_2$ and b) $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$ nanoparticles.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نانوذرات $nSiO_2$ و $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$ را نشان می‌دهد. براساس این تصاویر نانوذرات سیلیکا کروی شکل با اندازه حدود ۳۰ نانومتر می‌باشند (شکل ۴a,b). پس از عامل‌دار شدن نانوذرات $nSiO_2$ با مولکول‌های دندریمر پلیمر، اندازه ذرات افزایش یافته و اندازه میانگین آنها با مورفولوژی تقریباً کروی به حدود ۴۰ نانومتر می‌رسد (شکل ۴c,d).

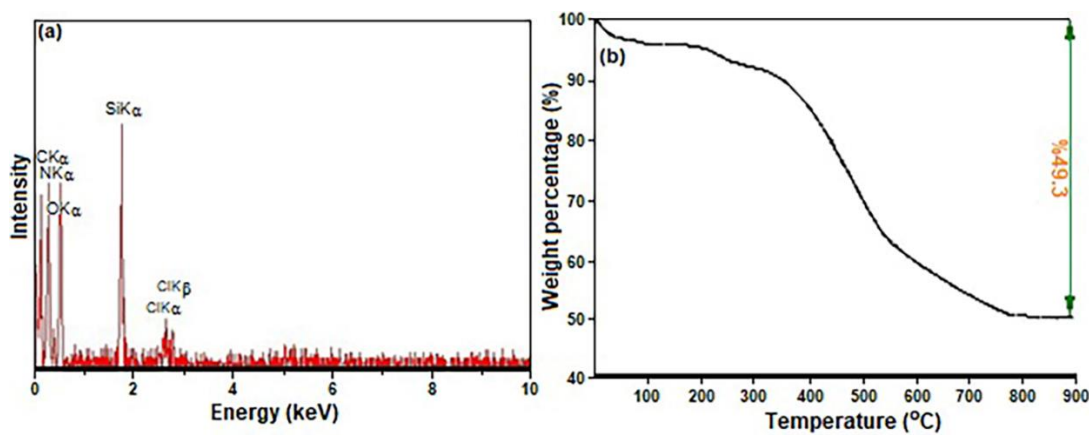
تصاویر SEM نشان‌دهنده آن است که اکثر هسته‌ها در محدوده مشخصی از سایز وجود دارند. تصاویر SEM و همچنین تطابق این آنالیز با آنالیز TEM حاکی از آن است که حدود اندازه ذرات برای ذره $nSiO_2$ و $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$ در حدود ۳۰ nm و ۴۰ nm می‌باشد. آنالیز SEM با توجه به کلوخه شدن ذرات، برای شناسایی مورفولوژی کاربرد دارد. از سوی دیگر برای اندازه‌گیری سایز عمدتاً از داده‌های آنالیز TEM استفاده می‌شود.



شکل ۴: تصاویر TEM (a) و (b) نانوذرات $nSiO_2$ و تصاویر (c) و (d) نانوذرات $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$.

Figure 4: TEM images a) and b) of $nSiO_2$ nanoparticles and images c) and d) of $nSiO_2-(TCT)_2-(NH_2)_2$ nanoparticles.

به منظور ارزیابی ترکیبات شیمیایی نانوذرات $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ از آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس استفاده شد. نتایج حاصل از این آنالیز حضور عناصر سیلیس، کربن، نیتروژن، کربن و کلر را در ساختار نانوجاذب سنتزی نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس، مقادیر سیلیس، کربن، نیتروژن، کلر و اکسیژن به ترتیب برابر $39/3$ ، $18/8$ ، $19/2$ ، $3/2$ و $19/5$ درصد می‌باشد (شکل 5a). از آنالیز توزین حرارتی (TGA) تحت شرایط گاز نیتروژن و سرعت افزایش حرارتی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به منظور بررسی و ارزیابی پایداری حرارتی نانوجاذب سنتزی $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ بعد از جذب Cu(II) استفاده شد. براساس شکل 5b، ۲ مرحله کاهش وزنی در نمودار TGA مشاهده می‌شود که کاهش وزنی اولیه مربوط به تبخیر آب، حلال‌های آلی و گروه‌های هیدروکسی سطحی می‌باشد که در دامنه دمایی $100-200^\circ\text{C}$ اتفاق می‌افتد [۴۶]. کاهش وزنی مرحله دوم در دمای بالای 200 درجه سانتی‌گراد اختصاص به حذف ترکیبات آلی از روی بستر نانوسیلیکات می‌باشد که این کاهش وزنی برای نانوجاذب سنتزی برابر با $45/1\%$ می‌باشد. بر اساس منحنی آنالیز گرمایی ساختار نانوسیلیکا عامل‌دار شده با دندریمر پلیمر آمینی، کاهش وزن اول و کاهش وزن دوم به ترتیب در بازه دمایی $100-200^\circ\text{C}$ و $400-600^\circ\text{C}$ مشاهده می‌گردد. اولین کاهش وزن مربوط به حذف آب و سایر حلال‌های آلی می‌باشد. از سوی دیگر کاهش وزن دوم مربوط به حذف ساختار آلی از روی هسته نانوسیلیکا می‌باشد.

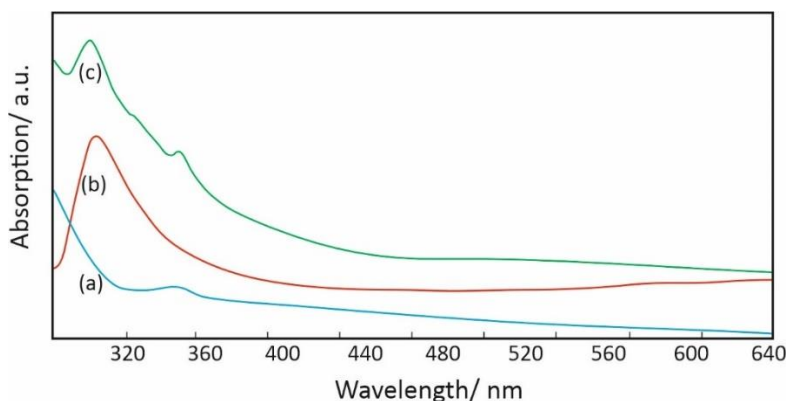


شکل ۵: (a) پراش انرژی اشعه ایکس نانوذرات $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ و (b) آنالیز توزین حرارتی نانوذرات $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2-\text{Cu(II)}$.

Figure 5: a) Energy-dispersive X-ray diffraction of $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ nanoparticles and b) Thermal analysis of $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2-\text{Cu(II)}$ nanoparticles.

شکل ۶ طیف UV-Vis استات مس و نانوجاذب $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ قبل و بعد از جذب یون مس را در یک دامنه $280-680$ نانومتری نشان می‌دهد. طیف UV-Vis نانوذرات $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2-\text{Cu(II)}$ وجود مس با ظرفیت $+2$ را در ساختار کئوردیناسیون جاذب را نشان می‌دهد که با طیف Cu(OAc)_2 و جذب در 310 نانومتر مطابقت دارد. برای ترکیب $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ پیک در ناحیه 310 nm وجود

ندارد که نشان دهنده عدم حضور یون مس در ساختار نانوجاذب می باشد. علاوه بر این یک پیک در ناحیه ۳۶۰ نانومتر برای نانوذرات $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2-\text{Cu}(\text{II})$ مشاهده می شود که به حالت گذار $n \rightarrow \pi^*$ برای پیوندهای $\text{C}=\text{N}$ در حلقه های سیانوریک اختصاص دارند که در هر دو ساختار $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ و $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2-\text{Cu}(\text{II})$ وجود دارد [۴۶].



شکل ۶: آنالیز UV-Vis (a) $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$, (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ و (c) $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2-\text{Cu}(\text{II})$.

Figure 6: UV-Vis analysis of a) $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$, b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ and c) $n\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2-\text{Cu}(\text{II})$.

از جمله فاکتورهای اقتصادی و حیاتی یک جاذب و یا عامل شناساگر پیشرفته، واجذب عالی توأم با ظرفیت جذب بالا، قابلیت بازیابی و استفاده متوالی در چرخه های جذب-واجذب می باشد. از اینرو در کار حاضر توانایی بازیابی و استفاده مجدد از جاذب $\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ در ۶ مرتبه استفاده در فرایند جذبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. میزان راندمان جذب در چرخه های متوالی ۱ تا ۶ به ترتیب برابر ۹۲، ۹۲، ۹۱، ۹۱، ۹۰ و ۸۷ درصد می باشد. همانگونه که از داده ها نمایان می باشد پس از چندین مرتبه استفاده، کاهش جدی در فعالیت جذبی جاذب مشاهده نمی شود که مؤید عملکرد عالی و پایداری جاذب سنتزی می باشد. نتایج حاکی از آن است که نانوساختار پیشنهادی در کاربرد ۶ چرخه متوالی جذب-واجذب تنها ۵٪، رسوخ داشته و راندمان جذب در چرخه اول ۹۲٪ بوده که در چرخه هفتم میزان آن ۸۷٪ کاهش می یابد. پس از انجام فرایند جذب، نانوجاذب $\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ با سانتریفیوژ جداسازی و با هیدروکلریک اسید (۰/۱ M) شسته شد و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد تا مهبیای استفاده در چرخه های بعدی فرایند شود.

۲.۳. بهینه سازی درصد ترکیب الکترو

به منظور بهینه سازی درصد ترکیب الکترو، درصد وزنی گرافیت، پارافین و نانوساختار مورد ارزیابی قرار می گیرد. افزایش مقدار گرافیت تا ۷۵٪ منجر به افزایش پاسخ می شود. این در حالی است که با افزایش بیشتر از ۷۵٪ پاسخ حسگر کاهش می یابد. افزایش اولیه به خاطر افزایش توانایی انتقال الکترون می باشد. از سوی دیگر، مقادیر زیاد

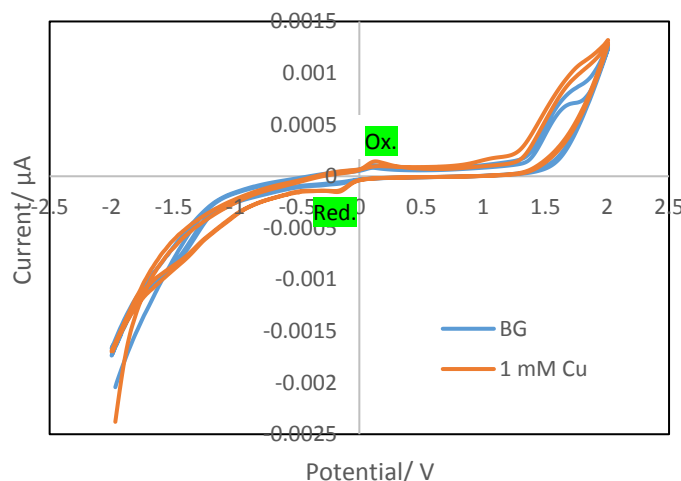
گرافیت باعث کاهش مقدار نانوساختار در سطح الکتروود شده و پاسخ حسگر را کاهش می‌دهد. لذا، مقدار بهینه گرافیت در حدود ۰.۷۵٪ تعیین می‌گردد. حداقل مقدار پارافین برای حفظ خواص فیزیکی الکتروود ۰.۱٪ از کامپوزیت می‌باشد. کمتر از این مقدار، تهیه خمیر کربن بسیار سخت و ساختار الکتروود شکننده می‌باشد. مقادیر بسیار زیاد پارافین بیش از ۰.۲٪، منجر به کاهش پاسخ الکتروود می‌شود زیرا پارافین نارسانا است و هدایت الکتروود را به شدت می‌کاهد. در نهایت میزان ۰.۲٪ پارافین و ۰.۷۵٪ گرافیت به عنوان مقدار بهینه معین می‌گردد. به منظور بهینه سازی ساختار الکتروود، میزان ترکیب نانوساختار از ۰.۱٪ تا ۰.۱۰٪ بهینه سازی می‌گردد. در حدود بیش از ۰.۵٪ نانوساختار، پاسخ حسگر را نسبت به مس بیشتر خواهد کرد و دلیل این پدیده وجود مکان های انتخابگر بیشتر برای یون مس می‌باشد. مقادیر کمتر نانوساختار کمتر از ۰.۵٪، به معنای کاهش مکان های فعال در سطح الکتروود و کاهش سیگنال می‌باشد. زمانیکه مقدار نانوساختار از ۰.۵٪ بیشتر می‌شود هدایت الکتروود کاهش می‌یابد زیرا پلیمر یک ماده نارسانا است و مقادیر زیاد آن در کامپوزیت هدایت حسگر را کاهش می‌دهد. لذا مقدار بهینه نانوساختار ۰.۵٪ انتخاب می‌گردد [۳۹، ۴۰].

۳.۳. نتایج ولتامتری چرخه‌ای بر روی حسگر مس

رفتار الکتروشیمیایی یون مس توسط الکتروود بهینه شده خمیر کربن بررسی می‌گردد. برای این هدف، الکتروود خمیر کربن وارد سل الکتروشیمیایی حاوی ۰.۰۵ M بافر استات با pH ۵ و محلول ۱ mM یون مس انجام می‌گیرد. برای انجام روش ولتامتری چرخه‌ای نیاز به محلول الکتروولیت حامل می‌باشد که در این تحقیق بافر استات به عنوان الکتروولیت حامل انتخاب گردیده است. ساز و کار احتمالی برای اکسیداسیون-احیاء مس در شکل ۷ نشان داده شده است. فلز مس طی یک مرحله در پتانسیل ۰/۱ V به صورت کامل اکسید می‌شود و به یون دو بار مثبت تبدیل می‌گردد. در ادامه یون مس دو بار مثبت در پتانسیلی در حدود ۰/۱ V- احیاء می‌گردد و به فلز مس تبدیل می‌گردد. بر اساس داده های بدست آمده از ولتامتری چرخه‌ای، پیک اکسیداسیون در ناحیه ۰/۱ V به عنوان پیک اصلی سنجش یون مس در روشهای کمی نظیر ولتامتری پالس تفاضلی در ادامه بکار گرفته می‌شود.

یون مس در دو فرم اصلی اکسیدی یکبار مثبت و دو بار مثبت (Cu^{2+} و Cu^+) وجود دارد. یون Cu^+ ساختار ناپایداری دارد و احتمال تبدیل فلز مس به یون Cu^+ در محیطهای معمول الکتروشیمیایی بسیار پایین می‌باشد. از سوی دیگر، یون Cu^{2+} بسیار پایدار است و در محیطهای معمول شیمیایی و الکتروشیمیایی فلز مس به یون Cu^{2+} تبدیل می‌گردد. دو نوع ساز و کار دومرحله ای و تک‌مرحله ای برای اکسایش فلز مس به یون مس محتمل است. ساز و کار اول دو مرحله‌ای می‌باشد که در آن فلز مس به یون Cu^+ در یک مرحله و در مرحله بعد Cu^+ به Cu^{2+} تبدیل می‌گردد. در ساز و کار دوم، فلز مس طی یک مرحله به Cu^{2+} تبدیل می‌گردد.

بر اساس نتایج شکل ۷، در ولتاموگرام اکسایش فلز مس تنها یک پیک اکسایش مشاهده می گردد و همچنین در ولتاموگرام برگشت ولتامتری چرخه‌ای یون مس تنها یک پیک احیاء مشاهده می گردد. بر اساس ولتاموگرام یون مس، واکنش اکسایش-احیاء مس تک مرحله‌ای پیش بینی می گردد. در این واکنش، اکسایش حاصل از تبدیل فلز مس به یون Cu^{2+} و احیاء به شرح تبدیل یون Cu^{2+} به فلز مس می باشد. واکنش اکسایش-احیاء فلز مس به شرح ذیل ارائه می گردد. (Ox. پیک اکسایش و Red. پیک کاهش در نمودار ولتامتری چرخه‌ای)

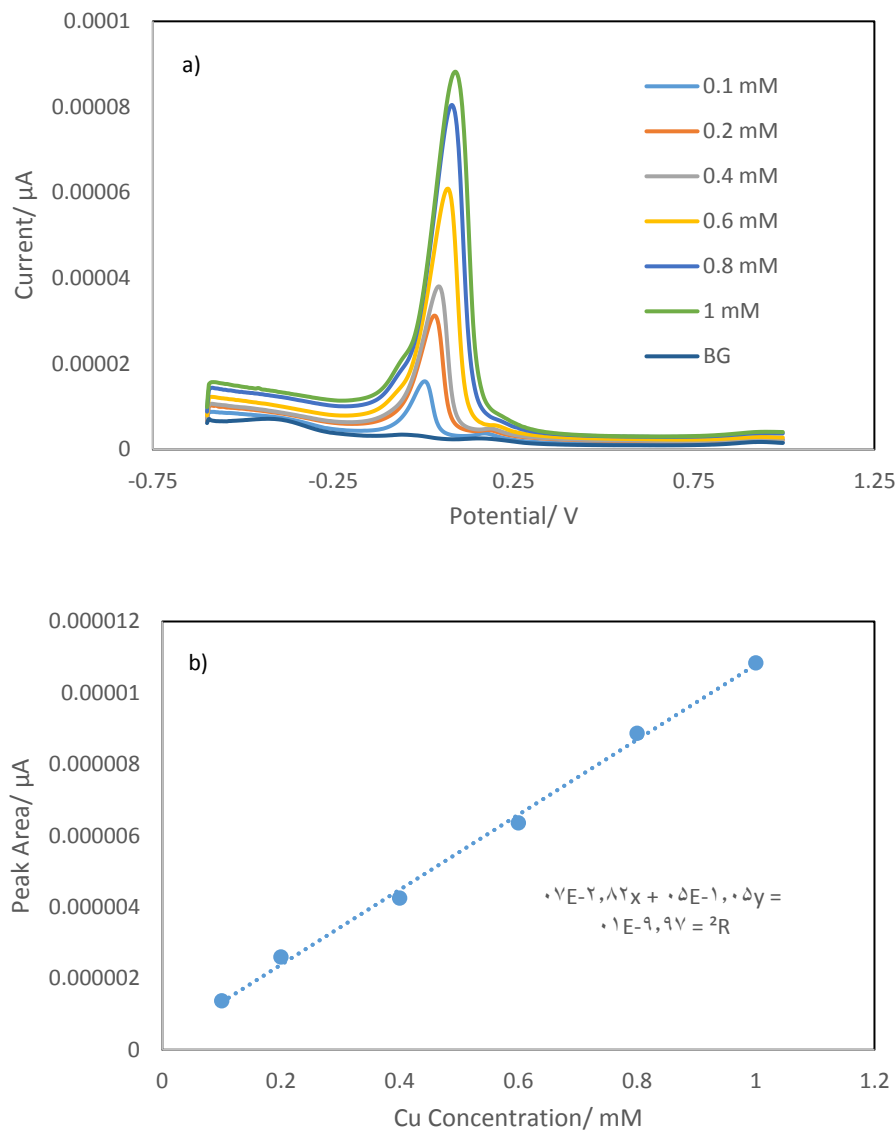


شکل ۷: ساز و کار اکسیداسیون-احیاء یون مس (II) بر روی سطح الکترود خمیر کربن بهینه.

Figure 7: Oxidation-reduction mechanism of copper (II) ion on the surface of the optimized carbon paste electrode.

۴.۳. تعیین مقدار یون مس به روش ولتامتری پالس تفاضلی

منحنی کالیبراسیون از شش محلول استاندارد به همراه نمونه زمینه با بکارگیری روش الکتروشیمیایی ولتامتری پالس تفاضلی در محلول بافر استات 0.05 M در $\text{pH } 5$ به دست می آید. بر اساس رفتار الکتروشیمیایی یون مس در نمودار ولتامتری چرخه‌ای، پیک اکسیداسیون فلز مس به یون مس دو بار مثبت در ناحیه 0.1 V مشاهده می گردد. همانطوری که در منحنی کالیبراسیون مشاهده می گردد، زمانی که سطح زیر پیک به صورت تابعی از غلظت رسم می گردد منحنی کالیبراسیون از یک تابع خطی درجه اول پیروی می کند. گستره خطی روش و میزان انحراف از خطی بودن به ترتیب برابر $1-0.1 \text{ mM}$ و 0.997 می باشد. حد تشخیص و RSD به ترتیب برابر 10^{-5} M و 1.4% بدست می آید (شکل ۸).



شکل ۸: a) ولتاموگرام نمونه های استاندارد یون مس به همراه نمونه زمینه در محلول بافر استات و b) منحنی کالیبراسیون استاندارد یون مس به روش ولتامتری پالس تفاضلی.

Figure 8: a) Voltammogram of copper ion standard samples along with the background sample in acetate buffer solution and b) calibration curve of copper ion standard by differential pulse voltammetry.

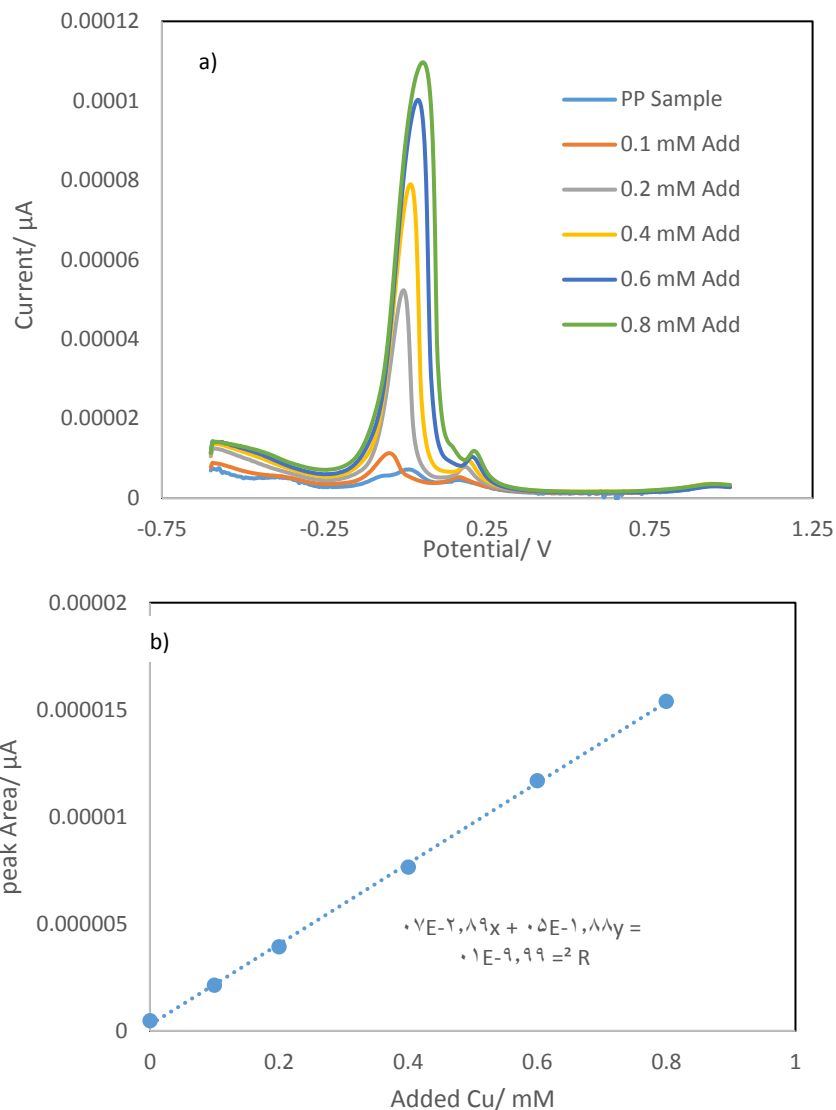
۳,۵. سنجش یون مس در نمونه آب خنک کن نیروگاه حرارتی به روش افزایش استاندارد

برای اندازه گیری یون مس در نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاه حرارتی، نمونه ها با اضافه کردن ۱ ml بافر استات به غلظت ۱ M به pH بهینه ۵ رسانده شده است. سپس پنج پله غلظتی یون مس به آن افزایش استاندارد

می گردد. بعد از آن الکترودها برای اندازه گیری یون مس به سل الکتروشیمیایی حاوی نمونه آب خنک کن انتقال داده می شود و روش الکتروشیمیایی ولتامتری پالس تفاضلی انجام می گیرد. برای انجام تمام اندازه گیری های یون مس در نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاه حرارتی از الکترودها بهینه به روش افزایش استاندارد استفاده گردید. منحنی کالیبراسیون افزایش استاندارد که در شکل ۹ نشان داده شده است از شش محلول استاندارد و با به کارگیری روش ولتامتری پالس تفاضلی به دست می آید. در ولتاموگرام نمونه آب چرخه خنک کن پتانسیل اکسیداسیون مشابه نمونه استاندارد ولی با کمی انحراف و در حدود پتانسیل $V 0.05$ بدست می آید. میزان انحراف از پتانسیل ایده آل یون مس به زمینه پیچیده نمونه نیروگاهی مربوط می گردد که حاوی غلظت های بالا نمک کربنات، کلرید و سولفات می باشد. بر اساس معادله خط بدست آمده غلظت یون مس در نمونه آب چرخه خنک کن $mM 0.153$ با $RSD 1/9$ ٪ محاسبه می گردد.

به منظور ارزیابی روش، نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاه حرارتی به روش مرجع جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت. بدین منظور برای انجام آزمون جذب اتمی دقیق مشابه با آزمون حسگر، یک نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاهی نمونه برداری گردید. در ادامه پله های غلظتی مطابق روش افزایش استاندارد به آن اضافه گردید. در نهایت غلظت تمام نمونه ها با دستگاه جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفت و غلظت نمونه نیروگاهی محاسبه گردید. بر اساس داده های جذب اتمی مقدار مس نمونه آب چرخه خنک کن $mM 0.150$ محاسبه می گردد که در تطابق با روش پیشنهادی می باشد. همانطور که مشاهده می گردد روش پیشنهادی قادر است یون مس را در نمونه آب چرخه خنک کن با دقت و صحت بسیار بالا سنجش کند. بر اساس داده های بدست آمده روش پیشنهادی به عنوان یک روش برخط و در محل برای پایش یون مس چرخه خنک کن نیروگاه های حرارتی توصیه می گردد و معتبر می به منظور بهینه سازی باشد.

همانطوری که در ولتاموگرام نمونه حقیقی و نمونه استاندارد مشخص می باشد، در نمونه حقیقی علاوه بر پیک مس یک پیک کوچک در ناحیه $V 0.25$ وجود دارد که سطح زیر آن با افزایش پله های غلظتی یون مس تقریباً ثابت است. فلذا پیک ناحیه $V 0.25$ به عنوان پیک زمینه نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاه در نظر گرفته می شود. لازم به ذکر است که این پیک در نمونه استاندارد وجود ندارد و همچنین غلظت این پیک در نمونه حقیقی مستقل از غلظت یون مس در فرایند افزایش استاندارد می باشد



شکل ۹: (a) ولتاموگرام افزایش استاندارد مس به نمونه های آب چرخه خنک کن نیروگاه حرارتی در محل خروجی در محلول بافر استات و (b) منحنی کالیبراسیون افزایش استاندارد یون مس در نمونه آب چرخه خنک کن به روش ولتامتری پالس تفاضلی.

Figure 9: a) Voltammogram of copper standard addition to thermal power plant cooling cycle water samples at the outlet in acetate buffer solution and b) Calibration curve of copper ion standard addition in cooling cycle water samples using differential pulse voltammetry.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوذرات سیلیکا با بکارگیری فرایند اشتوبر سنتز و پس از عامل دار شدن با مولکول های دندریمر به عنوان عامل شنا ساگر در ساختار الکتروود خمیر کربن برای سنجش یون های مس از محلول های آبی و نمونه حقیقی نیروگاهی مورد استفاده قرار گرفتند. نانوسیلیکا سنتزی توانایی های بسیار بالایی برای شناسایی یون های هدف در نمونه های پیچیده را نشان می دهد. بر اساس ساز و کار پیشنهادی، فلز مس طی یک مرحله در

پتانسیل V ۰/۱ به صورت کامل اکسید می شود و به یون دو بار مثبت تبدیل می گردد. در ادامه یون مس دو بار مثبت در پتانسیلی در حدود V ۰/۱- احیاء می گردد و به فلز مس تبدیل می گردد. منحنی کالیبراسیون نمونه استاندارد مس به روش ولتامتری پالس تفاضلی، یک تابع خطی درجه اول با گستره خطی $1-0.1 \text{ mM}$ می باشد. حسگر طراحی شده قادر است یون مس را در نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاه حرارتی با دقت و صحت بسیار بالا سنجش کند. بر اساس داده های بدست آمده روش پیشنهادی به عنوان یک روش برخط و در محل برای پایش یون مس چرخه خنک کن نیروگاه های حرارتی توصیه می گردد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی و ایجاد بستر مناسب علمی از دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) و پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می آورند.

مراجع

- [1] Fan, C., Li, K., He, Y., Wang, Y., Qian, X., Jia, J. (2018). Evaluation of magnetic chitosan beads for adsorption of heavy metal ions. *Science of the Total Environment*, 627: 1396-403.
- [2] Liao, J., Zhang, J., Wang, C.-Z., Lin, S. (2018). Electrochemical and density functional theory investigation on the differential behaviors of core-ring structured NiCo₂O₄ nanoplatelets toward heavy metal ions. *Analytica chimica acta*, 1022: 37-44.
- [3] Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource technology*, 99(14): 6017-27.
- [4] Hamilton, J. W., Kaltreider, R. C., Bajenova, O. V., Ihnat, M. A., McCaffrey, J., Turpie, B. W., et al. (1998). Molecular basis for effects of carcinogenic heavy metals on inducible gene expression. *Environmental Health Perspectives*, 106(suppl 4): 1005-15.
- [5] Aragay, G., Pons, J., Merkoçi, A. (2011). Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection. *Chemical reviews*, 111(5): 3433-58.
- [6] Rajeswari, A., Christy, E. J. S., Mary, G. I. C., Jayaraj, K., Pius, A. (2019). Cellulose acetate based biopolymeric mixed matrix membranes with various nanoparticles for environmental remediation-A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4): 103278.
- [7] Mahmoud, M. E., Khalifa, M. A., Al-sherady, M. A., Mohamed, A. K., El-Demerdash, F. M. (2019). A novel multifunctional sandwiched activated carbon between manganese and tin oxides nanoparticles for removal of divalent metal ions. *Powder Technology*, 351: 169-77.
- [8] Jiang, X., An, Q.-D., Xiao, Z.-Y., Zhai, S.-R., Shi, Z. (2019). Versatile core/shell-like alginate@polyethylenimine composites for efficient removal of multiple heavy metal ions (Pb²⁺, Cu²⁺, CrO₄²⁻): Batch and fixed-bed studies. *Materials Research Bulletin*, 118: 110526.
- [9] Afshar, M. G., Crespo, G. A., Bakker, E. (2014). Counter electrode based on an ion-exchanger Donnan exclusion membrane for bioelectroanalysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 61: 64-9.

- [10] Afshar, M. G., Crespo, G. A., Bakker, E. (2015). Thin-layer chemical modulations by a combined selective proton pump and pH probe for direct alkalinity detection. *Angewandte Chemie*, 127-8228 :(28) .31
- [11] Afshar, M. G., Crespo, G. A., Dorokhin, D., Néel, B., Bakker, E. (2015). Thin Layer Coulometry of Nitrite with Ion-Selective Membranes. *Electroanalysis*, 27(3): 609-15.
- [12] Afshar, M. G., Tercier-Waeber, M., Wehrli, B., Bakker, E. (2017) .Direct sensing of total alkalinity profile in a stratified lake. *Geochem Perspect Lett*, 3(1): 85-93.
- [13] Jeanneret, S., Crespo, G. A., Afshar, M. G., Bakker, E. (2015). GalvaPot, a custom-made combination galvanostat/potentiostat and high impedance potentiometer for decentralized measurements of ionophore-based electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207: 631-9.
- [14] Majid, G. A., Eric, B. (2012). Direct Ion Speciation Analysis with Ion-Selective Membranes Operated in a Sequential Potentiometric/Time Resolved Chronopotentiometric Sensing Mode.
- [15] Niknam, E., Naffakh-Moosavy, H., Moosavifard, S. E., Afshar, M. G. (2021). Multi-shelled bimetal V-doped Co₃O₄ hollow spheres derived from metal organic framework for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 44: 103508.
- [16] Soleimani, M., Afshar, M. G. (2013). Potentiometric sensor for trace level analysis of copper based on carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6): 8719-29.
- [17] Esmaeilpour, M., Afshar, M. G., Yousefpour, A., Kazemnejadi, M., Ghaseminejad, H. (2025). Monitoring the physicochemical parameter and investigating the causes of destruction for thermal power plant steam cycle. *Farayandno*, 20.76-57 :(89)
- [18] Crespo, G. A., Afshar, M. G., Bakker, E. (2012). Reversible sensing of the anticoagulant heparin with protamine permselective membranes. *Angewandte Chemie*, 124(50): 12743-6.
- [19] Ghahraman Afshar, M., Crespo, G. A., Bakker, E. (2015). Coulometric calcium pump for thin layer sample titrations. *Analytical chemistry*, 87(19): 10125-30.
- [20] Ghahraman Afshar, M., Crespo, G. A., Bakker, E. (2016). Flow chronopotentiometry with ion-selective membranes for cation, anion, and polyion detection. *Analytical chemistry*, 88(7): 3945-52.
- [21] Grygolowicz-Pawlak, E., Crespo, G. A., Ghahraman Afshar, M., Mistlberger, G. n., Bakker, E. (2013). Potentiometric sensors with ion-exchange donnan exclusion membranes. *Analytical chemistry*, 85(13): 6208-12.
- [22] Zarabadipour, M., Soleimani, M., Afshar, M. G. (2025). Application of functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles as an adsorbent for heavy metal removal. *Results in Chemistry*: 102514.
- [23] Esmaeilpour, M., Sardarian, A., Javidi, J. (2016). Dendrimer-encapsulated Pd (0) nanoparticles immobilized on nanosilica as a highly active and recyclable catalyst for the copper-and phosphine-free Sonogashira–Hagihara coupling reactions in water. *Catalysis Science & Technology*, 6(11): 4005-19.
- [24] Oosterom, G. E., Reek, J. N., Kamer, P. C., van Leeuwen, P. W. (2001). Transition metal catalysis using functionalized dendrimers. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(10): 1828-49.
- [25] Ong, W., Gómez-Kaifer, M., Kaifer, A. E. (2004). Dendrimers as guests in molecular recognition phenomena. *Chemical Communications*, (15): 1677-83.
- [26] Villaraza, A. J. L., Bumb, A., Brechbiel, M. W. (2010). Macromolecules, dendrimers, and nanomaterials in magnetic resonance imaging: the interplay between size, function, and pharmacokinetics. *Chemical reviews*, 110(5): 2921-59.
- [27] Dutta, T., Jain, N. K., McMillan, N. A., Parekh, H. S. (2010). RETRACTED: Dendrimer nanocarriers as versatile vectors in gene delivery. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(1): 25-34.
- [28] Heegaard, P. M., Boas, U., Sorensen, N. S. (2010). Dendrimers for vaccine and immunostimulatory uses. A review. *Bioconjugate chemistry*, 21(3): 405-18.
- [29] Torchilin, V. P. Nanoparticulates as drug carriers: World Scientific; 2006.

- [30] Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M., Zolriasatein, A., Niknam, E. (2025). Application of silica nanoparticles functionalized with amine polymer as an inhibitor for cooling tower of thermal power plants. *Iranian Chemical Engineering Journal*: e225633.
- [31] Soleimani, M., Afshar, M. G. (2014). Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminum potentiometric sensor based on carbon paste electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 50: 554-60.
- [32] Soleimani, M., Afshar, M. G., Shafaat, A., Crespo, G. A. (2013). High-Selective Tramadol Sensor Based on Modified Molecularly Imprinted Polymer \square Carbon Paste Electrode with Multiwalled Carbon Nanotubes. *Electroanalysis*, 25(5): 1159-68.
- [33] Yuan, D., Anthis, A. H., Ghahraman Afshar, M., Pankratova, N., Cuartero, M., Crespo, G. A., et al. (2015). All-solid-state potentiometric sensors with a multiwalled carbon nanotube inner transducing layer for anion detection in environmental samples. *Analytical chemistry*, 87(17): 8640-5.
- [34] Ghahraman Afshar, M., Hamidavi, H., Maleki, A., BahramiPanah, N. (2025). Theophylline-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles: synthesis, characterization and application as cadmium ion removal adsorbent. *Iranian Chemical Engineering Journal*: e223962.
- [35] Ghahraman Afshar, M., Barashroudi, P., Bahramipanah, N., Maleki, A. (2025). Theophylline-functionalized magnetic nano-adsorbent: synthesis, characterization, solid phase extraction of copper, modeling of isotherms and adsorption kinetics. *Applied Chemistry Today*.-
- [36] Esmailpour, M., Javidi, J., Dehghani, F. (2016). Preparation, characterization and catalytic activity of dendrimer-encapsulated phosphotungstic acid nanoparticles immobilized on nanosilica for the synthesis of 2 H-indazole [2, 1-b] phthalazine-triones under solvent-free or sonochemical conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13: 695-714.
- [37] Eslahi, H., Sardarian, A. R., Esmailpour, M. (2021). Green and sustainable palladium nanomagnetic catalyst stabilized by glucosamine-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for Suzuki and Heck reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(7): e6260.
- [38] Sardarian, A. R., Eslahi, H., Esmailpour, M. (2019). Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7): e4856.
- [39] Soleimani, M., Afshar, M. G., Ganjali, M. R. (2013). High selective methadone sensor based on molecularly imprinted polymer carbon paste electrode modified with carbon nanotubes. *Sensor Letters*, 11(10): 1983-91.
- [40] Soleimani, M., Afshar, M. G. (2014). Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminum potentiometric sensor based on carbon paste electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 50(6): 554-60.
- [41] Kazemnejadi, M., Shakeri, A., Nikookar, M., Mohammadi, M., Esmailpour, M. (2017). Co (II) Schiff base complex decorated on polysalicylaldehyde as an efficient, selective, heterogeneous and reusable catalyst for epoxidation of olefins in mild and self-coreductant conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 43: 6889-910.
- [42] Sardarian, A., Kazemnejadi, M., Esmailpour, M. (2021). Functionalization of superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles with a Cu (II) binuclear Schiff base complex as an efficient and reusable nanomagnetic catalyst for N-arylation of α -amino acids and nitrogen-containing heterocycles with aryl halides. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(1): e6051.
- [43] Dindarloo Inaloo, I., Majnooni, S., Eslahi, H., Esmailpour, M. (2020). Nickel (II) nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as efficient and recyclable catalysts for ligand-free Suzuki–Miyaura coupling of aryl carbamates and sulfamates. *ACS omega*, 5(13): 7406-17.
- [44] Esmailpour, M., Larimi, A., Asgharinezhad, A., Ghahraman Afshar, M., Faghihi, M. (2022). Silica nanoparticles extracted from rice husk and functionalized with dendrimer as an effective recyclable

adsorbent to remove divalent cadmium from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 6(1): 63-76.

[45] Azimi, R., Roghani-Mamaqani, H., Gholipour-Mahmoudalilou, M. (2017). Grafting poly (amidoamine) dendrimer-modified silica nanoparticles to graphene oxide for preparation of a composite and curing agent for epoxy resin. *Polymer*, 126: 152-61.

[46] Zamani, F., Hosseini, S. M., Kianpour, S. (2014). Cr (iii)-containing Fe₃O₄/mercaptopropanoic acid–poly (2-hydroxyethyl acrylate) nanocomposite: a highly active magnetic catalyst in solvent-free aerobic oxidation of alcohols. *Dalton Transactions*, 43(9): 3618-25.