

الله



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

طراحی و ساخت حسگر جریانی الکتروشیمیایی بر پایه نانولوله‌های کربنی و
نانوذرات طلا-پوشیده شده با گالیک اسید برای اندازه‌گیری گزینشی کروم (VI) در
حضور کروم (III)

نگارنده:

حسین رکن آبادی

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم‌جنگلی

اسفند ۱۴۰۰

صورت جلسه دفاع

شماره: ۱۴۰۰/۱۲/۱۱
تاریخ: ۱۴۰۰/۱۲/۱۱
ویرایش:

باسمه تعالی

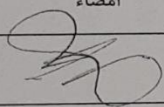
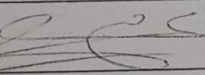
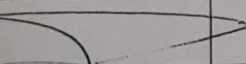
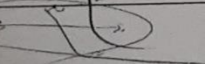
فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
مربوط به ورودی‌های ۹۴ به بعد


مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورت جلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

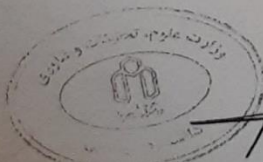
با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای حسین رکن آبادی با شماره دانشجویی ۹۶۰۷۵۲۴ رشته شیمی گرایش تجزیه تحت عنوان طراحی و ساخت حسگر جریانی الکتروشیمیایی بر پایه نانولوله‌های کربنی و نانوذرات طلا- پوشیده شده با گالیک اسید برای اندازه‌گیری گزینشی کروم (VI) در حضور کروم (III) که در تاریخ ۱۴۰۰/۱۲/۱۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸	☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹ ☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی	

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر منصور عرب چم جنگلی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- استاد داور اول	دکتر قدمعلی باقریان دهقی	دانشیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر ناصر گودرزی	استاد	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر اسماعیل سلیمانی	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۱۴۰۰/۱۲/۱۱



تقدیم به:

پدرو مادر بزرگوارم؛ که با ذوب شدن شمع وجودشان مسیر رشد و تعالی را پی نمودم،

سرزمین کهن سالمان ایران،

آنان که مرا علم آموختند،

و کسانی که همواره در تلاطم سختی های زندگی، حامی و همراهم بودند.

مشکر و قدردانی

پاس خدای را که اول و آخر وجود است، بی آنکه اولی بر او پیشی بگیرد یا آخری پس از او باشد ((صحیفه سجادیه)).

در آغاز از زحمات بی دریغ پدر، مادر و برادر مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حایت های همه جانبه شان، مراتب تحصیلی و نیز پایان نامه دسی را به نحو احسن به اتمام برسانم؛ قدردانی و سپاسگزاری نمایم.

مشکر قلبی و لسانی خود را از استاد فرزانه و فریخته دکتر منصور عرب چم جگلی که زحمت راهنمایی این پایان نامه را عمده دار گردیدند و در تمامی مراحل انجام رساله از راهنمایی های مدبرانه ایشان استفاده نمودم ابراز می دارم و توفیقات روز افزون ایشان را توأم با صحت و سعادت خواستارم.

از تمامی اساتید و مدرسانی که در تمام مراحل تحصیل مرا علم آموختند، خالصانه مشکر می کنم.

در پایان بر خود لازم می دانم از هم آزمایشگاهی های عزیز به ویژه دکتر ناهید فرزانه، دکتر مریم مظفری، دکتر نایه قبری و دکتر حسن قرقانی پور، که در به سرانجام رساندن این پایان نامه مرایاری کردند، صمیمانه مشکر نمایم.

الها به من کمک کن تا بتوانم ادای دین کنم و به خواسته می آنان جامه ی عل پوشانم و حسن عاقبت، سلامت و سعادت را برای آنان مقدر نما.

تهدنامه

اینجانب حسین رکن آبادی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی-تجزیه دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه طراحی و ساخت حسگر جریانی الکتروشیمیایی بر پایه نانولوله های کربنی و نانوذرات طلا-پوشیده شده با گالیک اسید برای اندازه گیری گزینشی کروم (VI) در حضور کروم (III) تحت راهنمایی آقای دکتر منصور عرب چمنجنگلی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می شود.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

با توجه به روند رو به رشد استفاده از نانو مواد در ساخت حسگرهای شیمیایی در سال‌های اخیر، در این پروژه، عملکرد الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند جداره و نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید (GCE/MWCNTs/GA-AuNPs) برای اندازه‌گیری برخط کروم (VI) با استفاده از روش تزریق جریان پیوسته (FIA) و آشکارساز آمپرومتری مورد بررسی قرار گرفت. رفتار الکترودهای مختلف اصلاح شده در این مطالعه مورد مقایسه قرار گرفت. افزودن نانولوله‌های کربنی چند جداره به‌طور قابل توجهی تکرارپذیری و حساسیت الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید را بهبود بخشید. پارامترهایی از قبیل چگالی نانولوله‌های کربنی، حجم قطره نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید، pH، حجم و نوع الکتروولیت حامل (بافر)، قدرت یونی، پتانسیل اعمالی به حسگر، سرعت جریان الکتروولیت حامل و حجم نمونه تزریقی بهینه شدند. در شرایط بهینه، این حسگر محدوده خطی وسیعی را در دو ناحیه 2×10^{-4} تا 2×10^{-2} میکرومولار و 2×10^{-2} تا $11/5$ میکرومولار با حد تشخیص $87/85$ پیکومولار نشان داد. همچنین، تأثیر تداخل یونی کاتیون‌ها و آنیون‌های متنوع بر عملکرد حسگر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج، گزینش پذیری بالای حسگر را نشان داد. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری غلظت کروم (VI) در نمونه‌های مختلف آب به‌طور مؤثر اعمال شد.

کلمات کلیدی: نانوذرات طلا، گالیک اسید، نانولوله‌های کربنی چند جداره، کروم (VI)، آمپرومتری

فهرست مطالب

فصل ۱: مقدمه	۱
۱-۱- تاریخچه کروم	۲
۱-۲- مشخصات فیزیکی و شیمیایی کروم	۴
۱-۳- مصارف عمده کروم	۶
۱-۳-۱- متالورژی	۶
۱-۳-۲- دیرگذازها	۶
۱-۳-۳- صنایع شیمیایی	۶
۱-۴- بیولوژی و اثرات زیست محیطی	۷
۱-۴-۱- جذب و سمیت ترکیبات کروم در بدن	۸
۱-۵- عوارض قرارگیری در معرض ترکیبات کروم	۸
۱-۵-۱- تماس پوستی	۹
۱-۵-۲- استنشاقی و خوراکی	۹
۱-۵-۳- سمیت سلولی	۹
۱-۶- الکتروشیمی	۱۰
۱-۷- حسگرهای شیمیایی	۱۱
۱-۸- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (CMES)	۱۳
۱-۹- نانو مواد (NMS)	۱۴
۱-۹-۱- تقسیم بندی نانو مواد	۱۴

- ۱۰-۱- پیشینه و توسعه نانو مواد ۱۶
- ۱۱-۱- اثر اندازه مواد روی خصوصیات آن ۱۷
- ۱۱-۱-۱- نسبت سطح به حجم در NMs ۱۸
- ۱۱-۲- اثرات کوانتومی NMs ۱۹
- ۱۲-۱- فعالیت نوری و پلاسمونیک NMs ۲۰
- ۱۳-۱- فعالیت کاتالیستی NMs ۲۲
- ۱۴-۱- سنتز NMs ۲۲
- ۱۴-۱-۱- روش‌های بالا- پایین ۲۳
- ۱۴-۲-۱- روش‌های پایین- بالا ۲۳
- ۱۵-۱- نانوذرات در الکتروشیمی ۲۴
- ۱۶-۱- استفاده از NMs برای اصلاح سطح الکترودها ۲۵
- ۱۶-۱-۱- نانو مواد آلی ۲۶
- ۱۶-۲-۱- نانو مواد کربنی ۲۶
- ۱۶-۳-۱- نانو مواد غیر آلی ۲۸
- ۱۷-۱- نانوذرات طلا (AUNPs) ۲۹
- ۱۸-۱- روش‌های سنتز AUNPs ۳۰
- ۱۸-۱-۱- روش‌های فیزیکی ۳۰
- ۱۸-۲-۱- روش‌های شیمیایی ۳۱
- ۱۹-۱- گالیک اسید (GA) ۳۲
- ۲۰-۱- کاربرد AUNPs در الکتروشیمی ۳۳

۲۱-۱- روش‌های تجزیه خودکار ۳۴

۲۲-۱- انواع سیستم‌های تجزیه خودکار ۳۴

۲۳-۱- روش آنالیز تزریق در جریان (FIA) ۳۵

۲۴-۱- مقایسه روش FIA با سایر روش‌های جریان پیوسته ۳۶

۲۴-۱- مزیت‌های سیستم FIA ۳۶

۲۴-۲- محدودیت‌های سیستم‌های تزریق در جریان ۳۶

۲۵-۱- اجزای تشکیل‌دهنده روش تزریق در جریان ۳۷

۲۵-۱- سیستم انتقال نمونه و واکنشگر ۳۷

۲۵-۲- مارپیچ واکنش ۳۸

۲۵-۳- سیستم تزریق نمونه ۳۸

۲۵-۴- آشکارسازها ۳۹

۲۶-۱- آشکارسازهای الکتروشیمیایی ۳۹

۲۷-۱- مروری بر کارهای گذشته ۴۰

۲۸-۱- نوآوری ۴۴

فصل ۲: تجربی ۴۷

۲-۱- دستگاه‌های مورد استفاده ۴۹

۲-۲- مواد و محلول‌های مورد استفاده ۵۱

۲-۳- سنتز سبز نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید (GA-AUNPs) ۵۵

۲-۴- آماده‌سازی سازی الکتروود کربن شیشه‌ای قبل از اصلاح ۵۶

۲-۵- تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند جداره (GCE/MWCNTs)

..... ۵۶

۲-۶- تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید

..... (GCE/GA-AuNPs) ۵۷

۲-۷- تهیه الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله کربنی چند جداره و نانوذرات طلای پوشیده شده با

..... گالیک اسید (GCE/MWCNTs/GA-AuNPs) ۵۷

..... فصل ۳: بحث و نتایج ۵۹

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات پوشیده شده با گالیک اسید (GA-AuNPs) ۶۰

۳-۱-۱- بررسی طیف نوری و توزیع اندازه GA-AuNPs ۶۱

۳-۱-۲- طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه GA-AuNPs ۶۲

۳-۱-۳- اندازه‌گیری سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA) برای الکترودهای اصلاح شده و اصلاح

..... نشده به وسیله کروم‌آمپرومتری ۶۳

۳-۱-۴- مطالعات طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در سطح الکترودهای مختلف ۷۰

۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی MWCNTs/GA-AuNPs در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای ۷۲

۳-۳- معرفی سیستم الکتروشیمیایی استفاده شده برای اندازه‌گیری کروم (VI) ۷۵

۳-۴- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده مختلف با یکدیگر ۷۸

۳-۵- طراحی سیستم FIA ۷۹

۳-۶- بررسی پاسخ آمپرومتری الکترودهای اصلاح شده مختلف به عنوان حسگر جریان در سیستم FIA

..... ۸۱

۳-۷- بهینه‌سازی شرایط آزمایش ۸۳

۳-۷-۱- بررسی اثر دانسیته سوسپانسیون همگن نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs). ۸۵

۸۷	۳-۷-۲- بررسی حجم قطره GA-AuNPs
۸۹	۳-۷۱-۳- بررسی اثر pH
۹۲	۳-۷-۴- بررسی اثر نوع بافر
۹۴	۳-۷-۵- بررسی اثر حجم بافر
۹۶	۳-۷-۶- بررسی اثر غلظت KNO ₃ (قدرت یونی)
۹۸	۳-۷-۷- بررسی اثر پتانسیل اعمال شده به الکتروود
۱۰۰	۳-۷-۸- بررسی اثر سرعت جریان الکتروولیت حامل
۱۰۲	۳-۷-۹- بررسی اثر حجم نمونه تزریقی
۱۰۴	۳-۸- شرایط بهینه
	۳-۹- بررسی تکرارپذیری، تجدیدپذیری و طول عمر الکتروود اصلاح شده
۱۰۵	(GCE/MWCNTs/GA-AuNPs)
۱۰۵	۳-۹-۱- بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری
۱۰۸	۳-۹-۲- بررسی طول عمر الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs
۱۰۹	۳-۱۰-۱- بررسی فاکتورهای تجزیه‌ای حسگر اصلاح شده در اندازه‌گیری کروم (VI)
۱۱۰	۳-۱۰-۱- منحنی کالیبراسیون و ناحیه خطی
۱۱۴	۳-۱۰-۲- دقت و صحت روش
۱۱۶	۳-۱۰-۳- حد تشخیص روش (LOD)
۱۱۶	۳-۱۰-۴- بررسی اثر مزاحمت‌ها
۱۱۸	۳-۱۱- کاربرد روش در اندازه‌گیری کروم (VI) در نمونه‌های حقیقی
۱۲۰	۳-۱۲- ارقام شایستگی

۱۳-۳- تجزیه نمونه‌های حقیقی ۱۲۱

۱۴-۳- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های موجود در اندازه‌گیری کروم (VI) ۱۲۱

۱۵-۳- نتیجه‌گیری ۱۲۳

۱۶-۳- آینده‌نگری ۱۲۳

فهرست جداول

جدول ۱-۱	مقادیر استخراج سنگ معدن کرومیت در سال‌های ۲۰۱۸ و ۲۰۱۹	۳
جدول ۲-۱	مشخصات فیزیکی و شیمیایی کروم	۵
جدول ۳-۱	پتانسیل ردوکس نانوذرات طلا و بیسموت در ابعاد متفاوت	۲۵
جدول ۱-۲	تهیه محلول‌های PBS در ناحیه ۵/۱-۲/۰ pH	۵۲
جدول ۲-۲	لیست و مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه	۵۴
جدول ۱-۳	بررسی سطح فعال الکتروشیمیایی برای الکتروکربن شیشه‌ای عریان و اصلاح شده	۷۰
جدول ۲-۳	داده‌های حاصل از بررسی شدت جریان‌های آندی و کاتدی الکتروکود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs	
	در بافر استاتی ۰/۱ مولار با ۳/۸ pH در سرعت روبش‌های مختلف	۷۴
جدول ۳-۳	بررسی اثر دانسیته نانولوله‌های کربنی چند جداره	۸۶
جدول ۴-۳	بررسی حجم قطره GA-AuNPs بر سیگنال تجزیه‌ای احیای کروم (VI)	۸۸
جدول ۵-۳	بررسی pH الکتروولیت حامل بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)	۹۱
جدول ۶-۳	بررسی نوع الکتروولیت بر سیگنال تجزیه‌ای	۹۳
جدول ۷-۳	بررسی درصد حجمی الکتروولیت بافر استاتی بر سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI)	۹۵
جدول ۸-۳	بررسی اثر غلظت KNO ₃ بر سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI)	۹۷
جدول ۹-۳	تأثیر تغییر پتانسیل اعمالی بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)	۹۹
جدول ۱۰-۳	بررسی اثر سرعت جریان الکتروولیت حامل بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)	۱۰۱
جدول ۱۱-۳	مقادیر متفاوت از حجم نمونه تزریقی و اثر متقابل آن بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)	۱۰۳
جدول ۱۲-۳	نتایج حاصل از بررسی پارامترهای موثر بر سیگنال تجزیه‌ای احیا کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰	
	میکرومولار در سیستم FIA با استفاده از الکتروکود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs	۱۰۴
جدول ۱۳-۳	نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) طی چهار روز متوالی به منظور بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری الکتروکود اصلاح شده	۱۰۶
جدول ۱۴-۳	ANOVA	۱۰۷
جدول ۱۵-۳	آنالیز واریانس برای کروم (VI)	۱۰۷
جدول ۱۶-۳	بررسی پایداری الکتروکود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs برای اندازه‌گیری کروم (VI) طی ۶ روز	۱۰۸
جدول ۱۷-۳	جدول کالیبراسیون	۱۱۲
جدول ۱۸-۳	بررسی دقت و صحت روش	۱۱۵
جدول ۱۹-۳	نتایج حاصل از بررسی گونه‌های مزاحم احتمالی در اندازه‌گیری کروم (VI) با غلظت ۲۵۰/۰ میکروگرم	
	بر لیتر	۱۱۷

جدول ۳-۲۰ نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب شهر سبزوار.....	۱۱۹
جدول ۳-۲۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب شهر شاهرود.....	۱۲۰
جدول ۳-۲۲ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری کروم (VI).....	۱۲۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ نمایی ساده از حسگر شیمیایی ۱۲
- شکل ۲-۱ (الف) جام لیکورگوس، (ب) جام‌های ساتسوما ۱۶
- شکل ۳-۱ افزایش نسبت سطح به حجم با کوچک‌سازی مواد ۱۸
- شکل ۴-۱ انرژی سطوح الکترونی و درصد اتم‌های سطحی به عنوان تابعی از قطر ذره برای اتم سدیم ۱۹
- شکل ۵-۱ ساختار الکترونی در ابعاد توده، نانو و تک اتمی برای (الف) فلزات و (ب) نیمه فلزات [۲۱] ۲۰
- شکل ۶-۱ پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی ناشی از برهم‌کنش موج الکترومغناطیسی با نانوذرات و تجمع و قطبی شدن سطح آن‌ها [۲۲] ۲۱
- شکل ۷-۱ روش‌های سنتز نانوذرات به صورت پایین-بالا و بالا-پایین [۲۹] ۲۳
- شکل ۸-۱ طبقه‌بندی آلوتروپ‌های کربن بر اساس نوع بُعد [۳۵] ۲۷
- شکل ۹-۱ نانوذرات طلا در ابعاد مختلف ۳۰
- شکل ۱۰-۱ (الف) واکنش اکسیداسیون گالیک اسید، (ب) ساختار و رفتار الکتروشیمیایی گالیک اسید ۰/۱ میلی-مولار در سطح الکتروکربن شیشه‌ای. علامت مثلث مربوط به اکسایش گروه کاتکول و علامت ستاره مربوط به اکسایش سایر گروه‌های هیدروکسیل است [۴۶] ۳۳
- شکل ۱۱-۱ نمای کلی از تجزیه تزریق در جریان ۳۶
- شکل ۱۲-۱ طریقه حرکت دودی در پمپ پرستالیک ۳۸
- شکل ۱۳-۱ سیستم تزریق نمونه در دو حالت (الف) بارگذاری و (ب) تزریق ۳۹
- شکل ۱-۳ نمایی از یک نانوذره طلا پوشیده شده با گالیک اسید [۴۳] ۶۰
- شکل ۲-۳ (الف) طیف تشدید پلاسمون سطحی GA-AuNPs، (ب) نمودار توزیع اندازه GA-AuNPs ۶۱
- شکل ۳-۳ مقایسه طیف FT-IR گالیک اسید خالص (....) و گالیک اسید روی سطح نانوذرات (-) ۶۳
- شکل ۴-۳ (الف) کروئوآمپروگرام‌های الکتروکربن شیشه‌ای در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$ در پتانسیل ۰/۲- ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) (ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان $(t - 1/2)$ برای کروئوآمپروگرام‌های قسمت (الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. (ج) نمودار شیب معادله خط‌های $(t - 1/2)$ در برابر غلظت‌های ۱/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$ ۶۶
- شکل ۵-۳ (الف) کروئوآمپروگرام‌های الکتروکربن GCE/GA-AuNPs در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰ تا ۵ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$ در پتانسیل ۰/۲- ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) (ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان $(t - 1/2)$ برای کروئوآمپروگرام‌های قسمت (الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. (ج) نمودار شیب معادله خط‌های $(t - 1/2)$ در برابر غلظت‌های ۱ تا ۵ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$ ۶۷

شکل ۳-۶ الف) کرونوآمپروگرام‌های الکتروود GCE/MWCNTs در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰ تا ۵ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$ در پتانسیل ۰/۲- ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) (ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان ($i-t-1/2$) برای کرونوآمپروگرام‌های قسمت (الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. (ج) نمودار شیب معادله خط‌های ($i-t-1/2$) در برابر غلظت‌های ۱ تا ۵ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$. ۶۸

شکل ۳-۷ الف) کرونوآمپروگرام‌های الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$ در پتانسیل ۰/۲- ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) (ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان ($i-t-1/2$) برای کرونوآمپروگرام‌های قسمت (الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. (ج) نمودار شیب معادله خط‌های ($i-t-1/2$) در برابر غلظت‌های ۱/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3Fe(CN)_6$. ۶۹

شکل ۳-۸ نمودار نایکوئیست در سطح الکتروودهای GCE/MWCNTs/GA-AuNPs، GCE/GA-AuNPs، GCE/MWCNTs و GCE در محلول ۵/۰ میلی‌مولار $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ حاوی ۰/۵ مولار KCl در محدوده فرکانس ۱/۰ تا ۱۰۰۰۰۰/۰ هرتز. ۷۱

شکل ۳-۹ الف) نمودار تغییرات شدت جریان دماغه کاتدی بر حسب الف) سرعت روبش و ب) مجذور سرعت روبش در سرعت روبش‌های ۲۰/۰ تا ۲۰۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه، (ج) ولتاموگرام‌های الکتروود اصلاح شده با سرعت‌های روبش در گستره ۲۰/۰ تا ۲۰۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه و پله پتانسیل ۵۰/۰ میلی‌ولت در بافر استاتی ۰/۱ مولار با $pH=3/8$. ۷۳

شکل ۳-۱۰ نمایی از مکانسیم تبدیل GA(Ox) به GA(Red) طی اعمال پتانسیل (۱)، واکنش احیای کروم (VI) به کروم (III) در اثر واکنش با GA(Red) (۲) و تجدید GA(Ox) در اثر اکسایش GA(Red) در سطح الکتروود اصلاح شده. ۷۶

شکل ۳-۱۱ ولتامتری چرخه‌ای الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در محلول بافر استاتی ۰/۱ مولار با $pH=3/8$ در عدم حضور و حضور کروم (VI) با غلظت ۱/۰، ۵/۰ و ۱۰/۰ میکرومولار در پنجره پتانسیل ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و پله پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت. ۷۷

شکل ۳-۱۲ ولتامتری چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای عریان و الکتروودهای اصلاح شده به روشهای مختلف در محلول بافر استاتی ۰/۱ مولار با $pH=3/8$ حاوی کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار در پنجره پتانسیل ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و پله پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت. ۷۹

شکل ۳-۱۳ نمایی سیستم آنالیز تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری کروم (VI) در موقعیت الف) بارگذاری و ب) تزریق محلول A. ۸۰

شکل ۳-۱۴ آمپروگرام الکتروودهای اصلاح شده مختلف پس از دو بار تزریق کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار به الکتروولیت حامل بافر استاتی ۰/۱ مولار ۷۰ درصد با $pH=3/8$ در پتانسیل ثابت ۰/۰ میلی‌ولت. ۸۲

شکل ۳-۱۵ سیگنالهای FIA ثبت شده برای الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs پس از دو بار تزریق کروم (VI) و کروم (III) به صورت تکی و مخلوط باهم در شرایط: الکتروولیت حامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $pH=3/8$ با سرعت جریان ۸/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمالی ۰/۰ میلی‌ولت. ۸۳

شکل ۳-۱۶ نمودار اثر دانسیته MWCNTs در بازه ۰/۴ - ۱/۴ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در حلال پخش کننده دی

متیل فرمامید در اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، در سیستم FIA. شرایط: الکترولیت حامل بافر فسفات $\text{pH} = 3/0$ ۵۰ درصد با سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمال شده ۲۰۰ میلی‌ولت، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر و حجم قطره GA-AuNPs ۱۰/۰ میکرولیتر..... ۸۶

شکل ۳-۱۷ اثر حجم قطره GA-AuNPs در مقادیر ۲/۵ تا ۲۰/۰ میکرولیتر روی سطح الکترود اصلاح شده با MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) ۱۰ میکرومولار در سیستم FIA در شرایط: الکترولیت حامل بافر فسفات $\text{pH} = 3/0$ ۵۰ درصد با سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمال شده ۲۰۰/۰ میلی‌ولت، حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر..... ۸۹

شکل ۳-۱۸ بررسی اثر pH بافر فسفات در محدوده $\text{pH} = 2/0$ تا $\text{pH} = 5/1$ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، توسط الکترود کربن شیشه اصلاح شده با ۱۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و GA-AuNPs با حجم ۱۳/۰ میکرولیتر، سرعت جریان الکترولیت حامل ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر و پتانسیل ثابت ۲۰۰ میلی‌ولت..... ۹۲

شکل ۳-۱۹ بررسی انواع بافرهای اسیدی در $\text{pH} = 3/8$ برای اندازه‌گیری سیگنال کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در سیستم FIA در شرایط: سرعت جریان الکترولیت حامل ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمالی ۲۰۰/۰ میلی‌ولت، حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر، توسط الکترود کربن شیشه اصلاح شده با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و GA-AuNPs با حجم ۱۳/۰ میکرولیتر..... ۹۳

شکل ۳-۲۰ نمودار تغییر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در سیستم FIA، بر اساس درصد حجم الکترولیت حامل. شرایط: بافر استاتی $\text{pH} = 3/8$ به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، پتانسیل ثابت اعمالی ۲۰۰/۰ میلی‌ولت، حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتری، دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر MWCNTs و حجم قطره GA-AuNPs ۱۳/۰ میکرولیتر که به ترتیب روی سطح الکترود قطره‌گذاری شده‌اند. ۹۶

شکل ۳-۲۱ نمودار بررسی اثر غلظت KNO_3 در بازه ۰/۰۰ تا ۰/۱۰ مولار در بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول کروم (VI) ۱۰/۰ میکرومولار. شرایط: دانسیته MWCNTs ۱/۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و حجم ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs که به ترتیب روی GCE قطره‌گذاری شدند، پتانسیل اعمالی ۲۰۰/۰ میلی‌ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۷/۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر..... ۹۷

شکل ۳-۲۲ بررسی اثر پتانسیل اعمالی به الکترود اصلاح شده GA-AuNPs/MWCNTs/GCE برای اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار در الکترولیت حامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ و سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر، حجم قطره MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و GA-AuNPs به ترتیب ۱۰ و ۱۳ میکرولیتر است..... ۹۹

شکل ۳-۲۳ بررسی اثر سرعت جریان بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ به عنوان الکترولیت حامل در گستره ۵/۵ تا ۹/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه در سیستم FIA. شرایط: پتانسیل اعمالی ۰/۰ میلی‌ولت به الکترود اصلاح شده با ۱۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs برای اندازه‌گیری کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار و حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر..... ۱۰۱

شکل ۳-۲۴ اثر حجم‌های متفاوت از ۵۰/۰ تا ۳۵۰/۰ میکرولیتر نمونه تزریقی کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ بر سیگنال تجزیه‌ای، به همراه پهن‌شدگی ناشی از افزایش حجم لوپ در

شرایط: الکترولیت حامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ با سرعت جریان ۸/۰ میلی لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمالی ۰/۰ میلی ولت، با قطره گذاری ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs بر سطح GCE..... ۱۰۳

شکل ۳-۲۵ بررسی طول عمر الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 3/8$ طی ۶ روز..... ۱۰۹

شکل ۳-۲۶ منحنی کالیبراسیون برای اندازه گیری کروم (VI) با الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در ناحیه غلظت الف) $2/00 \times 10^{-4}$ تا $2/0 \times 10^{-2}$ ، ب) $2/0 \times 10^{-2}$ تا $2/0 \times 10^{-5}$ تا ۱۱/۵ میکرومولار..... ۱۱۳

فهرست علائم

علامت اختصاری	اصطلاح
CME	الکتروود اصلاح شده شیمیایی
NMs	نانو مواد
NPs	نانوذرات
MNPs	نانوذرات فلزی
MWCNTs	نانولوله‌های کربنی چند جداره
AuNPs	نانوذرات طلا
GA	گالیک اسید
GA-AuNPs	نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید
GCE	الکتروود کربن شیشه‌ای
GCE/MWCNTs	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی
GCE/GA-AuNPs	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید
GCE/MWCNTs/GA-AuNPs	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید
FIA	آنالیز تزریق در جریان پیوسته

فصل ۱: مقدمه

۱-۱- تاریخچه کروم

پیشینه کروم به حدود ۲۶۰ سال پیش برمی گردد. در سال ۱۷۶۱، جان گاتلاب لیمن^۱ در معادن طلا و مس منطقه‌ای به نام برساف^۲ در سیبری نمونه‌ای از کانی قرمز- نارنجی را به دست آورد و آن را سرب قرمز سیبری نامید. آنالیز این کانی وجود ترکیبات سرب، سلنیوم و آهن را نشان داد؛ اما در واقع این ماده معدنی ترکیبی از کرومات سرب بود که کورکوئیت یا کروکوزیت^۳ نام دارد. در سال ۱۷۷۰ پیترسیمون پالاس^۴ از معادن برساف دیدن کرد و نوشت: ((کانی سرب قرمز که در هیچ معدن دیگری یافت نمی‌شود بسیار قابل توجه است. هنگامی که پودر شود ماده زرد خوش‌رنگ ایجاد می‌شود که برای انجام رنگ‌آمیزی مناسب است)). علیرغم نادر بودن و سخت بودن، استخراج نمونه‌ها از معدن‌های برساف آغاز شد و سرب قرمز سیبری به‌عنوان رنگدانه مورد استفاده قرار گرفت.

در سال ۱۷۹۸ شیمیدان فرانسوی به نام نیکلاس-لوئیس واکوئیلین^۵، کروم را عنصری مجزا پنداشت. او اکسید این فلز را از اختلاط سنگ معدن سیبریایی یا همان کرکوئیت، با هیدروکلریک اسید به دست آورد. سپس با گرمادهی به اکسید کروم در کوره‌های ذغالی (برای احیای شیمیایی) توانست کروم را به‌صورت فلز استخراج کند. او فلز جدید را به دلیل تولید ترکیبات شیمیایی با رنگ‌های مجزا و منحصر به فرد، «کروما» نامید که در زبان یونانی به معنی رنگ است. در سال‌های ۱۹۱۵ تا ۱۹۳۰، استفاده از کروم افزایش یافت و به یک فلز صنعتی تبدیل شد که در آلیاژهای آهنی و غیر آهنی استفاده می‌شد. علت تأخیر زیاد بین کشف و صنعتی شدن کروم، مقاومت بالای کروم در برابر حرارت و مواد شیمیایی و همچنین دشواری و پرهزینه بودن استخراج سنگ معدن کرومیت با روش‌های ابتدایی بوده است [۱].

¹John Gottlob Lehmann

²Beresaft

³Crocoite or Crocoisite

⁴Peter Simon Pallas

⁵Nicolas-Louis Vauquelin

تقریباً ۹۵ درصد از منابع کروم زمین، در جنوبی‌ترین قسمت آفریقای جنوبی متمرکز شده است. همچنین آفریقا و ترکیه در سال‌های اخیر بیشترین میزان استخراج سنگ معدن کروم را به خود اختصاص داده‌اند. جدول ۱-۱، میزان استخراج سنگ معدن کرومیت را در سال‌های ۲۰۱۸ و ۲۰۱۹ نشان می‌دهد [۲].

جدول ۱-۱ مقادیر استخراج سنگ معدن کرومیت در سال‌های ۲۰۱۸ و ۲۰۱۹

کشور	سال ۲۰۱۸ (تُن)	سال ۲۰۱۹ (تُن)	درصد %	
			۲۰۱۸	۲۰۱۹
آفریقای جنوبی	۱۷۶۰۰	۱۷۰۰۰	%۴۱	%۳۹
ترکیه	۸۰۰۰	۱۰۰۰۰	%۱۹	%۲۳
قزاقستان	۶۶۹۰	۶۷۰۰	%۱۵	%۱۵
هند	۴۳۰۰	۴۱۰۰	%۱۰	%۹
فنلاند	۲۲۱۰	۲۲۰۰	%۵	%۵
سایر کشورها	۴۲۵۰	۴۰۰۰	%۱۰	%۹
مجموع (گرد شده)	۴۳۱۰۰	۴۴۰۰۰	%۱۰۰	%۱۰۰

۱-۲- مشخصات فیزیکی و شیمیایی کروم

کروم، فلزی واسطه، خاکستری براق یا نقره‌ای رنگ، بیست و یکمین عنصر از لحاظ فراوانی در پوسته زمین و سومین عنصر سخت پس از الماس و بور است. کروم یکی از اصلی‌ترین مواد تشکیل دهنده سنگ‌های معدنی-فلزی رنگی است و رنگینه‌ی برخی سنگ‌های قیمتی مثل زمرد، یاقوت، یاقوت کبود و الکساندریت^۱ است [۱]. ترکیبات کروم اغلب به صورت هالیدها، اکسیدها و سولفیدها هستند.

سمیت و رفتارهای شیمیایی کروم به حالت‌های اکسایش آن ارتباط دارد. تاکنون حالت‌های اکسیداسیون ۲- تا ۶+ برای کروم شناخته شده است که همه از پایداری یکسان برخوردار نیستند. کروم به‌ندرت به صورت فلزی آزاد در طبیعت یافت می‌شود چون سطح فلز کروم به شدت با اکسیژن محیط واکنش می‌دهد و لایه‌ای چسبنده و متراکم ایجاد می‌کند که این لایه‌ی اکسیدی، بقیه‌ی فلز را از اکسید شدن و خوردگی محافظت می‌کند. به همین دلیل است که کروم خورده نمی‌شود و براقیت فلزی خود را حفظ می‌کند [۲]. این فلز عمدتاً در طبیعت به حالت ۳+ و ۶+ وجود دارد و حالت‌های ۲+، ۴+ و ۵+ اغلب کمیاب هستند. حالت ۳+ پایدارترین حالت اکسایش کروم است که واکنش‌پذیری کندی برای ایجاد کمپلکس‌ها دارد و به دلیل انرژی پتانسیل سینتیکی کم، اکسندگی قوی نیست. از طرف دیگر حالت ۶+ که دومین ترکیب از لحاظ پایداری کرومات‌ها است، اکسندگی قوی است به همین دلیل به سرعت واکنش می‌دهد و به پایداری کروم (III) نیست [۳]. کرومات‌ها (کروم VI) به ندرت در سنگ‌های معدنی وجود دارد و عمده منابع کروم، به صورت سنگ معدن کرومیت (سه ظرفیتی) هستند و به‌طور میانگین حاوی ۵۰ درصد کرومیک اکسید^۲ هستند. این سنگ معدن، سیاه-سفید، سفید-نقره‌ای یا قهوه‌ای مایل به سیاه است و منشأ آتشفشانی دارد. کروم فلزی به صورت تجاری از احیای شیمیایی سنگ معدن کرومیت در حضور کربن، آلومینیوم یا سیلیسیوم

¹ Alexandrite

² FeOCr₂O₃

تهیه می‌شود که عمدتاً محصول نهایی به صورت سدیم دی کرومات و کرومات‌ها یا فروکروم است. مشخصات عنصری کروم در جدول ۲-۱ نمایش داده شده است [۱, ۲].

جدول ۲-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی کروم

Cr	نماد
۲۴	عدد اتمی
۵۱/۹۹۶	وزن اتمی (گرم بر مول)
۷/۱۹	دانسیته (گرم بر سانتی‌متر مکعب)
۱۸۹۰	نقطه ذوب (درجه سانتی‌گراد)
۲۶۷۱	نقطه جوش (درجه سانتی‌گراد)
$[Ar]4s^1 3d^5$	آرایش الکترونی
۰/۱۸۵	شعاع اتمی (نانومتر)
مکعب مرکز پر (BCC)	ساختار بلوری
۱/۶۶	الکترون‌گاتیویته (پاولینگ)
۸/۵	سختی (موس ^۱)
$^{54}Cr(2.4\%), ^{53}Cr(9.6\%), ^{52}Cr(83.8\%), ^{50}Cr(4.3\%)$	درصد فراوانی ایزوتوپ‌ها

¹ Mohs hardness

۱-۳- مصارف عمده کروم

۱-۳-۱- متالورژی

بیشترین مصرف کروم مربوط به تولید فولادهای ضدزنگ است. کروم به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی، حرارت، اکسید شدن و زنگ زدن، در ساخت آلیاژها به عنوان فلز محافظ استفاده می‌شود و به همین دلیل حدود ۶۵٪ از سنگ معدن کروم، در ساخت آلیاژهای آهنی و غیر آهنی استفاده می‌شود. افزایش کروم در ناحیه غلظتی ۱۱ تا ۳۵ درصد به آلیاژها باعث افزایش سختی و مقاومت در برابر خوردگی می‌شود [۱].

۱-۳-۲- دیرگذاها

حدود ۱۵ درصد از سنگ معدن کروم صرف تولید آجرهای نسوز، پوشش کوره‌ها و مواد مقاوم در برابر حرارت می‌شود زیرا نقطه ذوب بالا و ساختار کریستالی پایدار کروم باعث می‌شود مواد ساخته شده از این فلز، دارای انبساط گرمایی ملایم و محدودی باشند. تجهیزاتی مثل بلبرینگ‌ها یا تجهیزات صنایع هوافضا، سوپر آلیاژهای هواپیماها و توربین‌های گازی که باید مقاومت بالایی در برابر حرارت، خوردگی، خراشیدگی و سایش داشته باشند از کروم ساخته می‌شوند و تاکنون فلز جایگزینی برای آن‌ها پیدا نشده است.

۱-۳-۳- صنایع شیمیایی

صنایع شیمیایی تقریباً ۲۰ درصد از ترکیبات کروم را به خود اختصاص داده است که عمدتاً مربوط به تولید رنگ‌های سبز، نارنجی، قرمز و زرد است. عموماً ترکیبات کروم در رنگ‌ها باعث افزایش براقی و درخشندگی آن‌ها می‌شود. در این بین حدود ۴ درصد کروم به صورت کرومیک اسید، برای آبکاری تزئینی، آبکاری سخت و یا به عنوان اکسنده در آنالیزهای شیمیایی استفاده می‌شود. همچنین استفاده از ترکیبات کروم برای دباغی چرم، تولید کبریت‌های ایمن، تولید جوهر و غیره در صنایع شیمیایی رایج است [۲، ۱].

۴-۱- بیولوژی و اثرات زیست محیطی

دو حالت اکسایش متداول کروم یعنی کروم (VI) و کروم (III)، از لحاظ خواص شیمی فیزیکی و سمیت با یکدیگر بسیار متفاوت اند. ترکیبات کروم (III) بی ضرر هستند. در واقع مقادیر جزئی از این عنصر برای متابولیسم های موجودات زنده لازم است [۴] و یک عنصر ضروری و حیاتی برای تنظیم متابولیسم گلوکز، چربی و کلسترول است. این عنصر فعالیت انسولین را از طریق تشکیل کمپلکس هایی با آمینواسیدها، تقویت می کند. از آنجا که کروم (III) با اکسیژن و لیگاندهای حاوی سولفور، کمپلکس هایی با پیوندهای قوی تشکیل می دهد، تقریباً بی اثر یا بی خطر هستند. کمبود کروم در رژیم غذایی باعث افزایش غلظت انسولین در خون، افزایش قند خون، افزایش کلسترول، افزایش چربی بدن، کاهش تعداد اسپرم، کاهش باروری و کاهش طول عمر می شود. دز مصرفی کروم (III) برای بزرگسالان روزانه ۵۰ تا ۲۰۰ میکروگرم است. بر اساس مطالعات انجام شده روی حیوانات، شواهد و مدارکی مبتنی بر سرطان زایی کروم فلزی و ترکیبات کروم (III) وجود ندارد. این ترکیبات فعالیت ژنتیکی درون سلولی نشان نمی دهند که احتمالاً ناشی از عدم توان عبور این ترکیبات از غشاء سلولی است [۲].

از طرف دیگر ترکیبات کروم (VI) به شدت سمی و سرطان زا هستند. از آنجا که این ترکیبات، حلالیت و قدرت اکسندگی بالایی دارند، در ماتریس های بیولوژیکی مانند فاز مایع دستگاه گوارش، ریه و سطح پوست، به سرعت با عوامل کاهنده واکنش می دهد و نهایتاً به کروم (III) احیا می شوند. واکنش احیا کروم (VI)، در رابطه ۱-۱ نشان داده شده است:



رابطه ۱-۱

بنابراین، اختلاف پتانسیل الکتریکی بین کروم (VI) و کروم (III) نشان دهنده پتانسیل اکسیداسیون قوی کروم (VI) و انرژی قابل توجه (۱.۳۳ الکترون ولت) مورد نیاز برای اکسید کردن کروم (III) به کروم (VI) است؛ بنابراین، اکسیداسیون کروم (III) هرگز در سیستم‌های بیولوژیکی رخ نمی‌دهد. در مقابل، احیای کروم (VI) به صورت خود به خودی در ارگانیسم اتفاق رخ می‌دهد، مگر اینکه به شکل نامحلول وجود داشته باشد [۵].

۱-۴-۱- جذب و سمیت ترکیبات کروم در بدن

آزمایش‌های انجام شده روی حیوانات نشان داده است که جذب نمک‌های کروم (III) از طریق تماس‌های پوستی، استنشاقی و خوراکی، بسیار ناچیز است [۵]. در مقابل، ترکیبات کروم (VI) به دلیل حلالیت زیاد، ۱۰۰۰۰ بار سریع‌تر، از طریق پوست جذب می‌شوند. کروم در بدن توسط دستگاه گوارش و ریه جذب می‌شود و دفع ادراری آن ممکن است تا ۱۴ روز طول بکشد [۲]. مهمترین نوع ورود کروم به بدن از طریق استنشاق (ذرات کوچک گرد و غبار یا دود) است. علاوه بر این به دلیل حلالیت بالای ترکیبات کروم (VI)، جذب این ترکیبات در ریه نسبت به کروم (III) بسیار سریع‌تر رخ می‌دهد به‌طوری که جذب ترکیبات کروم (VI) توسط خون در ریه‌ها، تقریباً سه برابر سریع‌تر از کروم (III) رخ می‌دهد [۱].

۱-۵- عوارض قرارگیری در معرض ترکیبات کروم

برخلاف ترکیبات کروم (III)، کروم (VI) بسیار سرطان‌زا و جهش‌زا است و می‌تواند باعث واکنش‌های آلرژیک، نقص ژنتیکی و سرطان ریه شود. قرارگیری در معرض ترکیبات کروم (VI) می‌تواند منجر به آسیب‌های جبران‌ناپذیر به سیستم‌های بیولوژیکی شود که به برخی از آن‌ها در ادامه اشاره شده است.

۱-۵-۱- تماس پوستی

ترکیبات کروم (III) باعث حساسیت‌های پوستی نمی‌شوند. این در حالی است ترکیبات کروم (VI) موجب خارش، خشکی پوست، تورم، تاول زدن و قرمز شدن پوست، آسیب به بافت مخاطی و سوراخ شدن تیغه داخلی بینی می‌شود. خطر حساسیت به کروم (VI) به مدت زمان و میزان قرار گرفتن در معرض آن بستگی دارد [۲].

۱-۵-۲- استنشاقی و خوراکی

مطالعات انجام شده روی حیوانات تأیید کرده است که استنشاق ترکیبات کروم (VI) منجر به سرطان ریه، ایجاد لخته خون، زخم و التهاب در دستگاه تنفسی می‌شود اما بلع یا تماس پوستی این ترکیبات، سرطان‌زا نیست زیرا بدن انسان دارای سازوکارهایی در ریه و معده است که می‌توانند مقادیر کم کروم [VI] را قبل از برهمکنش با DNA، به کروم (III) احیا کند. کروم (III) در مقایسه با کروم (VI)، محرک بسیار ضعیف‌تری است اما قرارگیری زیاد در معرض ترکیبات آن ممکن است منجر به آسم شود. در افراد بالغ، دز خوراکی کشنده ۵۰-۷۰ میلی گرم کرومات در ازاء هر کیلوگرم وزن بدن در نظر گرفته می‌شود. از ویژگی‌های بالینی مسمومیت حاد می‌توان به استفراغ، اسهال، خونریزی دستگاه گوارش، ایجاد شوک قلبی عروقی و نارسایی کلیوی اشاره کرد [۵].

۱-۵-۳- سمیت سلولی

کروم (VI) باعث ایجاد شکستگی رشته DNA، پیوندهای عرضی^۱ DNA-DNA و DNA-پروتئین و نوکلئوتیدهایی مانند ۸-هیدروکسی گوانین^۲ و تشکیل رادیکال اکسیژن می‌شود. با این حال، این واکنش‌ها

^۱Cross-links

^۲ 8-hydroxyguanine

در سیستم‌های سلولی عاری از عوامل کاهنده (مانند سیستئین^۱، گلوتاتیون^۲ و آسکوربیک اسید^۳)، اتفاق نمی‌افتد و اتفاق نظر فعلی این است که حد واسط‌های بسیار واکنش‌پذیر کروم (V) و کروم (IV) تشکیل شده در هنگام احیای درون سلولی کروم (VI) در درجه اول مسئول سمیت ژنی هستند [۵]. به منظور حفاظت انسان و محیط زیست از سمیت کروم (VI)، سازمان بهداشت جهانی^۴ (WHO) در سال ۱۹۸۵، میزان مجاز آن را در آب آشامیدنی، حداکثر ۵۰ میکروگرم در هر لیتر آب گزارش کرد [۴].

با توجه به موارد ذکرشده، توسعه‌ی روش‌های تجزیه‌ای با حساسیت بالا برای اندازه‌گیری و تعیین گونه‌های کروم (III) و کروم (VI) در شیمی تجزیه حائز اهمیت است.

۱-۶- الکتروشیمی

شناسایی عوامل بیماری‌زا شیمیایی و بیولوژیکی، آلاینده‌ها و سایر آنالیت‌های ویژه، نقش مهمی در آسیب‌شناسی، پیشگیری از شیوع بیماری و عفونت‌ها دارد. به منظور مقابله و کنترل این آلودگی‌ها در مواد غذایی، داروها، تولیدات صنعتی، محیط زیست، بدن انسان و غیره به ابزارهایی ساده و ارزان برای شناسایی کمی نیاز است.

الکتروشیمی شاخه‌ای از علم شیمی تجزیه است که پتانسیل بالایی برای شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌ها دارد. از جمله مزایا الکتروشیمی نسبت به سایر روش‌های تجزیه‌ای، می‌توان به حساسیت بالا، گزینش‌پذیری زیاد، ارزان بودن، اندازه‌گیری‌های درجا، سهولت استفاده، قابلیت حمل و نقل و... اشاره کرد [۱]. یکی از مهم‌ترین مزایای الکتروشیمی، قابلیت کوچک‌سازی وسایل اندازه‌گیری است. در تکنیک‌های الکتروشیمیایی با کوچک شدن سطح مقطع الکترود، پاسخ‌های الکتروشیمیایی بهبود می‌یابند که این

¹ Cysteine

² Glutathione

³ Ascorbic acid

⁴ World Health Organization

برخلاف سایر مکانیسم‌های اندازه‌گیری است و دلیل آن، افزایش انتشار آنالیت به سطح الکتروود و در نتیجه افزایش نسبت سیگنال به نوفه است. نکته‌ی دیگر اینکه جریان شارژ (مرتبط با نوفه) با کاهش مساحت الکتروود کم می‌شود در حالی که جریان فارادیک (سیگنال یا علامت) با شعاع الکتروود کاهش می‌یابد. در نتیجه کاهش مساحت الکتروود باعث افزایش نسبت سیگنال به نویز می‌شود. همچنین، واکنش در مدت زمان کمتری به حالت تعادل می‌رسد و امکان تجزیه و تحلیل واکنش‌هایی با سینتیک بالاتر را فراهم می‌کند [۶].

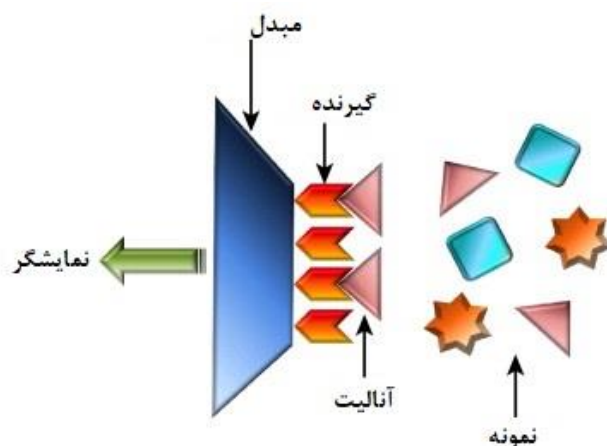
۷-۱- حسگرهای شیمیایی

با توجه به حجم مطالعات انجام شده، تنوع روش‌های ایجاد شده و نیازهایی که در زمینه‌ی تشخیص‌های طبی، بررسی آلاینده‌های محیطی، غذایی و... به وجود آمده است می‌توان حسگرها را یکی از مورد توجه‌ترین زمینه‌های شیمی دانست.

طبق تعریف اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی^۱ (IUPAC)، حسگر شیمیایی وسیله‌ای است که اطلاعات شیمیایی مرتبط با غلظت گونه‌ای خاص در نمونه یا کل ترکیب نمونه را به سیگنال‌های تجزیه‌ای مفید و قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند. حسگر حاوی دو واحد عملکردی اصلی: گیرنده و مبدل شیمی فیزیکی است. گیرنده، غلظت آنالیت را به یک سیگنال خروجی شیمیایی یا فیزیکی با حساسیت مشخصی تبدیل می‌کند و نقش اصلی آن، ایجاد گزینش‌پذیری بالا نسبت به آنالیت مورد نظر در حضور گونه‌های شیمیایی بالقوه مزاحم است؛ بنابراین گیرنده‌ها مانع از خطای مثبت می‌شوند. مبدل بخش دیگری از حسگر است که سیگنال‌های ناشی از برهمکنش آنالیت-گیرنده را به مقادیر قابل خواندن تبدیل می‌کند. حسگرها بر اساس نوع گیرنده و مبدل، نام‌گذاری می‌شوند. بر این اساس اگر گیرنده حسگر از عناصری که در مقیاس نانو هستند تشکیل شده باشد به آن نانو حسگر گفته می‌شوند که دارای حساسیت بسیار بالا است به‌طوری که

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry

قادر به اندازه‌گیری مقادیر بسیار ناچیز از آنالیت مورد نظر هستند. همچنین اگر گیرنده حاوی اجزاء بیولوژیکی (مانند آنزیم، آنتی‌بادی، DNA، باکتری و غیره) باشد به‌عنوان زیست حسگر (بیوسنسور) شناخته می‌شود. حسگرها بر اساس نوع مبدل آن‌ها نیز به‌صورت حسگرهای الکتروشیمیایی، نوری، پیزوالکتریکی^۱ و رنگ سنجی طبقه‌بندی می‌شوند [۷]. شکل ۱-۱، نمایی ساده از حسگرها را نشان می‌دهد:



شکل ۱-۱ نمایی ساده از حسگر شیمیایی

حسگرهای الکتروشیمیایی وسایلی هستند که با اتصال یک لایه شیمیایی منتخب (به عنوان گیرنده) به مبدل الکتروشیمیایی، اطلاعاتی در مورد غلظت نمونه می‌دهند. به این ترتیب هم واکنش‌های الکترودی و هم انتقال بار ناشی از برهمکنش گزینشی گونه مورد نظر با حسگر می‌تواند از نظر شیمیایی مدوله شده و به عنوان اساس فرایند سنجش قرار گیرد. حسگرهای الکتروشیمیایی را می‌توان به سه دسته حسگرهای پتانسیومتری (اندازه‌گیری ولتاژ سل)، حسگرهای آمپرومتری (اندازه‌گیری جریان سل) و حسگرهای هدایت سنجی (اندازه‌گیری هدایت) تقسیم‌بندی کرد. معمولاً سعی می‌شود تا حسگر نیازی به نمونه‌برداری، رقیق‌سازی و افزایش واکنش‌گر نداشته باشد [۷].

^۱ Piezoelectric

۱-۸- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی^۱ (CMEs)

به دلیل سینتیک کند انتقال الکترون در حسگرهای متداول الکتروشیمیایی، معمولاً سیگنال آنالیت در آشکارساز به صورت پیک‌های پهن ظاهر می‌شود و حتی در غلظت‌های پایین هیچ سیگنالی مشاهده نمی‌شود. در آنالیت‌هایی که پتانسیل ردوکس نزدیک به هم دارند پهن بودن پیک‌ها، منجر به هم‌پوشانی و عدم شناسایی صحیح می‌شود. همچنین انجام واکنش در سطح این الکترودها، نیاز به پتانسیلی بیشتر از پتانسیل فرمال گونه‌های ردوکس دارد. به‌منظور رفع این مشکلات و همچنین کاهش نویز (نوفه)، به گونه‌های فعال الکتروشیمیایی نیاز است تا علاوه بر تسریع واکنش الکتروشیمیایی در سطح الکتروود، پتانسیل اکسایش و کاهش مورد نیاز واکنش را کاهش دهد؛ بنابراین بدیهی است که الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (CMEs)، نقش حیاتی در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی ایفا می‌کنند [۸]. الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، نگرش جدیدی به سیستم‌های الکتروودی است که با تثبیت گونه‌ای با خواص فیزیکی یا شیمیایی مطلوب بر روی سطح، به‌منظور بهره‌برداری از خواص اصلاح کننده تهیه می‌شود.

به‌طور کلی می‌توان گفت اصلاح سطح الکترودها باعث دستیابی به اهداف زیر می‌شود [۹، ۱۰]:

- کاهش گونه‌های مزاحم و افزایش گزینش پذیری از طریق برهم‌کنش گزینشی بین آنالیت و اصلاح کننده،
- تفکیک بهتر بین آنالیت‌های مختلف از طریق تسریع اکسایش/کاهش گونه هدف و در نتیجه کاهش پتانسیل لازم برای واکنش،
- کاهش و جلوگیری از تجمع گونه‌های غیرفعال در سطح الکتروود.

¹ Chemically modified electrodes

واکنش‌های الکتروشیمیایی و سیگنال تولید شده در مرز مشترک الکتروود/ الکترولیت صورت می‌گیرد، بنابراین بهبود ویژگی‌های سطح حسگر، منجر به بهبود پاسخ و حد تشخیص می‌شود. یکی از رویکردهای اصلی در عصر حاضر برای بهبود خواص و پاسخ‌های الکتروشیمیایی در حسگرها، تبدیل ماکرو ساختارها به مقیاس‌های میکرو و استفاده از نانو ساختارها در سطح حسگر است. توسعه حسگرهای مبتنی بر نانو ساختارها یک زمینه در حال رشد و جدید در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی است که در دهه اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۱۱].

۹-۱- نانو مواد^۱ (NMs)

به موادی که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانو (10^{-9} متر) باشد، نانو مواد گفته می‌شود. این مواد دارای خواص متفاوت و منحصر به فرد نوری، مکانیکی، مغناطیسی، رسانایی و ... نسبت به مواد در ابعاد بزرگتر (بالک یا توده مواد) دارند؛ که دلیل این امر حاکم شدن قوانین فیزیک کوانتوم به جای قوانین فیزیک کلاسیک در مقیاس نانو است. برای مثال سیلیکون در ابعاد نانو خاصیت فلورسانس پیدا می‌کند و نقره در بدن انسان خاصیت ضد التهابی از خود نشان می‌دهد؛ بنابراین وجود خواص منحصر به فرد در نانو مواد برای انسان‌ها بسیار جالب و حائز اهمیت هستند به گونه‌ای که فناوری نانو در آینده نزدیک تمامی جنبه‌های زندگی بشر را تحت تاثیر خواهد داد [۱۲].

۹-۱-۱- تقسیم‌بندی نانو مواد

نانو ساختارها موادی هستند که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها در مقیاس نانو قرار گیرد. بر این اساس می‌توان آن‌ها را به چهار دسته‌ی زیر تقسیم‌بندی کرد.

¹Nano Materials

۱-۹-۱-۱- نانو مواد صفر بُعدی

در تعاریف متداول، برای نقطه، بُعدی در نظر نمی‌گیرند زیرا طول، پهنا و ضخامت ندارد. در صورتی که بتوان یک نانو ماده را درون مکعب قرارداد به نوعی که تمام ابعاد آن با هم برابر و اندازه‌ای در مقیاس نانومتر داشته باشد را نانو ماده صفر بُعدی می‌نامند. این نانو مواد به شکل‌های مختلفی همچون کروی، خوشه‌ای نامنظم و کپسولی وجود دارند. از نانو مواد صفر بُعدی می‌توان فولرن‌ها و نانوذرات را نام برد.

۱-۹-۱-۲- نانو مواد یک بُعدی

برخی از اجسامی که در اطراف ما قرار دارند، همچون یک خط راست یا خمیده هستند. این مواد در یک بُعد، اندازه‌ای بیش‌تر از بُعد دیگر دارند. ابعاد برخی از نانو مواد نیز به گونه‌ای است که تنها در یک راستا، اندازه‌ای بزرگ‌تر از اندازه‌ی ضلع مکعب گفته شده دارند. این نانو مواد را با عنوان نانو مواد یک بُعدی می‌شناسند. می‌توان از نانو مواد یک بُعدی، نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها را نام برد.

۱-۹-۱-۳- نانو مواد دو بُعدی

موادی هستند که دو بُعد آن‌ها از محدوده نانومتر (۱۰۰ نانومتر) بیش‌تر است. در نتیجه آن‌ها دارای اشکال صفحه‌ای می‌باشند. مواد نانومتری دو بُعدی شامل نانو فیلم‌ها و نانو لایه‌ها هستند.

۱-۹-۱-۴- نانو مواد سه بُعدی

دسته‌ای دیگر از مواد هستند که در هر سه بُعد، اندازه‌هایی بزرگ‌تر از ابعاد مکعب گفته شده دارند که به نانو مواد بالکی معروف‌اند. علت این‌که این مواد در دسته‌ی نانو مواد قرار گرفته‌اند این است که علی‌رغم نداشتن ابعاد نانو، این مواد دارای ساختار نانو کریستالی بوده یا حاوی مواد نانو مقیاس مانند نانولوله‌ها یا نانوسیم‌ها هستند و در نتیجه دارای خواص نانو هستند. نانو چندسازه‌ها و مواد نانو حفره‌ای جزء نانو مواد سه بُعدی می‌باشند [۱۳].

۱-۱۰- پیشینه و توسعه نانو مواد

بیش از ۴۵۰۰ سال قبل نخستین بار بشر از فناوری نانو مواد (نانو الیاف آزبست طبیعی) استفاده کرده است. همچنین مصریان باستان بیش از ۴۰۰۰ سال پیش نانوذرات سولفید سرب (PbS) با قطر تقریبی ۵ نانومتر به عنوان رنگ مو با یک فرآیند شیمیایی مصنوعی تهیه و مورد استفاده قرار دادند.

سنتز نانوذرات فلزی با استفاده از روش‌های شیمیایی را می‌توان به قرن سیزدهم و چهاردهم قبل از میلاد نسبت داد که بین‌النهرین و مصری‌ها اولین بار ساخت شیشه با استفاده از فلزات را آغاز کردند. این مواد ممکن است اولین نمونه‌های نانوذرات مصنوعی به صورت عملی باشند. در طول قرن نهم میلادی، در بین‌النهرین از سرامیک‌های لعاب‌دار برای ایجاد درخشش و براقی در مصنوعات فلزی تزئینی استفاده می‌کردند. این تزئینات به دلیل وجود نانوذرات فلزی مجزا نقره و/یا مس به صورت منفرد در لایه‌های بیرونی لعاب، خواص نوری شگفت‌انگیزی از خود نشان می‌دادند. این تزئینات، نمونه‌ای از نانوذرات فلزی هستند که در شرایط بازتاب خاص، رنگ‌های سبز و آبی روشن و مات را نشان می‌دهند. شکل ۱-۲-الف)، ظرف شیشه‌ای، به نام جام لیکورگوس^۱ مشهورترین نمونه استفاده از نانوذرات فلزی در روم باستان (قرن چهارم) و شکل ۱-۲-ب) جام‌های ساتسوما (قرن هجدهم) را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲ (الف) جام لیکورگوس، (ب) جام‌های ساتسوما

¹ Lycurgus

در سال ۱۸۵۷، مایکل فارادی^۱ سنتز محلول کلوئیدی نانوذرات طلا را گزارش کرد که اولین توصیف علمی برای تهیه نانوذرات بود و تاریخچه آن‌ها را در عرصه علمی آغاز کرد. او همچنین گزارش کرد که ویژگی‌های نوری کلوئیدهای طلا در مقایسه با نمونه توده مربوطه متفاوت است [۱۳].

در سال‌های بعد ریچارد فایمن^۲، متخصص کوانتوم نظری و دارنده جایزه نوبل در سخنرانی معروف خود در سال ۱۹۵۹ با عنوان «آن پایین فضاهای بسیار زیادی وجود دارد» به بررسی بعد دیگری از علم مواد پرداخت. بنابراین جرقه‌ی آغاز فناوری نانو به سخنرانی فایمن باز می‌گردد. از آن پس، تحقیق و مطالعه بر ابعاد نانو گسترش یافت و در سال ۲۰۰۳ نخستین سلول خورشیدی در ابعاد نانو ساخته شد و در سال ۲۰۰۷ دانشمندان به توانایی انتقال دارو توسط ربات‌های نانو به داخل سلول‌های سرطانی بدن دست یافتند. مهم‌ترین عامل توسعه فناوری نانو در طی سالیان متوالی، تولید مواد با اثرگذاری بالا و کاهش هزینه‌های تولید است. تفاوت اصلی فناوری نانو با سایر فناوری‌ها تفاوت در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. امروزه نانو ساختارهای تولید شده می‌توانند ویژگی‌های مواد بالک از قبیل استحکام، رسانایی و پایداری را به میزان قابل توجهی بهبود بخشند و همچنین می‌توانند خواص مفیدی مانند خود ترمیمی^۳، تمیز شدن خودکار، ضد یخ‌زدگی (شیشه و آئینه اتومبیل)، ضد باکتریایی و غیره را ارائه دهند [۱۴، ۱۶].

۱-۱۱- اثر اندازه^۴ مواد روی خصوصیات آن

فاکتور مهمی که باعث می‌شود نانو مواد از توده مواد متفاوت باشند، تاثیرات سطحی (نسبت سطح به حجم بالا) و تاثیرات کوانتومی (ورود اندازه نانوذرات به قلمرو اثرات کوانتومی) است. تقریباً تمام خواص غیرعادی

^۱ Michael Faraday

^۲ Richard Feynman

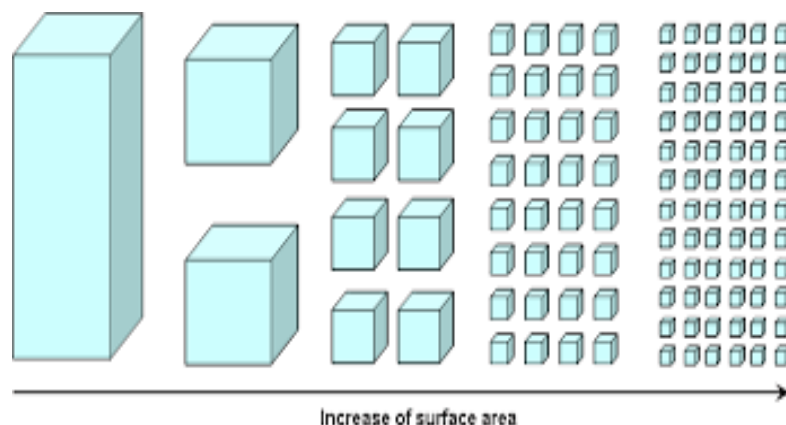
^۳ Self-healing

^۴ Size effect

نانوذرات را می‌توان توسط این دو فاکتور توجیه کرد. در حالی که مواد توده‌ای ویژگی‌های ثابتی و مستقل از اندازه دارند.

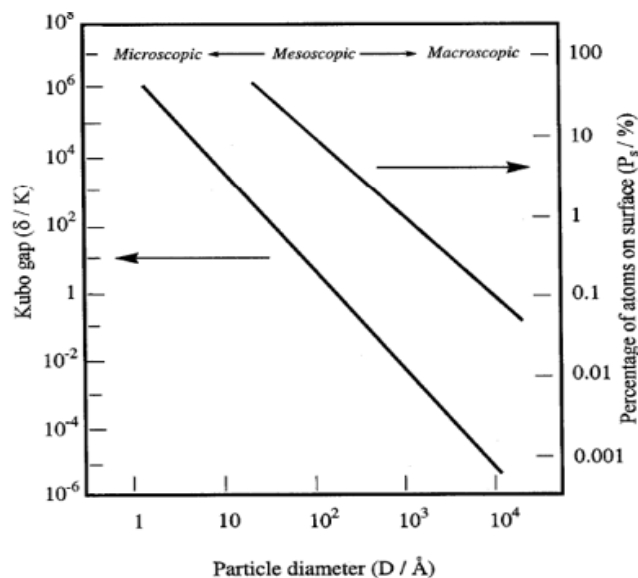
۱-۱۱-۱- نسبت سطح به حجم در NMs

اگر یک ماده بالک به مجموعه‌ای از نانو مواد منفرد تقسیم شود، حجم کل یکسان می‌ماند اما سطح مقطع موثر آن بسیار افزایش می‌یابد. این ویژگی عامل اصلی ایجاد رفتار متفاوت نانوذرات است زیرا انرژی آزاد سطحی که ناشی از پیوندهای ناهمگون بین اتم‌های سطحی و زیرین است را به گونه‌ای تحت تاثیر قرار می‌دهد که این نسبت با کوچک‌تر شدن ذرات به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. از آنجا که در هر ماده‌ای، اتم‌های سطح سهم مجزایی در انرژی آزاد ایجاد می‌کنند، بنابراین، تغییرات حاصل در خصوصیات ترمودینامیکی NMs (مانند دمای ذوب و انتقال فاز جامد - جامد)، بسیار زیاد است. شکل ۱-۳ نمایی از افزایش نسبت سطح به حجم را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳ افزایش نسبت سطح به حجم با کوچک‌سازی مواد

وابستگی اندازه ذرات با متوسط فاصله بین ترازهای پیوسته انرژی (Kubo gap با واحد میلی الکترون ولت) برای سدیم در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. در این شکل، درصد اتم‌های موثر سطحی نیز به عنوان تابعی از قطر ذرات نمایش داده شده است که نشان می‌دهد اندازه‌های کوچک‌تر، درصد بالایی از اتم‌های سطحی و ترازهای الکترونی با انرژی بیشتری را دارد.



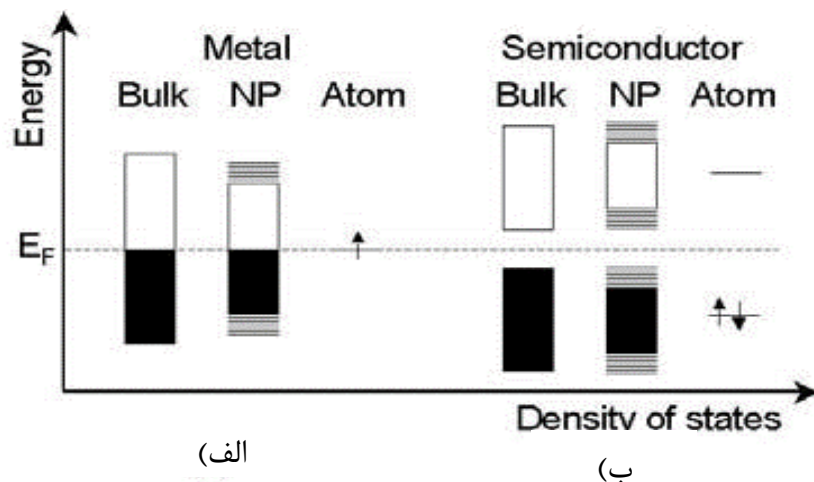
شکل ۴-۱ انرژی سطوح الکترونی و درصد اتم‌های سطحی به عنوان تابعی از قطر ذره برای اتم سدیم

۱-۱۱-۲- اثرات کوانتومی NMs

قبلاً گفته شد که ورود اندازه ذرات در ابعاد نانو، منجر به تغییر رفتار مواد نسبت به حالت توده‌ای آن‌ها می‌شود. این تغییر رفتار به صورت چشمگیری در نانوذرات نیمه‌رسانا خود را نشان می‌دهند که ناشی از نحوه قرارگیری ترازهای الکترونی نوار ظرفیت^۱ (لایه والانس) و نوار رسانش^۲ (لایه هدایت) آن‌ها است. شکل ۵-۱، ساختار الکترونی: (الف) فلزات و (ب) نیمه‌رساناها را در ابعاد توده‌ای، نانو و تک اتمی نشان می‌دهد.

^۱ Valence Band

^۲ Conduction Band



شکل ۵-۱ ساختار الکترونی در ابعاد توده، نانو و تک اتمی برای (الف) فلزات و (ب) نیمه فلزات [۲۱]

همان‌طور که در شکل ۵-۱ مشاهده می‌شود بر خلاف فلزات (الف) که نوار الکترونی پیوسته‌ای دارند، در نیمه‌رساناها (ب) بین نوار ظرفیت و نوار رسانایی، شکاف انرژی^۱ (باند گپ یا گاف انرژی) وجود دارد که هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر شود، باند گپ بزرگ‌تر می‌شود و بنابراین انرژی لازم برای برانگیختگی الکترون-ها، بیشتر خواهد شد. به‌طور کلی می‌توان اثر اندازه را جالب‌ترین جنبه نانو مواد دانست زیرا این اثر بر تمام ویژگی‌های نانو مواد از جمله ویژگی‌های ساختاری، ترمودینامیکی، الکترونیکی، طیف‌سنجی، الکترومغناطیسی، کاتالیستی و... تأثیرگذار است که با افزایش اندازه ذرات، اثر اندازه محدود می‌شود [۱۴]. [۱۵].

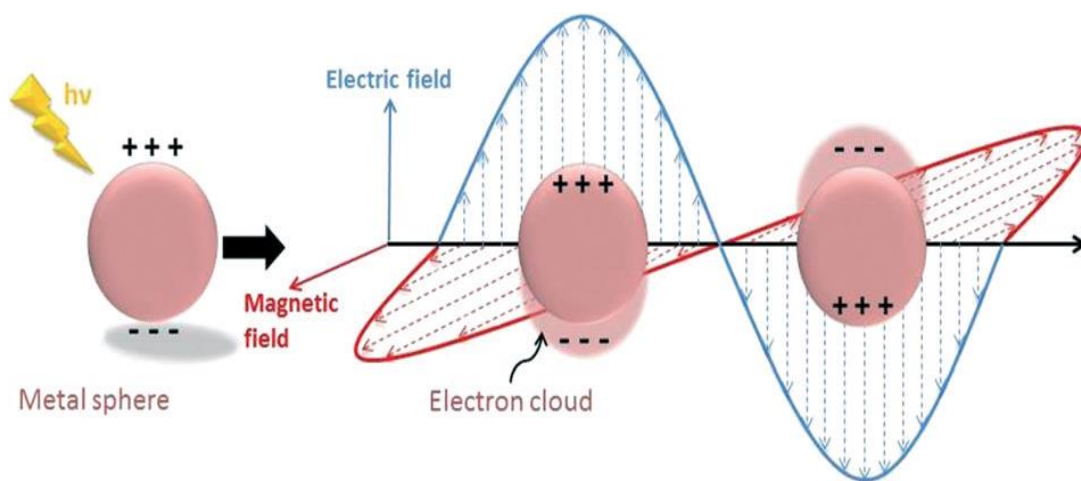
۱۲-۱- فعالیت نوری و پلاسمونیک NMs

وقتی اندازه ذرات به ابعاد نانو متمایل می‌شود، یکی از خواصی که تحت تأثیر این کوچک‌شدگی قرار می‌گیرد، پاسخ آن‌ها به نور و امواج الکترومغناطیسی است. یکی از جالب‌ترین رفتار NMs در برابر تابش نور، تشدید پلاسمون سطحی^۲ است. پلاسمون سطحی یک پدیده نوری است که هنگام برخورد نور با یک نانوذره فلزی

^۱ Band Gap

^۲ Surface plasmon resonance

با طولی کوچکتر از طول موج نور برخوردی به وجود می‌آید. این فرایند، برهمکنشی قوی بین میدان الکتریکی نور برخوردی و الکترون‌های رسانش آزاد NMs فلزی ایجاد می‌کند. در این حالت نوسان الکترون‌های آزاد باعث قطبیده شدن بارهای سطحی می‌شود. بر خلاف توده فلزی، بارهای نانوذرات تحریک شده روی سطح محصور می‌شوند و همسان با میدان الکتریکی خارجی نوسان می‌کنند که به این پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی^۱ (LSPR) گفته می‌شود (شکل ۱-۶). پلاسمون‌های سطحی در فلزات به صورت قابل توجهی از اندازه و شکل ذرات فلز و همچنین از خواص دی‌الکتریک محیطی که سطح فلز در مجاورت آن قرار گرفته، تأثیر می‌پذیرد. مهم‌ترین روش LSPR، اندازه‌گیری جابه‌جایی طول موج ماکزیمم است که در آن تغییر در پیک نمودار LSPR به عنوان تابعی از تغییر در دی‌الکتریک محیط (ناشی از تغییرات غلظت آنالیت) پایش می‌شود و اساس فرایندهای سنجش شیمیایی از قبیل طیف‌سنجی رامان ارتقا یافته سطحی^۲، است [۱۷].



شکل ۱-۶ پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی ناشی از برهم‌کنش موج الکترومغناطیسی با نانوذرات و تجمع و قطبی شدن سطح آن‌ها [۱۷].

¹ Localized surface plasmon resonance

² Surface-enhanced Raman spectroscopy

۱۳-۱- فعالیت کاتالیستی NMs

کاتالیزور یا کاتالیست، ماده‌ای است که ارتفاع سد انرژی سینتیکی برای انجام واکنش را کاهش می‌دهد یا به عبارت دیگر سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. کاتالیست‌ها به دو دسته همگن (هم‌فاز با واکنش‌دهنده‌ها) و ناهمگن تقسیم می‌شوند. بازده بسیار بالای از مزایای کاتالیست‌های همگن به شمار می‌آید که دلیل آن، توزیع خوب کاتالیست با واکنش‌دهنده‌ها است؛ اما جداسازی آن‌ها از واکنش‌دهنده در پایان واکنش فرایندی بسیار دشوار است. برعکس این موضوع، کاتالیست‌های ناهمگن دارای بازده کم و جداسازی آسان از واکنش‌دهنده‌ها، است. به‌طور کلی برای انجام واکنش با راندمان بالا، سطح فعال زیاد امری الزامی است که نانو کاتالیست‌ها از یک طرف با داشتن سطح فعال زیاد، برای انجام سریع واکنش و از طرف دیگر قابلیت جداسازی کاتالیست پس از واکنش، به صورت پلی بین کاتالیست‌های همگن و غیر همگن عمل می‌کنند. به‌علاوه استفاده از نانوذراتی که دارای خواص کاتالیزوری هستند، میزان استفاده از مواد را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهند که این امر منافع اقتصادی و زیست‌محیطی را در پی خواهد داشت [۱۸].

۱۴-۱- سنتز NMs

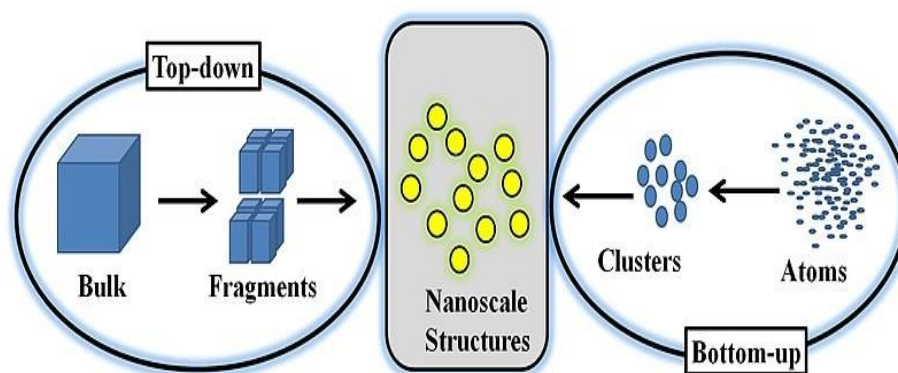
بدون شک در فناوری نانو، سنتز نانو مواد اولین و مهم‌ترین مرحله از فناوری است. در این مرحله، نانو مواد برحسب خواص مواد اولیه، نوع کاربرد، امکانات موجود و هزینه، می‌توانند به روش‌های مختلفی تولید شوند. روش سنتز نانو مواد می‌تواند در ریخت‌شناسی، اندازه ذرات و خواص شیمیایی و فیزیکی تاثیرگذار باشد. از طرف دیگر، انجام برخی از روش‌های سنتز نانو مواد، ساده و قابل کنترل بوده و برخی دیگر پیچیده و کنترل فرآیند آن‌ها سخت و گاهی غیرممکن است. به‌طور کلی این روش‌ها را می‌توان به دو دسته روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا طبقه‌بندی کرد [۱۹].

۱-۱۴-۱- روش‌های بالا-پایین^۱

در این روش، اندازه یک ماده توده‌ای کاهش پیدا می‌کند تا به ابعاد مورد نظر برسد. در واقع این امکان وجود دارد که مواد را آن‌قدر خرد کنیم تا به ابعاد نانومتری برسند. به این روش‌ها روش‌های سنتز فیزیکی نیز گفته می‌شود [۲۰].

۱-۱۴-۲- روش‌های پایین-بالا^۲

در این روش‌ها از واحدهای پایه اتمی یا مولکولی برای سنتز نانو ساختارها استفاده می‌شود و عموماً با روش‌های سنتز شیمیایی، سنتز تر یا سنتز از فاز محلول نیز شناخته می‌شوند. استفاده از این روش‌ها، به دلیل کاهش انرژی آزاد گیبس در روند تشکیل، منجر به تولید نانو ساختارهایی با نقص کمتر، ترکیب شیمیایی همگن‌تر و نظم بیشتر می‌شود و توانایی مهندسی نانو ساختارها و اصلاح سطح را فراهم می‌آورد. سنتز شیمیایی بر پایه واکنش‌هایی از قبیل اکسایش-کاهش [۱۹]، گرما کافت [۲۱]، آبکافت [۲۲] و بسپارش^۳ [۲۳] رخ می‌دهد که در مقایسه با روش‌های فیزیکی، به امکانات ساده‌تر و ارزان‌تری نیاز دارد [۲۱]. در شکل ۱-۷ نمایی از روش‌های سنتز بالا-پایین و پایین-بالا نمایش داده شده است.



شکل ۱-۷ روش‌های سنتز نانوذرات به صورت پایین-بالا و بالا-پایین [۲۴]

^۱ Top-down

^۲ Bottom-up

^۳ Polymerization

۱۵-۱- نانوذرات در الکتروشیمی

ظهور و کاربرد نانو مواد به عنوان بخش جدایی ناپذیر حسگرها تأثیر قابل توجهی بر تحقیقات داشته است. نانوذرات را می توان به عنوان مبدل، کاتالیزر، جاذب، حامل و برچسب (نشانک) استفاده کرد. تمایز بین تأثیر نانوذرات و مکانیسم عملکرد آن ها در حسگرها آسان و قابل پیش بینی نیست اما در همه موارد، خواص فیزیکی نانوذرات و اثر اندازه آن ها امری حیاتی است که در افزایش فعالیت الکتروشیمیایی در مقایسه با مواد توده ایفای نقش می کند. این امر منجر به بهبود ویژگی های حسگرهای الکتروشیمیایی با عبور از توده مواد به مقیاس نانو است. اندازه نانوذرات، اثرات کوانتومی و انرژی آزاد اضافی سطح، ترمودینامیک و سینتیک فرایند اکسیداسیون و فرایندهایی که روی سطح نانو مواد رخ می دهد را تغییر می دهد که این تغییر در پاسخ های الکتروشیمیایی مانند ولتاموگرام، نمود پیدا می کند. نتایج مطالعات میکروسکوپی و الکتروشیمیایی الکترواکسیداسیون نانوذرات نقره، بیسموت، طلا و پالادیوم تثبیت شده در اندازه های مختلف بر روی سطح ماکرو الکترودهای بی اثر، نشان می دهد که کاهش اندازه ذرات فلز، افزایش فعالیت الکتروشیمیایی و در نتیجه، جابه جایی پتانسیل اکسیداسیون فلز به نواحی کاتدی (منفی تر) را به همراه دارد. جدول ۱-۳ پتانسیل اکسیداسیون نانوذرات طلا و بیسموت را در ابعاد متفاوت، در بستر الکترودهای کربنی نشان می دهد [۱۰].

جدول ۱-۳ پتانسیل ردوکس نانوذرات طلا و بیسموت در ابعاد متفاوت

بستر/فلز	شعاع نانوذرات (نانومتر)	پتانسیل ردوکس (V)	الکتrolیت	رفرنس
Au/TFCCE*	۱۰	۰/۹۳۶	۰/۱ M HCl	[۳۰]
	۱۵۰	۱/۰۸۶		
	۱۰۰۰	۱/۰۸۸		
Bi/TFCCE	۵۳	۰/۰۶۲	۰/۱ M HNO ₃	[۳۱]
	۱۵۰	۰/۱۱۷		
	۱۰۰۰	۰/۲۱۱		
Au/ITO**	۳	۰/۶۹۳	۰/۱ M HClO ₄ +۰/۰۱ M KBr	[۳۲]
	۱۹	۰/۷۸۸		
	۲۴	۰/۸۵۱		
	۲۹	۰/۸۸۱		

* Thick film carbon containing electrode

** Indium tin oxide

۱-۱۶- استفاده از NMs برای اصلاح سطح الکترودها

به طور کلی NMs بر اساس نوع ماده، به چهار دسته کلی آلی، کربنی، غیر آلی و کامپوزیتی تقسیم بندی

می شوند که از آنها در زمینه CME و توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی استفاده شده است [۲۵, ۲۶].

۱-۱۶-۱- نانو مواد آلی

این دسته شامل نانو ساختارهایی هستند که از مواد آلی ساخته شده‌اند، به استثنای نانو ساختارهای مبتنی بر کربن که دسته‌بندی جداگانه دارند. استفاده از برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی (ضعیف) برای تولید خودآرای‌ها یا خود گردایش‌ها^۱ و طراحی مولکول‌ها، به تبدیل نانو ساختارهای آلی به ساختارهایی با ویژگی‌های مطلوب، کمک می‌کند.

۱-۱۶-۲- نانو مواد کربنی

خانواده نانو ساختارهای کربن به دلیل دارا بودن شاخصه‌های مفیدی از جمله هدایت الکتریکی بالا، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی و نسبت سطح به حجم زیاد به‌طور گسترده‌ای به عنوان مواد اصلاح کننده الکتروود مورد بررسی قرار گرفته‌اند. خانواده نانو مواد کربن از فولرن (C60) بدون بعد، نانولوله‌های کربنی (CNTs) یک بعدی، گرافن دو بعدی و الماس و گرافیت سه بعدی تشکیل شده است. شکل و هندسه مواد (آلوتروپ‌های) مختلف کربنی در شکل ۱-۸ نشان داده شده است [۲۷، ۲۸].

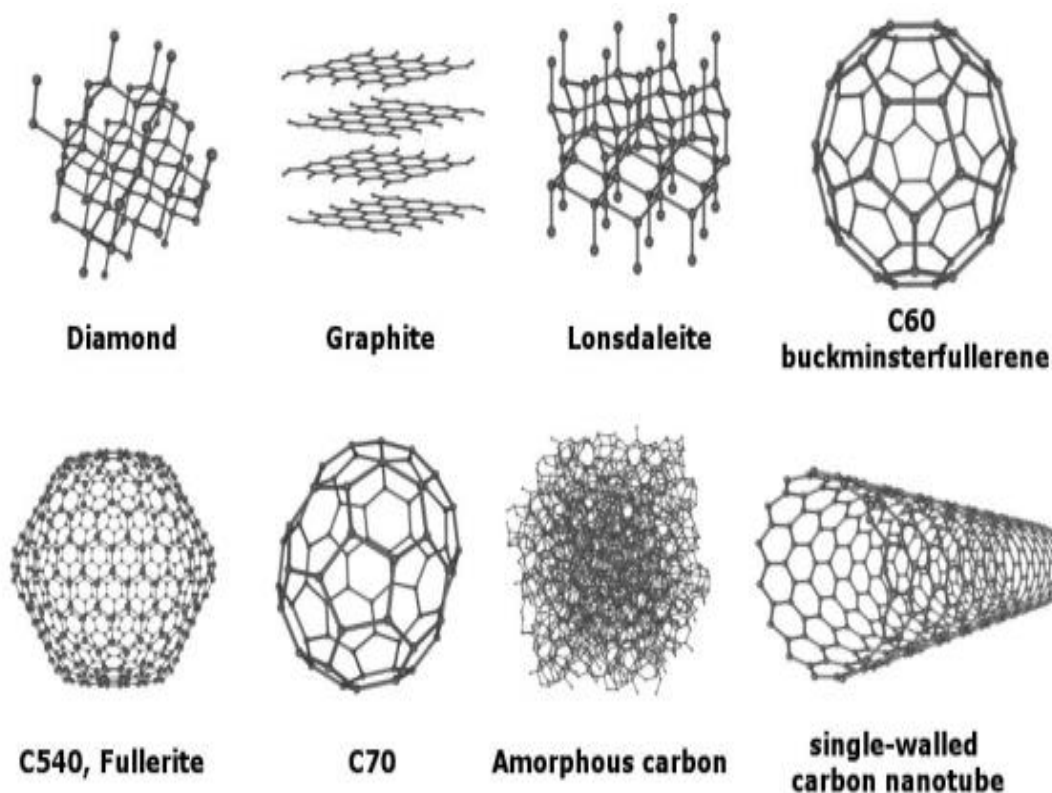
نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱، اولین بار توسط سومیو ایجیما^۲ به صورت محصول جانبی در سنتز فلورن کشف شد و بر اساس تعداد ورق‌های گرافیتی رول شده در ساختارشان، به دو دسته نانولوله‌های کربنی تک جداره^۳ (SWCNTs) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۴ (MWCNTs) تقسیم می‌شوند. در ساختار MWCNTs، بیش از دو ورقه گرافنی به صورت متحدالمرکز درون یکدیگر قرار دارند. قطر MWCNTs و SWCNTs به ترتیب در حدود ۲ تا ۱۰۰ نانومتر و ۰/۷ تا ۲ نانومتر است، اما طول این نانولوله‌ها می‌تواند از چندین میلی‌متر تا چند میکرومتر متغیر باشد [۲۹].

¹ Self-assembly

² Sumio Iijima

³ Single walled carbon nanotubes

⁴ Multi walled carbon nanotubes



شکل ۸-۱ طبقه‌بندی آلوتروپ‌های کربن بر اساس نوع بُعد

نانولوله‌های کربنی قابلیت جذب، مقاومت مکانیکی، مقاومت کششی، انبساط حرارتی کم و هدایت حرارتی و الکتریکی بالایی دارند به‌طوری که هدایت الکتریکی نانولوله‌های کربنی خالص با فلزهای رسانایی مانند نقره و مس قابل قیاس است. این هدایت الکتریکی زیاد مربوط به میکرو ساختار ویژه نانولوله‌های کربنی است. از آنجا که هر اتم کربن حاوی چهار الکترون در لایه ظرفیت است و تنها سه الکترون در تشکیل پیوندهای کووالانسی شرکت کرده‌اند، الکترون باقی‌مانده که تحرک بالایی دارد، می‌تواند در رسانش الکتریکی شرکت کند. به همین دلیل CNTs از رسانایی الکتریکی بالایی برخوردارند [۳۰].

علاوه بر این خصوصیات الکترونیکی CNTs نتیجه انحنای ورق‌های گرافن است. به گونه‌ای که ابر الکترونی کربن با توزیعی یکنواخت در امتداد پیوندهای C-C در ساختار گرافیت، به توزیعی نامتقارن در داخل و اطراف ورق استوانه‌ای نانولوله‌ها تبدیل می‌شود که در نتیجه آن، پیوندهای غنی از الکترون پای تشکیل شده و CNTs را از نظر الکتروشیمیایی فعال می‌کند [۳۱]. دارا بودن خصوصیات فوق به همراه پایداری شیمیایی قابل توجه، ایجاد سطح مقطع زیاد و قابلیت عامل دار کردن این نانولوله‌ها با گروه عاملی‌های متفاوت، نانولوله‌های کربنی را به عنوان مواد اصلاح کننده ایده آل مطرح کرده است و در بسیاری از تحقیقات نانو ساختارهای کربنی با سایر نانوذرات ترکیب شده‌اند تا از اثرات هم‌افزایی آن‌ها بهره ببرند. این اثر هم‌افزایی به‌طور قابل توجهی حساسیت و گزینش پذیری سطوح اصلاح شده را بهبود می‌بخشد. فرایندهایی از قبیل قطره گذاری و تبخیر فیزیکی، ترسیب بخار شیمیایی، پلیمریزاسیون، خودآرایی و ترسیب الکتروشیمیایی، از عمده‌ترین روش‌های استفاده از CNTs به عنوان اصلاح کننده محسوب می‌شوند [۳۲].

۱-۱۶-۳- نانو مواد غیر آلی

نانو مواد غیر آلی به دلیل ساختار منظم، پایداری شیمیایی و حرارتی، خواص کاتالیزری، نسبت زیاد سطح به حجم زیاد و توانایی جذب قوی، اصلاح کننده‌های مناسبی برای اصلاح الکترودها هستند. از زیر شاخه‌های این دسته نانو مواد می‌توان به مزوپوره‌های سیلیکا^۱، نقطه کوانتوم‌ها، سرامیک‌ها، نانوذرات اکسید فلزی و نانوذرات فلزی اشاره کرد [۳۲].

^۱ Quantum dots

۱-۱۶-۳-۱- نانوذرات فلزی^۱ (MNPs)

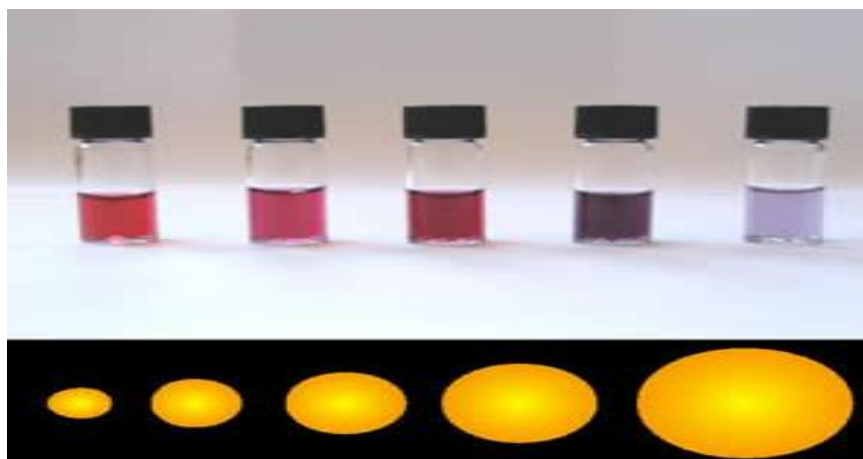
خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و الکترونیکی MNPs بسیار وابسته به ماهیت ماده‌ای است که از آن سنتز می‌شوند. نانوذرات فلزی عمدتاً با کاهش شیمیایی نمک‌های فلزی در حضور تثبیت کننده‌ای که به سطح آن‌ها متصل شده و روی عواملی مثل بار، حلالیت و ثبات آن‌ها اثر می‌گذارد، تهیه می‌شوند. MNPs نسبت به تغییراتی که در سطح آن‌ها ایجاد می‌شود بسیار حساس هستند. مزایای عمده به دست آمده از در الکترودهای اصلاح شده با نانوذرات فلزی تسهیل سینتیک انتقال الکترون از طریق ایجاد سطح زیاد، افزایش نرخ انتقال جرم، کنترل بهتر سطح ذرات و توانایی عامل دار کردن آن‌ها است. همچنین در بسیاری از موارد، استفاده از الکترودهای اصلاح شده با MNPs به حل مشکل همپوشانی پیک آنالیت‌هایی با پتانسیل اکسایش/کاهش نزدیک به هم کمک می‌کند. استفاده از نانوذرات فلز یا اکسید فلز در ترکیب با سایر مواد رسانا به عنوان اصلاح کننده الکتروود، حد تشخیص را کاهش داده و همچنین دامنه خطی تشخیص را افزایش می‌دهد [۲۵،۳۳].

۱-۱۷- نانوذرات طلا (AuNPs)

همان‌طور که قبلاً اشاره شده، طلا در ابعاد نانومتری به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و اثرگذاری حوزه‌های کوانتومی در مقیاس نانو مشخصات، رفتار و عملکردی کاملاً متفاوت از خود بروز می‌دهد. نانوذره‌های طلا از پایدارترین نانوذره‌های موجود هستند که با ویژگی‌هایی از جمله اثر اندازه کوانتومی، خواص الکترونیکی وابسته به اندازه و همچنین داشتن خاصیت کاتالیستی به منزله نانوذره‌هایی منحصر به فرد مطرح می‌شوند. همچنین نانوذرات طلا در اندازه و رنگ‌های مختلف از گذشته تاکنون مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند؛ مثلاً نانوذرات طلا با اندازه تقریبی بیش از ۳۰ نانومتر به رنگ آبی تیره تا بنفش، اندازه‌های ۳ تا ۳۰ نانومتر به

¹ Metal nanoparticles

رنگ قرمز آلبالویی، اندازه‌های ۱ تا ۳ نانومتر به رنگ نارنجی و اندازه‌های کوچک‌تر از ۱ نانومتر به رنگ نقره‌ای دیده می‌شوند [۶۰, ۶۱]. شکل ۹-۱ طیف رنگی AuNPs را در ابعاد مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۹-۱ نانوذرات طلا در ابعاد مختلف

۱۸-۱- روش‌های سنتز AuNPs

در حال حاضر روش‌های متعددی برای تولید نانوذره‌ها در حلال‌های متفاوت (آلی یا آبی) با توجه به اندازه، خواص، مورفولوژی و کاربردهای مورد نظر وجود دارد. با این حال روش‌های موجود برای سنتز نانوذرات طلا، در دو دسته کلی روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی تعریف می‌شود.

۱-۱۸-۱- روش‌های فیزیکی

روش‌های فیزیکی برای دست‌کاری و کنترل دقیق ساختار AuNPs از طریق کنترل پارامترهای آزمایش توسعه یافته‌اند. از اشعه ماوراءبنفش به عنوان کنترل کننده اندازه و شکل AuNPs و از تابش لیزر برای تغییر شکل و برش زدن AuNPs استفاده شده است. همچنین به منظور کاهش استفاده از مواد شیمیایی، روش سونوشیمیایی با دست‌کاری فرکانس امواج فراصوت گزارش شده است که AuNPs با اندازه و شکل کنترل شده را می‌توان با استفاده از امواج فراصوت متمرکز با شدت بالا که در ۴۶۳ کیلوهرتز تهیه کرد. علاوه بر

این، روش سنتز بخار فلز همراه با فرایند هضم^۱ برای سنتز AuNPs در فاز آلی و جلوگیری از مزاحمت عوامل شیمیایی جانبی، استفاده شده است [۳۴،۳۵].

۱-۱۸-۲- روش‌های شیمیایی

به‌طور کلی، سنتز شیمیایی AuNPs بر اساس کاهش محلول آبی کلرواورات (HAuCl₄) در حضور عامل تثبیت کننده انجام می‌شود. به همین منظور برای تهیه فرم نامحلول یون فلزی در محیط آبی به‌طور معمول، از نیم واکنش کاهش یا احیا استفاده می‌شود. رابطه ۱-۲، نیم واکنش احیای فلز را بیان می‌کند:



این NMs تولید شده، به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل زیادی به کلوخه‌ای شدن^۲ دارند که ایجاد دافعه فضایی^۳ بین نانوذرات با استفاده از عوامل شیمیایی مانند سورفکتانت‌ها، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی که معمولاً به عنوان عوامل پوشاننده^۴ شناخته می‌شوند رویکرد مناسبی برای جلوگیری از این اتفاق است. علاوه بر این، اندازه و شکل نانوذرات را می‌توان با عامل پوششی، غلظت نمک یا شرایط واکنش تا حدودی کنترل کرد [۳۶].

¹ Digestive ripening

² Aggregation

³ Steric Repulsion

⁴ Capping Agents

۱-۱۹- گالیک اسید^۱ (GA)

مطالعات اخیر نقش گیاهان و عصاره‌های آن‌ها را به عنوان گزینه عالی برای سنتز سبز نانوذرات فلزی به دلیل عدم سمیت، هزینه کم و تجدید پذیری آن‌ها نشان داده است [۳۷]. گالیک اسید (GA) ترکیب شیمیایی با فرمول $C_7H_6O_5$ آنتی‌اکسیدانی طبیعی و با نام ۵،۴،۳-تری هیدروکسی بنزوئیک اسید شناخته شده است. گالیک اسید در تعدادی از گیاهان مانند بلوط، انبه، گل سرخ، چای، برگ درخت گردو، برگ زیتون و ... یافت می‌شود. این ترکیب کاربردهای زیادی در تحقیقات و صنایع شیمیایی دارد، مثلاً به عنوان یک استاندارد برای تعیین محتوای فنولی آنالیت‌های مختلف استفاده می‌گردد و همچنین در صنایع دارویی به علت داشتن خواص ضد قارچی و ضد ویروسی به کار می‌رود. همچنین برای اندازه‌گیری فلزات سمی و رسانش داروی هدفمند^۲، توسعه یافته است [۲۴، ۳۸].

به‌طور کلی، ارتودی هیدروکسی بنزن‌ها، در هر دو حالت آزاد یا کمپلکس‌های فلزی، فعال الکتروشیمیایی هستند. از این نظر GA یک مولکول الکتروفعال محسوب می‌شود که دارای دو پیک اکسایشی (آندی) مجزا و برگشت‌ناپذیر در نزدیکی ۰/۳۵ و ۰/۶۵ ولت است. GA دارای سه گروه فنولی و یک گروه هیدروکسیل کربوکسیلیک، OH است. گروه هیدروکسیل کربوکسیلیک در تشکیل استرهای پایدار با انواع الکل‌ها نقش دارد، در حالی که گروه‌های فنولی عمدتاً در واکنش‌های اکسایش-کاهش شرکت می‌کنند [۱۴]. ساختار و رفتار الکتروشیمیایی GA نیز در شکل ۱-۱۰ (ب) قابل مشاهده است. اولین قله مرتبط با اکسیداسیون گروه کاتکول^۳ (علامت مثلث در شکل ۱-۱۰ است که GA را به فرم اورتو-بنزوکینون^۴ تبدیل می‌کند، در حالی که قله دوم ناشی از اکسیداسیون گروه‌های هیدروکسیل منفرد (علامت ستاره در شکل ۱-۱۰) است [۳۹].

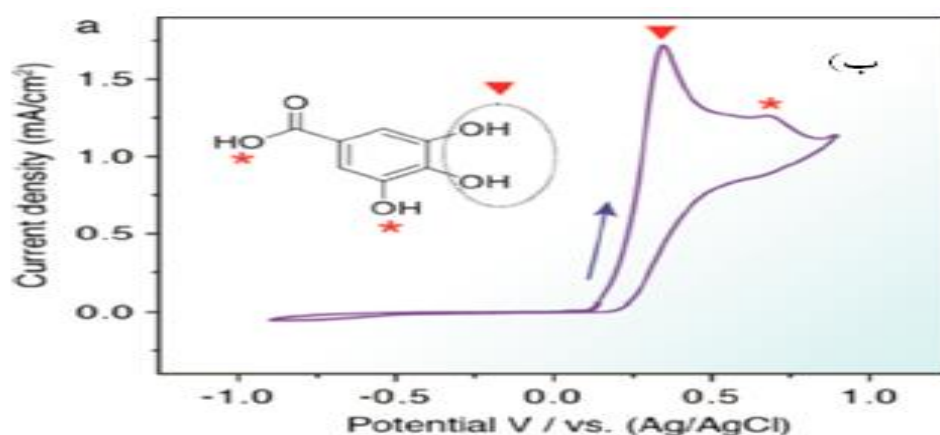
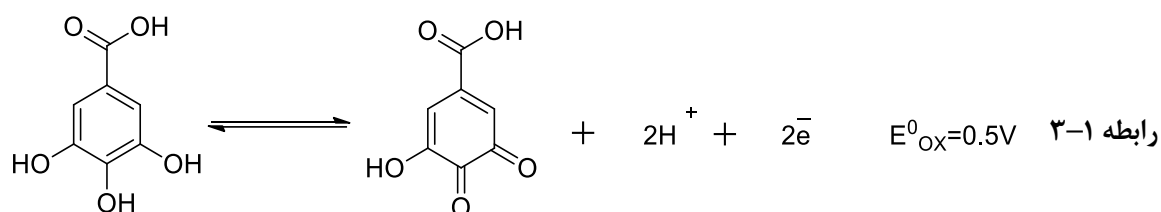
¹ Gallic acid

² Targeted drug delivery

³ Catechol

⁴ O-benzoquinone

عموماً گالیک اسید فعالیت اکسیداسیون دو الکترونی در پتانسیل ۰/۵ ولت دارد که در رابطه ۳-۱ نمایش داده شده است [۴۰].



شکل ۱۰-۱ الف) واکنش اکسیداسیون گالیک اسید، ب) ساختار و رفتار الکتروشیمیایی گالیک اسید ۰/۱ میلی-مولار در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای. علامت مثلث مربوط به اکسایش گروه کاتکول و علامت ستاره مربوط به اکسایش سایر گروه‌های هیدروکسیل است [۴۰].

۱-۲۰- کاربرد AuNPs در الکتروشیمی

نانوذرات طلا با ساختار کروی، پرکاربردترین نانوذرات استفاده شده برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی فلزات سنگین هستند [۴۱]. نانوذرات طلا با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردی که دارند در بسیاری از زمینه‌ها مانند ساخت کاتالیست [۴۲]، پوشش‌دهی [۴۳]، زیست‌فناوری و پزشکی [۲۶] و همچنین برای انواع اندازه‌گیری‌ها و سنجش‌های شیمیایی از قبیل نورسنجی، فلورسانس، الکتروشیمی و ساخت حسگرها و غیره کاربرد دارد [۲۵]. علت گستردگی استفاده از AuNPs در سنجش‌های الکتروشیمیایی را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۴۱]:

- AuNPs سنتز شیمیایی ساده و مستقیم دارند؛
- نسبت سطح به حجم بالا همراه با زیست سازگاری عالی با استفاده از لیگاندهای مناسب ارائه می‌دهند؛
- خواص AuNPs را می‌توان به راحتی با تغییر اندازه، شکل و محیط شیمیایی اطراف آن‌ها تنظیم کرد؛
- AuNPs بستر مناسبی برای عامل‌دار شدن با طیف وسیعی از لیگاندهای آلی یا بیولوژیکی برای اتصال گزینشی و تشخیص انواع آنالیت‌ها و اهداف بیولوژیکی ارائه می‌دهند؛
- AuNPs غیر سمی‌اند و دارای هدایت الکتریکی و حرارتی عالی، پایداری شیمیایی بالایی هستند.

۱-۲۱- روش‌های تجزیه خودکار

امروزه تقاضای روزافزون آنالیز نمونه در بخش‌های مختلف بالینی، پزشکی، دارویی، کشاورزی، صنعت و... منجر به توسعه‌ی دستگاه‌های آنالیز نمونه به صورت خودکار شده است. گسترش دستگاه‌های آنالیز خودکار و روش‌های مربوط به آن دارای مزایایی از جمله افزایش دقت و کاهش هزینه‌های آنالیز می‌باشند.

۱-۲۲- انواع سیستم‌های تجزیه خودکار

سیستم‌های تجزیه خودکار بر دو نوع‌اند:

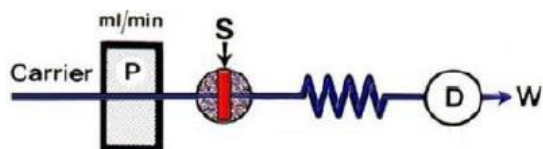
- تجزیه کننده‌های گسسته^۱
- تجزیه کننده‌های پیوسته^۲

^۱ Discrete Analyzer

^۲ Continuous Analyzer

۲۳-۱- روش آنالیز تزریق در جریان (FIA)

یکی از شاخه‌های تجزیه‌کننده‌های پیوسته، تجزیه تزریق در جریان است که روش آزمایشگاهی قابل اجرا با رایانه است و امکان اجرای خودکار واکنش به‌واسطه کنترل خودکار نمونه‌ها و محلول‌های واکنشگر را به همراه کنترل دقیق شرایط واکنش فراهم می‌آورد. روش تجزیه تزریق در جریان برای اولین بار توسط روزکا و هنس در سال ۱۹۷۵ ارائه شد. در روش تزریق در جریان پیوسته مرحله اول، نمونه‌برداری است. در این مرحله نمونه به داخل جریان حامل تزریق می‌شود. عمل این مرحله عموماً توسط یک شیر تزریق نمونه انجام می‌شود. مرحله دوم مرحله فراوری نمونه است. در این مرحله نمونه به گونه‌های قابل اندازه‌گیری یا آشکارسازی توسط آشکارساز تبدیل می‌شود. مرحله سوم مرحله آشکارسازی است جایی که نمونه یا مشتق آن ایجاد یک سیگنال می‌کند که از آن برای تعیین کمیت یا مقدار ماده مورد نظر استفاده می‌شود. تعداد گسترده‌ای از آشکارسازها می‌توانند در تجزیه تزریق در جریان مورد استفاده قرار بگیرند. قدرت تجزیه تزریق در جریان پیوسته به عنوان یک ابزار تجزیه‌ای توانمند برای اتصال به تعداد زیادی از روش‌های مختلف تجزیه‌ای و انجام آن‌ها به‌طور خودکار، در سرعت زیاد و مصرف مقادیر بسیار کم نمونه نهفته است. مرحله اول و سوم به‌طور معمول و عادی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مرحله اصلی در تجزیه تزریق در جریان، مرحله دوم یا فراوری نمونه است؛ مثلاً تجزیه تزریق در جریان قادر است تا غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ برابر غلظت اولیه عملیات رقیق‌سازی را انجام دهد یا تا چند صد برابر تغلیظ را انجام دهد همچنین می‌تواند با انجام واکنش‌های شیمیایی نمونه را به گونه قابل آشکارسازی تبدیل کند یا نمونه را از یک حلال به حلال دیگری منتقل کند؛ مثلاً می‌تواند با تزریق نمونه‌ای گازی به درون جریان حامل، عملیات استخراج حلال یا حذف ماتریکس را نیز انجام دهد. شکل ۱-۱۱ نمای کلی از روش تزریق در جریان را نشان داده می‌دهد که در آن، P پمپ پرستالتیک، S محل تزریق نمونه و D آشکارساز است [۴،۴۴].



شکل ۱-۱۱ نمای کلی از تجزیه تزریق در جریان

۱-۲۴- مقایسه روش FIA با سایر روش‌های جریان پیوسته

از سال ۱۹۵۷ روش‌های FIA در بسیاری از رشته‌های آنالیز به سرعت گسترش یافته است. امروزه این روش به عنوان یک روش معمول برای تعیین بسیاری از آنالیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. تزریق در جریان پیوسته چندین مزیت و محدودیتی نسبت به اندازه‌گیری‌های جریان پیوسته دیگر دارد که در ادامه آورده شده است.

۱-۲۴-۱- مزیت‌های سیستم FIA

از جمله مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- حداقل میزان مصرفی نمونه و واکنشگر
- امکان دست‌کاری نمونه‌ها به صورت بر خط
- امکان تعیین گونه‌های ناپایدار
- سرعت و دقت بالای آنالیز نمونه

۱-۲۴-۲- محدودیت‌های سیستم‌های تزریق در جریان

روش تزریق در جریان به دلایل زیر دارای حساسیت کمتری نسبت به روش تجزیه کلاسیک دارد:

- زمان واکنش کوتاه است و واکنش ممکن است به تعادل نرسد.
- رقیق شدن نمونه در جریان حامل سبب کاهش شدت سیگنال می‌شود.

۱-۲۵- اجزای تشکیل دهنده روش تزریق در جریان

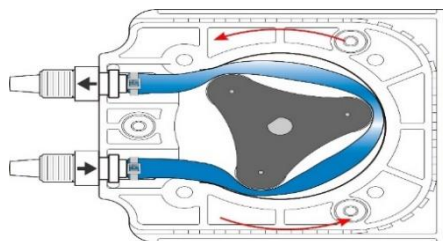
معمولا یک سیستم تجزیه با تزریق در جریان شامل یک واحد پیشران، مارپیچ واکنش، تزریق کننده نمونه و یک آشکارساز با یک سل جریان متصل به یک ثابت برای ثبت علامت تجزیه‌ای است. پمپ به عنوان یک واحد پیشران برای جلو راندن یک یا چند جریان به سمت آشکارساز از راه لوله‌های باریک $0.5 - 0.8$ میلی‌متری بکار می‌رود. این جریان‌ها ممکن است جریان‌های مربوط به واکنشگرها، حلال یا بعضی مواد دیگر مانند بافر باشد. یک شیر تزریق برای وارد کردن متناوب حجم کوچکی از نمونه (معمولا تا ۱۰۰ میکرو لیتر) به درون جریان حامل به کار می‌رود. همچنان که نمونه تزریق شده به سمت آشکارساز می‌رود نیروی شناور جریان موجود در داخل لوله‌ها باعث اختلاط نمونه و معرف‌ها و در نهایت انجام واکنش‌های شیمیایی و تولید گونه‌های قابل شناسایی می‌شود. این گونه‌ها توسط آشکارساز تشخیص داده شده و به صورت یک پیک ظاهر می‌شوند. ارتفاع و ناحیه پیک با غلظت نمونه متناسب است. با استفاده از منحنی درجه‌بندی می‌توان غلظت نمونه مجهول را محاسبه نمود [۴۵،۴۶].

۱-۲۵-۱- سیستم انتقال نمونه و واکنشگر

در دستگاه FIA از یک پمپ به عنوان واحد پیشران استفاده می‌شود که در آن یک سیال (مایع یا گاز) با حرکت دودی از درون لوله‌های پلاستیکی توسط غلتک‌هایی فشرده می‌شود و به سمت آشکارساز پمپ می‌گردد. یکی از رایج‌ترین پمپ‌هایی که در FIA استفاده می‌شود پمپ پریستالتیک^۱ است. همان‌طور که در شکل ۱-۱۲ مشاهده می‌شود، این پمپ غلتک‌هایی است که در یک مدار چرخان قرار دارند. لوله‌های حامل واکنشگرها یا جریان حامل بین غلتک‌ها و یک صفحه ثابت در بالا، قرار می‌گیرند. با چرخش مدار حلقوی غلتک‌ها لوله‌ها را فشرده کرده و جریانی در جهت چرخش مدار حلقوی ایجاد می‌گردد. سرعت

¹ Peristaltic Pump

جریان توسط سرعت موتور و قطر درونی لوله تنظیم می‌شود [۴۴].



شکل ۱-۱۲: طریقه حرکت دودی در پمپ پریستالیک

۱-۲۵-۲- ماریپچ واکنش

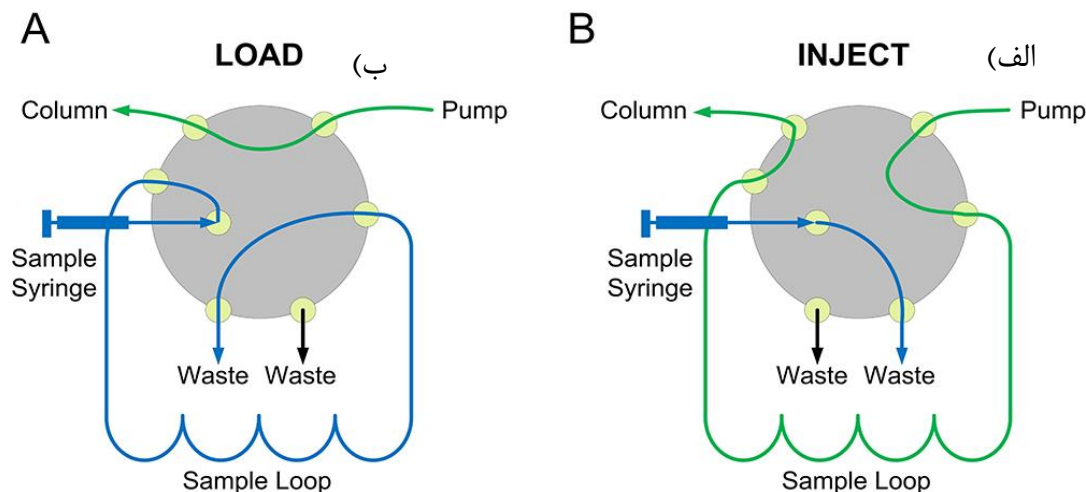
سیستم‌های با تزریق جریان اغلب حاوی یک قسمت ماریپچ لوله‌ای هستند نوعاً قطر پیچک حدود یک میلی‌متر است که هدف آن این است تا پاشیدگی محوری و مخلوط شدن شعاعی نمونه و واکنشگر را که هر دو به پیک‌های متقارن‌تری منجر می‌شوند، افزایش دهد [۴۷].

۱-۲۵-۳- سیستم تزریق نمونه

سیستم تزریق نمونه شامل دو بخش لوپ و شیر تزریق است. لوپ یا پیچه تزریق برای بارگذاری نمونه مورد بررسی در سیستم‌های جریان پیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرد و حجم نمونه تزریقی را با طول و قطر مناسب کنترل می‌کند. طولانی شدن لوپ به کار گرفته شده موجب پخش شدن نمونه در درون جریان حامل، پهن شدن و کاهش سیگنال‌ها و از دست رفتن غلظت ماکزیمم در زمان رسیدن به سل خواهد شد که این موجب خطا در اندازه‌گیری و ورود هر چه بیشتر نویزهای پمپ به درون سیگنال است. بهترین طول لوپ را از طریق بهینه کردن باید به دست آورد.

شیر تزریق دارای دو حالت باز وابسته است که در حالت باز نمونه تزریقی از طریق لوپ به درون جریان حامل تزریق می‌شود و حالت بسته که تنها جریان حامل به سمت آشکارساز حرکت می‌کند. نمایی از شیر

تزریق که در حالت بارگذاری (شکل ۱-۱۳-الف) و تزریق (شکل ۱-۱۳-ب) نمونه قرار دارد در زیر نشان داده شده است [۴۷].



شکل ۱-۱۳ سیستم تزریق نمونه در دو حالت (الف) بارگذاری و (ب) تزریق

۱-۲۵-۴- آشکارسازها

تزریق کننده‌ها و آشکارسازهای به کار رفته در تجزیه با تزریق جریان از نظر شرایط عملکرد و نوع، مشابه آن‌هایی هستند که در HPLC به کار می‌روند. هر آشکارسازی که مجهز به یک سل جریان باشد می‌تواند در FIA استفاده شود. یک آشکارساز خوب باید تنها یک حجم کوچک مرده، استحکام بالا و پاسخ سریع داشته باشد. آشکارسازی در روش‌های با تزریق جریان به وسیله دستگاه‌های جذب و نشر اتمی، فلورسان‌ها، سیستم‌های الکتروشیمیایی، شکست‌سنج‌ها، طیف‌نورسنج‌ها و نورسنج‌ها انجام شده است.

۱-۲۶- آشکارسازهای الکتروشیمیایی

در سال‌های اخیر روش‌های آشکارسازی الکتروشیمیایی در آنالیز تزریق در جریان پیوسته توسعه یافته‌اند و برای روش‌های تزریق در جریان پیوسته بسیار کارآمد هستند [۶۰]. به طور کلی، آشکارسازهای الکتروشیمیایی FIA، به سه روش زیر تقسیم می‌شوند [۴۹، ۴۸، ۳۳]:

- آشکارسازی پتانسیومتری
- آشکارسازی هدایت سنجی
- آشکارسازی آمپرومتری/ولتامتری

۱-۲۷- مروری بر کارهای گذشته

تا کنون تلاش‌های قابل توجهی برای تشخیص و اندازه‌گیری گزینشی کروم (VI) با استفاده از تکنیک‌هایی مانند استخراج فاز جامد جفت شده با طیف‌سنجی جذب اتمی [۵۰]، پلاسمای جفت شده القایی-طیف سنج جرمی [۵۰، ۵۱]، طیف‌سنجی پراکندگی رامان [۳۸]، طیف‌سنجی فلورسانس [۵۲]، الکتروفورز موئینگی با آشکارسازی اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی [۵۲، ۵۳]، لومینسانس شیمیایی [۵۴] و تشدید پلاسمون سطحی محلی با استفاده از اصلاح نانوذرات طلا [۵۴-۵۸] انجام شده است. این تکنیک‌ها عموماً گران قیمت‌اند و برای آنالیزهای درجا و سریع محدودیت دارند. در سال‌های اخیر روش‌های الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری‌های آنالیت‌ها در مقادیر بسیار کم توسعه یافته‌اند که حساسیت و گزینش پذیری بالایی دارند و نیازی به دستگاه‌های گران و پیچیده ندارند. در کارهای ابتدایی، از الکتروود قطره جیوه به دلیل عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب در ولتامتری عریان‌سازی، برای تشخیص کروم (VI)، استفاده شده است [۵۹]. در دو دهه‌ی اخیر، بهره‌گیری از CMES با مواد گوناگون، استفاده از الکتروود قطره جیوه را به دلیل سمیت آن تقریباً منسوخ کرده است. در میان اصلاح‌کننده‌های شیمیایی، نانو مواد به دلیل انتقال سریع الکترون، سطح فعال بالا و خاصیت کاتالیزوری، به‌طور گسترده‌ای برای افزایش عملکرد حسگرهای الکتروشیمیایی استفاده شده است. نانوذرات طلا به دلیل خواص شارژ/تخلیه کوانتیده، رسانایی و فعالیت کاتالیزوری و فوتوکاتالیستی یکی از رایج‌ترین نانو مواد است. تا کنون گزارش‌های زیادی مبنی بر استفاده از AuNPs برای اصلاح سطح الکتروودهای اکسید قلع-ایندیوم [۴۸]، طلا [۴۹]، تیتانیوم [۴] و کربن شیشه‌ای [۴۴] و آشکارسازی

آمپرومتری؛ اصلاح سطح الکترودهای صفحه کربنی [۴۴،۴۵] و الماس دوپ شده با بور [۶۰] و آشکارسازی ولتامتری روبش خطی^۱؛ اصلاح الکتروده کربن شیشه‌ای [۶۱] و آشکارسازی ولتامتری پالس تفاضلی جذب سطحی-برهنه‌سازی^۲ در راستای اندازه‌گیری کروم (VI) ارائه شده است. در ادامه، با توجه به مزایای بیان شده برای سیستم‌های تزریق در جریان پیوسته (بخش ۱-۲۳)، به گزارش‌هایی در زمینه اندازه‌گیری کروم (VI) به روش FIA با آشکارسازی الکتروشیمیایی اشاره شده است.

یانگ^۳ و هوانگ^۴ در سال ۲۰۰۱ با بهره‌گیری از اثر الکتروکاتالیستی پلی آنیلین، یک الکتروده کامپوزیت پلی آنیلین/پلی استایرن تهیه و به‌منظور اندازه‌گیری بر خط کروم (VI) در سیستم FIA استفاده کردند. در این روش مخلوطی از الکترولیت حامل و آنالیت توسط پمپ پرستالتیک به یک ستون تبادل آنیون تزریق و کروم (VI) در ستون مذکور بازداری شد. سپس آنالیت بازداری شده، توسط پتاسیم هیدروکسید به عنوان حلال شویشی به سمت آشکارساز هدایت و به روش آمپرومتری تعیین مقدار شد. در این روش پارامترهایی از قبیل پتانسیل اعمالی (۰/۰ ولت بهینه)، pH و سرعت جریان الکترولیت حامل، مورد بررسی قرار گرفت و تحت شرایط بهینه ناحیه خطی ۰/۰۸ - ۳۲/۰۰ و حد تشخیص ۰/۰۰۴ میکروگرم بر لیتر گزارش شد [۶۲].

در سال ۲۰۰۷، گارسیا داویلا^۵ و همکارانش سیستمی مبنی بر اندازه‌گیری بر خط کروم (VI) به روش FIA توسعه دادند که بر اساس احیای کروم (VI) به کروم (III) و اکسایش ۵،۱-دی فنیل کاربازید (DPCI) به ۵،۱-دی فنیل کاربازون (DPCO) بر سطح الکتروده خمیر کربن است. در این روش محلول کروم (VI) از طریق یک شیر تزریق به ۰/۱ HCl مولار به عنوان الکترولیت حامل به همراه DPCI تزریق شد و تغییرات جریان نسبت به پتانسیل اعمالی، بر اثر تشکیل کمپلکس DPCI-Cr به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد. در این پژوهش عواملی مانند پتانسیل اعمالی، pH، سرعت جریان الکترولیت حامل، نسبت کروم (VI) به

¹ Linear sweep voltammetric

² Differential pulse adsorptive stripping voltammetry

³ Yang

⁴ Huang

⁵ Garcia-davila

DPCI و حجم نمونه تزریقی بهینه‌سازی شد. در شرایط بهینه رفتار خطی در گستره ۱۸/۲ تا ۱۰۹/۲ میلی گرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹ و حد تشخیص ۲۳/۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شد [۶۳].

مارسین ویچورک^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ با بهره‌گیری از پدیده‌ی الکتروتنش^۲، روشی برای اندازه‌گیری کروم (VI) در سیستم‌های تزریق در جریان پیوسته ارائه کردند. در این پدیده، نیروهای الکترواستاتیکی ابعاد دی‌الکتریک را تغییر می‌دهند. بر این اساس الکتروود طلا اصلاح شده با تیول‌های عامل دار به عنوان یک لایه دی‌الکتریک عمل کرده و اندازه‌گیری‌ها شامل ثبت رابطه بین ظرفیت خازنی دی-الکتریک و تغییر پتانسیل الکتروود کار پس از تزریق غلظت‌های مختلف آنالیت انجام شد. در این روش تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون با ضریب همبستگی ۰/۹۹، در گستره ۵۰ - ۵۰۰ نانومولار رفتار خطی نشان داد. همچنین حد تشخیص روش ۴/۷ نانومولار و انحراف استاندارد نسبی آن کمتر از ۴٪ گزارش شده است [۶۴].

امیرحسین مومنی و همکاران در سال ۲۰۱۷ با اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره و پلی متیلن بلو^۳، موفق به اندازه‌گیری کروم (VI) در حضور کروم (III) شدند. در این روش که از تکنیک آمپرومتری در سیستم تزریق در جریان پیوسته استفاده شده، پارامترهایی از قبیل pH، نوع و غلظت و سرعت جریان الکتروولیت حامل، حجم و غلظت نانولوله‌های کربنی، قدرت یونی، حجم نمونه تزریقی بهینه‌سازی شدند و تحت شرایط بهینه، رابطه‌ی خطی بین سیگنال و غلظت کروم (VI) در ناحیه‌ی غلظتی ۳۵ تا ۰/۲ میکرومولار و حد تشخیص روش ۰/۰۷ میکرومولار گزارش شده است [۴۷].

در سال ۲۰۱۸، سویرامانی^۴ و همکارانش طرحی برای اندازه‌گیری هم‌زمان کروم (VI) و کروم (III) توسعه دادند که بر اساس سیستم تزریق در جریان پیوسته استوار بود. آن‌ها در این مطالعه دو الکتروود کربن

¹ Marcin Wieczorek

² electrostriction

³ poly methylene blue

⁴ Subramanian

شیشه‌ای را به‌طور کاملاً مشابه با نانو فیبرهای کربنی (CNF)، محلول چیتوسان (CHIT) و محلول طلا (Au^{3+}) به روش قطره گذاری اصلاح کردند و با اعمال پتانسیل ثابت، الکترود $\text{GCE/CNF-CHIT@Au}_{\text{nano}}$ تهیه شد. الکترودهای اصلاح شده در فولوسل الکتروشیمیایی بسته شدند و با استفاده از دو دستگاه پتانسیواستات، به یکی از الکترودها پتانسیل ثابت ۰/۱ ولت (W_1) و به دیگری پتانسیل ثابت ۱/۰ (W_2) ولت نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید، با استفاده از تکنیک آمپرومتری اعمال شد. از بافر فسفاتی $\text{pH} = ۲/۰$ به عنوان الکترولیت حامل استفاده و مخلوطی از کروم (VI) و کروم (III) به آن تزریق شد. در نهایت آمپروگرام-هایی ناشی از احیای کروم (VI) به کروم (III) در سطح الکترود W_1 و اکسایش کروم (III) به کروم (VI) در سطح الکترود W_2 ثبت شدند. در این روش پاسخ الکترودها نسبت به غلظت هر دو آنالیت در گستره ۰/۱ تا ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر خطی بود و حد تشخیص آن برای کروم (VI) و کروم (III) به ترتیب ۰/۳۲ و ۰/۶۹ میکروگرم بر لیتر گزارش شد [۶۵].

۱-۲۸- نوآوری

از طرفی با سیر مختصری در مقالات علمی، می‌توان روند رو به رشد استفاده از نانو مواد و در بین آن‌ها نانوذرات طلا عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی متفاوت در تهیه و اصلاح الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری انواع آنالیت‌ها را مشاهده کرد و از طرف دیگر تاثیر مثبت روش‌های FIA در این اندازه‌گیری‌های شیمیایی، قابل اغماض نیست. با توجه به توضیحات داده شده در بخش‌های پیشین در مورد سمیت کروم (VI)، روش‌های گوناگونی برای اندازه‌گیری آن بر پایه تکنیک‌های الکتروشیمیایی مبنی بر استفاده از نانوذرات طلا و روش‌های FIA به صورت جداگانه توسعه یافته است و طبق بررسی‌های ما، تنها یک گزارش در مورد استفاده نانوذرات طلا در اندازه‌گیری کروم (VI) و کروم (III) به روش FIA وجود دارد. ضمناً هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از خواص ردوکس گالیک اسید در اندازه‌گیری کروم (VI) به صورت الکتروشیمیایی وجود ندارد.

ایده‌ی اصلی پروژه‌ی حاضر، برگرفته از مقاله چن دونگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۵، است. آن‌ها از گالیک اسید به عنوان عامل پوشاننده^۲ در سنتز نانوذرات طلا استفاده کرده و به کمک نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید (GA-AuNPs) حاصل، یک روش رنگ سنجی برای تشخیص انتخابی کروم (III) و کروم (VI) توسعه دادند. در این روش نشان داده شد که GA-AuNPs، توانایی مطلوبی در اتصال به کروم در حضور سایر گونه‌های فلزی دارد که احتمالاً ناشی از کئوردیناسیون چند ظرفیتی گونه‌های متداول کروم، با گروه‌های فنولی گالیک اسید است [۵۷].

همچنین، هاشوین وی.اس گانش^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۹، با استفاده از اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با نانو کامپوزیت گرافن اکساید احیا شده و نانولوله‌های کربنی چند جداره

¹ Chen Dong

² Capping agent

³ Ganesh

(GCE/rGO/MWCNTs)، حسگری برای اندازه‌گیری GA-AuNPs توسعه دادند. در این مقاله، برگشت-

پذیری اکسید و احیای گالیک اسید روی سطح نانوذرات طلا نشان داده شده است [۱۵].

سرانجام با نگرشی در بخش مروری بر کارهای گذشته و مقالات مذکور، برای نخستین بار، امکان استفاده

از خاصیت اکسید و احیای برگشت‌پذیر گالیک اسید بر روی AuNPs به عنوان اصلاح کننده بر سطح الکترو

کربن شیشه‌ای برای اندازه‌گیری کروم (VI) به روش FIA مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش نانولوله-

های کربنی چند جداره نیز در ساخت حسگر پیشنهادی به کار رفته است.

در راستای این هدف، سنتز سبز نانوذرات طلا با استفاده از گالیک اسید انجام شد و از GA-AuNPs

حاصل و سوسپانسیون یکنواختی از نانولوله‌های کربنی چند جداره، در اصلاح سطح الکترو کربن شیشه‌ای

با روش قطره‌گذاری استفاده شد و بر این اساس حسگر GCE/MWCNTs/GA-AuNPs تهیه شد. حسگر

مذکور در اندازه‌گیری مقدار کروم (VI) به روش FIA در نمونه آب شهرستان‌های سبزوار و شاهرود با

موفقیت استفاده شد. از مزایای روش پیشنهادی می‌توان به اقتصادی بودن، عدم استفاده از مواد سمی،

گزینش‌پذیری عالی و رنج خطی گسترده و قابلیت استفاده در نمونه‌های حقیقی و آنالیزهای درجا اشاره

کرد.

فصل ۲: تجربی

همان‌طور که در فصل قبل بیان شد، کروم (VI) عنصری بسیار پرکاربرد و البته سمی و سرطان‌زا است که این مهم، اندازه‌گیری کروم (VI) را به امری ملزم تبدیل کرده است. در این راستا، روش‌ها و تجهیزات گوناگونی توسعه یافته است که عموماً شامل محدودیت‌های جدی از جمله هزینه زیاد خرید تجهیزات، نگهداری از آن‌ها، نیاز به اپراتور ماهر و غیره هستند که توسعه‌ی روش‌های الکتروشیمیایی تا حد زیادی به جبران این محدودیت‌ها کمک کرد. همان‌طور که در بخش مروری بر کارهای گذشته (بخش ۱-۲۷) بیان شد، روش‌های الکتروشیمیایی متعددی در راستای اندازه‌گیری کروم (VI) توسعه یافته‌اند که از الکترودهای اصلاح شده و تکنیک‌های مختلفی بهره برده و به شرح روش‌های تزریق در جریان پیوسته و آشکارسازی الکتروشیمیایی کروم (VI) پرداخته شد.

در این پروژه، حسگری الکتروشیمیایی بر پایه نانولوله‌های کربنی- نانوذرات طلا پوشانده شده با گالیک اسید طراحی و توسعه یافت و در سیستم تزریق در جریان پیوسته برای آشکارسازی و اندازه‌گیری کروم (VI) در حضور کروم (III)، توسط تکنیک آمپرومتری، به کار برده شد.

همان‌طور که در فصل قبل گفته شد، پاسخ‌های الکتروشیمیایی و پارامترهایی مانند حساسیت و گزینش پذیری کاملاً به خواص اصلاح کننده سطح الکتروده بستگی دارد. به همین در این فصل به معرفی دستگاه‌ها و محلول‌های مورد استفاده، نحوه سنتز نانوذرات، آماده‌سازی الکتروده قبل از اصلاح و نحوه‌ی اصلاح الکترودها پرداخته شده است. معرفی سیستم الکتروشیمیایی و FIA، بررسی ویژگی‌ها و ریخت‌شناسی نانوذرات و الکتروده اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی- نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید (GCE/MWCNTs/GA-AuNPs) در فصل سوم مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

تحقیقات و فعالیت‌های آزمایشگاهی در این پروژه، به کمک تجهیزات و دستگاه‌های زیر انجام شد:

- پتانسیواستات (مدل EM-STAT3)، جهت ثبت ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، آمپرومتری و کروئوآمپرومتری
- پتانسیواستات-گالوانواستات ایویوم^۱ (مدل Compactstat)، جهت ثبت طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی
- الکتروُد مرجع Ag/AgCl (KCl 3/0M) جهت استفاده در میکرو سل، ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شاهرود
- الکتروُد سیم پلاتین به‌عنوان الکتروُد کمکی، جهت استفاده در میکرو سل، ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شاهرود
- الکتروُد کربن شیشه‌ای (GCE)^۲ (با قطر ۲/۰ میلی‌متر)، جهت استفاده در میکرو سل به‌عنوان الکتروُد کار، ساخته شده در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شاهرود
- سل سه الکتروودی شیشه‌ای ۱۰/۰ میلی‌لیتری
- الکتروُد مرجع Ag/AgCl (KCl 3/0M) ساخت شرکت آذر الکتروُد
- الکتروُد سیم پلاتین به‌عنوان الکتروُد کمکی، ساخت شرکت آذر الکتروُد
- دستگاه فراصوت باندلین^۳ - سونورکس دیجیتک مدل DT510H جهت یکنواخت کردن نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید و همگن کردن نانولوله‌های کربنی چند جداره در محلول دی‌متیل فرماید

^۱ Ivium

^۲ Glassy Carbon Electrode

^۳ Bandelin- Sonorex Digitec

- pH متر، مترآهم^۱ مدل ۷۴۴ جهت اندازه گیری pH محلول ها
- ترازوی تجزیه ای با دقت ۰/۱ میلی گرم سارتریوس^۲ مدل A200S جهت توزین
- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ساخت کشور آلمان شرکت سیگما مدل HV-300 جهت بررسی سطح الکتروود اصلاح نشده و الکترودهای اصلاح شده
- میکروپیپت ساخت شرکت اپندورف^۳ به منظور قطره گذاری نانولوله های کربنی چند جداره و نانوذرات طلا برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه ای
- پمپ پریستالتیک مجهز به لوله های سیلیکونی با قطرهای داخلی مختلف و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم با نام الکترولب^۴ و مدل تجاری PP203V برای جاری کردن الکترولیت و نمونه در سیستم تزریق در جریان
- لوله های تفلونی با قطر داخلی ۰/۸ میلی متر برای مارپیچ واکنش، پیچه تزریق و انتقال دهنده محلول ها
- شیر تزریق^۵ شش راهه رئوداین^۶ مدل 5011 ساخت شرکت ساپلکو^۷ جهت بارگیری و تزریق محلول مورد نظر در الکترولیت حامل
- سانتریفیوژ دور بالا ساخت شرکت فروی لا بو^۸ کشور فرانسه جهت جداسازی نانوذرات طلا سنتز شده از محلول گالیک اسید واکنش نداده
- هیترا/ استیرر^۹ ساخت کشور آلمان به منظور سنتز نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید

¹ Metrohm

² Sartorius Analytic

³ Eppendorf

⁴ Electrolab

⁵ Injection valve

⁶ Rheodyne

⁷ Supelco

⁸ Froilabo

⁹ Heydolph

- دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری FT-IR (مدل رایلی^۱) ساخت کشور چین به منظور بررسی و شاخصه‌یابی GA-AuNPs سنتز شده
- اسپکتروفتومتر مرئی-ماورا بنفش (مدل رایلی) ساخت کشور چین جهت بررسی طیف LSPR برای GA-AuNPs
- اسپکترومتر نشری پلاسما جفت شده القایی^۲ (ICP-OES) مدل اپتیما ۳۸۳۰۰ جهت بررسی نمونه‌های حقیقی

۲-۲- مواد و محلول‌های مورد استفاده

نام مواد، فرمول شیمیایی و شرکت سازنده در جدول ۲-۲ خلاصه شده‌اند. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بودند و در تهیه همه محلول‌ها از آب مقطر استفاده شد.

✓ برای تهیه سوسپانسیون یکنواخت MWCNTs با غلظت ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر، ۱۰/۰ میلی گرم MWCNTs با ۱۰/۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید در بالن حجمی ۱۰ میلی لیتر به حجم رسید و سپس مخلوط حاصل در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه با تابش دهی فراصوت کاملاً همگن شد.

✓ ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مادر طلا با غلظت ۲۵/۰ میلی مولار از انحلال ۱/۰ گرم نمک HAuCl_4 در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری به دست آمد. از رقیق سازی ۱/۰ میلی لیتر محلول مادر طلا تا حجم ۵/۰ میلی لیتر، محلولی با غلظت ۵/۰ میلی مولار به دست آمد و برای سنتز نانوذرات طلا مورد استفاده قرار گرفت.

^۱ Rayleigh

^۲ Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer

^۳ Perkin Elmer Optima 8300

✓ ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مادر گالیک اسید ۳۰/۰ میلی مولار، از انحلال ۰/۵۱۰۴ گرم از آن در

آب مقطر در بالن حجمی تهیه شد. محلول حاصل دور از نور و در یخچال نگهداری شد. سپس

با رقیق سازی متوالی، محلول با غلظت ۲۵۰ میکرو مولار آن تهیه گردید.

✓ ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول مادر با غلظت ۲۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) نسبت به کروم (VI)

از انحلال ۰/۵۶۵۷ گرم از نمک پتاسیم دی کرومات در بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری تهیه

شد. سپس محلول هایی با غلظت کمتر، از رقیق سازی محلول مادر به صورت روزانه تهیه گردید.

✓ ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار، از انحلال ۴ گرم NaOH در بالن حجمی

برای تنظیم pH محلول های بافر، تهیه شد.

✓ نحوه ی تهیه محلول های بافر فسفاتی (PBS)^۱ با غلظت ۰/۱۰ مولار در ناحیه ۵/۱ – ۲/۰ pH،

در جدول ۱–۲ خلاصه شده است. pH تمامی محلول ها قبل از رسیدن به حجم ۱۰۰/۰ میلی لیتر

(در صورت لزوم) با HCl یا NaOH ۱/۰ مولار به کمک pH متر تنظیم گشت و سپس تا خط

نشان رقیق شدند.

جدول ۱–۲ تهیه محلول های PBS در ناحیه ۵/۱ – ۲/۰ pH

pH	۲/۰	۲/۵	۳/۰	۳/۵	۳/۸	۴/۱	۴/۵	۴/۸	۵/۱
H ₃ PO ₄ (ml)	۰/۳۶	۰/۱۹	۰/۰۷۴	۰/۰۲۵	۰/۰۱۲	۰/۰۰۶	–	–	–
NaH ₂ PO ₄ (g)	۰/۶۵۲	۱/۰۹	۱/۳۷	۱/۵۰	۱/۵۳	۱/۵۵	۱/۵۶	۱/۵۵	۱/۵۵
Na ₂ HPO ₄ (g)	–	–	–	–	–	–	۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۱۱

$$Mw_{NaH_2PO_4} = 156/01 \text{ g/mol}$$

$$Mw_{Na_2HPO_4} = 141/96 \text{ g/mol}$$

$$C_{H_3PO_4} = 16/307 \text{ mol/L}$$

¹ Phosphate buffer solution

✓ محلول بافر سیتراتی با غلظت ۰/۱۰ مولار و $\text{pH} = ۳/۸۰$ ، از انحلال ۱/۴۷ گرم سیتریک اسید

و ۰/۸۸ گرم تری سدیم سیترات در بالن حجمی ۱۰۰/۰۰ میلی لیتری و سپس تنظیم pH با

دستگاه pH متر، تهیه شد.

✓ محلول بافر فتالات با غلظت ۰/۱۰ مولار و $\text{pH} = ۳/۸$ از اختلاط محلول های پتاسیم هیدروژن

فتالات ۰/۱۰ مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار و سپس تنظیم pH آن با دستگاه pH متر،

تهیه شد.

✓ محلول مادر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار از محلول غلیظ آن تهیه و سپس محلول $۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$

مولار با شش مرحله رقیق سازی از محلول ۱/۰ مولار آن در بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتر تهیه شد تا

به عنوان الکترولیت حامل بررسی شود.

✓ محلول مادر پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱ مولار از انحلال ۱/۰۱۱ گرم نمک KNO_3 در بالن

حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. سپس محلول هایی با غلظت کمتر، از رقیق سازی محلول

مادر به صورت روزانه تهیه شد.

جدول ۲-۲ لیست و مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه

شماره ردیف	نام ترکیب شیمیایی	فرمول شیمیایی	درصد خلوص	نام شرکت سازنده
۱	گالیک اسید	$(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$	> ۹۷	سیگما-آلدریج ^۱
۲	کلروآریک اسید	HAuCl_4	۹۹/۵	مرک ^۲
۳	نانولوله‌های کربنی چند جداره بدون عامل	-	-	نوترینو ^۳
۴	سدیم دی هیدروژن فسفات ^۴	NaH_2PO_4	۹۹	مرک
۵	سدیم هیدروژن فسفات ^۵	Na_2HPO_4	۹۹	مرک
۶	فسفریک اسید	H_3PO_4	۷۵	مرک
۷	سدیم هیدروکسید	NaOH	۹۸	مرک
۸	دی متیل فرم‌آمید	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	> ۹۹	مرک
۹	اتانول شستشو	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	۹۶	کیان کاوه آزما ^۶
۱۰	هیدروکلریک اسید	HCl	۳۷	مرک
۱۱	استیک اسید	CH_3COOH	۱۰۰	مرک
۱۲	سدیم استات	CH_3COONa	۱۰۰	مرک
۱۳	پتاسیم نیترات	KNO_3	۹۸	مرک
۱۴	پتاسیم هگزاسیانو فرات	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	> ۹۹	مرک
۱۵	پتاسیم هگزاسیانو فریت	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	> ۹۹	مرک
۱۶	پتاسیم هیدروژن فتالات	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	> ۹۹	مرک
۱۷	سیتریک اسید	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	> ۹۹	مرک
۱۸	تری سدیم سیترات دو آب	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	> ۹۹	مرک
۱۹	پتاسیم دی کرومات	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	> ۹۹	مرک
۲۰	کروم (III) نیترات نه آب	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	> ۹۹	مرک

¹ Sigma-Aldrich

² Merk

³ Neutrino

⁴ Sodium dihydrogen phosphate

⁵ Sodium hydrogen phosphate

⁶ Kian kaveh azma

۲-۳- سنتز سبز نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید

(GA-AuNPs)

نانوذرات طلای عامل دار از طریق احیای نمک HAuCl_4 با گالیک اسید مطابق روش پیشنهاد شده در مرجع، با اندکی تغییر تهیه شدند [۵۷]. به طور خلاصه، ۵/۰ میلی لیتر محلول آبی HAuCl_4 (۵/۰ میلی مولار) به آرامی به ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول آبی گالیک اسید (۲۵۰ میکرومولار) در حالی که با سرعت زیاد هم زده می شد، اضافه گردید. واکنش به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت و رنگ محلول از زرد به قرمز یا قوتی تغییر کرد. سپس محلول کلونیدی حاصل به لوله فالکن منتقل و با سرعت ۹۳۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول روی آن به منظور حذف گالیک اسید واکنش نداده جدا شد.

GA-AuNPs با آب مقطر شسته شده و مطابق قبل به دقت از آب جدا گردید، سپس نانوذرات (به صورت محلول روغنی) در ته لوله فالکن جمع آوری شدند. آزمایش های اولیه نشان داد نانوذرات سنتز شده نیاز به رقیق سازی دارند. به همین دلیل ۱۰ میکرولیتر از نانوذرات سنتز شده، ابتدا با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق و برای اصلاح الکتروود مورد استفاده قرار گرفت. سپس همین نانوذرات، دوباره سانتریفیوژ شده و با آب مقطر تا حجم مورد نظر رقیق شد. بررسی های انجام شده، بیشترین سیگنال را در حجم ۶/۰ میلی لیتر نشان داد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون گالیک اسید، GA-AuNPs حاصل پس از رقیق سازی با ۶/۰ میلی لیتر آب مقطر، در یخچال و دور از تابش نور نگهداری شد.

۲-۴- آماده سازی سازی الکتروود کربن شیشه ای قبل از اصلاح

برای آماده سازی الکتروود کربن شیشه ای (GCE) قبل از اصلاح، به این صورت عمل شد: ابتدا، سطح الکتروود کربن شیشه ای به منظور دستیابی به یک سطح صیقلی و براق، با استفاده از دوغابی از پودر آلومینا (با میانگین اندازه ذرات $0.5 \mu\text{m}$) بر روی صفحه سایش مخصوص الکتروود، پولیش داده شد. به منظور زدودن ناخالصی های احتمالی موجود در سطح الکتروود، الکتروود به وسیله اتانول، در حمام فراصوت به مدت ۵ دقیقه شستشو داده شد و پس از شستشو و خشک کردن، برای ساخت الکتروودهای اصلاح شده مورد نظر، مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۵- تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی

چند جداره (GCE/MWCNTs)

برای تهیه الکتروود GCE/MWCNTs، ابتدا مخلوط کاملاً همگنی از نانولوله های کربنی چند جداره در دی متیل فرمامید با نسبت مشخص ۱ میلی گرم بر میلی لیتر (دانسیته بهینه) تهیه و سپس ۱۰ میکرولیتر از این مخلوط به کمک میکروپیت در سطح الکتروود کربن شیشه ای که سطح آن قبلاً آماده شده بود، قطره گذاری شد. سرانجام، حلال (دی متیل فرمامید)، با کمک لامپ تنگستن تبخیر شد و الکتروود حاصل با عنوان GCE/MWCNTs، نام گذاری گردید.

۲-۶- تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات طلا

پوشیده شده با گالیک اسید (GCE/GA-AuNPs)

پس از آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه‌ای به روش بیان شده در بخش ۲-۴، ۱۳ میکرولیتر (حجم بهینه GA-AuNPs) از مخلوط همگن نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید به کمک میکروپیت روی الکتروود GCE قطره‌گذاری و سپس در دمای محیط خشک گردید. الکتروود تهیه شده، با عنوان GCE/GA-AuNPs، نام‌گذاری گردید. نهایتاً الکتروود حاصل با آب مقطر شسته شد و به‌منظور رسیدن به پایداری و حذف مواد واکنش نداده، به سل الکتروشیمیایی حاوی بافر استاتی ۰/۱ مولار با $\text{pH} = 3/8$ (بافر و pH بهینه) منتقل شد و با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای، تعداد ۵ چرخه متوالی در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۰ ولت (نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید) روی آن اعمال گردید.

۲-۷- تهیه الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله کربنی چند

جداره و نانوذرات طلای پوشیده شده با گالیک اسید

(GCE/MWCNTs/GA-AuNPs)

برای تهیه الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs، از روش اصلاح لایه به لایه استفاده شد. ابتدا مطابق بخش ۲-۵، الکتروود GCE/MWCNTs تهیه گردید و سپس حجم ۱۳ میکرولیتر از نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید به روش قطره‌گذاری با کمک میکروپیت، در سطح الکتروود GCE/MWCNTs قرار گرفت و در دمای محیط خشک شد. الکتروود حاصل با عنوان GCE/MWCNTs/GA-AuNPs نام‌گذاری گردید. سپس سطح الکتروود با آب مقطر شسته شد و به سل الکتروشیمیایی حاوی بافر استاتی با غلظت

۰/۱ مولار بافری شده در $\text{pH} = 3/8$ منتقل شد و به روش ولتامتری چرخه‌ای، تعداد ۵ چرخه متوالی در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۰ ولت (نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید) به آن اعمال گردید تا مواد واکنش نداده حذف شده و پاسخ الکتروود پایدار گردد.

به‌منظور بررسی مورفولوژی و تغییرات ایجاد شده روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای قبل و بعد از اصلاح به روش‌های توضیح داده شده در بخش ۲-۴ تا ۲-۷، از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FE-SEM) استفاده شد. همچنین با هدف بررسی میزان مقاومت انتقال بار الکترودهای اصلاح شده و واکنشگر انتخابی، از مطالعات طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی و برای اندازه‌گیری سطح فعال الکتروشیمیایی الکترودهای مذکور از روش کرونو آمپرومتری استفاده شد. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در فصل بعدی گزارش شده است.

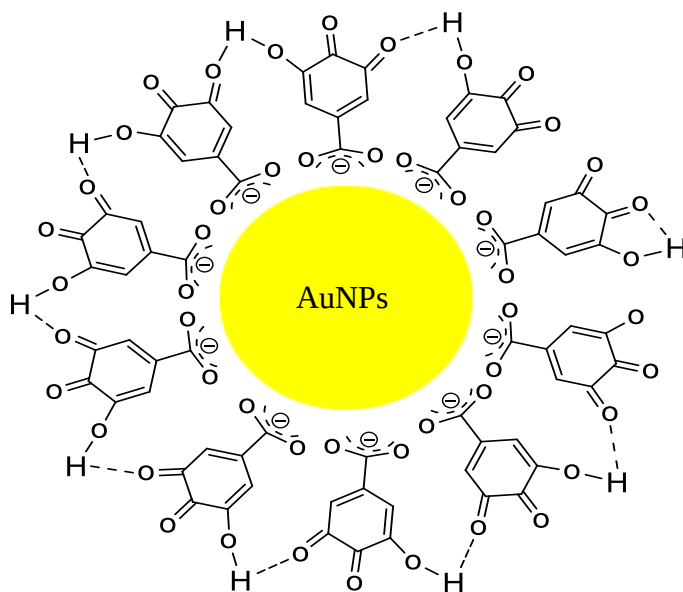
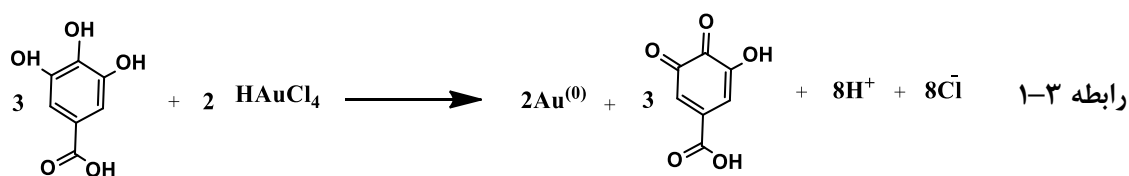
¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

فصل ۳: بحث و نتایج

در این فصل، اطلاعات تجربی به دست آمده از فصل تئوری از قبیل مشخصه‌یابی GA-AuNPs سنتز شده به روش بیان شده در بخش ۳-۲ و الکترودهای اصلاح شده که در بخش ۴-۲ تا ۷-۲ توضیح داده شد، گزارش خواهد شد. همچنین مقایسه الکترودهای اصلاح شده، پارامترهای آماری و اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی در این فصل بیان شده است.

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات پوشیده شده با گالیک اسید (GA-AuNPs)

رابطه ۳-۱، مکانیسم سنتز نانوذرات طلای پوشیده شده با گالیک اسید و شکل ۳-۱، نمایی از این نانوذرات را به همراه پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی^۱ و بین مولکولی^۲ نشان می‌دهد [۱۵].



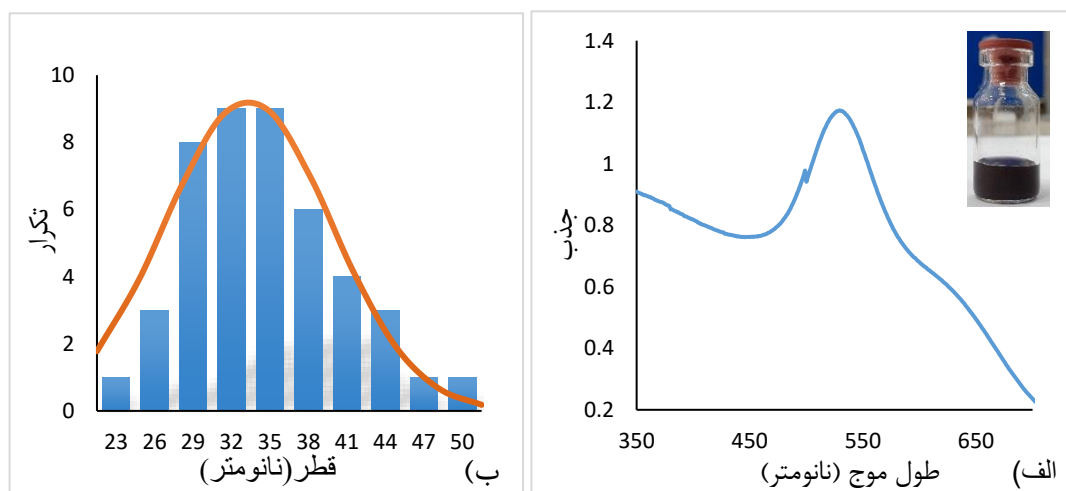
شکل ۳-۱ نمایی از یک نانوذره طلا پوشیده شده با گالیک اسید [۱۵]

^۱ Intramolecular

^۲ Intermolecular

۳-۱-۱- بررسی طیف نوری و توزیع اندازه GA-AuNPs

خواص نوری نانوذرات طلائی کروی به شدت به قطر نانوذرات وابسته است. تغییر رنگ محلول طلا از زرد کم‌رنگ به صورتی، قرمز، ارغوانی و بنفش (۵۰۰/۰ تا ۵۷۰/۰ نانومتر) نشان دهنده تشکیل نانوذرات کروی شکل است؛ بنابراین، پیشرفت و تکمیل واکنش معمولاً با به دست آوردن طیف‌های UV-Vis دنبال می‌شود زیرا نانوذرات طلا دارای طیف تشدید پلاسمون سطحی (SPR) مشخص در محدوده طول‌موج مرئی هستند (بخش ۱-۱۲) [۱۵]. در این راستا، سنتز GA-AuNPs سنتز شده، با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی به همراه تصویر نانوذرات، در شکل ۳-۲ (الف)، آورده شده است که ماکزیمم جذب در ۵۳۰/۰ نانومتر، سنتز موفق GA-AuNPs را تایید می‌کند. علاوه بر این، از طریق بررسی تصاویر گرفته شده از سطح الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/AuNPs توسط تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FE-SEM) و با استفاده نرم‌افزار دی‌جی مایزر^۲، متوسط اندازه GA-AuNPs سنتز شده، ۳۵ نانومتر تخمین زده شد. نمودار توزیع اندازه نانوذرات در شکل ۳-۲ (ب)، آورده شده است.



شکل ۳-۲ (الف) طیف تشدید پلاسمون سطحی GA-AuNPs، (ب) نمودار توزیع اندازه GA-AuNPs

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

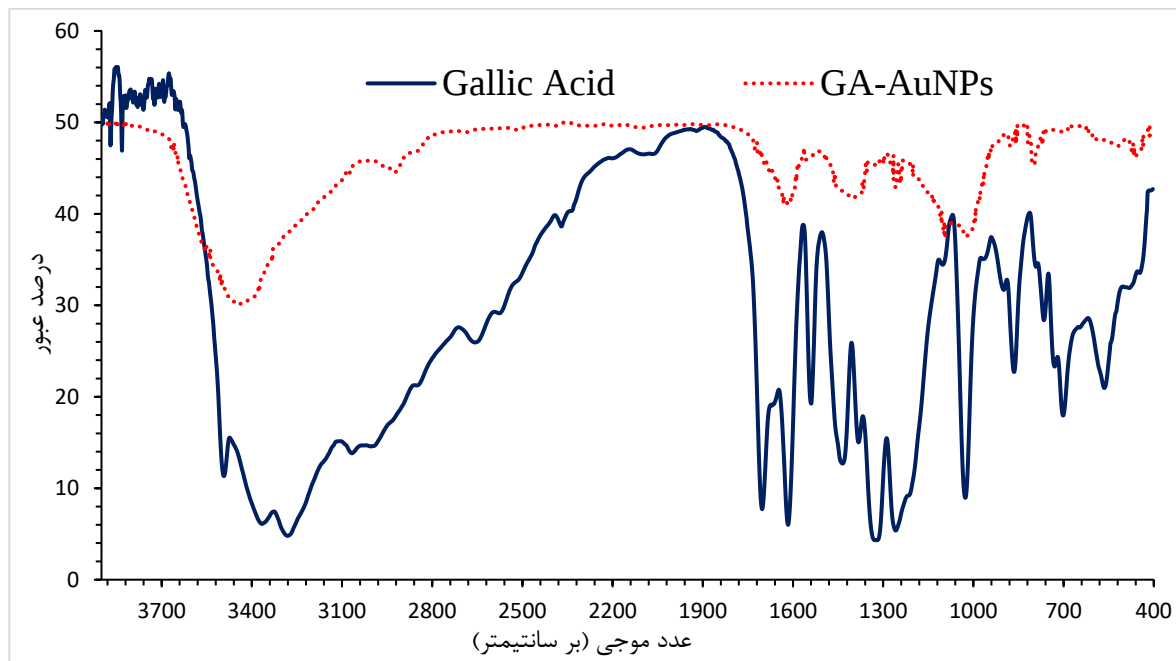
² Digimizer

۳-۱-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه GA-AuNPs

به منظور بررسی و مشخصه‌یابی گروه‌های عاملی موجود بر روی نانوذرات، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) انجام شد. شکل ۳-۳، مقایسه طیف FT-IR گالیک اسید خالص و نانوذرات طلا سنتز شده با گالیک اسید (خشک شده) را نشان می‌دهد. در طیف گالیک اسید خالص، یک نوار شدید و پهن در محدوده ۲۴۰۰ تا 3500 cm^{-1} پیک شدید و باریک 1702 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های O-H و C=O کربونیل بوده و نشان دهنده گروه کربوکسیل در گالیک اسید است. سه پیک موجود در نقاط ۱۶۱۸، ۱۵۴۱ و 1440 cm^{-1} ، عموماً بیانگر ارتعاشات کششی پیوند C-C در حلقه آروماتیک‌اند. همچنین پیک‌های ناحیه ۱۰۰۰ تا 1300 cm^{-1} می‌توانند نشان‌دهنده ارتعاش کششی پیوند C-O و ارتعاش خمشی پیوند O-H گالیک اسید باشند [۶۶].

در طیف مربوط به GA-AuNPs، پیک شدید و پهن در ناحیه 2770 cm^{-1} تا 3660 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه O-H است که اغلب، ارتعاش کششی پیوند C-H در ناحیه 3100 cm^{-1} را می‌پوشاند. همان‌طور که مشاهده می‌شود ارتعاش کششی پیوند C-O و ارتعاش خمشی پیوند O-H در نواحی ۱۰۰۰ الی 1300 cm^{-1} هنوز حفظ شده است اما شدت آن به وضوح کاهش یافته است. بعلاوه، یک جابه‌جایی در پیک مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل (از 1702 cm^{-1} در طیف گالیک اسید خالص) به 1620 cm^{-1} مشاهده می‌شود که پیک‌های مرتبط با ارتعاشات کششی C-C در ۱۶۱۸ و 1541 cm^{-1} را نیز پوشانده است و ممکن است ناشی از اثر القایی بین نانوذرات طلا متراکم الکترونی و گالیک اسید باشد. این شواهد (کاهش شدت جذب و جابه‌جایی ایجاد شده) تایید می‌کند گروه فنولی (OH) در گالیک اسید، با نانوذرات طلا برهمکنش داشت و به فرم کینون اکسید شده و الکترون‌های لازم برای احیای Au(III) را فراهم می‌کند. همچنین اتصال بخش کربوکسیلیک GA به سطح نانوذره، با کاهش شدت نوار موجود در ناحیه ۲۴۰۰ تا 3500 cm^{-1} در طیف مربوط به GA که شامل ارتعاشات کششی O-H گروه کربوکسیلیک است،

تایید می‌شود. نوار در نزدیکی 3500 cm^{-1} می‌تواند مربوط به شبکه‌ی پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی گروه‌های فنولی روی سطح GA-AuNPs هم باشد که با ارتعاشات کششی O-H هم‌پوشانی دارد [۱۵,۴۰].



شکل ۳-۳ مقایسه طیف FT-IR گالیک اسید خالص (....) و گالیک اسید روی سطح نانوذرات (-)

۳-۱-۳- اندازه‌گیری سطح فعال الکتروشیمیایی^۱ (ECSA) برای

الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده به وسیله کروئوآمپرومتری

مساحت سطح هندسی که از ملاحظات اندازه و شکل ذرات موجود در سطح محاسبه می‌شود، یک تقریب نادرست از ECSA است. سطح فعال الکتروشیمیایی، ناحیه‌ای از سطح الکتروده را نشان می‌دهد که برای انتقال و/یا ذخیره‌سازی بار در دسترس الکترولیت است. در الکترودهایی مثل الکتروده قطره‌ای جیوه به دلیل همگن بودن سطح قطره، فاکتور زبری^۲ (ناهمواری) برابر با یک است، در نتیجه سطح فعال الکتروشیمیایی، همان ناحیه هندسی قطره است؛ اما وجود ناهمواری و ناهمگنی در سطح الکترودهای جامد و مخصوصاً

^۱ Electrochemically active surface area

^۲ Roughness Factor

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی باعث شده است تا ارزیابی ECSA در الکترودهای اصلاح شده شیمیایی امری ضروری باشد. به این منظور در این مطالعه با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری در شرایط کنترل شده با انتشار و به کارگیری معادله کاترل (رابطه ۲-۳) سطح فعال الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده اندازه‌گیری شد.

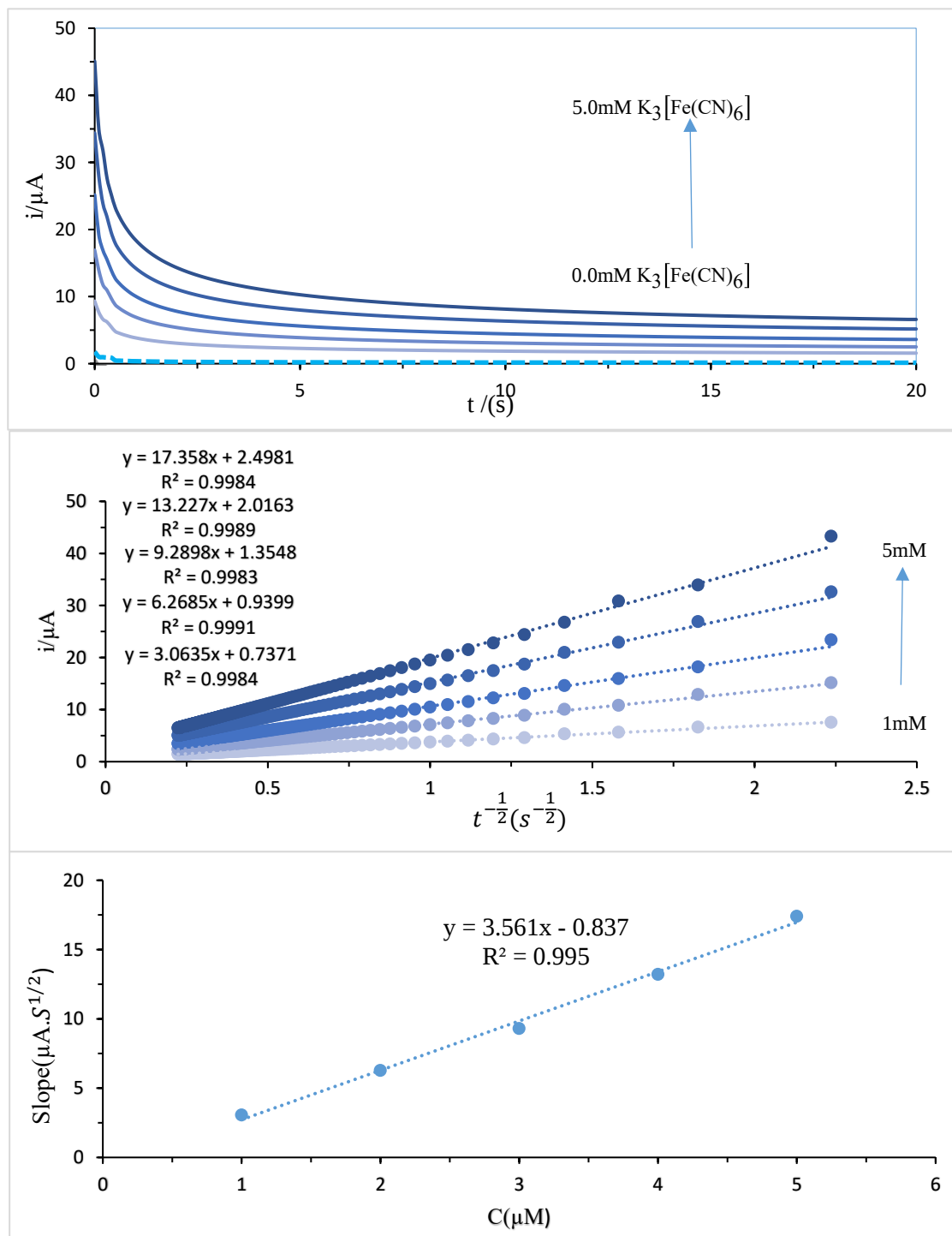
$$i = \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad \text{رابطه ۲-۳}$$

این معادله برای الکترودهای مسطح در سیستم‌های برگشت‌پذیر که جریان در کنترل انتشار است معتبر بوده و در آن i جریان (تحت کنترل انتشار) بر حسب آمپر، n تعداد الکترون‌های مبادله شده بر حسب اکی‌والان بر مول، F ثابت فارادی معادل ۹۶۴۸۵ کولن بر اکی‌والان، A سطح فعال الکتروود بر حسب سانتی‌متر مربع، D ضریب انتشار گونه الکتروو فعال بر حسب سانتی‌متر مربع بر ثانیه، C^* غلظت ماده لکتروو فعال در الکتروولیت بر حسب مول بر سانتی‌متر مکعب و t زمان بر حسب ثانیه است. روش اندازه‌گیری ECSA برای هر یک از الکترودهای GCE، GCE/MWCNTs، GCE/MWCNTs/GA-AuNPs و GCE/GA-AuNPs به صورت زیر بود:

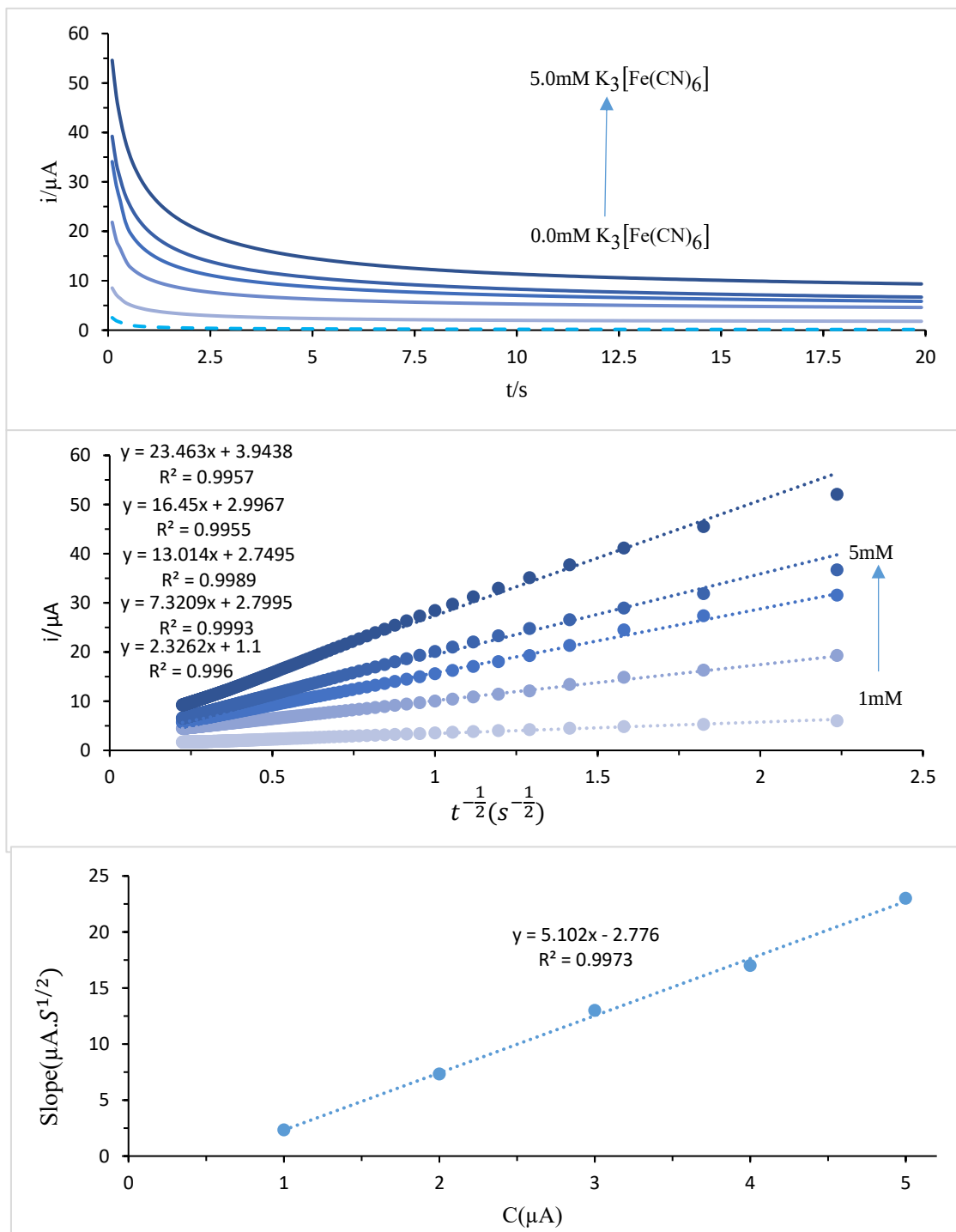
الکترودهای فوق‌الذکر، پس از آماده‌سازی به روش توضیح داده شده در بخش ۲-۴ تا ۲-۷، در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۱/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$ قرار گرفتند. به دنبال آن تکنیک کروئوآمپرومتری تک پله‌ای با اعمال پتانسیل ثابت ۰/۲- ولت (نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید) به مدت ۲۰ ثانیه در محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف اعمال و کروئوآمپروگرام‌ها (داده‌های جریان-زمان) ثبت شدند ($i-t$). سپس با استفاده از داده‌های جریان-زمان و بر اساس معادله کاترل، نمودارهای جریان در برابر معکوس جذر زمان در هر غلظت ترسیم شدند ($i-t^{-1/2}$). در نهایت شیب معادله خط‌های حاصل، استخراج گردید و با توجه به وابستگی آن‌ها به غلظت، نمودار شیب‌های حاصل در برابر غلظت‌های استفاده شده از $K_3[Fe(CN)_6]$ رسم گردید ($Slope - C_{K_3[Fe(CN)_6]}$) و از شیب خط حاصله برای محاسبه

سطح فعال الکتروشیمیایی هر یک از الکترودها استفاده شد. نتایج ناشی از این بررسی، در شکل ۳-۴ تا شکل ۳-۷ آورده شده است. همچنین معادلات خط، شیب‌های به دست آمده از منحنی‌های $Slope - C_{K_3[Fe(CN)_6]}$ و مقدار A برای الکترودهای مورد بررسی، در جدول ۳-۱ خلاصه شده است و نشان دهنده اثر مثبت استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره و نانوذرات طلا در افزایش ECSA است.

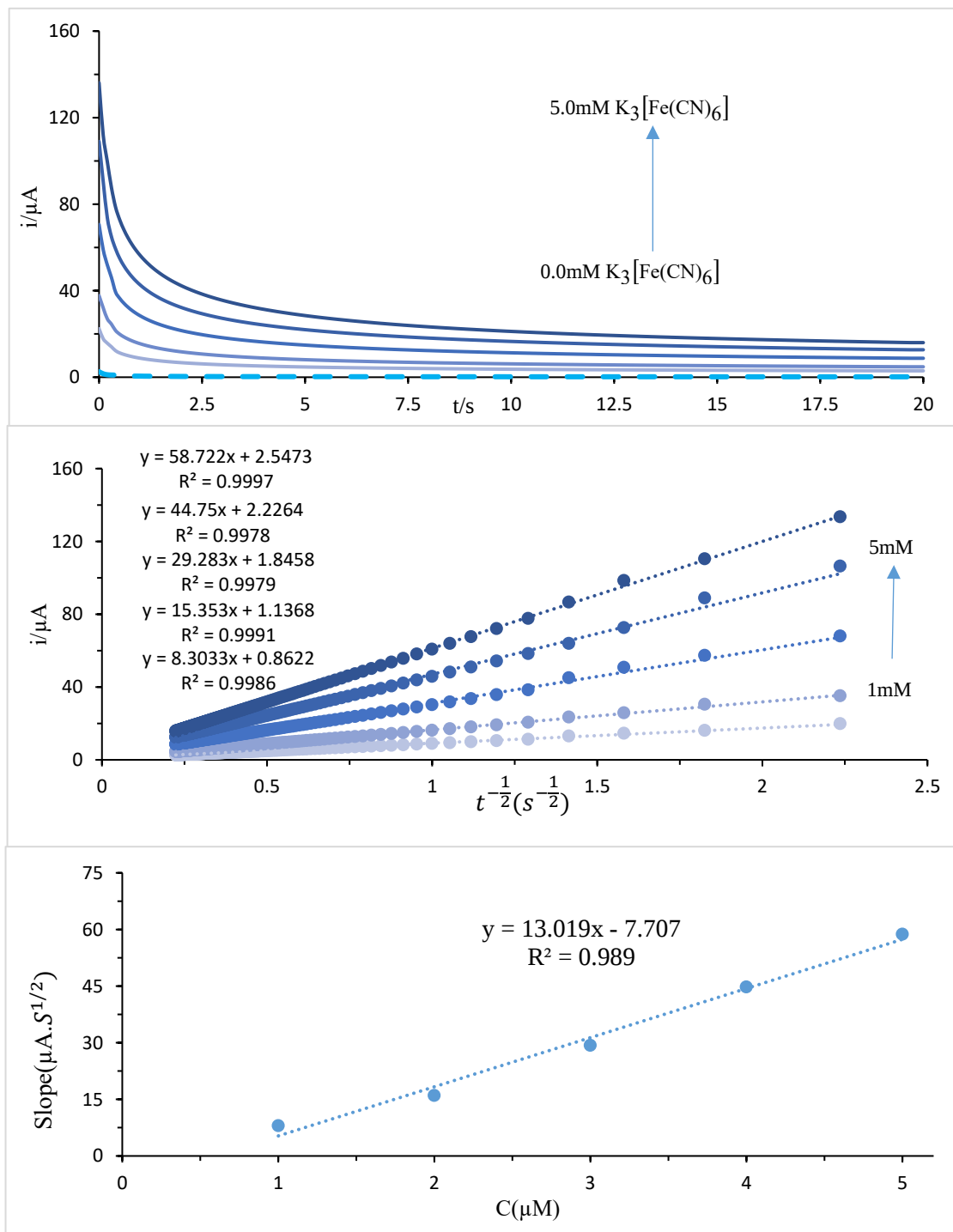
لازم به ذکر است در این اندازه‌گیری‌ها از ۰/۱ M KCl به عنوان محلول شاهد (و الکترولیت) استفاده شد که ضریب انتشار و تعداد الکترون‌های مبادله شده در سیستم ردوکس $K_3[Fe(CN)_6]$ در آن به ترتیب برابر با $7/6 \times 10^{-6}$ سانتی‌متر مربع بر ثانیه و ۱ می‌باشند. همچنین، داده‌های جریان-زمان مربوط به محلول شاهد در قسمت الف شکل‌های ۳-۴ تا ۳-۷، به صورت خط‌چین (---) ترسیم شده و داده‌های منحنی‌های $i - t^{-1/2}$ ؛ نسبت به سیگنال شاهد اصلاح گردید.



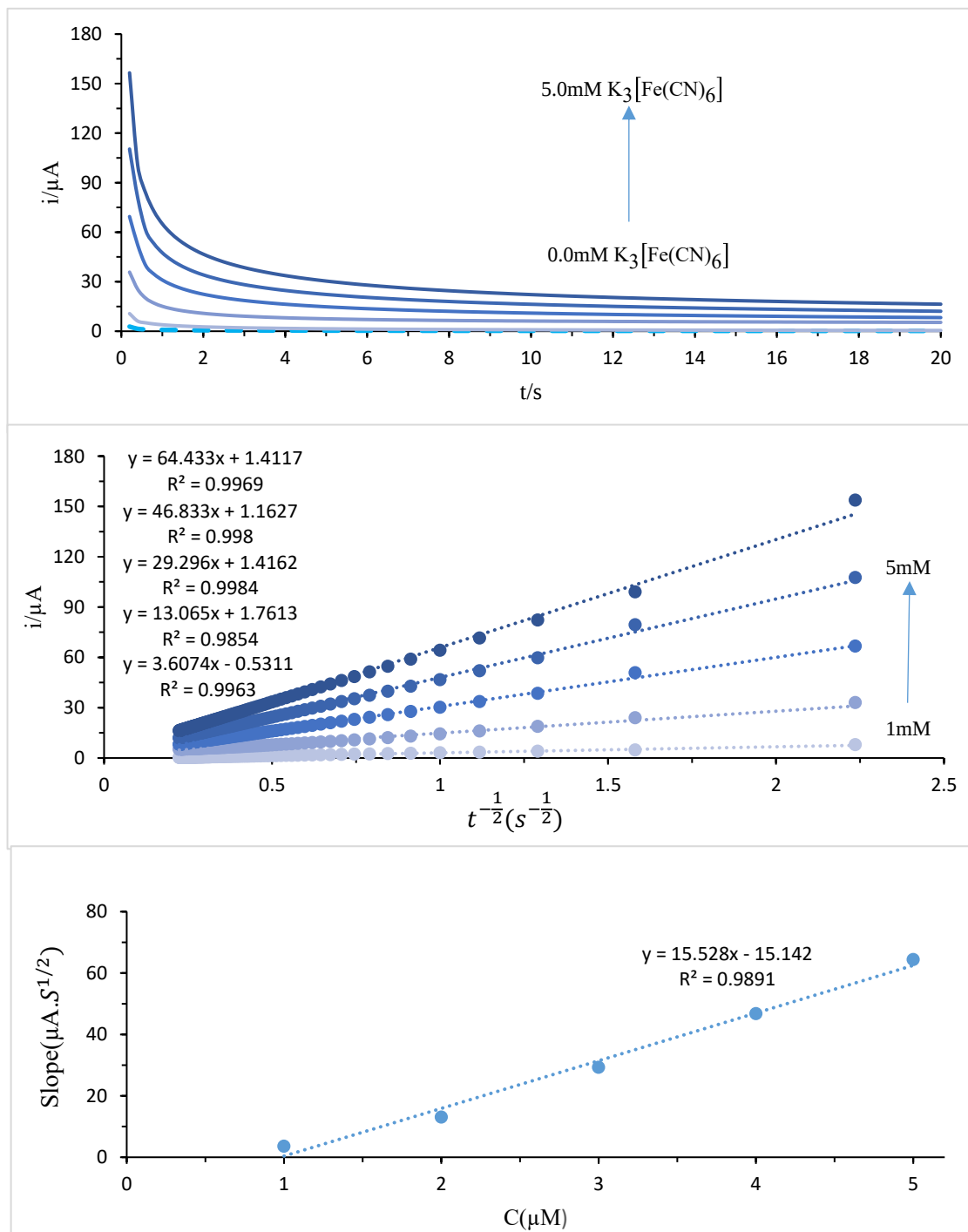
شکل ۳-۴ الف) کروئوآمپروگرام‌های الکتروود کربن شیشه‌ای در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$ در پتانسیل -۰/۲ ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان $(i - t^{-1/2})$ برای کروئوآمپروگرام‌های قسمت الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. ج) نمودار شیب معادله خط‌های $(i - t^{-1/2})$ در برابر غلظت‌های ۱/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$



شکل ۳-۵ الف) کروئوآمپروگرام‌های الکتروود GCE/GA-AuNPs در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰ تا ۵ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$ در پتانسیل -0.2 ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان $(i - t^{-1/2})$ برای کروئوآمپروگرام‌های قسمت الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. ج) نمودار شیب معادله خط‌های $(i - t^{-1/2})$ در برابر غلظت‌های ۱ تا ۵ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$



شکل ۳-۶ الف) کروئوآمپروگرام‌های الکتروود GCE/MWCNTs در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰ تا ۵ میلی‌مولار $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ در پتانسیل ۰/۲- ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان $(i-t^{1/2})$ برای کروئوآمپروگرام‌های قسمت الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. ج) نمودار شیب معادله خط‌های $(i-t^{1/2})$ در برابر غلظت‌های ۱ تا ۵ میلی‌مولار $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



شکل ۳-۷ (الف) کرونوآمپروگرام‌های الکتروکود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی غلظت‌های ۰/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$ در پتانسیل -۰/۲ ولت (نسبت به مرجع نقره/نقره کلرید) (ب) تغییرات جریان نسبت به معکوس جذر زمان ($i - t^{-1/2}$) برای کرونوآمپروگرام‌های قسمت (الف) در حالی که سیگنال شاهد از آن‌ها کم شده است. (ج) نمودار شیب معادله خط‌های ($i - t^{-1/2}$) در برابر غلظت‌های ۱/۰ تا ۵/۰ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$

جدول ۳-۱ بررسی سطح فعال الکتروشیمیایی برای الکتروکربن شیشه‌ای عریان و اصلاح شده

الکتروکربن	معادله خط ($Slope - C$)	شیب (m)	فرمول محاسبه سطح	$A(\text{cm}^2)$
GCE	$y = 3/561 - 0/837$	3/561	$A = \frac{m\pi^{1/2}}{nFD^{1/2}}$	0/023
GCE/AuNPs	$y = 5/102 - 2/776$	5/102		0/035
GCE/MWCNTs	$y = 13/019 - 7/707$	13/019		0/085
GCE/MWCNTs/GA-AuNPs	$y = 15/528 - 15/142$	15/528		0/106

۳-۱-۴- مطالعات طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS) در سطح

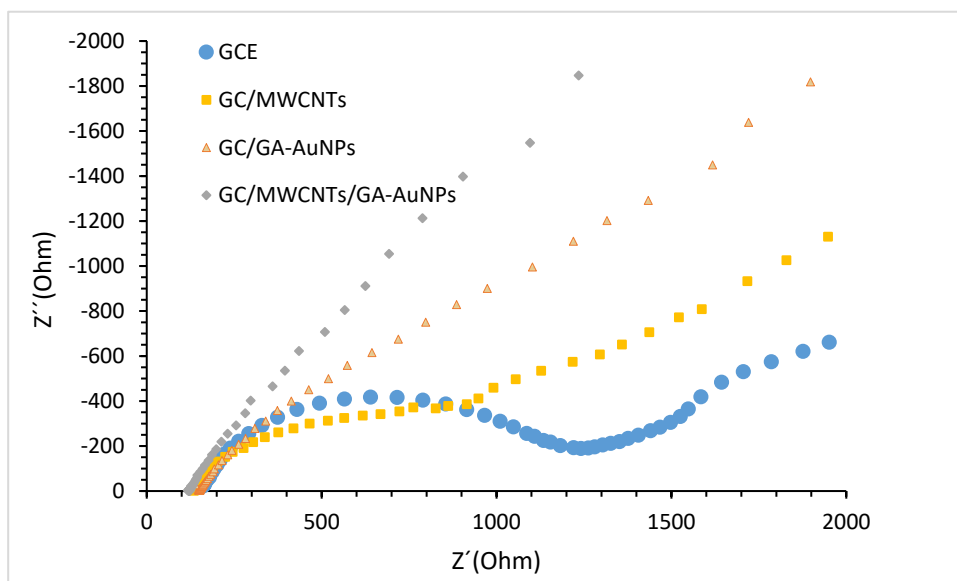
الکترودهای مختلف

در طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی، نمودارهای نایکوئیست^۲ ابزاری برای اندازه‌گیری میزان مقاومت انتقال بار بین واکنشگر و سطح الکتروکربن هستند. در این بخش از مطالعه با بررسی نمودارهای نایکوئیست الکترودهای GCE، MWCNTs/GCE، GA-AuNPs/GCE، GCE/MWCNTs/GA-AuNPs اطلاعات مفیدی در زمینه مقاومت در برابر انتقال بار هر یک از این الکترودها به دست آمد. در این مطالعه، از محلول ۱/۰ میلی‌مولار $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ به عنوان گونه‌ی فعال الکتروشیمیایی که حاوی ۰/۱ مولار KCl (به عنوان الکترولیت) بود استفاده شد. نتایج حاصل در شکل ۳-۸ نشان داده شده‌اند.

^۱ Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۲ Nyquist plot

همان گونه که در این شکل مشاهده می شود، نمودار نایکوئیست، برای GCE به صورت نیم دایره بزرگ و برای الکترودهای GCE/MWCNTs/GA-AuNPs و GA-AuNPs/GCE، MWCNTs/GCE به صورت نیم دایره هایی با قطر کوچک تر است که نشان از افزایش چشمگیر هدایت الکتریکی الکترودهای اصلاح شده با MWCNTs و GA-AuNPs نسبت به الکتروود اصلاح نشده دارد. بر این اساس میزان مقاومت به انتقال بار برای الکترودهای GCE، GCE/MWCNTs، GCE/GA-AuNPs و GCE/MWCNTs/GA-AuNPs به ترتیب برابر با $1/67 \times 10^3$ ، $6/53 \times 10^2$ ، $6/00 \times 10^2$ و $2/88 \times 10^2$ اهم به دست آمد.

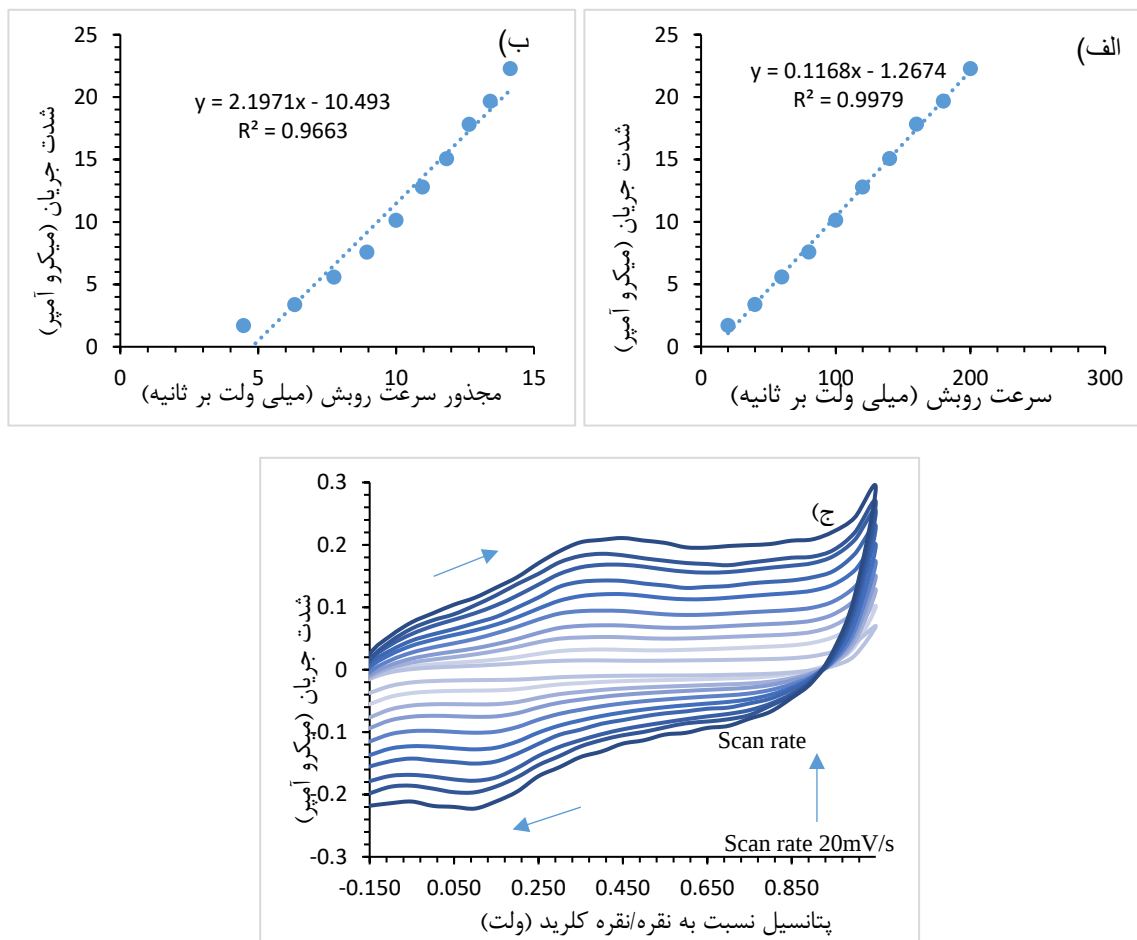


شکل ۳-۸ نمودار نایکوئیست در سطح الکترودهای GCE/MWCNTs/GA-AuNPs، GCE/GA-AuNPs، GCE/MWCNTs و GCE در محلول ۵/۰ میلی مولار $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ حاوی ۰/۵ مولار KCl در محدوده فرکانس ۱/۰ تا ۱۰۰۰۰۰/۰ هرتز

۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی MWCNTs/GA-AuNPs در

سطح الکتروود کربن شیشه‌ای

در این قسمت از پژوهش، رفتار الکتروشیمیایی اصلاحگر MWCNTs/GA-AuNPs در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا الکتروود مذکور پس از آماده‌سازی مطابق با بخش ۲-۷، در بافر استاتی ۰/۱ مولار با $\text{pH}=3/8$ قرار داده شد و با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای، تحت روبش‌هایی در ناحیه ۱۰۰۰/۰ تا ۲۰۰/۰ میلی‌ولت با سرعت (های) روبش (v) در گستره ۲۰/۰ تا ۲۰۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه، قرار گرفت (شکل ۳-۹-ج). این شکل، شدت جریان‌های آنودی (i_{pa}) و کاتدی (i_{pc}) را به ترتیب در پتانسیل‌های ۴۰۰/۰ و ۱۰۰/۰ میلی‌ولت نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این مطالعه در شکل ۳-۹ و جدول ۳-۲، گزارش شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت روبش، شدت جریان دماغه‌های ردوکس افزایش یافته در حالی که اختلاف پتانسیل بین دماغه‌های آنودی (E_{pa}) و کاتدی (E_{pc}) ثابت و برابر ۳۰۰/۰ میلی‌ولت ($\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}|$) است که این مهم، وجود گونه الکتروفعال با رفتار برگشت‌پذیر در سطح الکتروود را نشان می‌دهد. همچنین قسمت‌های (الف) و (ب) در شکل ۳-۹، به ترتیب عدم وجود رابطه خطی بین i_{pc} و $v^{1/2}$ و وجود ارتباط خطی بین i_{pc} در برابر v مختلف را نشان می‌دهد که مبین کنترل فرایند انتقال الکترون از طریق واکنش‌های سطحی است [۶۶].



شکل ۳-۹ نمودار تغییرات شدت جریان دماغه کاتدی بر حسب الف) سرعت روبش و ب) مجذور سرعت روبش در سرعت روبش های ۲۰/۰ تا ۲۰۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه، ج) ولتاموگرام‌های الکترواد اصلاح شده با سرعت‌های روبش در گستره ۲۰/۰ تا ۲۰۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه و پله پتانسیل ۵۰/۰ میلی‌ولت در بافر استاتی ۰/۱ مولار با $pH=3/8$

در اینجا، نانوذرات طلا و گالیک اسید موجود بر روی این نانوذرات، تنها گونه‌های الکتروفعال در سطح حسگرند. همان‌طور که در شکل ۳-۹ ج مشاهده می‌شود، در پتانسیل‌های مثبت‌تر (۹۰۰/۰ میلی‌ولت) هیچ‌گونه دماغه اکسایش/کاهش مشاهده نمی‌شود که این مهم، نشان دهنده عدم فعالیت ردوکس نانوذرات طلا (فارغ از گالیک اسید) در سطح حسگر اصلاح شده است. همچنین همان‌طور که در شکل ۱-۱۰ ب گفته شد، گالیک اسید در سطح الکترواد، رفتار الکتروشیمیایی برگشت‌ناپذیر دارد و تنها دارای دو دماغه‌ی

اکسیدی است [۵۲,۶۷]؛ بنابراین، با توجه به مطالب بیان شده و شکل ۳-۹-ج)، می‌توان نتیجه گرفت دماغه‌های ردوکس مشاهده شده را مربوط به اکسید و احیای گالیک اسید بر روی نانوذرات طلا است و این نانوذرات تنها نقش الکتروکاتالیزر در اکسید و احیای گالیک اسید را دارند [۱۵].

جدول ۲-۳ داده‌های حاصل از بررسی شدت جریان‌های آنودی و کاتدی الکتروکود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در بافر استاتی ۰/۱ مولار با pH=۳/۸ در سرعت روبش‌های مختلف

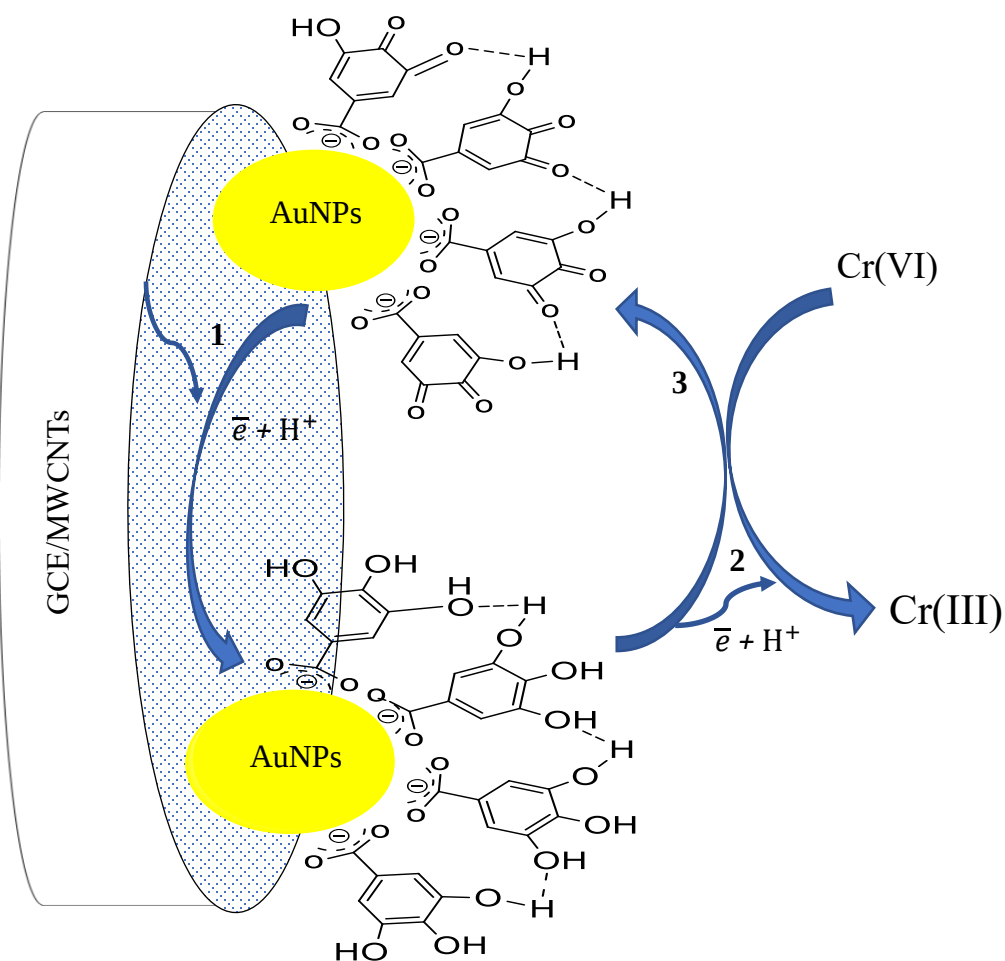
$i_{pa} (\mu A)$	$i_{pc} (\mu A)$	$v (mV/s)$
۱/۶۸	۱/۴۸	۲۰
۳/۳۶	۳/۲۳	۴۰
۵/۵۷	۵/۲۳	۶۰
۷/۵۶	۷/۱۱	۸۰
۱۰/۱۰	۹/۴۵	۱۰۰
۱۲/۸	۱۲/۷۰	۱۲۰
۱۵/۰۵	۱۴/۳۰	۱۴۰
۱۷/۸۰	۱۶/۸۰	۱۶۰
۱۹/۶۵	۱۸/۶	۱۸۰
۲۲/۲۶	۲۱/۲	۲۰۰

۳-۳- معرفی سیستم الکتروشیمیایی استفاده شده برای

اندازه‌گیری کروم (VI)

یک سیستم جدید الکتروشیمیایی بر مبنای برهم‌کنش گروه‌های عاملی (کاتکول در شکل ۱-۱۰) گالیک اسید موجود در سطح الکتروود اصلاح شده، با یون‌های کروم (VI) و اثر الکتروکاتالیزری نانوذرات طلا بر این واکنش طراحی گردید. این سیستم الکتروشیمیایی برای طراحی و ساخت یک حسگر حساس به یون‌های کروم (VI) از طریق اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای با نانوذرات پوشیده شده با گالیک اسید (GCE/AuNPs) به کار گرفته شد. حسگر ساخته شده برای اندازه‌گیری کروم (VI) در حضور کروم (III) به روش آمپرومتری و با استفاده از تکنیک تزریق در جریان پیوسته استفاده شد. در ادامه به نحوه‌ی ایجاد سیگنال جریان در سطح الکتروود اصلاح شده، پرداخته خواهد شد.

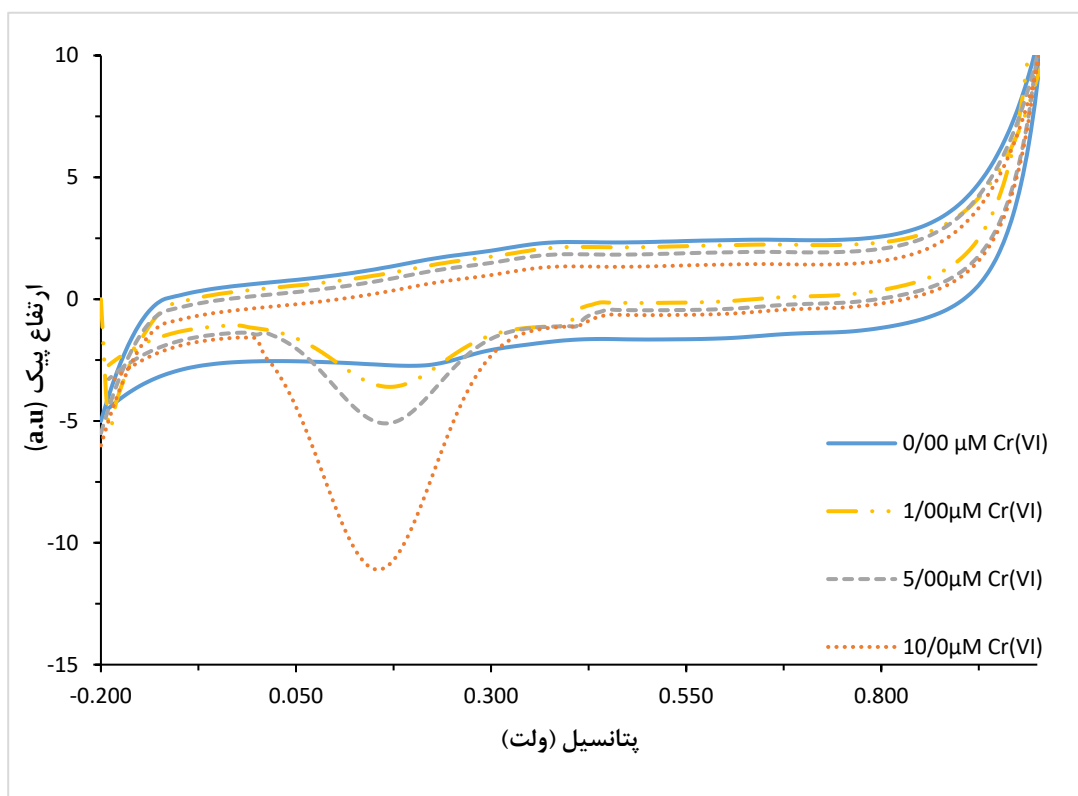
در حین سنتز نانوذرات طلا با GA، هنگامی که Au(III) به Au(0) احیا می‌شود، گالیک اسید به فرم اکسیدی (GA(Ox)) تبدیل می‌شود. پس از اصلاح الکتروود با GA-AuNPs، این حالت اکسایشی از گالیک اسید که در سطح الکتروود؛ بر بستری از نانوذرات طلا قرار دارد، طی اعمال پتانسیل ثابت، به فرم احیایی (GA(Red)) تبدیل می‌شود (شکل ۳-۱۰ شماره ۱). سپس با افزودن کروم (VI)، طی یک واکنش اکسید و احیا، کروم (VI) به کروم (III) کاهش یافته (شکل ۳-۱۰ شماره ۲) و GA(Red) در سطح الکتروود به GA(Ox) تبدیل می‌شود (شکل ۳-۱۰ شماره ۳). تحت این فرآیند، غلظت GA(Ox)، در سطح الکتروود افزایش یافته و این افزایش، با غلظت کروم (VI) رابطه دارد. در نهایت سیگنال‌های ناشی از احیا GA(Ox)، توسط آشکارساز ثبت گشته و به عنوان سیگنال تجزیه‌ای مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.



شکل ۳-۱۰ نمایش از مکانیسم تبدیل GA(Ox) به GA(Red) طی اعمال پتانسیل (۱)، واکنش احیای کروم (VI) به کروم (III) در اثر واکنش با GA(Red) (۲) و تجدید GA(Ox) در اثر اکسایش GA(Red) در سطح الکترود اصلاح شده

همچنین به منظور مطالعه مکانیسم فوق و بررسی وابستگی پاسخ الکترود به غلظت کروم (VI)، حسگر GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در محلول بافر استاتی ۰/۱ مولار با $\text{pH} = 3/8$ حاوی غلظت‌های ۰/۰، ۱/۰، ۵/۰ و ۱۰/۰ میکرومولار کروم (VI)، با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای تحت روبش احیایی در ناحیه ۱۰۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت قرار گرفت. ولتاموگرام‌های حاصل از این بررسی در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، حضور کروم (VI) در محیط واکنش، منجر به کاهش ارتفاع پیک اکسیدی (در ۰/۴ ولت) و در مقابل، افزایش ارتفاع پیک احیایی حسگر اصلاح شده می‌شود. نتایج

حاصله، حاکی از وجود رابطه مستقیم بین سیگنال تجزیه‌ای احیای گالیک اسید و غلظت کروم (VI) است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت حسگر توسعه داده شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs قادر به اندازه‌گیری کروم (VI) است.

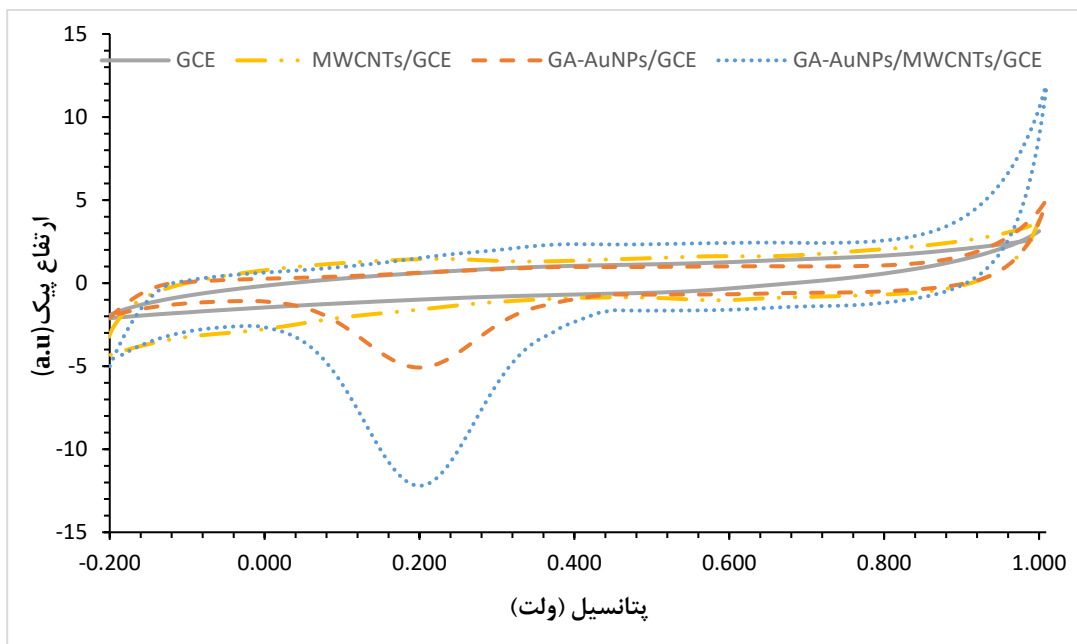


شکل ۳-۱۱ ولتامتری چرخه‌ای الکترود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در محلول بافر استاتی ۰/۱ مولار با pH = ۳/۸ در عدم حضور و حضور کروم (VI) با غلظت ۱/۰، ۵/۰ و ۱۰/۰ میکرومولار در پنجره پتانسیل ۱۰۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و پله پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت

۳-۴- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده

مختلف با یکدیگر

در این مطالعه به منظور بررسی و مقایسه رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده، از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. در این راستا، ابتدا هر یک از الکترودهای GCE/MWCNTs, GCE/MWCNTs/GA-AuNPs, GCE/GA-AuNPs و GCE مطابق با بخش‌های (۲-۴ تا ۷-۲) آماده شدند. الکترودها پس از آماده‌سازی، در محلول بافر استاتی ۰/۱ مولار با $\text{pH} = 3/8$ (غلظت و pH بهینه بافر در این مطالعه) حاوی کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار قرار گرفتند و با روش ولتامتری چرخه‌ای تحت روبش احیایی از ۱۰۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت قرار گرفتند و ولتاموگرام‌های الکترودهای ثبت شده، در شکل ۳-۱۲ نمایش داده شده‌اند. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، سیگنال احیایی تنها در الکترودهایی مشاهده می‌شود که با GA-AuNPs اصلاح شده‌اند که این مهم، گویای احیای موثر و الکتروکاتالیکی گالیک اسید در حضور کروم (VI) است. علاوه بر این، افزایش قابل توجه سیگنال‌های احیایی الکترودهای GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در مقایسه با الکترودهای GCE/GA-AuNPs، نشان دهنده حضور موثر نانولوله‌های کربنی چند جداره در اصلاح الکترودها است. همان‌طور که در بخش‌های قبل نشان داده شد، این افزایش سیگنال را می‌توان مربوط به ازدیاد مساحت فعال الکتروشیمیایی و هدایت الکتریکی زیاد نانولوله‌های کربنی چند جداره دانست.

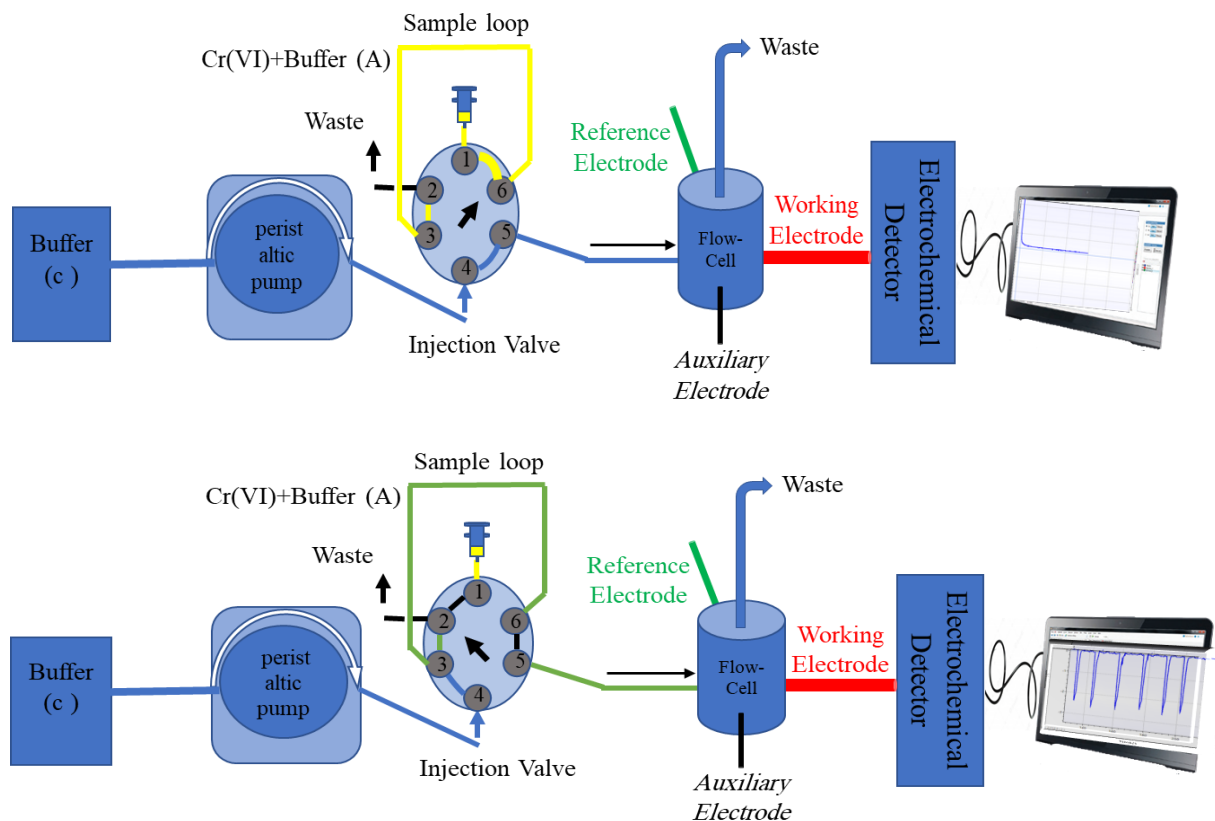


شکل ۳-۱۲ ولتامتری چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای عریان و الکترودهای اصلاح شده به روش‌های مختلف در محلول بافر استاتی ۰/۱ مولار با $\text{pH} = 3/8$ حاوی کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار در پنجره پتانسیل ۱۰۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و پله پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت

۳-۵- طراحی سیستم FIA

یک سیستم FIA، جهت آشکارسازی و اندازه‌گیری برخط کروم (VI) با استفاده از تکنیک آمپرومتری بر مبنای سیستم الکتروکاتالیزری گفته شده، طراحی شد. در حالت اول، جریان الکترولیت حامل (C)، حاوی آب مقطر و بافر توسط پمپ پریستالتیک از طریق لوله‌های تفلونی ابتدا به طرف شیر تزریق و سپس میکرو سل هدایت شد. در این حالت شیر تزریق در وضعیت بارگذاری است و مخلوط بافر و کروم (VI) (محلول A در شکل) توسط یک سرنگ در لوپ بارگذاری شده است؛ بنابراین تنها بافر وارد فولوسل شده و هیچ سیگنالی توسط آشکارساز الکتروشیمیایی مشاهده نشد. شکل ۳-۱۳-الف)، نمایی از سیستم FIA را در موقعیت بارگذاری محلول A نشان می‌دهد. باز کردن شیر تزریق منجر به هم راستایی جریان‌های C و A و ورود هم‌زمان آن‌ها به میکروسول شد. در نهایت سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI) در سیستم سه الکتروودی با

استفاده از تکنیک آمپرومتری با اعمال پتانسیل ثابت، آشکارسازی شدند. شکل ۳-۱۳ ب)، شماتیکی از سیستم FIA به همراه آشکارساز آمپرومتری بر خط را در موقعیت تزریق محلول A نشان می‌دهد.



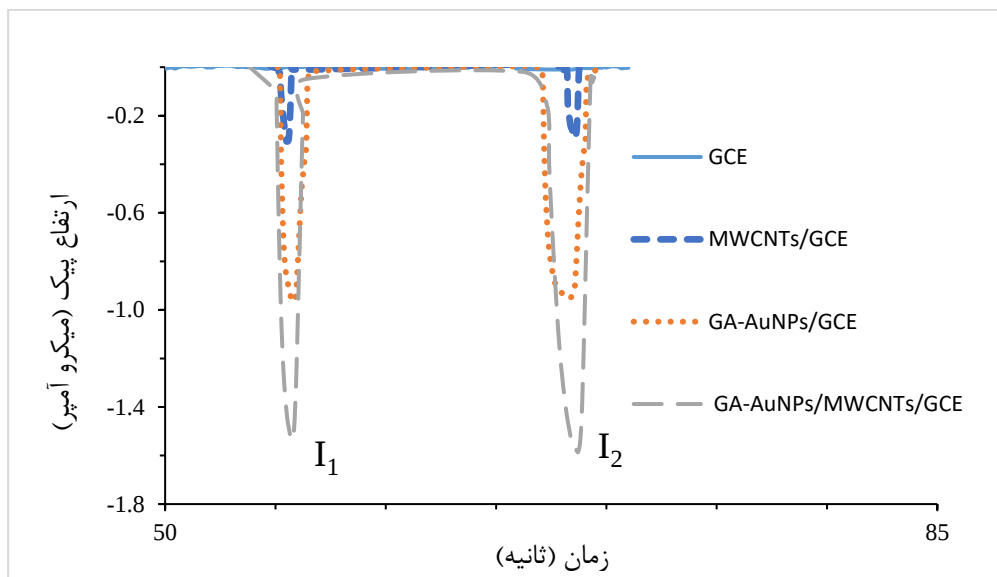
شکل ۳-۱۳ نمایی سیستم آنالیز تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری کروم (VI) در موقعیت الف) بارگذاری و ب) تزریق محلول A

در اینجا ذکر این نکته لازم است که پاسخ‌های الکتروشیمیایی به میزان زیادی به تجمع و برخورد گونه هدف (انتشار) در سطح الکتروود کار بستگی دارد و از طرف دیگر حرکت محلول در کانال‌های تفلونی توسط پمپ پریستالتیک به صورت دودی انجام می‌شود، بنابراین همان‌طور که در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده، لازم است پیکربندی الکتروودها و جریان ورودی به میکرو سل به صورتی باشد که الکتروود کار و جریان الکتروولیت حامل، رو به روی یکدیگر قرار گیرند.

۳-۶- بررسی پاسخ آمپرومتری الکترودهای اصلاح شده مختلف به

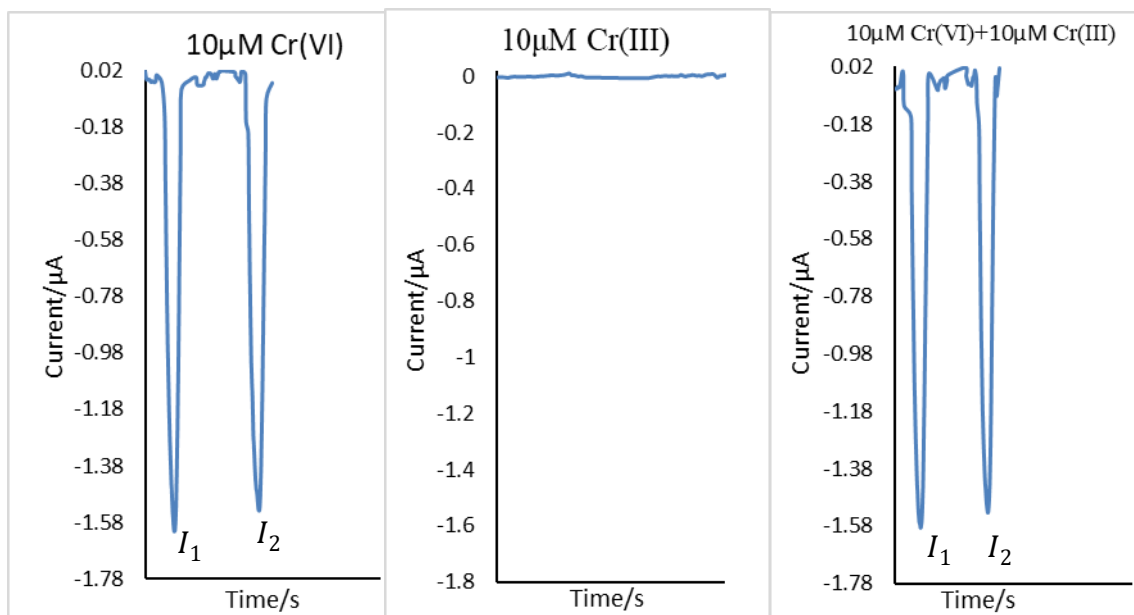
عنوان حسگر جریانی در سیستم FIA

در راستای مقایسه پاسخ الکترودهای اصلاح شده مختلف و الکترودهای برهنه نسبت به کروم(VI) در سیستم تزریق در جریان پیوسته، بررسی میزان گزینش پذیری نسبت به کروم (VI) در حضور کروم (III) در تکنیک آمپرومتری برخط، این الکترودها به عنوان یک حسگر جریانی در سیستم FIA با آشکارسازی آمپرومتری استفاده شدند. به این منظور هر یک از الکترودهای بیان شده در بخش (۲-۴ تا ۲-۷) پس از آماده سازی، در میکروسل الکتروشیمیایی به عنوان الکتروده کار قرار گرفتند و پس از جاری شدن محلول بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ به عنوان الکترولیت حامل در سیستم FIA نشان داده شده در شکل ۳-۱۳، پتانسیل ثابت ۰/۰ میلی ولت (پتانسیل بهینه ردوکس گالیک اسید در سطح نانوذرات در این کار) مطابق با شکل ۳-۱۲، اعمال و رفتار جریان-زمان (سیگنال های FIA) مربوطه، پس از هر بار تزریق کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۳-۱۴ آورده شده اند. این نتایج نشان می دهند الکتروده اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs نسبت به سایر الکترودهای اصلاح شده و GCE، سیگنال FIA بزرگتری ایجاد کرده در نتیجه از حساسیت بیشتری به عنوان حسگر جریانی در سیستم FIA دارد. لذا این الکتروده به عنوان حسگر برای اندازه گیری کروم (VI) به روش تزریق در جریان پیوسته (FIA) با آشکارسازی الکتروشیمیایی (آمپرومتری) استفاده گردید.



شکل ۳-۱۴ آمپروگرام الکترودهای اصلاح شده مختلف پس از دو بار تزریق کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار به الکترولیت حامل بافر استاتی ۰/۱ مولار ۷۰ درصد با $\text{pH} = ۳/۸$ در پتانسیل ثابت ۰/۰ میلی‌ولت

گزینش‌پذیری الکتروود انتخابی (GCE/MWCNTs/GA-AuNPs) نسبت به کروم (VI) در حضور کروم (III)، در سیستم FIA با استفاده از تکنیک آمپرومتری برخط مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور هر کدام از محلول‌های کروم (VI) و کروم (III) با غلظت ۱۰ میکرومولار به صورت جداگانه و مخلوط با یکدیگر، دو بار متوالی در سیستم FIA تزریق و آمپروگرام‌های آن‌ها ثبت شد (شکل ۳-۱۵). همان‌طور که در شکل ۳-۱۵ مشاهده می‌شود، حسگر جریانی مورد مطالعه در حضور مقادیر برابر از گونه‌های متداول کروم (بیشترین نسبت بررسی شده)، تنها به کروم (VI) پاسخ داده (I_1 و I_2) و هیچ سیگنالی در ازای تزریق کروم (III) مشاهده نمی‌شود و به صورت گزینشی به کروم (VI) پاسخ می‌دهد.



شکل ۳-۱۵ سیگنال‌های FIA ثبت شده برای الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs پس از دو بار تزریق کروم (VI) و کروم (III) به صورت تکی و مخلوط باهم در شرایط: الکتروولیت حامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ با سرعت جریان ۸/۰ میلی لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمالی ۰/۰ میلی ولت

۳-۷- بهینه‌سازی شرایط آزمایش

بهینه‌سازی در فرایندهای تجزیه‌ای به معنای بهبود کارایی روش از طریق یافتن شرایطی است که در آن بهترین پاسخ و در نتیجه بهترین حد تشخیص به دست آید. اثر پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی بر سیگنال‌های کروم (VI) در سیستم FIA با آشکارسازی به روش آمپرومتری بر خط، به روش یک متغیر در یک زمان^۱، بررسی و بهینه شدند. در این روش بهینه‌سازی یک پارامتر به نوبت و به صورت منفرد مورد بررسی قرار گرفت در حالی که سایر فاکتورها ثابت نگه داشته شدند. سپس سطح پارامتری که در آن بهترین پاسخ به دست آمد، به عنوان مقدار پارامتر بهینه انتخاب گردید. این روش برای تمامی پارامترها تکرار شد تا اینکه مقادیر بهینه‌ی تمام پارامترها استخراج گردید.

¹ One variable at a time optimization

برای بهینه‌سازی متغیرها به صورت زیر عمل شد:

الکتروُد GCE/MWCNTs/GA-AuNPs، به همراه الکتروُد های کمکی و مرجع، مطابق شکل ۳-۱۳ در میکروسل الکتروشیمیایی بسته شد به طوری که جریان الکتروولیت حامل ورودی به میکروسل، روبه روی الکتروُد کار قرار گرفت. ابتدا محلول حاوی نسبت معینی از بافر و آب مقطر با سرعت جریان تنظیم شده توسط پمپ پریستالتیک به عنوان الکتروولیت حامل در سیستم جاری شد و پتانسیل ثابت ۲۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروُد مرجع نقره/نقره کلرید (پتاسیم کلرید ۳/۰ مولار) به الکتروُد کار جهت ثبت جریان احیایی گذرا، به وسیله تکنیک آمپرومتری اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه، هر بار حجم مشخصی از بافر و کروم (VI) (به عنوان نمونه استاندارد با غلظت معین) به کمک شیر تزریق در لوپ بارگذاری شد (مطابق شکل ۳-۱۳ الف) با چرخاندن شیر تزریق در موقعیت تزریق (شکل ۳-۱۳ ب)، مخلوط کروم (VI) و بافر وارد جریان الکتروولیت حامل شد و سیگنال گذرای جریان-زمان به عنوان سیگنال FIA ثبت شد. ارتفاع سیگنال‌های ثبت شده، ارتباط مستقیم با غلظت آنالیت تزریقی داشته و به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که به منظور یکسان‌سازی بافت آنالیت تزریقی با الکتروولیت حامل و جلوگیری از ایجاد جریان‌های کاذب ناشی از تغییر بافت محلول‌ها، تمامی محلول‌های نمونه در الکتروولیت حامل تهیه شدند (به گونه‌ای که نوع و ترکیب درصد الکتروولیت حامل در محلول‌های نمونه و استانداردها کاملاً یکسان باشند). برای هر بررسی، شش تزریق متوالی انجام و میانگین سیگنال‌های ثبت شده به عنوان سیگنال تجزیه‌ای، در هر آزمایش گزارش و استفاده گردید.

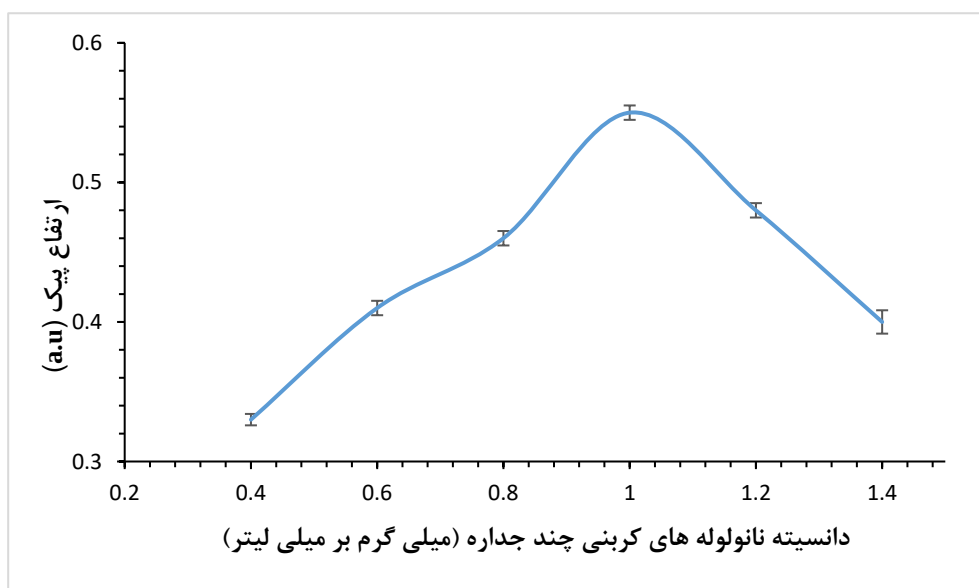
۳-۷-۱- بررسی اثر دانسیته سوسپانسیون همگن نانولوله‌های کربنی چند

جداره (MWCNTs)

ابتدا فاکتورهای مربوط به ساخت حسگر جریانی (سطح الکترود) که روی سیگنال‌های FIA موثر هستند، مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفتند. در این راستا، ۱۰ میکرولیتر از MWCNTs با دانسیته‌های متفاوت در گستره‌ی ۰/۴ تا ۱/۴ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۱۰ میکرولیتر GA-AuNPs (ساخته شده مطابق بخش ۳-۲) به ترتیب روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای قطره گذاری و الکترود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs به عنوان الکترود کار تهیه شد. الکترود حاصل با آب مقطر شسته شد و به منظور رسیدن به پایداری و حذف مواد واکنش نداده، تعداد ۵ چرخه‌ی متوالی با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای، در سل الکتروشیمیایی حاوی بافر فسفاتی ۰/۱ مولار با $\text{pH} = 3/0$ روی آن اعمال گردید. الکترود تازه ساخته شده در میکروسل بسته شد، سپس بافر فسفاتی ۵۰ درصد با $\text{pH} = 3/0$ به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان ۷ میلی‌لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل ثابت ۲۰۰ میلی ولت به الکترود اعمال شد. پس از ثابت شدن خط زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر فسفاتی و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار توسط شیر تزریق در لوپ (۲۰۰ میکرولیتر) بارگذاری و در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. هر اندازه‌گیری شش بار تکرار و نتایج حاصل در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۶ گزارش شده است.

جدول ۳-۳ بررسی اثر دانسیته نانولوله‌های کربنی چند جداره

سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)	دانسیته (میلی گرم بر میلی لیتر) MWCNTs
۰/۳۳	۰/۴
۰/۴۱	۰/۶
۰/۴۶	۰/۸
۰/۵۵	۱/۰
۰/۴۸	۱/۲
۰/۴	۱/۴



شکل ۳-۱۶ نمودار اثر دانسیته MWCNTs در بازه ۰/۴ - ۱/۴ میلی گرم بر میلی لیتر در حلال پخش کننده دی متیل فرمامید در اندازه گیری سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، در سیستم FIA. شرایط: الکترولیت حامل بافر فسفاتی ۳/۰ pH= ۵۰ درصد با سرعت جریان ۷/۰ میلی لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمال شده ۲۰۰ میلی ولت، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر و حجم قطره GA-AuNPs ۱۰/۰ میکرولیتر

با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۶، با افزایش دانسیته MWCNTs تا ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر، سیگنال‌های تجزیه‌ای روند افزایشی دارند که علت آن را می‌توان به افزایش موثر مساحت سطح الکتروود با افزایش دانسیته MWCNTs نسبت داد. از طرف دیگر، روند کاهشی سیگنال‌ها در دانسیته‌های بیش از ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر ممکن است به دلیل کلوخه‌ای شدن MWCNTs در دانسیته‌های بالا باشد؛ بنابراین دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر به عنوان پارامتر بهینه برای اصلاح حسگر جریانی انتخاب شد.

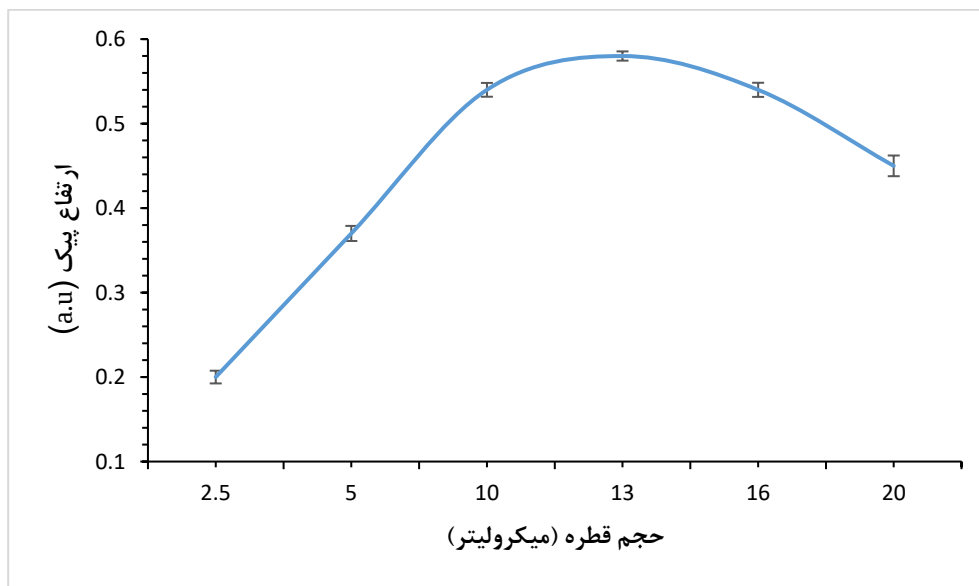
۳-۷-۲- بررسی حجم قطره GA-AuNPs

فاکتور موثر دیگر مربوط به سطح الکتروود، حجم GA-AuNPs است که پس از MWCNTs، روی سطح الکتروود قطره‌گذاری می‌شود. به منظور بررسی اثر این عامل، الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و حجم‌های ۲/۵ تا ۲۰/۰ میکرولیتر از محلول نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید (سنز شده در بخش ۲-۳) تهیه شد و پس از پایدار نمودن پاسخ آن، در میکروسل قرار گرفت. سپس بافر فسفاتی ۵۰ درصد با $\text{pH} = ۳/۰$ به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان ۷/۰ میلی لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل ثابت ۲۰۰/۰ میلی ولت به الکتروود اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر فسفاتی و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار به وسیله شیر تزریق در لوپ (۲۰۰ میکرولیتری) بارگذاری و سپس در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. هر اندازه‌گیری شش بار تکرار و میانگین‌گیری شد. نتایج حاصل از این مطالعه در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۷ نمایش داده شده‌اند.

همان طور که مشاهده می‌شود، سیگنال‌های تجزیه‌ای با افزایش حجم قطره تا ۱۳/۰ میکرولیتر، روند افزایشی نشان می‌دهد. ازدیاد رفتار الکتروکاتالیستی طلا در حجم ۱۳/۰ میکرولیتر قطره، با ایجاد بیشترین نسبت سطح به حجم و بیشترین سایت‌های فعال برای برهم‌کنش‌های الکتروشیمیایی، قابل توجیه است. همچنین نانوذرات طلا می‌توانند احیا کروم (VI) و در نتیجه تشکیل $GA(ox)$ را کاتالیز کند و منجر به افزایش سیگنال گردد. از سوی دیگر افزایش حجم قطره (بیش از ۱۳/۰ میکرولیتر)، منجر به تجمع (آگلومر) نانوذرات و همچنین افزایش ضخامت لایه‌ی نانو کامپوزیتی MWCNTs/GA-AuNPs می‌شود که رسانش الکترونی را محدود می‌کند [۶۸]. در واقع می‌توان گفت نانوذرات در حجم‌های زیاد، خواص توده‌ای بیشتری نشان می‌دهند که این امر باعث کاهش سیگنال تجزیه‌ای می‌شود؛ بنابراین حجم ۱۳/۰ میکرولیتر به عنوان مقدار بهینه در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۴ بررسی حجم قطره GA-AuNPs بر سیگنال تجزیه‌ای احیای کروم (VI)

حجم قطره GA-AuNPs (μL)	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)
۲/۵	۰/۲
۵/۰	۰/۳۷
۱۰	۰/۵۴
۱۳	۰/۵۸
۱۶	۰/۵۴
۲۰	۰/۴۵



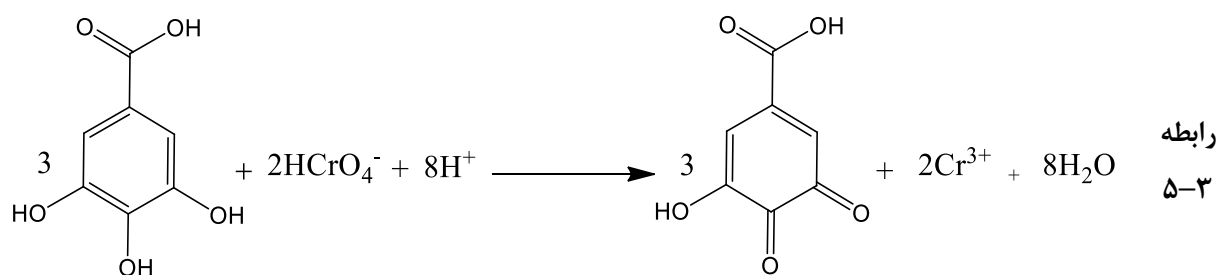
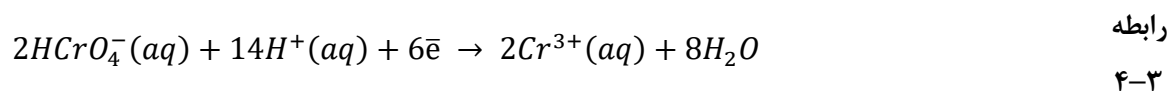
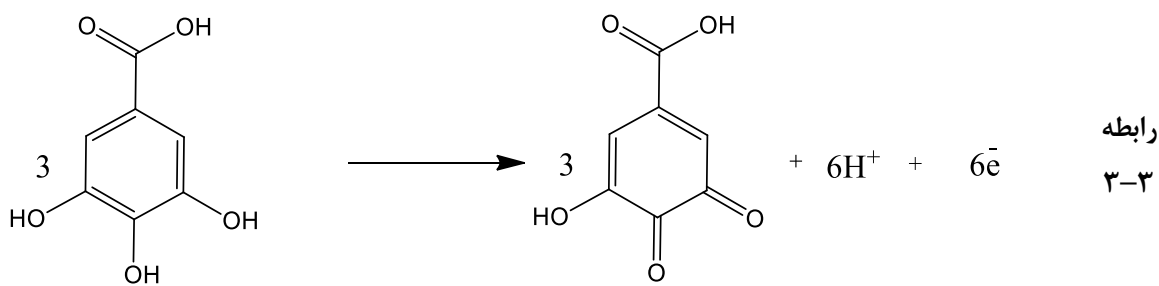
شکل ۳-۱۷ اثر حجم قطره GA-AuNPs در مقادیر ۲/۵ تا ۲۰/۰ میکرولیتر روی سطح الکتروود اصلاح شده با MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر برای اندازه گیری سیگنال تجزیه ای کروم (VI) ۱۰ میکرومولار در سیستم FIA در شرایط: الکتروولیت حامل بافر فسفاتنی pH=۳/۰ ۵۰ درصد با سرعت جریان ۷/۰ میلی لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمال شده ۲۰۰/۰ میلی ولت، حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر

۳-۷-۳- بررسی اثر pH

واکنش احیای گالیک اسید توسط کروم (VI)، طبق رابطه ۳-۳ و رابطه ۳-۴، همراه با مبادله پروتون و الکترون صورت می پذیرد. لذا انتظار می رود pH، تاثیر زیادی روی پاسخ های الکتروشیمیایی FIA داشته باشد و مقدار آن باید بهینه شود. در این راستا، الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و حجم ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs تهیه شد و پس از آماده سازی، در میکروسل قرار گرفت. به منظور بررسی اثر غلظت یون های هیدرونیوم، محلول های بافر فسفاتنی در محدوده pH ۲/۰ تا ۵/۱ تهیه شدند. سپس بافر فسفاتنی ۵۰ درصد با pH های مختلف به عنوان الکتروولیت حامل با سرعت جریان ۷/۰ میلی لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل ثابت ۲۰۰/۰ میلی ولت با روش آمپرومتری به الکتروود اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر فسفاتنی و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار توسط شیر تزریق در لوپ (۲۰۰/۰ میکرولیتری)

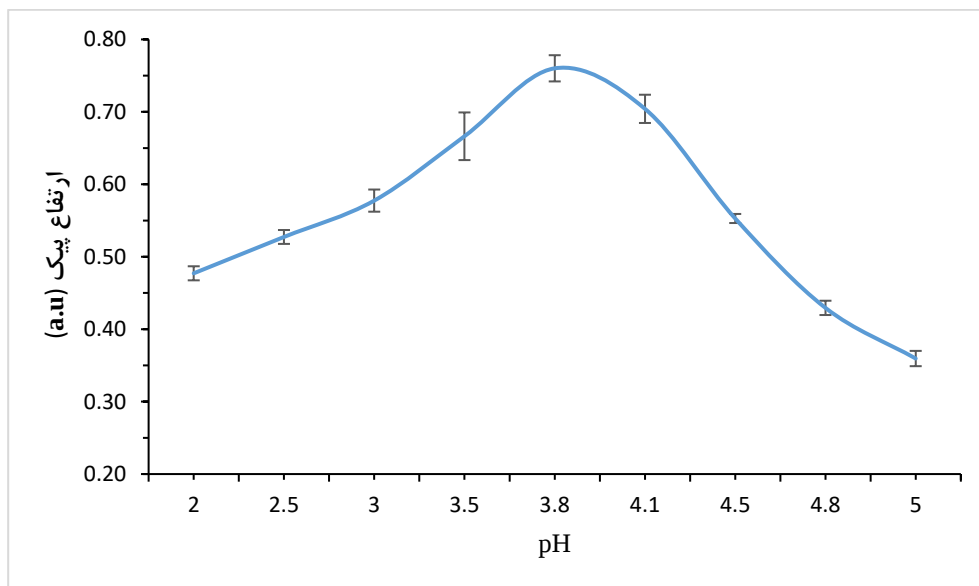
بارگذاری و در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. هر اندازه‌گیری شش بار تکرار شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۸ نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳-۱۸ مشاهده می‌شود، افزایش pH محیط تا ۳/۸، با افزایش سیگنال تجزیه‌ای همراه بوده و پس از آن روندی کاهشی داشته است. می‌توان این‌گونه گفت که در pH های بالاتر، فرایند جدا شدن پروتون از گروه‌های فنولی $GA_{(red)}$ تسهیل می‌شود [۶۹] و به عبارت دیگر pH های بالاتر باعث تسهیل احیای $GA_{(ox)}$ از $GA_{(red)}$ طبق رابطه ۳-۳، می‌شود. این در حالی است که کرومات‌ها در pH های پایین، قدرت اکسندگی بالاتری را نشان می‌دهند [۷۰]. از این رو، همان‌طور که در شکل ۳-۱۸ و جدول ۳-۵ مشاهده می‌شود، با افزایش pH به سمت محیط‌های اسیدی ملایم‌تر، سیگنال‌های تجزیه‌ای افزایش یافته‌اند. همچنین ناپایداری، هیدرولیز شدن و کاهش راندمان احیا گالیک اسید در $pH > 5$ را، می‌توان به کاهش سیگنال‌های تجزیه‌ای در pH های بیش از ۳/۸ مرتبط دانست [۷۱]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بهترین pH برای اندازه‌گیری کروم (VI)، ۳/۸ است که در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

با توجه به مطالب بیان شده در بخش ۳-۳ و شکل ۳-۱۰ و همچنین از آنجا که گونه غالب کروم (VI) در محلول‌هایی با $pH < 5$ ، آنیون تک پروتونه $HCrO_4^-$ است [۱۴]، رابطه ۳-۵، به عنوان مکانیسم احیا کروم (VI) با گالیک اسید پیشنهاد شده است.



جدول ۵-۳ بررسی pH الکترولیت حامل بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)

سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)	pH
۰/۴۸	۲/۰
۰/۵۳	۲/۵
۰/۵۸	۳/۰
۰/۶۸	۳/۵
۰/۷۶	۳/۸
۰/۷۱	۴/۱
۰/۵۵	۴/۵
۰/۴۳	۴/۸
۰/۳۶	۵/۱



شکل ۳-۱۸ بررسی اثر pH بافر فسفاتی در محدوده pH = ۲/۰ تا pH = ۵/۱ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار، توسط الکترود کربن شیشه اصلاح شده با ۱۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و GA-AuNPs با حجم ۱۳/۰ میکرولیتر، سرعت جریان الکترولیت حامل ۷/۰ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر و پتانسیل ثابت ۲۰۰ میلی ولت.

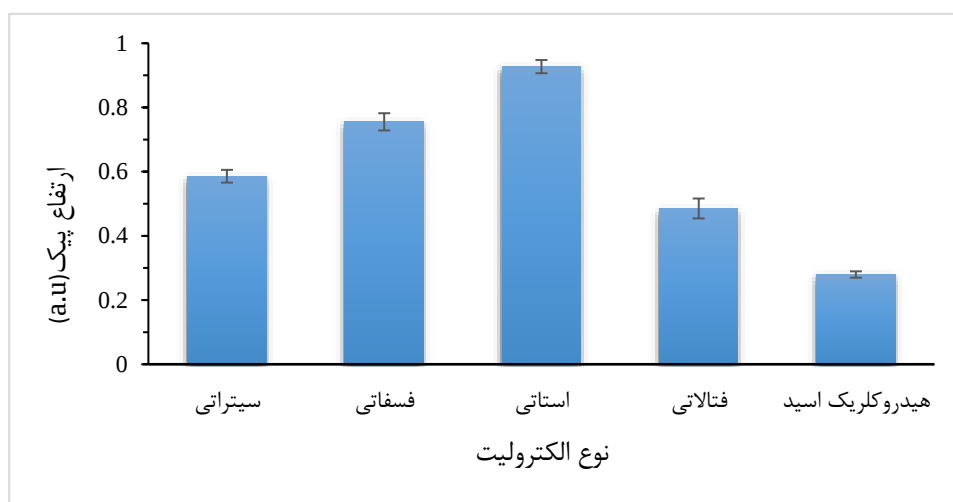
۳-۷-۴- بررسی اثر نوع بافر

عملکرد سیستم‌های الکتروشیمیایی به مقدار زیادی به نوع الکترولیت بستگی دارد، به طوری که استفاده از یک نوع حسگر در الکترولیت‌های متفاوت، منجر به تغییر در پاسخ‌های الکتروشیمیایی می‌شود زیرا شاخصه‌هایی از قبیل رسانش یونی و تحرک یونی در الکترولیت‌ها متفاوت است. به همین منظور، اثر الکترولیت‌های حامل مختلف با pH=۳/۸ (غلظت ۰/۱ مولار) از قبیل بافر فسفاتی، بافر استاتی، بافر سیتراتی، بافر فتالاتی و همچنین هیدروکلریک اسید با غلظت $10^{-4} \times 1/6$ مولار به همراه ۰/۱ مولار، بر جریان‌های آمپرومتری با هم مقایسه شد. به این منظور الکترود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs تهیه شد و در میکرو سل قرار گرفت. سپس الکترولیت‌های مختلف با غلظت ۵۰ درصد و pH = ۳/۸ با سرعت جریان ۷/۰ میلی لیتر

بر دقیقه در سیستم جاری و پتانسیل ثابت ۲۰۰/۰ میلی ولت با روش آمپرومتری به الکتروده اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی الکترولیت حامل مورد بررسی و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار توسط شیر تزریق در لوپ (۲۰۰/۰ میکرولیتر) بارگذاری و در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. نتایج حاصل جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.

جدول ۳-۶ بررسی نوع الکترولیت بر سیگنال تجزیه‌ای

نوع الکترولیت	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)
بافر سیتراتی	۰/۵۹
بافر فسفات	۰/۷۶
بافر استاتی	۰/۹۳
بافر فتالاتی	۰/۴۹
هیدروکلریک اسید $10^{-4} \times 1/6$ مولار + $0/1$ مولار KCl	۰/۳۱



شکل ۳-۱۹ بررسی انواع بافرهای اسیدی در $\text{pH} = 3/8$ برای اندازه‌گیری سیگنال کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در سیستم FIA در شرایط: سرعت جریان الکترولیت حامل ۷/۰ میلی لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمالی ۲۰۰/۰ میلی ولت، حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر، توسط الکتروده کربن شیشه اصلاح شده با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و GA-AuNPs با حجم ۱۳/۰ میکرولیتر

همان گونه که مشاهده می شود، بیشترین حساسیت اندازه گیری در حضور بافر استاتی (pK_a=۴/۷) ۰/۱ مولار با pH = ۳/۸ نسبت به سایر الکترولیت ها، به دست آمده است. دلیل افزایش سیگنال تجزیه ای را می توان به قرارگیری pH بهینه در گستره ی عملکرد موثر بافر استاتی (۱ ± pK_a) مرتبط دانست. همچنین گزارش شده است که حضور یون های استات، فرایند احیا کروم (VI) با برخی اسیدهای آلی را کاتالیز کرده و از این طریق در افزایش سیگنال تجزیه ای نقش دارد [۶۹-۷۱]. با توجه به مطالب مذکور، از بافر استاتی با pH = ۳/۸ در اندازه گیری های بعدی استفاده شده است.

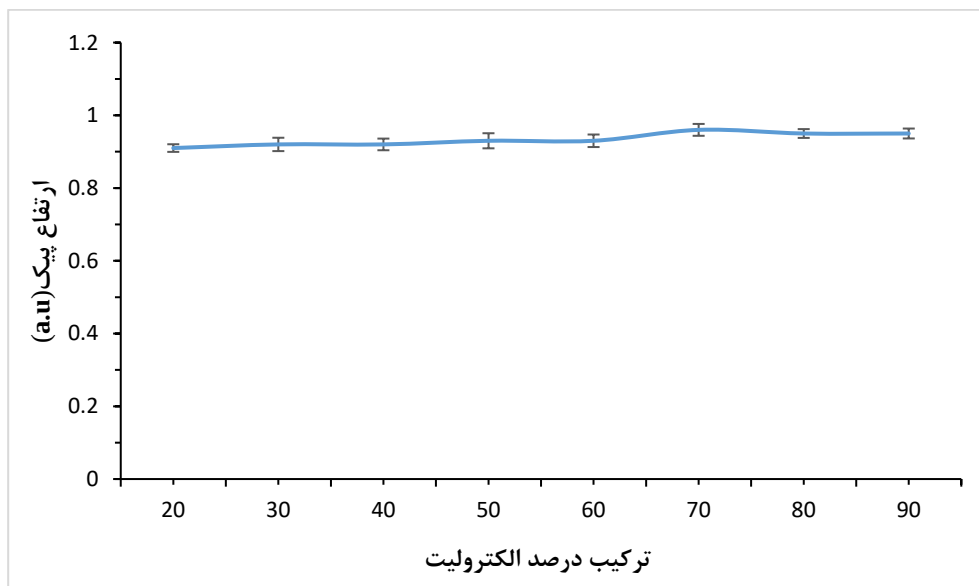
۳-۷-۵- بررسی اثر حجم بافر

در این بخش به منظور تعیین حجم بهینه بافر، محلول هایی با ترکیب درصد مختلف از بافر استاتی ۰/۱ مولار با pH = ۳/۸ و آب مقطر، در گستره ۲۰ تا ۹۰ درصد تهیه شد و به عنوان الکترولیت حامل در سیستم FIA و در تهیه محلول های استاندارد کروم (VI) مورد استفاده قرار گرفت. الکتروکود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs تهیه شد و پس از آماده سازی در میکرو سل قرار گرفت. بافر استاتی با ترکیب درصد مختلف و pH = ۳/۸ به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان ۷/۰ میلی لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل ثابت ۲۰۰/۰ میلی به الکتروکود اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر استاتی و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار توسط شیر تزریق در لوپ (۲۰۰ میکرولیتری) بارگذاری و در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. هر اندازه گیری شش بار تکرار شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۲۰ نمایش داده شد. این نتایج گویای افزایش سیگنال FIA اندازه گیری شده در اثر افزایش میزان ترکیب درصد بافر تا ۷۰/۰ درصد است. در حجم های بالاتر از ۷۰ درصد، سیگنال تجزیه ای روند ثابتی دارد. با توجه به اثر کاتالیزری یون های استات که در بخش (۳-۷-۴) ذکر شده می توان این چنین گفت که افزایش میزان بافر نسبت به آب مقطر، منجر به افزایش یون های

استات؛ افزایش هدایت الکترولیت درونی و در نتیجه افزایش سیگنال تجزیه‌ای شده است. این افزایش هدایت و اثر کاتالیزری در الکترولیت‌های ۷۰ درصد به بالا، تفاوت چشمگیری نداشته و سیگنال‌های اندازه‌گیری شده ثابت‌اند. به دلایل اقتصادی و زیست‌محیطی، بافر ۷۰ درصد به عنوان مقدار بهینه در اندازه‌گیری‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۷ بررسی درصد حجمی الکترولیت بافر استاتی بر سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI)

حجم بافر (%)	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)
۲۰	۰/۹۱
۳۰	۰/۹۲
۴۰	۰/۹۲
۵۰	۰/۹۳
۶۰	۰/۹۳
۷۰	۰/۹۶
۸۰	۰/۹۵
۹۰	۰/۹۵



شکل ۳-۲۰ نمودار تغییر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در سیستم FIA، بر اساس درصد حجم الکترولیت حامل. شرایط: بافر استاتی ۳/۸ pH به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، پتانسیل ثابت اعمالی ۲۰۰/۰ میلی‌ولت، حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتری، دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر MWCNTs و حجم قطره GA-AuNPs ۱۳/۰ میکرولیتر که به ترتیب روی سطح الکترود قطره‌گذاری شده‌اند.

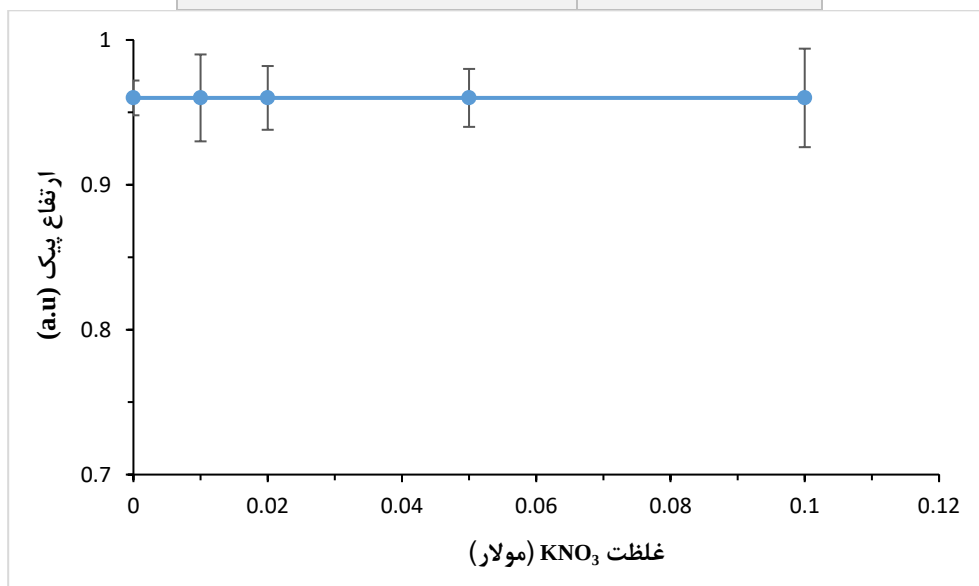
۳-۷-۶- بررسی اثر غلظت KNO_3 (قدرت یونی)

برای بررسی نقش قدرت یونی بر سیگنال‌های FIA، از محلول KNO_3 با غلظت‌های معین در تهیه الکترولیت حامل استفاده شد. الکترود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs با ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر MWCNTs و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs تهیه شد و پس از آماده‌سازی با ولتاژتری چرخه‌ای، در میکرو سل قرار گرفت. سپس مخلوطی از محلول‌های بافر استاتی ۷۰ درصد با ۳/۸ pH و KNO_3 با غلظت‌های ۰/۰ تا ۰/۱ مولار به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل ثابت ۲۰۰/۰ میلی‌ولت با روش آمپرومتری به الکترود اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر استاتی ۷۰ درصد و کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار توسط شیر تزریق در لوپ (۲۰۰/۰ میکرولیتری) بارگذاری و در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. هر اندازه‌گیری شش بار تکرار شد و نتایج حاصل از آن جدول ۳-۸ و شکل ۳-۲۱ نمایش داده شده‌اند. نتایج این بررسی نشان

داد که افزایش قدرت یونی، تاثیری بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) نداشته و بنابراین فرایند بهینه‌سازی بدون حضور الکترولیت اضافی مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳-۸ بررسی اثر غلظت KNO_3 بر سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI)

غلظت KNO_3 (M)	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)
۰/۰۰	۰/۹۶
۰/۰۱	۰/۹۶
۰/۰۲	۰/۹۶
۰/۰۵	۰/۹۶
۰/۱۰	۰/۹۶



شکل ۳-۲۱ نمودار بررسی اثر غلظت KNO_3 در بازه ۰/۰۰ تا ۰/۱۰ مولار در بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH}=3/80$ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول کروم (VI) ۱۰/۰ میکرومولار. شرایط: دانسیته MWCNTs ۱/۰۰ میلی گرم بر میلی لیتر و حجم ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs که به ترتیب روی GCE قطره‌گذاری شدند، پتانسیل اعمالی ۲۰۰/۰ میلی-ولت، سرعت جریان الکترولیت حامل ۷/۰۰ میلی لیتر بر دقیقه و حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر

۳-۷-۷- بررسی اثر پتانسیل اعمال شده به الکتروود

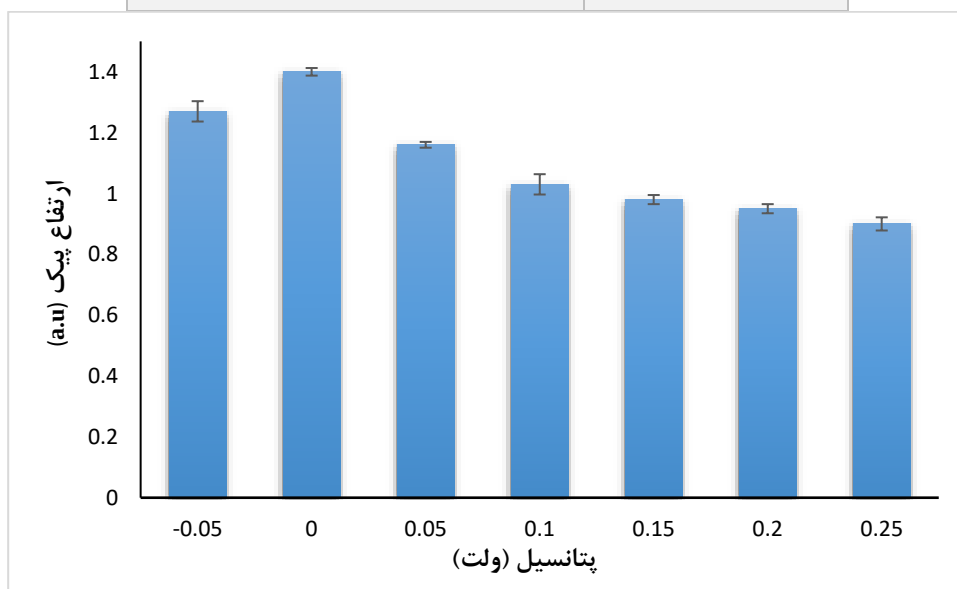
اثر پتانسیل اعمال شده به الکتروود بر سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI)، در محدوده‌ی ۵۰/۰- تا ۲۵۰/۰+ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs با قطره گذاری ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs تهیه شد و پس از آماده‌سازی، در میکرو سل قرار گرفت. سپس بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ به عنوان الکتروولیت حامل با سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل‌های ثابت و مختلف با روش آمپرومتری به الکتروود اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر استاتی ۷۰ درصد و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار توسط شیر تزریق در لوپ (۲۰۰/۰ میکرولیتری) بارگذاری و در جریان الکتروولیت حامل تزریق شد. هر اندازه‌گیری شش بار تکرار شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۳-۲۲ و جدول ۳-۹ نمایش داده شده است. بر اساس آنچه در بخش ۳-۳ و شکل ۳-۱۱ بررسی شد، پتانسیل احیایی $\text{GA}_{(\text{Ox})}$ به $\text{GA}_{(\text{Red})}$ در سطح الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs، حدود ۲۰۰/۰ میلی‌ولت است؛ اما در شکل ۳-۲۲ مشاهده می‌شود که کاهش پتانسیل از ۲۵۰/۰ تا ۰/۰، موجب افزایش سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) شده و در پتانسیل ۰/۰ میلی‌ولت به بیشترین شدت جریان رسیده است و در پتانسیل‌های کمتر از ۰/۰، سیگنال تجزیه‌ای روندی نزولی داشته است. ممکن است در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۲۰۰/۰+ میلی‌ولت کاهش سیگنال تجزیه‌ای در اثر ایجاد تداخل با سایر گونه‌های الکترواکتیو باشد. همچنین جابه‌جایی پتانسیل احیایی $\text{GA}_{(\text{Ox})}$ به $\text{GA}_{(\text{Red})}$ از ۲۰۰/۰ به ۰/۰۰ میلی‌ولت، احتمالاً ناشی از افزایش برخورد بین آنالیت و سطح الکتروود، افزایش نرخ انتقال جرم در سیستم هیدرودینامیکی و کاهش حجم میکروسل سیستم FIA است که باعث کاهش در اضافه ولتاژ اعمالی می‌شود. این در حالی است نرخ انتقال جرم در سیستم‌های ایستا محدودتر است و باعث افزایش پتانسیل لازم برای اکسیداسیون گونه‌های

الکترواکتیو می‌شود [۶۸,۶۹]؛ بنابراین پتانسیل ۰/۰ میلی‌ولت به عنوان پتانسیل بهینه در اندازه‌گیری‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۹ تاثیر تغییر پتانسیل اعمالی بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)

پتانسیل اعمالی (mv)	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)
-۵۰/۰۰	۱/۳۲
۰/۰۰	۱/۴
۵۰/۰۰	۱/۱۷
۱۰۰/۰۰	۱/۰۳
۱۵۰/۰۰	۰/۹۸
۲۰۰/۰۰	۰/۹۶
۲۵۰/۰۰	۰/۹۰



شکل ۳-۲۲ بررسی اثر پتانسیل اعمالی به الکتروود اصلاح شده GA-AuNPs/MWCNTs/GCE برای اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار در الکتروولیت حامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $pH = 3/8$ و سرعت جریان ۷/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر، حجم قطره MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و GA-AuNPs به ترتیب ۱۰ و ۱۳ میکرولیتر است.

۳-۷-۸- بررسی اثر سرعت جریان الکترولیت حامل

اثر سرعت جریان‌های متفاوت از الکترولیت حامل بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI) در سیستم FIA، مورد بررسی قرار گرفت. الکتروکود GCE/MWCNTs/GA-AuNP با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs تهیه شد و پس از آماده‌سازی، در میکرو سل، به عنوان الکتروکود کار قرار گرفت. سپس بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان‌های ۵/۵ تا ۹/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل ۰/۰۰ میلی‌ولت به الکتروکود اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر استاتی ۷۰ درصد و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار که توسط شیر تزریق در لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتری بارگذاری شده بود، در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. نتایج حاصل از این مطالعه در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۳ نمایش داده شده‌اند.

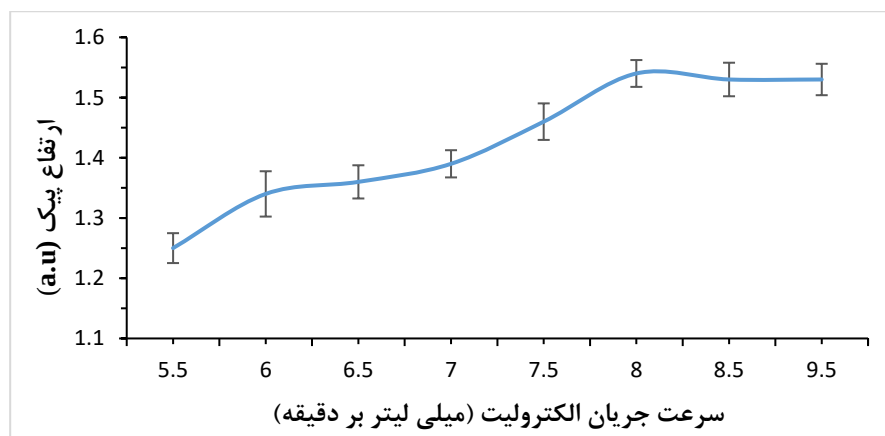
در سیستم‌های الکتروشیمیایی هیدرودینامیکی، جریان اندازه‌گیری شده تحت تاثیر دو عامل نفوذ (Diffusion) و حرکت توده (بالک) الکترولیت است که هر دو این‌ها در رساندن آنالیت به سطح الکتروکود نقش دارند [۷۲]. از این‌رو، همان‌طور که در شکل ۳-۲۳ مشاهده می‌شود زیاد شدن سرعت جریان از ۵/۵ تا ۸/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه باعث افزایش مقدار سیگنال‌های تجزیه‌ای کروم (VI) شده است و پس از آن با ثابت شدن نرخ انتقال جرم ناشی از افزایش سرعت جریان، سیگنال‌ها روندی ثابت را داشته‌اند. افزایش سرعت جریان الکترولیت حامل باعث شده تا آنالیت سرعت بیشتر و پراکندگی^۱ کمتری را در مسیر انتقال به آشکارساز تجربه کند. این مهم باعث کاهش پهنای و افزایش ارتفاع پیک‌ها شده که دلیل دیگری بر افزایش سیگنال‌های تجزیه‌ای است [۴۷]. لازم به ذکر است که سرعت جریان‌های بیشتر موجب تخریب سریع‌تر سطح الکتروکود کار شده و پایداری الکتروکود را کاهش می‌دهد و بعلاوه باعث مصرف بیشتر الکترولیت حامل

¹ Dispersion

می‌شود که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست؛ بنابراین با توجه به دلایل ذکر شده، در بررسی‌های بعدی، سرعت جریان الکترولیت حامل که توسط پمپ پرستالتیک در سیستم جاری می‌شود، روی ۸/۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شد.

جدول ۳-۱۰ بررسی اثر سرعت جریان الکترولیت حامل بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)

سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)	سرعت جریان الکترولیت حامل (ml/min)
۱/۲۵	۵/۵
۱/۳۴	۶/۰
۱/۳۶	۶/۵
۱/۳۹	۷/۰
۱/۴۶	۷/۵
۱/۵۴	۸/۰
۱/۵۳	۸/۵
۱/۵۳	۹/۵



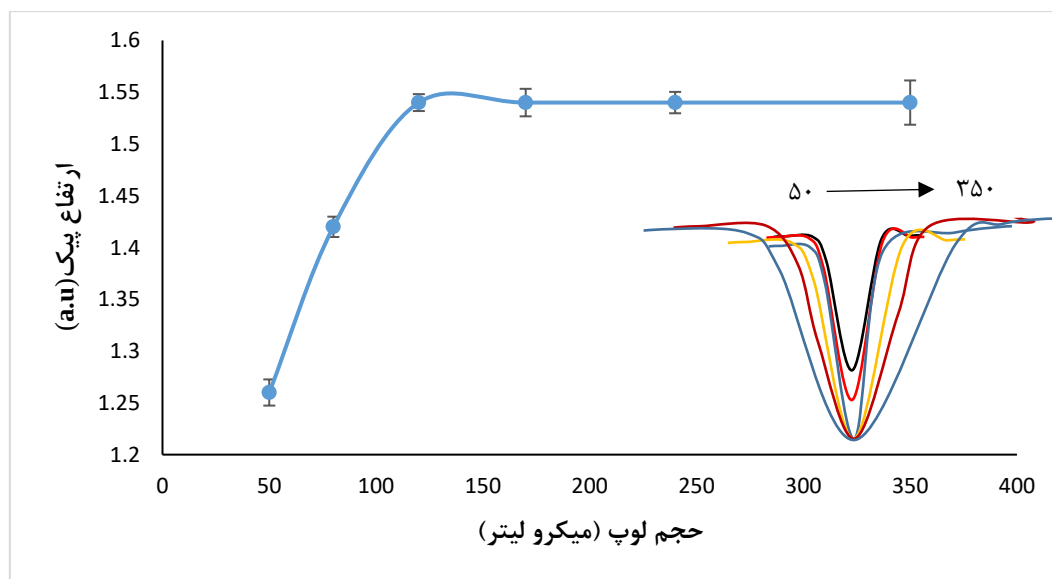
شکل ۳-۲۳ بررسی اثر سرعت جریان بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = ۳/۸$ به عنوان الکترولیت حامل در گستره ۵/۵ تا ۹/۵ میلی لیتر بر دقیقه در سیستم FIA. شرایط: پتانسیل اعمالی ۰/۰ میلی ولت به الکتروود اصلاح شده با ۱۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی گرم بر میلی لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs برای اندازه‌گیری کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار و حجم لوپ ۲۰۰/۰ میکرولیتر

۳-۷-۹- بررسی اثر حجم نمونه تزریقی

حجم نمونه تزریق شده در سیستم FIA، به عنوان آخرین فاکتور بهینه‌سازی و به‌منظور یافتن بیشترین حساسیت ممکن در ازای هر تزریق، مورد بررسی قرار گرفت. الکتروده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs با ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs تهیه شد و پس از آماده‌سازی، در میکرو سل قرار گرفت. سپس بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = 3/8$ به عنوان الکترولیت حامل با سرعت جریان ۸/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد. پتانسیل ۰/۰ میلی ولت با روش آمپرومتری به الکتروده اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه در آشکارساز، محلول نمونه حاوی بافر استاتی ۷۰ درصد و کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار توسط شیر تزریق در لوپ با حجم‌های متفاوت (۵۰/۰ تا ۳۵۰/۰ میکرولیتر) بارگذاری و در جریان الکترولیت حامل تزریق شد. نتایج حاصل از این مطالعه در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۲۴ نمایش داده شده‌اند. مشاهدات نشان داد که افزایش حجم نمونه تزریقی تا ۱۲۰/۰ میکرولیتر، با افزایش سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) همراه است و پس از آن، افزایش حجم لوپ تاثیری در ارتفاع پیک‌های احیایی نداشته و تنها باعث پهن شدن آن‌ها شده است که این پهن‌شدگی به دلیل پهن شدن میکروسول از آنالیت، اشباع شدن سطح الکتروده کار و تاخیر خروج آنالیت از میکروسول است. نمایی از این پهن‌شدگی، برای حجم لوپ‌های ۵۰ تا ۳۵۰ میکرولیتر، درون شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. با توجه به موارد ذکر شده از طرف دیگر، حجم‌های تزریقی کمتر، باعث کاهش مصرف نمونه و در نتیجه کاهش آلودگی زیست‌محیطی توسط کروم (VI) و همچنین باعث افزایش دقت اندازه‌گیری می‌شود؛ بنابراین حجم ۱۲۰/۰ میکرولیتر (به جای حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر) به عنوان حجم بهینه نمونه تزریقی برگزیده و از آن در اندازه‌گیری‌های بعدی استفاده شد.

جدول ۳-۱۱ مقادیر متفاوت از حجم نمونه تزریقی و اثر متقابل آن بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI)

سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)	حجم لوپ (μL)
۱/۲۶	۵۰
۱/۴۲	۸۰
۱/۵۴	۱۲۰
۱/۵۴	۱۷۰
۱/۵۴	۲۴۰
۱/۵۴	۳۵۰



شکل ۳-۲۴ اثر حجم‌های متفاوت از ۵۰/۰ تا ۳۵۰/۰ میکرولیتر نمونه تزریقی کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = ۳/۸$ بر سیگنال تجزیه‌ای، به همراه پهن‌شدگی ناشی از افزایش حجم لوپ در شرایط: الکترولیت حامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH} = ۳/۸$ با سرعت جریان ۸/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، پتانسیل اعمالی ۰/۰ میلی‌ولت، با قطره‌گذاری ۱۰/۰ میکرولیتر MWCNTs با دانسیته ۱/۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۱۳/۰ میکرولیتر GA-AuNPs بر سطح GCE

۳-۸- شرایط بهینه

مقادیر بهینه‌ی تمامی پارامترهای موثر بر سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) که به روش یک متغیر در زمان بهینه‌سازی شدند، در جدول ۳-۱۲ گردآوری شده است.

جدول ۳-۱۲ نتایج حاصل از بررسی پارامترهای موثر بر سیگنال تجزیه‌ای احیا کروم (VI) با غلظت ۱۰/۰ میکرومولار در سیستم FIA با استفاده از الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs

پارامتر مورد بررسی	نوع یا مقدار برگزیده
دانسیته نانولوله‌های کربنی چند جداره (mg.ml^{-1})	۱/۰
حجم قطره GA-AuNPs (μL)	۱۳
pH بافر (۰/۱ مولار)	۳/۸
نوع بافر	استاتی
درصد بافر در الکترولیت حامل و آنالیت	۷۰
قدرت یونی (غلظت الکترولیت KNO_3 بر حسب مولار)	بی‌اثر
پتانسیل اعمالی (V)	۰/۰
سرعت جریان الکترولیت حامل (ml.min^{-1})	۸/۰
حجم نمونه تزریقی (μL)	۱۲۰

۳-۹- بررسی تکرارپذیری^۱، تجدیدپذیری^۲ و طول عمر الکترو

اصلاح شده (GCE/MWCNTs/GA-AuNPs)

اصطلاحات تکرارپذیری و تجدیدپذیری برای حسگرها، به صورت زیر تعریف شده‌اند. تکرارپذیری؛ توافق بین نتایج حاصل از چند اندازه‌گیری پی‌درپی که تنها با استفاده از یک حسگر انجام شده است و تجدیدپذیری؛ به توافق بین نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری‌های مشابه با استفاده از حسگرهای اصلاح شده متفاوت (که به یک روش اصلاح شده‌اند) می‌پردازد [۷۳].

۳-۹-۱- بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری

به منظور بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری الکتروود طراحی شده، یک سری از اندازه‌گیری‌ها روزانه در یک دوره چهار روزه، تحت شرایط بهینه انجام شد. در این سلسله آزمایش‌ها در هر روز یکبار الکتروود کربن شیشه پس از آماده‌سازی، با نانولوله‌های کربنی و سپس GA-AuNPs به روش قطره‌گذاری اصلاح شد و پس از خشک شدن و آماده‌سازی، در میکروسل قرار داده شد. الکتروولیت حامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH}=3/8$ با سرعت جریان ۸/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در سیستم جاری شد و پس از اعمال پتانسیل ثابت ۰/۰ ولت و ثابت شدن خط پایه، شش مرتبه محلول کروم (VI) ۱۰/۰ میکرومولار در بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH}=3/8$ به عنوان آنالیت تزریقی، در سیستم FIA تزریق شد و سیگنال‌های تجزیه‌ای سیستم FIA به روش آمپرومتری ثبت شدند. این فرایند برای سه الکتروود دیگر ساخته شده در سه روز متفاوت عیناً تکرار گردید و سیگنال‌های حاصل از شش تزریق تکراری ثبت گردید. نتایج به دست آمده در جدول ۳-۱۳ خلاصه شده‌اند.

¹ Repeatability

² Reproducibility

جدول ۳-۱۳ نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) طی چهار روز متوالی به‌منظور بررسی تکرارپذیری و تجدیدپذیری الکتروود اصلاح شده

سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)										
RSD(%)	واریانس	میانگین	مجموع	سری ششم	سری پنجم	سری چهارم	سری سوم	سری دوم	سری اول	
۰/۴۵	$۴/۹۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۵۴ \pm ۰/۰۰۷^*$	۹/۲۳	۱/۵۴	۱/۵۴	۱/۵۴	۱/۵۵	۱/۵۳	۱/۵۴	الکتروود ۱
۰/۶۶	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۵۲ \pm ۰/۰۱۰$	۹/۱۴	۱/۵۴	۱/۵۲	۱/۵۱	۱/۵۳	۱/۵۳	۱/۵۲	الکتروود ۲
۰/۶۵	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۵۳ \pm ۰/۰۱۰$	۹/۱۶	۱/۵۲	۱/۵۱	۱/۵۴	۱/۵۲	۱/۵۳	۱/۵۴	الکتروود ۳
۱/۰۴	$۲/۵۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۵۴ \pm ۰/۰۱۶$	۹/۲۳	۱/۵۶	۱/۵۴	۱/۵۲	۱/۵۵	۱/۵۳	۱/۵۳	الکتروود ۴

• انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری

یکی از روش‌های متداول برای نمایش توافق بین داده‌ها یا همان تکرارپذیری، گزارش انحراف استاندارد^۱ (SD) است که بیانی از نحوه‌ی پراکندگی داده‌ها اطراف میانگین است؛ بنابراین کوچک بودن مقدار SD، نشان دهنده تراکم داده‌ها حول میانگین و بزرگی SD نشان دهنده پراکندگی بیشتر داده‌ها است. همان‌طور که جدول ۳-۱۳ نشان می‌دهد، انحراف استانداردهای گزارش شده، بیانگر تکرارپذیری مناسب اندازه‌گیری-های تکراری است [۷۴].

از آزمون تحلیل واریانس^۲ (ANOVA) به‌منظور بررسی وجود اختلاف معنادار بین پاسخ الکترودهای مختلف ساخته شده در روزهای مختلف استفاده گردید. به همین منظور پارامترهای لازم برای آزمون ANOVA طبق روابط موجود در جدول ۳-۱۴ محاسبه گردید. اطلاعات حاصله که از آن‌ها برای اثبات عدم وجود اختلاف معنادار بین نتایج گزارش شده استفاده گردید در جدول ۳-۱۵ نشان داده شده‌اند.

¹ standard deviation

² Analysis of Variance

جدول ۳-۱۴ ANOVA

منبع تغییرات	مجموع مربعات ^۱ (SS)	درجه آزادی ^۲ (df)	میانگین مربعات ^۳ (MS)
بین نمونه ^۴	$SS_b = n \sum_i (x_i - \bar{x})^2$	K-1	$MS_b = \frac{SS_b}{K-1}$
درون نمونه ^۵	$SS_w = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	N-K	$MS_w = \frac{SS_w}{N-K}$

K: تعداد گروه‌های اندازه‌گیری شده، N: تعداد کل اندازه‌گیری‌ها، n: تعداد اندازه‌گیری‌های تکراری
 SS_b: مجموع مربعات بین نمونه‌ای، SS_w: مجموع مربعات درون نمونه‌ای، MS_b: میانگین مربعات بین نمونه‌ای،
 MS_w: میانگین مربعات درون نمونه‌ای، $\bar{x}_i$: میانگین هم‌گروه‌ها

جدول ۳-۱۵ آنالیز واریانس برای کروم (VI)

منبع تغییرات	مجموع مربعات (SS)	درجه آزادی (df)	میانگین مربعات (MS)	F _{Cri}	F _{Cal.}
بین نمونه	$۱/۰۳ \times ۱۰^{-۳}$	۳	$۳/۴۳ \times ۱۰^{-۴}$	۳/۱	۲/۷۸
درون نمونه	$۲/۴۶ \times ۱۰^{-۳}$	۲۰	$۱/۲۳ \times ۱۰^{-۴}$		

با استفاده از پاسخ جدول ۳-۱۵، مقدار F محاسبه‌ای (F_{cal}) از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$F_{\text{calculated}} = \frac{MS_b}{MS_w} = \frac{۳/۴۳ \times ۱۰^{-۴}}{۱/۲۳ \times ۱۰^{-۴}} = ۲/۷۸$$

با توجه مقدار F بحرانی (F_{Cri}) در سطح احتمال ۹۵٪ مشاهده می‌شود که رابطه $F_{\text{Cri}} > F_{\text{Cal}}$ برقرار بوده می‌توان ادعا کرد اختلاف معناداری بین واریانس‌ها نبوده و الکترودها دارای تجدیدپذیری قابل قبول هستند.

¹ Sum of square

² Degree of freedom

³ Mean square

⁴ Between – sample variation

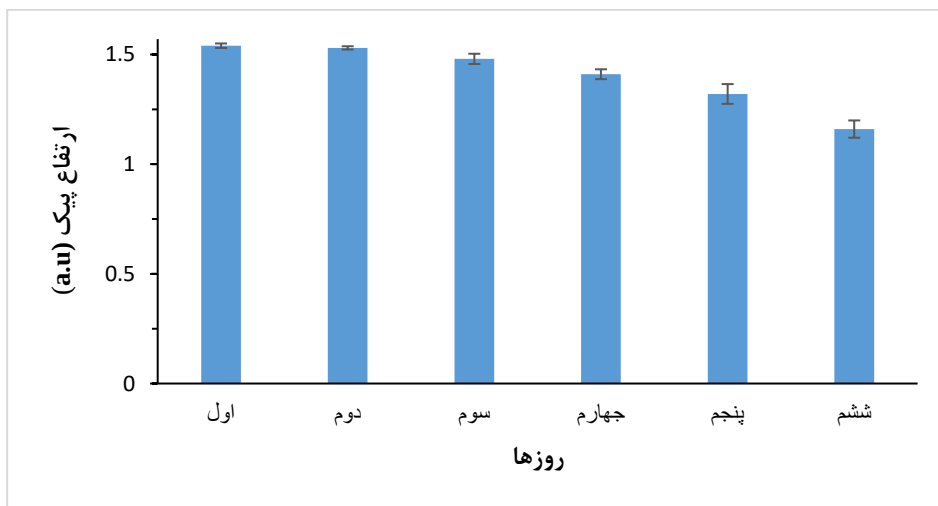
⁵ Within – sample variation

۳-۹-۲- بررسی طول عمر الکتروود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs

بررسی طول عمر الکتروود اصلاح شده، نشان دهنده دوران پایداری الکتروود است و منظور از پایداری الکتروود، تغییر نکردن سیگنال‌های تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده با آن در حضور آنالیت و شاهد در یک بازه زمانی مشخص است. به همین منظور پس از تهیه الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs به صورت بیان شده در بخش (۷-۲)، از آن برای اندازه‌گیری کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکرومولار در شرایط بهینه، طی ۶ روز استفاده شد و نتایج حاصل از مطالعه طول عمر، در جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۲۵ به تصویر در آمده‌اند. نتایج نشان می‌دهد، الکتروود در بافر استاتی $\text{PH}=3/8$ به مدت ۴ روز متوالی، بیش از ۹۰٪ پاسخ اولیه خود را حفظ نموده است.

جدول ۳-۱۶ بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs برای اندازه‌گیری کروم (VI) طی ۶ روز

روز	سیگنال تجزیه‌ای کروم (VI) (μA)	پایداری الکتروود نسبت به روز اول (%)	RSD%
۱	۱/۵۴	۱۰۰	۰/۶۷
۲	۱/۵۳	۹۹	۰/۴۹
۳	۱/۴۸	۹۶	۱/۵۸
۴	۱/۴۱	۹۲	۱/۶۰
۵	۱/۳۲	۸۶	۳/۳۹
۶	۱/۱۶	۷۵	۳/۴۱



شکل ۳-۲۵ بررسی طول عمر الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs در محلول بافر استاتی با pH=۳/۸ طی ۶ روز

۳-۱۰- بررسی فاکتورهای تجزیه‌ای حسگر اصلاح شده در

اندازه‌گیری کروم (VI)

به‌منظور بررسی شایستگی و همچنین سهولت قیاس روش تجزیه‌ای ارائه شده برای اندازه‌گیری گونه مورد نظر و سایر روش‌های توسعه یافته، شاخصه‌های اعتبار سنجی از قبیل ناحیه خطی، حد تشخیص، گزینش‌پذیری، دقت و صحت و غیره بررسی می‌شوند. به همین منظور در ادامه، این ارقام شایستگی برای روش پیشنهادی بررسی و نتایج آن گزارش شده‌اند.

۳-۱۰-۱- منحنی کالیبراسیون و ناحیه خطی

معادله کالیبراسیون یا منحنی درجه‌بندی در شیمی تجزیه، به صورت یک رابطه ترجیحا خطی بین غلظت (متغیر مستقل) و سیگنال تجزیه‌ای (متغیر وابسته) با استفاده از روش حداقل مربعات^۱ تعریف شده است که نمودار آن به نمودار کالیبراسیون معروف است از سختی کالیبراسیون برای پیش‌بینی غلظت آنالیت در نمونه‌ها استفاده می‌شود. با توجه به اینکه کیفیت یک روش تجزیه‌ای، به شدت به ناحیه‌ی خطی، شیب، ضریب همبستگی و سایر پارامترهای منحنی کالیبراسیون بستگی دارد، بررسی محدوده دینامیک یک حسگر جدید از اهمیت زیادی برخوردار است. به‌منظور بررسی و رسم منحنی کالیبراسیون و بررسی پارامترهای فوق‌الذکر، پس از حصول شرایط بهینه، به صورت زیر عمل شد:

ابتدا الکترود GCE/MWCNTs/GA-AuNPs به روش بیان شده در بخش ۲-۷ تهیه شد و پس از آماده‌سازی، در میکروسل به عنوان الکترود کار بسته شد. سپس الکترولیت حامل، شامل بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH}=3/8$ با سرعت جریان $8/0$ میلی‌لیتر بر دقیقه توسط پمپ پریستالتیک در سیستم جاری و پتانسیل ثابت $0/0$ ولت (نسبت به الکترود مرجع نقره/نقره کلرید) به الکترودها اعمال شد. پس از ثابت شدن جریان زمینه، محلول‌های استاندارد کروم (VI) (در بافر استاتی ۷۰ درصد با $\text{pH}=3/8$) در لوپ $120/0$ میکرولیتری بارگذاری و تزریق شد. هر اندازه‌گیری شش بار در دمای محیط، تکرار و سیگنال‌های مربوطه به شکل پیک‌های FIA، با تکنیک آمپرومتری آشکارسازی شدند. با توجه به نتایج آورده شده در جدول ۳-۱۷ که میانگین شش اندازه‌گیری است، رفتار خطی بین سیگنال‌های احیایی گالیک اسید در حضور کروم (VI) در سطح الکترود اصلاح شده در دو ناحیه غلظت $2/0 \times 10^{-2}$ - $2/0 \times 10^{-4}$ و $13/5$ - $2/0 \times 10^{-2}$ میکرومولار کروم (VI) در شرایط بهینه وجود دارد.

¹ least squares method

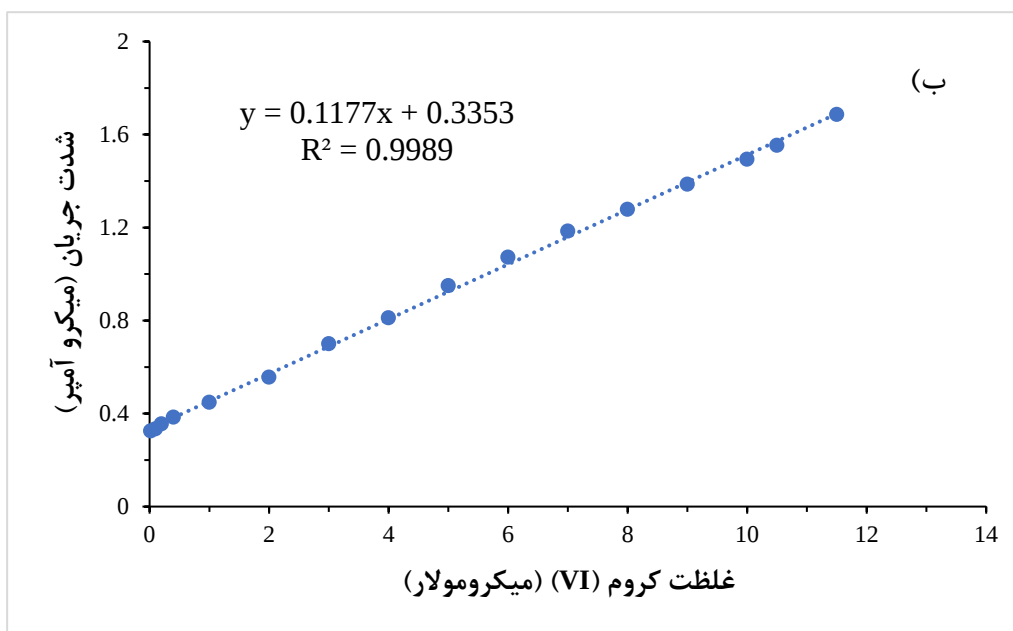
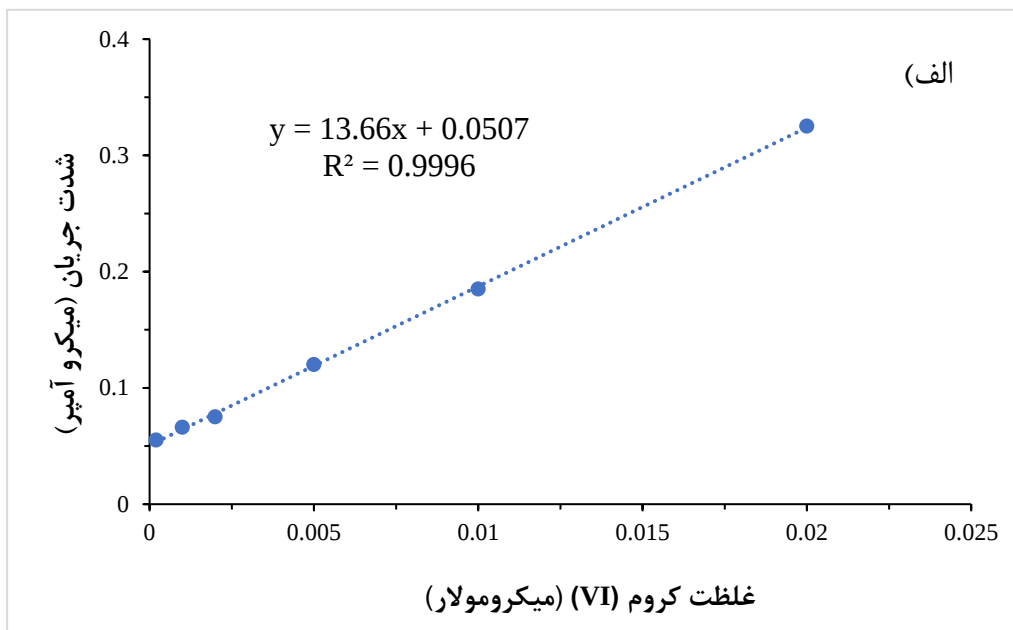
نتایج حاصل از پردازش داده‌های جدول ۳-۱۷ و شکل ۳-۲۶ به روش کمترین مربعات^۱، نشان داد که رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای و غلظت کروم (VI)، دارای دو شیب در دو ناحیه غلظتی متفاوت هستند. معادله رگرسیون متناظر برای داده‌های شکل ۳-۲۷-الف، داده‌های ناحیه غلظتی $2/0 \times 10^{-4}$ تا $2/0 \times 10^{-2}$ میکرومولار در رابطه ۳-۶ آمده است. معادله رگرسیون برای ۳-۲۷-ب، در ناحیه غلظتی $2/0 \times 10^{-2}$ تا $11/5$ میکرومولار در رابطه ۳-۷ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این کالیبراسیون با ضریب همبستگی بالا، بیانگر برازش صحیح بین نتایج آزمایشگاهی و معادلات آماری ارائه شده است.

¹ least-squares method

جدول ۳-۱۷ جدول کالیبراسیون

غلظت کروم (VI) میکرومولار (μM)	سیگنال تجزیه‌ای (μA)
$2/00 \times 10^{-4}$	$0/055 \pm 0/001$
$1/00 \times 10^{-3}$	$0/066 \pm 0/001$
$2/00 \times 10^{-3}$	$0/075 \pm 0/001$
$5/00 \times 10^{-3}$	$0/119 \pm 0/001$
$1/00 \times 10^{-2}$	$0/185 \pm 0/001$
$2/00 \times 10^{-2}$	$0/325 \pm 0/002$
$1/00 \times 10^{-1}$	$0/334 \pm 0/001$
$2/00 \times 10^{-1}$	$0/355 \pm 0/001$
$4/00 \times 10^{-1}$	$0/384 \pm 0/002$
1/00	$0/448 \pm 0/003$
2/00	$0/556 \pm 0/003$
3/00	$0/700 \pm 0/002$
4/00	$0/812 \pm 0/007$
5/00	$0/950 \pm 0/005$
6/00	$1/073 \pm 0/002$
7/00	$1/183 \pm 0/004$
8/00	$1/278 \pm 0/002$
9/00	$1/386 \pm 0/002$
10/00	$1/493 \pm 0/009$
10/50	$1/553 \pm 0/002$
11/50	$1/686 \pm 0/003$

*انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری



شکل ۳-۲۶ منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری کروم (VI) با الکتروود اصلاح شده
در ناحیه غلظت الف) $2/0 \times 10^{-4}$ تا $2/0 \times 10^{-2}$ ، ب) $2/0 \times 10^{-2}$ تا $11/5$ میکرومولار

$$i = 13/66 \times C_{Cr(VI)} + 0/0507 \quad 2 \times 10^{-4} \leq C_{Cr(VI)} \leq 2 \times 10^{-2} \quad \text{رابطه ۳-۶}$$

$$(R^2 = 0/9996, n = 6)$$

$$i = 0/1177 \times C_{Cr(VI)} + 0/3353 \quad 2/00 \times 10^{-2} \leq C_{Cr(VI)} \leq 11/5 \quad \text{رابطه ۳-۷}$$

$$(R^2 = 0/9989, n = 16)$$

در معادلات فوق، i بیانگر شدت سیگنال FIA بر حسب میکرو آمپر و $C_{Cr(VI)}$ نشان دهنده غلظت کروم (VI) است که بر حسب میکرومولار گزارش شده‌اند.

بیان این نکته حائز اهمیت است که در غلظت‌های کمتر آنالیت استاندارد (شکل ۳-۲۶-الف) به دلیل وجود تعداد زیاد سایت‌های فعال (و سینتیک جذب زیاد) در سطح الکتروُد، شیب ناحیه اول منحنی کالیبراسیون زیاد است اما در غلظت‌های بالاتر (شکل ۳-۲۶-ب) به دلیل کاهش سایت‌های فعال (کاهش سینتیک جذب)، شیب منحنی کالیبراسیون کمتر شده است.

۳-۱۰-۲- دقت و صحت روش

در این مطالعه از انحراف استاندارد نسبی (RSD) به منظور بررسی دقت اندازه‌گیری‌ها، آزمون t و از محاسبه درصد بازیابی برای بررسی صحت اندازه‌گیری‌ها استفاده شده به این منظور جهت سه مول با غلظت‌های $5/00 \times 10^{-3}$ ، $2/00$ و $10/00$ میکرومولار از محلول کروم (VI) (در بافر استاتی ۷۰ درصد با $pH=3/8$) به عنوان محلول آنالیت استاندارد از ابتدا، میانه و انتها منحنی کالیبراسیون برگزیده و تهیه شد و سیگنال‌های تجزیه‌ای آن‌ها در شرایط بهینه، با استفاده از الکتروُد اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs به روش تزریق در جریان پیوسته و با استفاده از تکنیک آمپرومتری برخط، آشکارسازی شدند. هر اندازه‌گیری شش مرتبه تکرار شد و جریان‌های حاصل از هر تزریق با استفاده از رابطه ۳-۶ و رابطه ۳-۷ به غلظت‌های معادل تبدیل شد. نتایج به همراه بیانگر نتایج آزمون t در محدوده اطمینان ۹۵٪ برای ۶ اندازه‌گیری تکراری در جدول (۳-۱۸) آمده‌اند. درصد بازیابی و درصد RSD با استفاده از روابط زیر محاسبه شده‌اند.

$$t = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{S} \right| \times \sqrt{N} \quad \text{رابطه ۳-۸}$$

$$\%RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{رابطه ۳-۹}$$

$$\%R = \frac{\bar{x}}{\mu} \times 100 \quad \text{رابطه ۳-۱۰}$$

در روابط فوق $\bar{X}$ ، S و N به ترتیب بیانگر میانگین، انحراف استاندارد و تعداد اندازه‌گیری‌های تکراری می‌باشند و μ نماینده غلظت آنالیت استاندارد است.

جدول ۳-۱۸ بررسی دقت و صحت روش

t_{crit}^{***}	t_{cal}^{**}	درصد بازیابی	RSD%	مقدار کروم (VI) اندازه‌گیری شده (μM)	مقدار کروم (VI) استاندارد (μM)
۲/۵۷	۱/۹۰	۹۹/۵۳	۱/۰۳	$(5/00 \pm 0/5^*) \times 10^{-3}$	$5/00 \times 10^{-3}$
	۰/۳۷	۹۹/۷۰	۰/۸۵	$1/99 \pm 0/02$	۲/۰۰
	۰/۸۳	۱۰۱/۱۶	۰/۷۱	$10/12 \pm 0/07$	۱۰/۰۰

* میانگین شش اندازه‌گیری $\pm$ محدوده اطمینان ۹۵٪

** مقدار t محاسبه شده

*** مقدار t بحرانی در فاصله اطمینان ۹۵٪ که از جدول استخراج شده است.

بررسی نتایج حاصل از جدول ۳-۱۸ نشان می‌دهد روش ارائه شده برای اندازه‌گیری کروم (VI)، از دقت و صحت خوبی برخوردار بوده و بین مقادیر استاندارد (پذیرفته شده) و مقادیر اندازه‌گیری شده محلول کروم (VI)، از نظر آماری اختلاف معنادار وجود نداشته و نتایج حاصل قابل اعتماد است.

۳-۱۰-۳- حد تشخیص روش^۱ (LOD)

به منظور محاسبه حد تشخیص روش، ابتدا نویز پیک به پیک^۲ (N_{p-p}) از اختلاف بیشترین (N_{max}) و کمترین (N_{min}) نوسان‌های خط پایه به دست آمد. سپس با استفاده از N_{p-p} در رابطه ۳-۱۱، مقدار معادل برای انحراف استاندارد سیگنال شاهد (S_{bl}) در سطح اطمینان ۹۹٪ ($\sigma=2/56$) مشخص گردید.

$$S_{bl} = \frac{N_{max} - N_{min}}{5/12} = \frac{(0/67 + 1/32) \times 10^{-3}}{5/12} = 4/0 \times 10^{-4} (\mu A) \quad \text{رابطه ۳-۱۱}$$

نهایتاً با استفاده از S_{bl} و m (شیب منحنی کالیبراسیون (شکل ۳-۲۵-الف)) در رابطه ۳-۱۲، مقدار ۸۷/۸ پیکومولار برای LOD به دست آمد.

$$LOD = \frac{3S_{bl}}{m} = \frac{3 \times (4/0 \times 10^{-4})}{13/66} = 8/785 \times 10^{-11} M \quad \text{رابطه ۳-۱۲}$$

۳-۱۰-۴- بررسی اثر مزاحمت‌ها

گزینش‌پذیری حسگرهای الکتروشیمیایی توسط گونه‌های الکتروفعال موجود در نمونه‌های حقیقی به چالش کشیده می‌شود. این گونه‌های مزاحم می‌توانند مستقیماً در سطح الکتروود وارد واکنش شوند و یا در سطح الکتروود رسوب کنند (سطح را اشباع کنند) و از این طریق روی گزینش‌پذیری حسگر تاثیر بگذارند. در این راستا، اثر گونه‌های بالقوه مزاحم بر گزینش‌پذیری حسگر پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور با استفاده از الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs، شش اندازه‌گیری تکراری روی کروم (VI) با غلظت ۲۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر در غیاب گونه مزاحم در شرایط بهینه توسط سیستم FAI انجام و سیگنال‌های تجزیه‌ای پس از هر تزریق از طریق آمپرومتری بر خط آشکارسازی شد. سپس انحراف استاندارد

¹ Limit of detection

² Peak to peak noise

(S) و میانگین ($\bar{x}$) این سیگنال‌ها محاسبه شد. در مرحله بعد گونه‌ی مزاحم با غلظت هزار برابر وزنی به محلول کروم (VI) ۲۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر افزوده شد و دوباره در سیستم FIA تزریق شدند و این بار شش اندازه‌گیری تکراری روی کروم (VI) به همراه گونه مزاحم انجام و سیگنال‌های تجزیه‌ای در حضور گونه مزاحم ثبت گردید. اگر میانگین سیگنال‌های تجزیه‌ای در حضور گونه افزوده شده، در محدوده ($\bar{x} \pm 3S$) قرار داشت، به عنوان مزاحم در نظر گرفته شده و در غیر این صورت غلظت گونه به مراتب آن‌قدر کم شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج به دست آمده از این بررسی در جدول ۳-۱۹ گزارش شده است.

جدول ۳-۱۹ نتایج حاصل از بررسی گونه‌های مزاحم احتمالی در اندازه‌گیری کروم (VI) با غلظت ۲۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر

غلظت گونه افزوده شده نسبت به کروم (VI) (W/W)	گونه مورد مطالعه به عنوان مزاحم
۱۰۰۰	$Ba^{2+}, C_2O_4^{2-}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, K^+, Mn^{2+}, Na^+, NH_4^+, Ni^{2+}, NO_3^-, Zn^{2+}, Cl^-, SC(NH_2)_2$
۷۰۰	$EDTA, SO_4^{2-}, SCN^-$
۴۰۰	Cr^{3+}, CO_3^{2-}
۱۰۰	Pb^{2+}, Mg^{2+}
۱۰	Hg^{2+}
۱	Cu^{2+}, Fe^{3+}

این نتایج نشان می‌دهند که حضور اغلب کاتیون‌ها و آنیون‌های مورد بررسی، تداخلی در اندازه‌گیری‌های انجام شده با حسگر پیشنهادی ایجاد نمی‌کنند. همچنین، از طرفی حضور کروم (III) تا ۴۰۰/۰ برابر وزنی، مزاحمتی برای اندازه‌گیری کروم (VI) با حسگر GCE/MWCNTs/GA-AuNPs نشان نمی‌دهد و از طرف دیگر غلظت کروم (III) در نمونه‌های طبیعی مثل آب‌های زیرزمینی حدود صد برابر غلظت کروم (VI)

است [۷۵]؛ بنابراین استفاده از حسگر پیشنهادی برای بررسی میزان کروم (VI) در این نمونه‌ها مانعی ندارد. همان‌طور که جدول فوق نیز نشان می‌دهد، یک توافق کلی وجود دارد که کاتیون مس (II) بیشترین تداخل را به هنگام استفاده از پلاتین، گرافیت، کربن شیشه‌ای و سرب به عنوان الکتروود کار ایجاد می‌کند [۷۶]. همچنین حضور کاتیون‌های جیوه (II) و آهن (III) باعث ایجاد تداخل جدی در اندازه‌گیری کروم (VI) شده است. به‌طور کلی می‌توان گفت حضور این کاتیون‌ها باعث رقابت برای واکنش در سایت‌های فعال در سطح الکتروود، ایجاد حد واسطه‌ها و کمپلکس‌های دو فلزی پایدار با نانوذرات طلا، اشغال سایت‌های فعال سطح الکتروود (بدون تشکیل کمپلکس) و در نهایت منجر به کاهش سیگنال تجزیه‌ای می‌شود [۷۷]. مزاحمت یون آهن (III) و جیوه (II) به کمک چند قطره محلول (۰/۰۵ مولار) پتاسیم تیوسیانات، به ترتیب تا ۴۰۰ و ۱۰۰ برابر کاهش یافت. همچنین اضافه کردن چند قطره تیو اوره (۰/۱ مولار) به عنوان عامل کیلیت ساز^۱ به محلول، باعث حذف مزاحمت مس (II) (تا ۱۰۰/۰ برابر) شد [۷۸].

۳-۱۱- کاربرد روش در اندازه‌گیری کروم (VI) در نمونه‌های حقیقی

از روش پیشنهادی و الکتروود اصلاح شده GCE/MWCNTs/GA-AuNPs برای اندازه‌گیری مقدار کروم (VI) در دو نمونه آب آشامیدنی، شامل آب شهرهای شاهرود و سبزوار به عنوان نمونه حقیقی، استفاده شد. به همین منظور مقادیر مشخصی از کروم (VI) (در ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون)، به نمونه‌های حقیقی اسپایک^۲ شد و با استفاده از کالیبراسیون تک نقطه‌ای، غلظت آنالیت در نمونه‌های حقیقی اندازه‌گیری شد. در این اندازه‌گیری ابتدا محلول‌های استاندارد کروم (VI) با غلظت‌های مشخص در بافر استاتی ۰/۱۰ مولار با $\text{pH} = 3/8$ تهیه شدند. سپس ۷/۰۰ میلی‌لیتر از این محلول‌های استاندارد در بالن‌های حجمی ۱۰/۰ میلی‌لیتری با نمونه‌های حقیقی به حجم رسیدند. شش اندازه‌گیری تکراری با روش پیشنهادی روی

^۱ Chelating agents

^۲ Spike

نمونه‌های حقیقی انجام پذیرفت. نهایتاً، غلظت آنالیت توسط سیگنال‌های مشاهده شده و منحنی کالیبراسیون به دست آمد. همچنین دقت، صحت و درصد بازیابی برای هر یک از نمونه‌های حقیقی محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۳-۲۰ و جدول ۳-۲۱، نشان داده شده است. مقادیر حاصل و مقایسه آن با نتایج به دست آمده از روش ICP-OSE، نشان دهنده کارایی خوب روش پیشنهادی است. مقدار t بحرانی برای شش اندازه‌گیری تکراری با سطح اطمینان ۹۵٪ برابر با ۲/۵۷ است.

جدول ۳-۲۰ نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب شهر سبزوار

مقدار کروم (VI) اضافه شده (ppb)	میانگین شش اندازه‌گیری (ppb)	درصد بازیابی	t_{Cal}^{**}	نتیجه حاصل از روش پیشنهادی (ppb)	نتیجه حاصل از روش ICP-OSE (ppb)
۰/۰۰۰	$23/94 \pm 0/44$	—	۰/۳۵	۷۹/۸	۸۰
۵/۰۰	$29/45 \pm 0/63$	۱۱۰/۲	۱/۷۶		
۲۰/۰۰	$44/19 \pm 0/80$	۱۰۱/۳	۰/۵۷		
۵۰/۰۰	$74/01 \pm 1/15$	۱۰۰/۱	۰/۰۲		

با توجه به داده‌های به دست آمده از جدول فوق و اعمال ضریب رقت استفاده شده در تهیه‌ی محلول‌های استاندارد، مقدار کروم (VI) در آب شهر سبزوار ۷۹/۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمد که بیش از حد مجاز گزارش شده توسط سازمان بهداشت جهانی (۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر) است.

جدول ۳-۲۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری کروم (VI) در آب شهر شاهرود

مقدار کروم (VI) اضافه شده (ppb)	میانگین شش اندازه‌گیری (ppb)	درصد بازیابی	t_{cal}^{**}
۰/۰۰۰	مشاهده نشد	—	—
۱/۰۰	$۱/۰۱ \pm ۰/۰۳$	۱۰۱	۱/۰۱
۱۰	$۹/۸۷ \pm ۰/۴۱$	۹۸/۷۴	۰/۷۴
۲۵	$۲۴/۹۶ \pm ۰/۵۶$	۹۹/۸۴	۰/۱۸

*انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری **مقدار t محاسبه شده

۳-۱۲- ارقام شایستگی

نتایج حاصل از منحنی کالیبراسیون، رابطه خطی بین سیگنال‌ها و غلظت‌های اندازه‌گیری شده‌ی کروم (VI) را در دو ناحیه‌ی $۲/۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ تا $۲/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ و $۲/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ تا $۱۱/۵$ میکرومولار با دو شیب متفاوت نشان داد و همان‌طور که در بخش (۳-۱۹-۱) ذکر شد، این دو شیب متفاوت ناشی از کاهش سایت‌های فعال در غلظت‌های بیش از $۲/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ است. معادلات منحنی‌های کالیبراسیون و مقدار ضرایب همبستگی مربوطه در بخش (۳-۱۹-۱) گزارش شده است. بعلاوه انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه‌گیری تکراری کروم (VI) با غلظت‌های مختلف و همچنین نتایج حاصل از بررسی آزمون t برای آن‌ها در جدول ۳-۱۸ گزارش شده که گواهی بر دقت و صحت خوب روش پیشنهادی است. حد تشخیص روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری کروم (VI)، $۸۷/۸۵$ پیکومولار به دست آمد.

همچنین نتایج به دست آمده در جدول ۳-۱۹ گواهی بر گزینش‌پذیری خوب حسگر پیشنهادی در حضور اغلب کاتیون‌ها و آنیون‌ها است.

۳-۱۳- تجزیه نمونه‌های حقیقی

از حسگر و روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری کروم (VI) در دو نمونه آب آشامیدنی شهرستان‌های شاهرود و سبزوار استفاده شد. مقایسه نتایج به دست آمده در جدول ۳-۲۰ و جدول ۳-۲۱ گزارش شده‌اند با نتایج حاصل از جذب اتمی و همچنین مقادیر درصد بازیابی، درصد انحراف استاندارد نسبی و مقادیر t ، گویای این است که حسگر توسعه داده شده قادر به اندازه‌گیری کروم (VI)، با دقت و صحت قابل قبولی در نمونه‌های آبی است.

۳-۱۴- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های موجود در اندازه-

گیری کروم (VI)

در این قسمت، مقایسه‌ای بین روش پیشنهادی و سایر روش‌های ارائه شده برای اندازه‌گیری کروم (VI) انجام شده است.

جدول ۳-۲۲ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری کروم (VI)

سال	مرجع	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	ناحیه خطی (میکروگرم بر لیتر)	روش اندازه‌گیری
۲۰۰۱	[۸۱]	$4/0 \times 10^{-3}$	$32/00 - 8/0 \times 10^{-2}$	تزریق در جریان پیوسته - آمپرومتری - الکتروود کامپوزیت پلی آنیلین/پلی استایرن
۲۰۰۷	[۸۲]	$2/30 \times 10^{-1}$	$1/82 \times 10^{-4} - 1/09 \times 10^{-5}$	تزریق در جریان پیوسته - آمپرومتری - الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با دی فنیل کاربازید
۲۰۱۶	[۸۳]	$4/70 \times 10^{-3}$	$5/00 \times 10^{-2} - 5/00 \times 10^{-1}$	تزریق در جریان پیوسته - پدیده الکتروتنش الکتروود طلا با تیول
۲۰۱۷	[۵۴]	$7/00 \times 10^{-2}$	$35/00 - 2/00 \times 10^{-2}$	تزریق در جریان پیوسته - آمپرومتری - GCE اصلاح شده با پلی متیلن
۲۰۱۸	[۸۴]	۳۲/۰۰	$1/00 \times 10^{-5} - 1/00 \times 10^{-2}$	تزریق در جریان پیوسته - آمپرومتری - GCE اصلاح شده با نانوفیبر و نانوذرات طلا
۲۰۲۲	روش پیشنهادی	$4/56 \times 10^{-4}$	$11/50 - 2/00 \times 10^{-4}$	تزریق در جریان پیوسته - آمپرومتری - GCE اصلاح شده با نانوذرات طلا پوشیده شده با گالیک اسید

همان‌طور که نتایج جدول ۳-۲۲ نشان می‌دهد، روش پیشنهادی دارای کوچک‌ترین حد تشخیص و بزرگ‌ترین ناحیه خطی نسبت به روش‌های گزارش شده در است.

۳-۱۵- نتیجه گیری

از آنجا که اندازه گیری کروم (VI) در طبیعت، امری مهم است تا کنون روش های متعددی برای اندازه گیری این گونه سمی توسعه داده شده که برخی از آنها با روش پیشنهادی در جدول ۳-۲۲ مقایسه شده اند. همان طور که در بخش های قبل گزارش شده حسگر پیشنهادی از تکرارپذیری، دقت و صحت خوبی برخوردار است و پس از گذشت ۴ روز، بیش از ۹۰٪ و بعد از ۶ روز می تواند ۷۵٪ از کارایی خود را حفظ کند. همچنین در تهیه ی حسگر از روش سنتز سبز استفاده شده که سازگار با محیط زیست بوده و اقتصادی نیز هست. نتایج به دست آمده کارایی حسگر پیشنهادی را نمونه های حقیقی تایید می کند. با توجه به روش توسعه داده شده، استفاده از حسگر پیشنهادی برای اندازه گیری های «در محل» توصیه می شود.

۳-۱۶- آینده نگری

- توسعه و طراحی ستون جداکننده با هدف پیش تغلیظ کروم (VI)، قبل از آشکارسازی الکتروشیمیایی
- توسعه سیستم آنالین جداسازی کروم (VI) و کروم (III) به صورت الکتروشیمیایی
- استفاده از ویژگی های سایر نانوذرات مانند نقره و تیتانیوم همراه با نانوذرات طلا
- استفاده از بسترهای کربنی دیگر مانند الکتروود صفحه کربن به عنوان الکتروود کار برای اندازه گیری های در محل
- بررسی خواص ردوکس گالیک اسید برای اندازه گیری آنالیت ها



- [1] Jacques. Guertin, J. A. (James A. Jacobs, C. P. Avakian, and Independent Environmental Technical Evaluation Group., *Chromium (VI) handbook*. CRC Press, 2005.
- [2] D. G. Barceloux, “Donald G. Barceloux,” vol. 37, no. 2, pp. 173–194, 1999.
- [3] G. Mouedhen, M. Feki, M. de Petris-Wery, and H. F. Ayedi, “Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2–3, pp. 983–991, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.117.
- [4] W. Jin, G. Wu, and A. Chen, “Sensitive and selective electrochemical detection of chromium(VI) based on gold nanoparticle-decorated titania nanotube arrays,” *Analyst*, vol. 139, no. 1, pp. 235–241, Nov. 2014, doi: 10.1039/c3an01614e.
- [5] A. J. Paine, “Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000,” *Human and Experimental Toxicology*, vol. 20, no. 9, pp. 439–451, 2001, doi: 10.1191/096032701682693062.
- [6] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, and G. Li, “Electrochemical Sensors for Clinic Analysis,” *Sensors*, vol. 8, pp. 2043–2081, 2008, [Online]. Available: www.mdpi.org/sensors
- [7] A. J. Bhandodkar and J. Wang, “Non-invasive wearable electrochemical sensors: A review,” *Trends in Biotechnology*, vol. 32, no. 7. Elsevier Ltd, pp. 363–371, 2014. doi: 10.1016/j.tibtech.2014.04.005.
- [8] D. Antuña-Jiménez, G. Díaz-Díaz, M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón, A. J.

- Miranda-Ordieres, and P. Tuñón-Blanco, “Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors: Past, Present, and Future,” in *Molecularly Imprinted Sensors*, Elsevier, 2012, pp. 1–34. doi: 10.1016/B978-0-444-56331-6.00001-3.
- [9] K. Brainina, N. Stozhko, M. Bukharinova, and E. Vikulova, “Nanomaterials: Electrochemical Properties and Application in Sensors,” *Physical Sciences Reviews*, vol. 3, no. 9. De Gruyter, Sep. 01, 2019. doi: 10.1515/psr-2018-8050.
- [10] F. L. Dickert, “Richard C. Alkire, Dieter M. Kolb, Jacek Lipkowski and Philipp N. Ross (Eds.): Chemically modified electrodes,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 398, no. 2, 2010, doi: 10.1007/s00216-010-3628-5.
- [11] D. Thompson, “Nanotechnology: Basic science and emerging technologies,” *Gold Bulletin*, vol. 35, no. 4, 2002, doi: 10.1007/bf03214856.
- [12] N. B. Singh, M. Kalra, and S. K. Saxena, “Nanoscience of Cement and Concrete,” in *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, no. 4. doi: 10.1016/j.matpr.2017.06.003.
- [13] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, “Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, no. 1. Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften, pp. 1050–1074, Apr. 03, 2018. doi: 10.3762/bjnano.9.98.
- [14] C. Mystrioti, S. Koursari, A. Xenidis, and N. Papassiopi, “Hexavalent chromium reduction by gallic acid,” *Chemosphere*, vol. 273, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129737.
- [15] H. V. S. Ganesh, B. R. Patel, H. Fini, A. M. Chow, and K. Kerman, “Electrochemical detection of gallic acid-capped gold nanoparticles using a multiwalled carbon nanotube-reduced graphene oxide nanocomposite electrode,” *Analytical Chemistry*, vol. 91, no. 15, pp. 10116–10124, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.9b02132.
- [16] B. R. Karimadom and H. Kornweitz, “Mechanism of producing metallic nanoparticles, with an emphasis on silver and gold nanoparticles, using bottom-up methods,” *Molecules*, vol. 26, no. 10. 2021. doi: 10.3390/molecules26102968.
- [17] T. Dang-Bao, I. Favier, and M. Gómez, “5 Metal Nanoparticles in Polyols: Bottom-up and Top-down Syntheses and Catalytic Applications,” 2021.
- [18] S. Peiris, J. McMurtrie, and H. Y. Zhu, “Metal nanoparticle photocatalysts: Emerging

- processes for green organic synthesis,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 6, no. 2, pp. 320–338, 2016, doi: 10.1039/c5cy02048d.
- [19] “Metallic Nanoparticles Fabrication Methods– A Brief Overview.,” *SunKrist Nanotechnology and Nanoscience Journal*, 2020, doi: 10.46940/snnj.02.1002.
- [20] L. Wang and M. Zhang, “Study on synthesis and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B nanoparticles prepared by hydrothermal method,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 507, 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166841.
- [21] S. M. Oh, B. H. Lee, D. H. Seo, H. W. Choi, B. Y. Kim, and M. Y. Baik, “Starch nanoparticles prepared by enzymatic hydrolysis and self-assembly of short-chain glucans,” *Food Science and Biotechnology*, vol. 29, no. 5. 2020. doi: 10.1007/s10068-020-00768-w.
- [22] S. A. F. Bon, S. D. Mookhoek, P. J. Colver, H. R. Fischer, and S. van der Zwaag, “Route to stable non-spherical emulsion droplets,” *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 11, pp. 4839–4842, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.09.001.
- [23] S. Sharma, N. Singh, V. Tomar, and R. Chandra, “A review on electrochemical detection of serotonin based on surface modified electrodes,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 107. Elsevier Ltd, pp. 76–93, Jun. 01, 2018. doi: 10.1016/j.bios.2018.02.013.
- [24] K. S. Sasireka and P. Lalitha, “Biogenic synthesis of bimetallic nanoparticles and their applications,” *Reviews in Inorganic Chemistry*, vol. 41, no. 4. 2021. doi: 10.1515/revic-2020-0024.
- [25] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, “Gold nanoparticles in chemical and biological sensing,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 5. 2012. doi: 10.1021/cr2001178.
- [26] A. Ibrahim and A. S. Hamdy, “Microstructure, Corrosion, and Fatigue Properties of Alumina-Titania Nanostructured Coatings,” *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol. 01, no. 03, 2011, doi: 10.4236/jsemat.2011.13015.
- [27] J. C. Souberbielle, V. Fayol, C. Sault, E. Lawson-Body, A. Kahan, and C. Cormier, “Assay-specific decision limits for two new automated parathyroid hormone and 25-hydroxyvitamin D assays,” *Clinical Chemistry*, vol. 51, no. 2, 2005, doi: 10.1373/clinchem.2004.037606.

- [28] M. Gaur *et al.*, “Biomedical applications of carbon nanomaterials: Fullerenes, quantum dots, nanotubes, nanofibers, and graphene,” *Materials*, vol. 14, no. 20. 2021. doi: 10.3390/ma14205978.
- [29] I. Tajzad and E. Ghasali, “Production Methods of CNT-reinforced Al Matrix composites: A Review,” *Journal of Composites and Compounds*, vol. 2, no. 1, pp. 1–9, Feb. 2020, doi: 10.29252/jcc.2.1.1.
- [30] Y. Wang and G. J. Weng, “Electrical Conductivity of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Nanocomposites BT - Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids,” in *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids*, 2018.
- [31] A. C. Power, B. Gorey, S. Chandra, and J. Chapman, “Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors: A review,” *Nanotechnology Reviews*, vol. 7, no. 1. Walter de Gruyter GmbH, pp. 19–41, Feb. 23, 2018. doi: 10.1515/ntrev-2017-0160.
- [32] M. Sajid, M. K. Nazal, M. Mansha, A. Alsharaa, S. M. S. Jillani, and C. Basheer, “Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 76. Elsevier B.V., pp. 15–29, Feb. 01, 2016. doi: 10.1016/j.trac.2015.09.006.
- [33] س.ب. “، و تاثیر کاتالیستی آن بر روی تخریب نوری رنگدانه Ag-Zno سنتز نانوساختار ”، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، 1390.
- [34] S. I. Ohira, K. Nakamura, C. P. Shelor, P. K. Dasgupta, and K. Toda, “Simultaneous Electrodealytic Preconcentration and Speciation of Chromium(III) and Chromium(VI),” *Analytical Chemistry*, vol. 87, no. 22, pp. 11575–11580, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b03464.
- [35] D. K. Pattadar and F. P. Zamborini, “Halide-Dependent Dealloying of Cu_x/Au_y Core/Shell Nanoparticles for Composition Analysis by Anodic Stripping Voltammetry,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 14, pp. 9496–9505, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b12174.
- [36] T. Xiao, J. Huang, D. Wang, T. Meng, and X. Yang, “Au and Au-Based nanomaterials:

- Synthesis and recent progress in electrochemical sensor applications,” *Talanta*, vol. 206. Elsevier B.V., Jan. 01, 2020. doi: 10.1016/j.talanta.2019.120210.
- [37] T. Ahmad, M. A. Bustam, M. Irfan, M. Moniruzzaman, H. M. Anwaar Asghar, and S. Bhattacharjee, “Green synthesis of stabilized spherical shaped gold nanoparticles using novel aqueous *Elaeis guineensis* (oil palm) leaves extract,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1159, 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.11.095.
- [38] W. Ji, Y. Wang, I. Tanabe, X. Han, B. Zhao, and Y. Ozaki, “Semiconductor-driven ‘turn-off’ surface-enhanced Raman scattering spectroscopy: Application in selective determination of chromium(vi) in water,” *Chemical Science*, vol. 6, no. 1, pp. 342–348, Jan. 2015, doi: 10.1039/c4sc02618g.
- [39] P. v. Cherepanov *et al.*, “Electrochemical Behavior and Redox-Dependent Disassembly of Gallic Acid/FeIII Metal-Phenolic Networks,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 6, pp. 5828–5834, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b19322.
- [40] M. Farrokhnia, S. Karimi, and S. Askarian, “Strong Hydrogen Bonding of Gallic Acid during Synthesis of an Efficient AgNPs Colorimetric Sensor for Melamine Detection via Dis-synthesis Strategy,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 7, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05785.
- [41] S. Sawan, R. Maalouf, A. Errachid, and N. Jaffrezic-renault, “Trends in Analytical Chemistry Metal and metal oxide nanoparticles in the voltammetric detection of heavy metals : A review,” *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 131, p. 116014, 2020, doi: 10.1016/j.trac.2020.116014.
- [42] *Implications of Emerging Micro and Nanotechnology*. 2002. doi: 10.17226/10582.
- [43] L. Ke *et al.*, “Simulation of alnico coercivity,” *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 2, 2017, doi: 10.1063/1.4992787.
- [44] T. K. Sari, F. Takahashi, J. Jin, R. Zein, and E. Munaf, “Electrochemical determination of chromium(VI) in river water with gold nanoparticles-graphene nanocomposites modified electrodes,” *Analytical Sciences*, vol. 34, no. 2, pp. 155–160, 2018, doi: 10.2116/analsci.34.155.
- [45] H. Filik and A. Aslıhan Avan, “Neutral red interlinked gold nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes modified electrochemical sensor for simultaneous speciation and

- detection of chromium (VI) and vanadium (V) in water samples,” *Microchemical Journal*, vol. 158, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105242.
- [46] R. T. Kachoosangi and R. G. Compton, “Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 178, pp. 555–562, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.12.122.
- [47] ا.م، طراحی و تعیین خصوصیت یک حسگر جریان الکتروشیمیایی بر پایه کامپوزیت نانولوله های کربنی پلیمر هادی برای اندازه گیری انتخابی Cr(VI) در حضور Cr(III)، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، 1396.
- [48] M. C. Tsai and P. Y. Chen, “Voltammetric study and electrochemical detection of hexavalent chromium at gold nanoparticle-electrodeposited indium tin oxide (ITO) electrodes in acidic media,” *Talanta*, vol. 76, no. 3, pp. 533–539, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.03.043.
- [49] H. Xu, Q. Zheng, P. Yang, J. Liu, S. Xing, and L. Jin, “Electrochemical synthesis of silver nanoparticles-coated gold nanoporous film electrode and its application to amperometric detection for trace Cr(VI),” *Science China Chemistry*, vol. 54, no. 6, 2011, doi: 10.1007/s11426-011-4261-7.
- [50] H. M. Jiang, T. Yang, Y. H. Wang, H. Z. Lian, and X. Hu, “Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental waters,” *Talanta*, vol. 116, pp. 361–367, 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.05.008.
- [51] P. Kubáň, P. Kubáň, and V. Kubáň, “Speciation of chromium (III) and chromium (VI) by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection and dual opposite end injection,” *Electrophoresis*, vol. 24, no. 9, pp. 1397–1403, May 2003, doi: 10.1002/elps.200390179.
- [52] Y. Zhao, X. Xu, L. Qiu, X. Kang, L. Wen, and B. Zhang, “Metal-Organic Frameworks Constructed from a New Thiophene-Functionalized Dicarboxylate: Luminescence Sensing and Pesticide Removal,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 17, pp. 15164–15175, May 2017, doi: 10.1021/acsami.6b11797.
- [53] G. Y. Jung, Y. S. Kim, and H. B. Lim, “Simultaneous Determination of Chromium(III)

- and Chromium(VI) in Aqueous Solution by Capillary Electrophoresis with On-Column UV-VIS Detection,” 1997.
- [54] F. X. Zhu and W. F. Qi, “1-error linear complexity of pn-periodic sequences over F_p ,” *Dianzi Yu Xinxi Xuebao/Journal of Electronics and Information Technology*, vol. 29, no. 9, pp. 2222–2225, 2007.
- [55] K. J. Fahnestock, M. Manesse, H. A. McIlwee, C. L. Schauer, R. Boukherroub, and S. Szunerits, “Selective detection of hexachromium ions by localized surface plasmon resonance measurements using gold nanoparticles/chitosan composite interfaces,” *Analyst*, vol. 134, no. 5, pp. 881–886, 2009, doi: 10.1039/b817140h.
- [56] L. Zhao, Y. Jin, Z. Yan, Y. Liu, and H. Zhu, “Novel, highly selective detection of Cr(III) in aqueous solution based on a gold nanoparticles colorimetric assay and its application for determining Cr(VI),” *Analytica Chimica Acta*, vol. 731, pp. 75–81, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.aca.2012.04.022.
- [57] C. Dong *et al.*, “Selective colorimetric detection of Cr(III) and Cr(VI) using gallic acid capped gold nanoparticles,” *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 20, pp. 8347–8354, 2016, doi: 10.1039/c5dt04099j.
- [58] L. X. TAN Feng, “Colorimetric Determination of Trace Cr(VI) in Aqueous Solution by Functionalized Gold Nanoparticles,” *CNKI*.
- [59] A. Safavi, N. Maleki, and H. R. Shahbaazi, “Indirect determination of hexavalent chromium ion in complex matrices by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode,” *Talanta*, vol. 68, no. 4, pp. 1113–1119, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.talanta.2005.07.015.
- [60] C. M. Welch, O. Nekrassova, and R. G. Compton, “Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: Reaction mechanism and analytical applications,” *Talanta*, vol. 65, no. 1, 2005, doi: 10.1016/j.talanta.2004.05.017.
- [61] Y. Xu *et al.*, “Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode,” *Microchemical Journal*, vol. 149, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.104022.
- [62] Y. J. Yang and H. J. Huang, “A polyaniline-modified electrode-based FIA system for sub-ppb-level chromium(VI) analysis,” *Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 6, pp. 1377–

- 1381, Mar. 2001, doi: 10.1021/ac001252l.
- [63] V. García-Dávila, G. Alarcón-Ángeles, A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé, and M. Romero-Romo, “Electrochemical and Spectrophotometric Detection of the Chromo-Diphenylcarbazide Complex using FIA,” *ECS Transactions*, vol. 3, no. 38, pp. 87–92, Sep. 2007, doi: 10.1149/1.2806954.
- [64] M. Wieczorek, J. Kochana, P. Knihnicki, K. Wapiennik, and P. Kościelniak, “Novel electroanalytical method based on the electrostriction phenomenon and its application to determination of Cr(VI) by the flow injection technique,” *Talanta*, vol. 166, pp. 383–390, May 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2016.01.031.
- [65] S. Nellaiappan and A. S. Kumar, “A bipotentiostat based separation-free method for simultaneous flow injection analysis of chromium (III) and (VI) species,” *Electrochimica Acta*, vol. 273, pp. 248–256, May 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.025.
- [66] S. Naz *et al.*, “Synthesis of Highly Stable Cobalt Nanomaterial Using Gallic Acid and Its Application in Catalysis,” *Advances in Chemistry*, vol. 2014, pp. 1–6, Aug. 2014, doi: 10.1155/2014/686925.
- [67] D. C. Ramdon, D. A. Dixon, and T. P. Dasgupta, “Mechanistic Studies of the Reaction between Thioglycolic Acid and Chromium(VI): Substitution, Isomerisation, and Electron Transfer,” 2005.
- [68] A. Muhammad, N. A. Yusof, R. Hajian, and J. Abdullah, “Construction of an electrochemical sensor based on carbon nanotubes/gold nanoparticles for trace determination of amoxicillin in bovine milk,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 1, Jan. 2016, doi: 10.3390/s16010056.
- [69] R. Abdel-Hamid and E. F. Newair, “Electrochemical behavior of antioxidants: I. Mechanistic study on electrochemical oxidation of gallic acid in aqueous solutions at glassy-carbon electrode,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 657, no. 1–2, pp. 107–112, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.jelechem.2011.03.030.
- [70] H. Peng and J. Guo, “Reduction behavior of chromium(VI) with oxalic acid in aqueous solution,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-74928-7.
- [71] Z. F. Chen, Y. S. Zhao, and Q. Li, “Characteristics and kinetics of hexavalent

- chromium reduction by gallic acid in aqueous solutions,” *Water Science and Technology*, vol. 71, no. 11, pp. 1694–1700, 2015, doi: 10.2166/wst.2015.157.
- [72] S. G. Weber, “The dependence of current on flow rate in thin-layer electrochemical detectors used in liquid chromatography. A clarification,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 145, no. 1. 1983. doi: 10.1016/S0022-0728(83)80288-5.
- [73] N. A. Yusof and M. Ahmad, “A flow cell optosensor for determination of Co(II) based on immobilised 2-(4-pyridylazo)resorcinol in chitosan membrane by using stopped flow, flow injection analysis,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 86, no. 2–3, 2002, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00157-0.
- [74] J. W. Bartlett and C. Frost, “Reliability, repeatability and reproducibility: Analysis of measurement errors in continuous variables,” *Ultrasound in Obstetrics and Gynecology*, vol. 31, no. 4. pp. 466–475, Apr. 2008. doi: 10.1002/uog.5256.
- [75] B. K. Jena and C. R. Raj, “Highly sensitive and selective electrochemical detection of sub-ppb level chromium(VI) using nano-sized gold particle,” *Talanta*, vol. 76, no. 1, pp. 161–165, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.02.027.
- [76] F. Laborda, E. Bolea, and J. R. Castillo, “Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 388, no. 4. 2007. doi: 10.1007/s00216-006-1037-6.
- [77] X. Dai and R. G. Compton, “Gold nanoparticle modified electrodes show a reduced interference by Cu(II) in the detection of As(III) using anodic stripping voltammetry,” *Electroanalysis*, vol. 17, no. 14, 2005, doi: 10.1002/elan.200403246.
- [78] Y. Lin, X. Wang, D. Yuan, P. Yang, B. Huang, and Z. Zhuang, “Flow injection-electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry. Invited lecture,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 7, no. 2, 1992, doi: 10.1039/JA9920700287.

Abstract:

Due to the growing trend of using nanomaterials in the manufacture of chemical sensors in recent years, in this project, the performance of a glass carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and gallic acid-capped gold nanoparticles (GA-AuNPs / MWCNTs / GCE) was used for the online measurement of Chromium (VI) using continuous flow injection (FIA) and an amperometric detector. The behavior of various modified electrodes was compared in this study. The addition of multi-walled carbon nanotubes significantly improved the repeatability and sensitivity of a glass carbon electrode modified with gallic acid-capped gold nanoparticles. Several parameters such as the density of carbon nanotubes, the drop volume of gallic acid-capped gold nanoparticles, the pH, the volume and type of carrier electrolyte (buffer), the ionic strength, the voltage applied to the sensor, the flow rate of the carrier electrolyte, and the injected volume of the sample are optimized. Under the optimal conditions, this sensor demonstrated a broad linear range in two zones of 2×10^{-4} to 2×10^{-2} μM and 2×10^{-2} to 11.5 μM , with a detection limit of 87.85 pM. Also, the influence of varied ion interference on sensor performance was explored, and the results revealed high selectivity of the sensor. The proposed method was effectively applied for measuring the concentration of chromium (VI) in various water samples.

Keywords

Gold Nanoparticles, Gallic acid, Mullti-Walled Carbon Nanotubes, chromium (VI), Amperometry



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

**Design and development of electrochemical flow sensor
based on carbon nanotubes and gallic acid-capped gold
nanoparticles for selective determination of Cr (VI) in
presence of Cr (III)**

By:

Hossein Roknabadi

Supervisor:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

February 2022