

اندازه‌گیری نیترات در محیط‌های آبی به وسیله نانو حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده بر پایه کامپوزیت گرافن اکساید/ نانوسولز - نانوذرات نقره

مجید شادفر^۱، رامین محمدعلی تهرانی^۲، فرشته هوشیار^۱

۱- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) ۵۵۲۲۹۲۰۰ (۰۲۱) rmt@iausr.ac.ir

(دریافت ۹۴/۹/۱۴ پذیرش ۹۵/۳/۲۲)

چکیده

آلودگی منابع آب زیرزمینی به نیترات، به‌عنوان آلاینده مقدم جدی‌ترین و متداول‌ترین مشکل محیط‌زیستی است. به‌علت محلول بودن نیترات، این ترکیب به راحتی به‌وسیله آب از لایه‌های مختلف خاک عبور کرده و به سفره‌های آب‌های زیرزمینی راه می‌یابد و از آنجایی که نزدیک به ۴۰ درصد از آب آشامیدنی، از منابع آب‌های زیرزمینی تامین می‌شود، آلودگی آب‌های زیرزمینی با نیترات آلودگی آب‌های آشامیدنی را نیز به‌دنبال خواهد داشت. این نوع آلودگی ناشی از فعالیت‌های کشاورزی و دفع انواع فاضلاب‌هاست و با سرعت زیادی در حال رشد است. هدف این تحقیق، اندازه‌گیری یون نیترات در نمونه‌های محیط زیستی با استفاده از روش الکتروشیمیایی با دقت و حساسیت بالا و با به‌کارگیری یک الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده بر پایه نانوکامپوزیت متشکل از گرافن اکساید/نانوسولز-نانوذرات نقره (NC/GO-GCE-Ag) می‌باشد. الکتروود اصلاح شده NC/GO-GCE-Ag پس از تهیه به‌عنوان نانوحسگر کامپوزیتی برای اندازه‌گیری الکتروکاتالیتیکی نیترات از طریق روش ولتامتری مورد استفاده قرار گرفت. اثر برخی پارامترها همچون سرعت اسکن از ۵۰ تا ۵۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، pH از ۲ تا ۱۰ و غلظت‌های مختلفی از نیترات با مقادیر ۰/۰۰۵ تا ۱۰ میلی‌مولار بررسی شد. شناسایی نانوکامپوزیت به کمک میکروسکوپ نوری روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد بررسی قرار گرفت. حد تشخیص نانوحسگر ساخته شده با توجه به رابطه خطی غلظت در محدوده ۰/۰۰۵ تا ۱۰ میلی‌مولار برابر با ۰/۰۱۶ میکرو مولار (S/N=3) تعیین شد. نانوحسگر NC/GO-GCE-Ag یک اثر هم‌افزایی در حضور گرافن اکساید و نانوسولز و نانوکاتالیست نقره در جهت اندازه‌گیری ولتامتری نیترات نشان داد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد روش فوق دارای دقت و صحت بالایی بوده و نانو حسگر ساخته شده با پایداری طولانی مدت قادر است یون نیترات موجود در محلول‌های آبی را بدون دخالت قابل ملاحظه عوامل مداخله‌گر شناسایی و تعیین مقدار نماید.

واژه‌های کلیدی: نیترات، نانو حسگر، ولتامتری، گرافن اکساید، نانو سلولز، نانوذرات فلز نقره

۱- مقدمه

نیترات یکی از شایع‌ترین آلوده‌کننده‌های آب‌های زیرزمینی کم عمق است که غلظت بالای آن به‌طور عمده مربوط به فعالیت‌های کشاورزی و تصفیه نامناسب پساب‌های حاصل از کارخانجات صنعتی است. تجزیه مواد آلی در خاک، شستشوی کودهای شیمیایی ناشی از فعالیت‌های کشاورزی، فضولات انسانی و حیوانی و فاضلاب‌های خانگی و شهری تصفیه نشده از منابع اصلی نیترات می‌باشد. به‌علت محلول بودن نیترات، این ترکیب به

گسترش شهرنشینی از یک طرف و توسعه فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی از طرف دیگر موجب شده تا فشار بر منابع طبیعی افزایش یابد و در کنار استفاده بی‌رویه از منابع، آلودگی محیط زیست نیز گسترش یابد. ورود مواد مضر به چرخه زیست، حیات را بر روی کره زمین تهدید می‌نماید. آلودگی منابع آب خطرات بسیاری از جمله شیوع بیماری‌ها را به‌همراه داشته است (Korostynska & Moson 2012).

Moson 2012)

می‌رود نانوحسگر معرفی شده کارایی قابل ملاحظه‌ای در جهت اندازه‌گیری ولتامتری نیترات در محیط‌های آبی داشته باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

از گرافیت با خلوص ۵۵/۹۹ درصد ساخت کارخانه سیگما^۱ استفاده شد. همچنین از پتاسیم کلرات، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید، نیتريت سدیم، اتانول، نیترات نقره، متیل تری متوکسی سیلان، پودر قلع فلزی، آلومینیوم اکسید، سدیم استات، نیترات پتاسیم ساخت شرکت مرک^۲ آلمان استفاده شد. نانو سلولز به شکل فیبر از شرکت داخلی نانونین پلیمر تهیه شد. در این آزمایش‌ها از یک سیستم سه الکترودی شامل الکترود کالومل به‌عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و یک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده بر پایه نانوکامپوزیت متشکل از گرافن اکساید/نانوسلولز-نانوذرات نقره به‌عنوان الکترود کار استفاده شد. به‌منظور شناسایی، بررسی خلوص و مطالعه مورفولوژی اجزا و ترکیب کامپوزیت، آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Shimadzu XD-3A، با وضوح بالا و توسط تشعشعات $\text{Cu } K\alpha$ در $1/54$ آنگستروم و در 40 تا 90 انجام گرفت. تصاویر براداری به‌روش SEM توسط دستگاه JEOL2011microscope ساخت کشور ژاپن صورت گرفت.

۲-۲- روش سنتز گرافن اکساید و نانوذرات نقره

ابتدا گرافن اکساید با استفاده از روش استادن مایر^۳ سنتز شد. ۹ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۷ درصد به آرامی و در دمای ۰ تا ۲ درجه سلسیوس داخل بشر ریخته شد. سپس ۱۸ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۹۸ درصد به آهستگی به محتویات درون بشر افزوده شد و دما زیر ۵ درجه سلسیوس نگه داشته شد. در تمام این مراحل محلول با دور ۲۵۰ بر دقیقه هم زده شد. ۱ گرم گرافیت پس از طی دو ساعت و نیم و ۱۱ گرم پتاسیم کلرات طی ۵ ساعت درون همان بشر ریخته شد. این ترکیب به مدت ۷ روز با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد. بعد از مدت زمان لازم مقداری آب دیونیزه

راحتی به‌وسیله آب از لایه‌های مختلف خاک عبور کرده و به سفره‌های آب‌های زیرزمینی راه می‌یابد و از آنجایی که حدود ۴۰ درصد از آب آشامیدنی، از طریق برداشت از آب‌های زیرزمینی است، آلودگی آب‌های زیرزمینی با نیترات، آلودگی آب‌های آشامیدنی را نیز به دنبال خواهد داشت (Salem et al. 2011; Zapata et al. 2014; Badeenejad et al. 2012).

روش‌های فعلی شناسایی عناصر موجود در آب عمدتاً روش‌های آزمایشگاهی وقت‌گیری هستند که نیاز به استفاده از مواد شیمیایی و کارکنان آموزش دیده دارند. امروزه از نانو تکنولوژی در کاربردهای حسگری یا شناسایی استفاده زیادی می‌شود. سنسورهایی که در ابعاد نانومتری ساخته شده‌اند از حساسیت بالایی برخوردارند و عملکرد انتخابی دارند. این سنسورها روش سریع‌تر و نسبتاً ساده‌ای را برای تغییرات در کیفیت آب و فاضلاب صنعتی فراهم می‌آورند. از طرفی برای افزایش کارایی سنسورها، دوپه کردن آنها با نانو مواد، به دلیل سطح ویژه بالای نانوذرات و خواص الکتروشیمیایی و اپتیکی، در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است (Casella & Contursi 2014). حسگرهای الکتروشیمیایی دارای روش‌های مختلف اندازه‌گیری از جمله روش پتانسیومتری، ولتامتری و هدایت‌سنجی هستند که جهت اندازه‌گیری آلودگی آب استفاده می‌شوند (Mattarozzi et al. 2013; Stortini et al. 2015).

این حسگرها خواص خود را در اثر فعل و انفعالات انجام شده در تماس با مؤلفه قابل اندازه‌گیری تغییر می‌دهند. فرایند اکسایش کاهش انجام شده در الکترود منجر به تولید سیگنال‌های قابل اندازه‌گیری می‌شود (Velusamy & Arshak 2010). الکترودهای اصلاح شده با کاتالیست‌های مناسب و ارزان و همچنین برخوردار از توانایی بازیافت آسان، به‌عنوان گزینه‌های مناسب در روش‌های ولتامتری تشخیص آلاینده‌ها می‌باشند (Motahar et al. 2013).

با اصلاح این الکترودها، کارایی، حساسیت و گزینش‌پذیری این حسگرها افزایش می‌یابد (Mirmoghtadaei et al. 2013; Remes et al. 2009).

در پژوهش حاضر برای افزایش حساسیت الکتروود، نانوکامپوزیتی متشکل از گرافن اکسید، نانوسلولز و نانو ذرات نقره، سنتز شد و به‌کمک آن الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شد. انتظار

¹ Sigma

² Merck

³ Steden, Mayer

الکتروشیمیایی به جای دیسپرس آن استفاده شد، به‌منظور دوپ کردن نانوذرات نقره بعد از نشانیدن گرافن اکساید و نانوسلولز روی GCE، الکتروود تهیه شده در محلول حاوی ۰/۱ مولار اسید نیتریک، ۱ میلی‌مولار نقره و ۰/۰۵ میلی‌مول نیترات پتاسیم فرو برده شد. ولتامتری چرخه‌ای با پتانسیل بین ۱/۹ تا ۱ و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد هفت چرخه انجام شد. سپس الکتروود تهیه شده با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد (Chen et al. 2012).

۲-۵- روش اندازه‌گیری نیترات با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری با روبش خطی توسعه یافته است. در این روش، ابتدا پتانسیل الکتروود کار در یک جهت روبیده می‌شود و سپس در جهت عکس جاروب می‌شود. ولتامتری چرخه‌ای روشی است که بیشترین کاربرد را در دریافت اطلاعات کیفی درباره واکنش‌های الکتروشیمیایی داراست. این روش تقریباً همیشه به‌عنوان یک روش انتخابی برای سیستم‌هایی که برای اولین بار مطالعه می‌شوند، به‌کار می‌رود. همچنین به‌دلیل متناسب بودن شدت جریان دماغه با غلظت گونه آزمایشی در این روش، ولتامتری چرخه‌ای فراگیرترین و متنوع‌ترین روش الکتروشیمیایی تجزیه‌ای برای مطالعه گونه‌های الکتروفعال می‌باشد. انعطاف‌پذیری این روش همراه با سهولت اندازه‌گیری، کاربردهای وسیع ولتامتری چرخه‌ای در حوزه‌های گوناگون الکتروشیمی ترکیبات معدنی، ترکیبات آلی و بیوشیمی را موجب شده است. این روش اولین بار در سال ۲۰۰۵ ابداع شد (Golabi 2005). در روش ولتامتری از سه الکتروود استفاده می‌شود: الکتروود کار، الکتروود مرجع، الکتروود کمکی. پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود رفرنس اعمال می‌شود ولی جریان بین الکتروود کار و الکتروود کمکی اندازه‌گیری می‌شود (Bourgeois et al. 2001).

در این سیستم الکتروود اصلاح شده (کار)، الکتروود پلاتین (کمکی) و الکتروود کالومل (شاهد) به دستگاه گالوانواستات وصل شدند. محلول نیترات سدیم ۱۰ میلی‌مولار که با بافر ۴ به حجم رسانده شده بود، به‌عنوان الکتروولیت به‌کار برده شد. محدوده پتانسیلی به‌کار برده شده برای احیای نیترات بین ۰ تا ۱/۷- ولت در نظر گرفته شد و سرعت اسکن برابر با ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه بود.

(۱۰۰ میلی‌لیتر) به ترکیب اضافه شد و مدت ۱۵ دقیقه زمان داده شد تا هم بخورد. سپس ترکیب در لوله‌های سانتریفیوژ ریخته شد و در دستگاه با دور ۴۰۰۰ و زمان ۵ دقیقه گذاشته شد. پس از آن ۱۳/۵ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد به حجم ۱۰۰ رسانده شد و مواد با آن شستشو داده شد و مجدد داخل دستگاه سانتریفیوژ گذاشته شد. سپس اسید دور ریخته شد و شستشو با آب انجام و pH به ۷ رسانده شد. سپس ترکیب در آون خلاء با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. به‌منظور سنتز نانوذرات نقره از پودر قلع فلزی، نیترات نقره و پیش ماده متیل تری متوکسی سیلان MTMS بهره گرفته شد. ابتدا یک گرم پودر قلع فلزی با یک میلی‌لیتر پیش ماده مخلوط و پس از خشک شدن ترکیب در شرایط اتمسفر، مقدار ۷۰ میلی‌لیتر نیترات نقره یک مولار به آرامی به ترکیب اضافه و به مدت ده دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. پس از ۶ ساعت استراحت، مایع شفاف روی رسوب سرریز شد و مجدداً ۷۰ میلی‌لیتر محلول نیترات نقره جایگزین آن شد. این عمل طی سه مرحله صورت پذیرفت. پس از ته‌نشینی کامل رسوبات و سرریز نمودن مایع سطحی آن، مواد حاصل به مدت ۲۴ ساعت و در شرایط اتمسفر خشک شد. برای خارج نمودن ناخالصی‌ها از محیط، پودر حاصل توسط آب مقطر شستشو شد (Musur & Betondi 2012).

۲-۳- استفاده از روش دیسپرس برای نشانیدن نانوساختارها روی GCE (روی الکتروود کار)

در این پژوهش برای نشانیدن نانوساختارها روی الکتروود گلاسی کرین از روش دیسپرس استفاده شد. در این روش مقادیر ۰/۰۰۴ گرم گرافن اکساید، ۰/۰۰۲ گرم نانوسلولز و ۰/۰۰۲ گرم نانوذرات نقره در یک بشر کوچک مخلوط شد و به میزان ۱ میلی‌لیتر آب به آن اضافه شد. ترکیب به دست آمده به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک بدون دما قرار داده شد. با استفاده از سمپلر به میزان ۷۰ میکرولیتر از کامپوزیت سه جزئی روی الکتروود کار (GCE)، قرار داده شد. مدت زمان ۳۰ تا ۴۰ دقیقه اجازه داده شد حلال تیخیر و فیلم نازکی از نانوکامپوزیت روی سطح الکتروود تشکیل شود. این الکتروود برای سنجش ولتامتری مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- دپوزیت کردن نانوذرات نقره

به‌منظور مقایسه نتایج، از دپوزیت کردن نانوذرات نقره به‌صورت

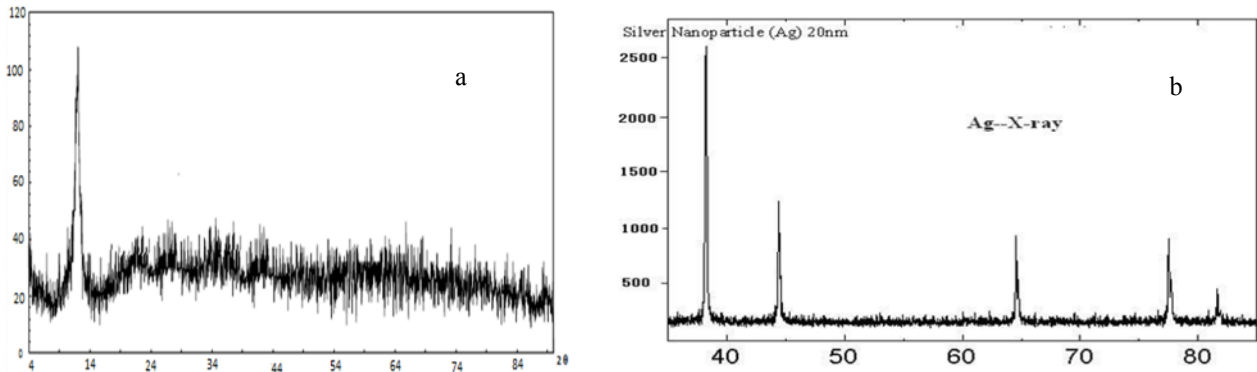


Fig. 1. XRD patterns of a) graphene oxide, and b) silver nanoparticles

شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافن اکسید (a) نانوذرات نقره (b)

اکساید سنتز شده می‌توان گفت که یک پیک با شدت بسیار بالا مربوط به گرافن اکساید در ناحیه $2\theta = 12/29$ با فضای بین‌لایه‌ای $7/19$ آنگستروم و یک پیک بسیار ضعیف در ناحیه $2\theta = 26/6$ با فضای بین‌لایه‌ای $7/21$ آنگستروم که حاکی از وجود مقدار بسیار اندکی از گرافیت اکساید نشده در محیط می‌باشد، مشاهده می‌شود. این طیف در شکل ۱- a نشان داده شده است (Wang et al. 2009, Qin et al. 2012).

همچنین آنالیز پراش پرتو ایکس به منظور اثبات کریستالینگی نانوذرات نقره انجام شد (شکل ۱- b). مقایسه طیف XRD مربوطه با طیف استاندارد نقره نشان داد که ذرات سنتز شده به فرم نانوکریستال می‌باشد. پیک‌هایی در نواحی 2θ برابر $38/2$ ، $46/4$ ، $64/6$ ، $77/5$ و $81/7$ ظاهر شد که این پیک‌ها به ترتیب مربوط به بازتاب‌های براگ صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) نقره خالص می‌باشد و نشان‌دهنده تولید نانو ذرات نقره با ساختار مکعبی است.

مورفولوژی گرافن اکساید، نانوذرات نقره، نانوسلولز و نانوکامپوزیت با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ تشخیص داده شد. با توجه به (شکل ۲- a) گرافن اکساید سنتز شده دارای ساختاری لایه لایه و صفحه مانند است و ضخامت آن کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد. همچنین ساختار فیبر مانند نانوسلولز با اندازه متوسط ۲۵ نانومتر در شکل قابل مشاهده است (شکل ۲- b). تصویر حاصل از نانوذرات نقره بیانگر وجود ذرات کروی شکل است که دارای تخلخل بالایی هستند (شکل ۲- c). در نهایت حضور هر سه نانو ساختار در کنار یکدیگر به خوبی بیانگر تشکیل

۲-۶- بررسی عوامل مؤثر بر روی فرایند الکتروشیمیایی اندازه‌گیری نیترات

بسیاری از محققان در مورد عملکرد الکترولیز در حذف نیترات از آب آشامیدنی تحقیق نموده و متوجه شدند که میزان حذف نیترات به غلظت نیترات، جریان الکتریکی، مدت زمان الکترولیز و جنس الکتروده بستگی دارد (Duca et al. 2002). بنابراین غلظت‌هایی با مقادیر $0/005$ تا 10 میلی‌مولار از محلول نیترات تهیه و توسط سیستم ولتامتری چرخه‌ای مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین روش احیای نیترات وابسته به pH است بنابراین در ولتامتری چرخه‌ای، اندازه‌گیری نیترات در pH های ۲ تا ۱۰ و با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر مزاحمت در اندازه‌گیری آمپرومتری نیترات، از سولفات و فسفات استفاده شد و پاسخ الکتروشیمیایی آن‌ها در سطح الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده به روش آمپرومتری بررسی شد. با استفاده از امپدانس الکتروشیمیایی می‌توان اطلاعاتی در رابطه با الکترودهای جامد و توده‌های محلول به دست آورد: از جمله انتقال الکترون، مقاومت الکتروده، لایه دو گانه الکتریکی و مقاومت انتقال الکترون به سطح الکتروده. همچنین در این تحقیق به منظور مشاهده تأثیر تعداد روز معین در پایداری الکتروده و روند احیای نیترات، ولتامتری چرخه‌ای در سطح الکتروده Ag- NC/GO-GCE انجام شد.

۳- نتایج و بحث

در ابتدا با استفاده از تصاویر XRD وجود نانو صفحات گرافن اکساید مورد شناسایی قرار گرفت. در رابطه با طیف XRD گرافن

¹ Scanning Electron Microscop (SEM)

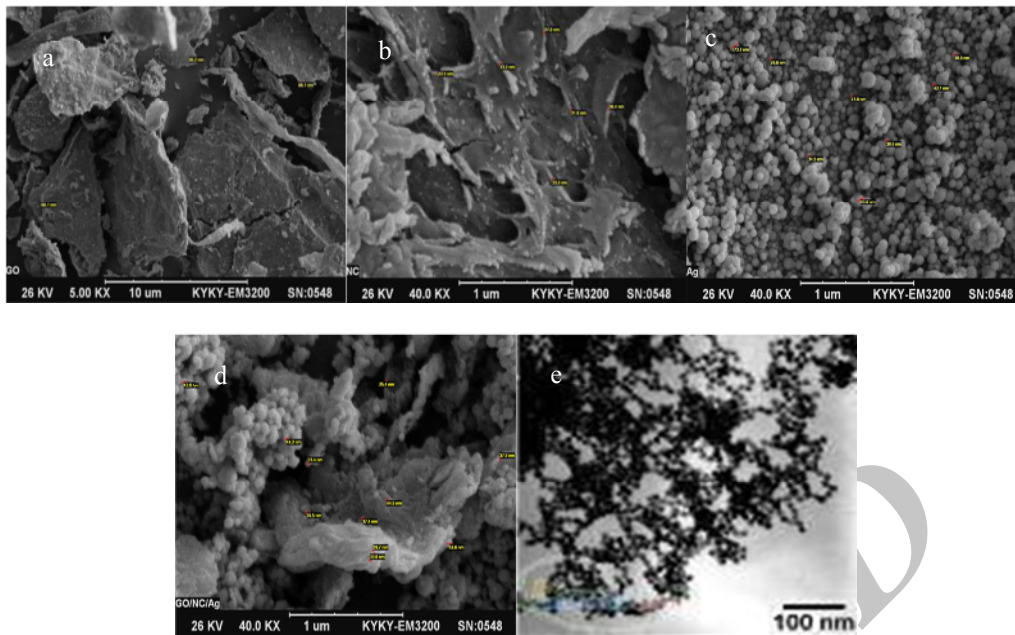


Fig. 2. SEM images of a) grapheme oxide, b) nanocellulose, c) silver nanoparticles, d) graphene oxide/nanocellulose – silver nanoparticle composite, and e) TEM impage of the synthesized silver nanoparticles
 شکل ۲- تصویر SEM از (a) گرافن اکساید، (b) نانوسلولز، (c) نانوذرات نقره، (d) گرافن اکساید / نانوسلولز - نانوذرات نقره
 (e) تصویر TEM نانوذرات نقره سنتز شده

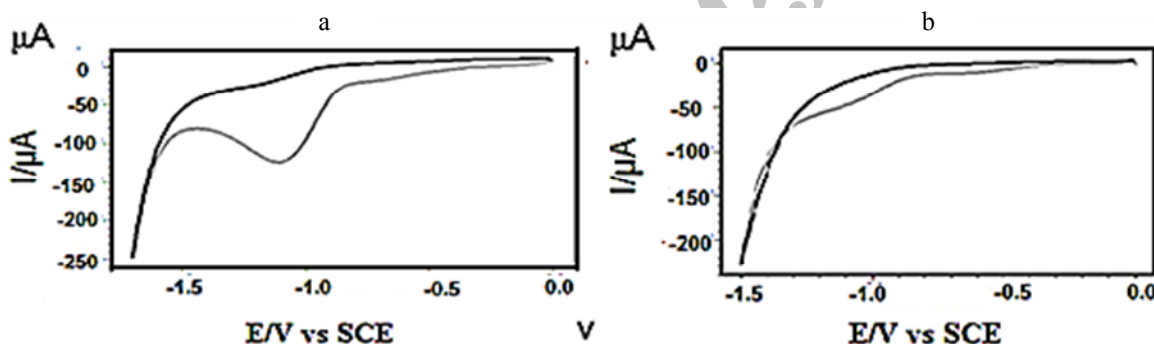


Fig. 3. a) Cyclic voltammetry of nitrate 10 mM solution in the presence of a 0.2 molar buffer (pH = 4) at the surface of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)

شکل ۳-ا) ولتامتری چرخه‌ای محلول ۱۰ mM نیترات در حضور محلول بافر ۰/۲ مولار (pH=۴) در سطح الکترود اصلاح شده NC/GO-GCE (b) و Ag الکترود اصلاح نشده GCE. سرعت اسکن (۱۰۰ mV/s)

راهی مطمئن برای تعیین اندازه و شکل نانوذرات است. ارزیابی تصویر TEM ثبت شده از نانوذرات نقره نشان داد که اندازه ذرات سنتز شده بسیار ریز و در حدود ۱۰ نانومتر است (شکل ۲-ع).

۱-۳- اندازه‌گیری الکتروشیمیایی نیترات

اندازه‌گیری ولتامتری نیترات توسط الکترود Ag-NC/GO-GCE انجام شد. ولتاموگرام نمایش داده شد. شکل ۳-ا پیک برجسته احیای کاتدی نیترات در پتانسیل حدوداً ۱/۱۰- ولت با جریان

نانوکامپوزیت سه جزئی متشکل از گرافن اکساید، نانوذرات نقره و نانوسلولز می‌باشد که دارای تخلخل بسیار بالایی است (شکل ۲-د). ساختار متخلخل الکترود باعث افزایش انتشار آنالیت روی آن و در نتیجه افزایش اثر کاتالیزوری آن می‌شود.

برای پی بردن به اندازه، ریخت‌شناسی و پراکنش نانوذرات نقره سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ استفاده شد زیرا TEM

¹ Transmission Electron Microscope (TEM)

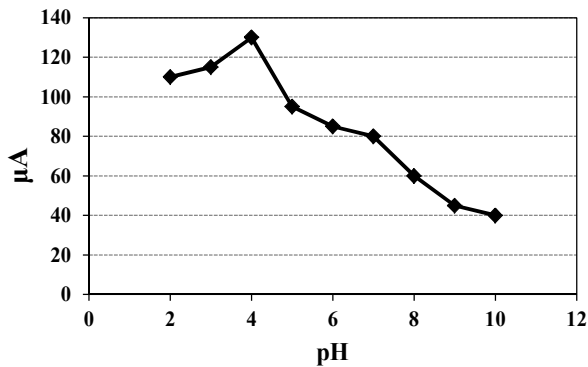


Fig. 5. Relationship between pH and absolute value of cathodic current through the Ag-NC/GO-GCE electrode at a nitrate concentration of 10 mM and a scan rate of 100 mV/s

شکل ۵- رابطه بین pH و قدر مطلق جریان کاتدی توسط الکتروود Ag-NC/GO-GCE غلظت ۱۰ mM نیترات و سرعت اسکن (۱۰۰ mV/s)

جریان کاتدی افزایش می‌یابد. pH های ۲ و ۳ با توجه به سخت بودن کنترل محلول در این pH ها، برای اندازه‌گیری مناسب نیستند به طوری که شدت پیک احیای نیترات در pH برابر ۴، نسبت به بقیه بیشتر است. بنابراین pH برابر ۴ به عنوان پایه برای سایر بررسی‌ها در نظر گرفته شد. ضمن آنکه در مقالات معتبر اشاره شده است که انجام این واکنش در محیط اسیدی با سهولت بیشتری انجام می‌شود (Ghanbari 2013). شکل ۵ نیز رابطه بین pH و جریان کاتدی را نشان می‌دهد که در آن قله جریان مربوط به pH برابر ۴ است.

۳-۳- بررسی اثر سرعت اسکن

به منظور بررسی اثر سرعت اسکن، اندازه‌گیری نیترات در سرعت‌های اسکن ۱۰۰، ۵۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۵۰، ۳۰۰، ۲۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد که پیک‌های مربوطه به ترتیب از a تا k در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. نتایج آزمایش‌های مربوطه نشان داد که با افزایش سرعت اسکن، شدت پیک کاتدی نیز افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش سرعت اسکن، پیک کاتدی به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر شیفت می‌کند و مشاهده می‌شود که در سرعت ۴۵۰ تا ۵۵۰، پیک‌ها از حالت قله خارج شدند و با ادامه این روند در پتانسیل‌های بالا، پیک‌ها صاف و غیرمناسب شدند که این مسئله نشان دهنده عدم برگشت پذیری

حدود ۱۳۰ میکروآمپر در سطح الکتروود کامپوزیتی را نشان می‌دهد. ظهور این جریان بیانگر احیای موفق و تسهیل انتقال الکترون با پتانسیل اضافی کمتر نسبت به الکتروود خام و اصلاح نشده GCE (شکل ۳-b) توسط نانوکامپوزیت معرفی شده می‌باشد. وجود نانو کاتالیست Ag در الکتروود Ag-NC/GO-GCE می‌تواند این پیش‌بینی را متصور نماید که فرایند الکتروکاتالیستی احیای NO_3^- توسط سایت‌های فعال نقره انجام می‌شود (Bonyani et al. 2016). این خاصیت کاتالیستی در بستر (زمینه) با مساحت سطح بالای فراهم شده توسط گرافن اکساید و نانوسلولز، تقویت شده و لذا یک اثر هم افزایی را در این فرایند الکتروکاتالیستی موجب می‌شود. عدم وجود پیک اکسایش در سیکل برگشت و لتاموگرام همچون بیانگر فرایند الکتروکاتالیستی غیربرگشتی در کاهش یون‌های نیترات است (Bonyani et al. 2016).

۲-۳- بررسی اثر pH

از آنجایی که pH محلول یکی از متغیرهایی است که به طور زیادی شکل و لتاموگرام را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بررسی آن در ولتامتری ضرورت دارد (Yang et al. 2003). ولتامتری چرخه‌ای اندازه‌گیری نیترات در pH های مختلف و با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت در شکل ۴ قابل ملاحظه می‌باشد. با توجه به این شکل محیط‌های قلیایی برای احیای نیترات مناسب نمی‌باشند و با کاهش pH،

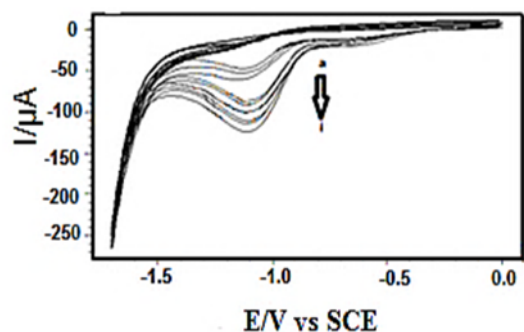


Fig. 4. Effect of pH on the cyclic voltammetry of nitrate 10 mM solution using the modified Ag-NC/GO-GCE electrode at pH values of a) 10, b) 9, c) 8, d) 7, e) 6, f) 5, g) 4, h) 3, and i) 2. (Scan rate = 100 mV/s)

شکل ۴- بررسی اثر pH در ولتامتری چرخه‌ای ۱۰ mM نیترات توسط الکتروود کامپوزیت Ag-NC/GO-GCE در pH های به ترتیب از a تا i (10 a) و ۹ (b) و ۸ (c) و ۷ (d) و ۶ (e) و ۵ (f) و ۴ (g) و ۳ (h) و ۲ (i). سرعت اسکن (۱۰۰ mV/s)

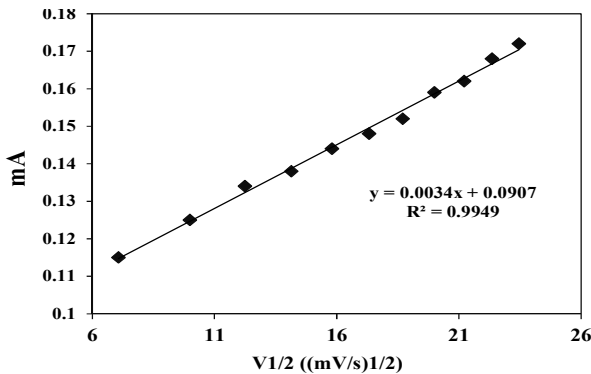


Fig. 7. Diagram of increasing cathodic peak current relative to the square root of the scan rate

شکل ۷- نمودار افزایش جریان پیک کاتدی با ریشه دوم سرعت اسکن

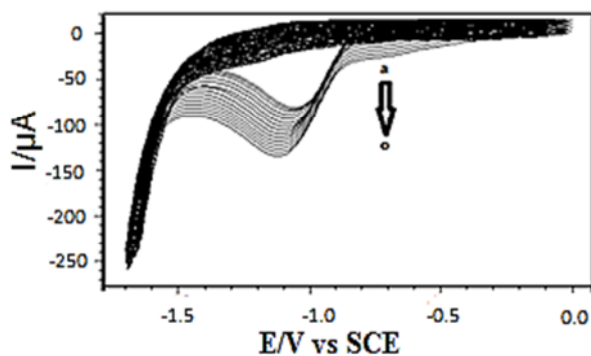


Fig. 8. Effect of nitrate concentration on its cyclic voltammetry by the modified Ag-NC/GO-GCE electrode at nitrate concentrations of a) 0.005, b) 0.01, c) 0.05, d) 0.1, e) 0.5, f) 1, g) 2, h) 3, i) 4, j) 5, k) 6, l) 7, m) 8, n) 9, and o) 10 mM in a 0.2 molar buffer (pH = 4) at a scan rate of 100 mV/s

شکل ۸- بررسی اثر غلظت نیترات در ولتامتری چرخه‌ای آن توسط الکتروود کامپوزیت Ag-NC/GO-GCE با غلظت‌های (a) ۰/۰۰۵ و (b) ۰/۰۱ و (c) ۰/۰۵ و (d) ۰/۱ و (e) ۰/۵ و (f) ۱ و (g) ۲ و (h) ۳ و (i) ۴ و (j) ۵ و (k) ۶ و (l) ۷ و (m) ۸ و (n) ۹ و (o) ۱۰ میلی مولاردر محلول بافر ۰/۲ مولار (pH=۴) و سرعت اسکن (۱۰۰ mV/s)

می‌یابد که این مسئله ناشی از واکنش الکترواکسیداسیونی نیتريت تشکیل شده توسط احیای الکتروشیمیایی نیترات است (De et al. 2000).

منحنی کالیبراسیون در شکل ۹ نشان می‌دهد که بین غلظت نیترات و جریان کاتدی رابطه مستقیم و تنگاتنگی وجود دارد و با توجه به شیب این منحنی مقدار حد تشخیص الکتروود اصلاح شده محاسبه می‌شود.

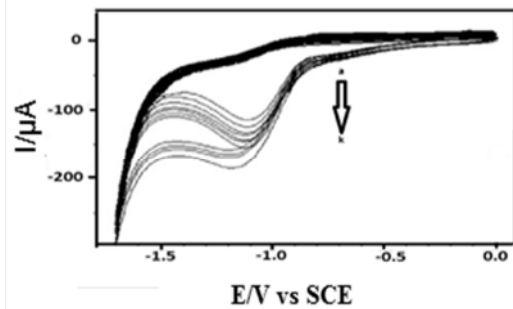


Fig. 6. Effects of scan rate on the cyclic voltammetry of nitrate 10 mM using the modified Ag-NC/GO-GCE electrode in the presence of a 0.2 molar buffer (pH = 4) at scan rates of a) 50, b) 100, c) 150, d) 200, e) 250, f) 300, g) 350, h) 400, i) 450, j) 500, and k) 550 mV/s

شکل ۶- بررسی اثر سرعت اسکن در ولتامتری چرخه‌ای ۱۰ mM نیترات توسط الکتروود کامپوزیت Ag-NC/GO-GCE در حضور محلول بافر ۰/۲ مولار (pH=۴) و سرعت اسکن به ترتیب از a تا k (۵۰ و (a) ۱۰۰ و (b) ۱۵۰ و (c) ۲۰۰ و (d) ۲۵۰ و (e) ۳۰۰ و (f) ۳۵۰ و (g) ۴۰۰ و (h) ۴۵۰ و (i) ۵۰۰ و (j) ۵۵۰ و (k) ۵۵۰ (mV/s)

واکنش است (Thin et al. 2007). از این رو بهترین سرعت با توجه به مشاهدات ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در نظر گرفته شد (Yang et al. 2003).

۳-۴- بررسی اثر غلظت‌های مختلف از نیترات (منحنی کالیبراسیون)

به‌منظور بررسی اثر غلظت‌های مختلف از نیترات در میزان شناسایی آن، غلظت‌هایی با مقادیر ۰/۰۰۵ تا ۱۰ میلی مولار از محلول نیترات تهیه شدند. توسط سیستم افزایش سرعت اسکن، شدت پیک آندی و کاتدی افزایش یافت. جریان پیک کاتدی به‌صورت خطی با ریشه دوم سرعت اسکن افزایش یافت. شکل ۷ نشان می‌دهد که واکنش احیای نیترات تحت کنترل فرایند نفوذ می‌باشد. ولتامتری چرخه‌ای مورد آنالیز قرار گرفت. با توجه به نتایج به‌دست آمده در شکل ۸، با کاهش غلظت نیترات، شدت پیک کاتدی نیز کاهش یافت به‌طوری که برای محلول با غلظت ۰/۰۰۵ میلی مولار شدت این پیک ضعیف شد و در نتیجه این شکل پایداری فیلم کامپوزیتی سنتز شده برای کاربردهای الکتروکاتالیتیکی که در آنها آنالیت به‌صورت مداوم اضافه می‌شود را نشان می‌دهد (Keyvani et al. 2009). با افزایش غلظت نیترات، شدت پیک کاتدی نیز افزایش

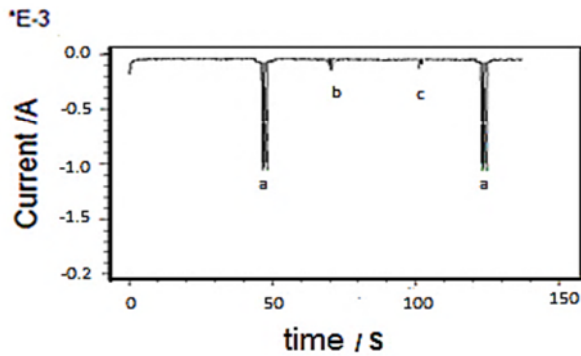


Fig. 10. Amperometric response at the surface of the Ag-NC/GO-GCE electrode in the presence of a) nitrate, b) sulfate, c) phosphate 10 mM in a 0.2 molar buffer solution (pH = 4) and at an applied potential of -1.17 v relative to SCE

شکل ۱۰- پاسخ آمپرومتری در سطح الکتروود Ag-NC/GO-GCE در حضور (a) نیترات (b) سولفات (c) فسفات ۱۰ mM در محلول بافر ۰/۲ مولار (pH=۴) و پتانسیل اعمال شده ۱/۱- نسبت به SCE

۳-۷- بررسی امپدانس الکتروشیمیایی

بررسی امپدانس الکتروشیمیایی به منظور مطالعه میزان مقاومت انتقال بار در سطح الکتروودهای اصلاح نشده GCE و الکتروودهای اصلاح شده کامپوزیتی دو جزئی NC/GO-GCE و سه جزئی Ag-NC/GO-GCE در محلول ۱ میلی مولار $K_4Fe(CN)_6$ و در فرکانس ۱۰۰ kHz انجام گرفت (شکل ۱۱). نتایج نشان می‌دهد با توجه به قطر بزرگ نیم دایره در منحنی نایکوئیست الکتروود GCE (منحنی a) در شکل ۱۱-ا)، میزان انتقال بار (R_{ct}) به نسبت زیاد بوده و بخش موهومی منحنی آنقدر افزایش یافته است که الکتروود را از حالت یک خازن ایده آل خارج کرده است. در حالی که مقاومت در سطح الکتروود اصلاح شده دو جزئی NC/GO-GCE کاهش زیادی نسبت به GCE داشته است (منحنی b)، ولی در الکتروود اصلاح شده سه جزئی Ag-NC/GO-GCE (منحنی c)، مشاهده می‌شود که این الکتروود دارای کمترین مقدار از بخش موهومی بوده و میزان R_{ct} نسبت به دو الکتروود اصلاح نشده و اصلاح شده دو جزئی، به مقدار چشم‌گیری کاهش یافته است (جدول ۱). در مرحله بعد با رسم منحنی‌های نایکوئیست می‌توان مدار معادل حاصل از آن را نیز رسم نمود (شکل ۱۱-ب) و از طریق آن ثابت سرعت انتقال الکترون ظاهری (k_{app}) را نیز با استفاده از معادله ۲ محاسبه نمود

$$K = RT/F^2 R_{ct} C \quad (2)$$

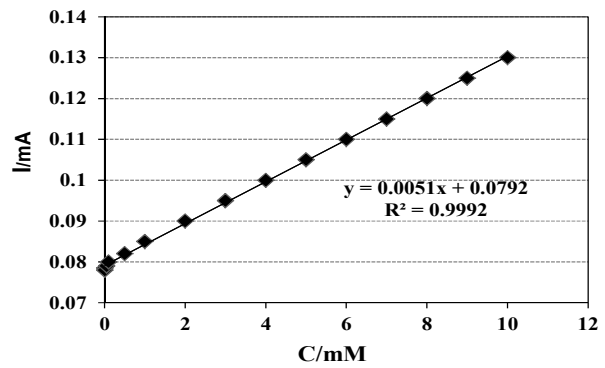


Fig. 9. Calibration curve showing the relationship between nitrate concentration and cathodic current through the modified Ag-NC/GO-GCE electrode in a 0.2 molar buffer (pH = 4) at a scan rate of 100 mV/s

شکل ۹- منحنی کالیبراسیون بررسی رابطه غلظت و جریان کاتدی توسط الکتروود کامپوزیت Ag-NC/GO-GCE در محلول بافر ۰/۲ مولار (pH=۴) و سرعت اسکن (۱۰۰ mV/s)

۳-۵- محاسبه حد تشخیص الکتروود کامپوزیت

برای تعیین حد تشخیص از معادله ۱ استفاده شد

$$LOD = 3S_b D / m \quad (1)$$

که در آن

$S_b D$ ، انحراف معیار محلول blank و m، شیب منحنی کالیبراسیون می‌باشد. حد تشخیص به دست آمده ۰/۰۱۶ میکرو مولار محاسبه شد.

۳-۶- بررسی اثر مزاحمت

در این پژوهش اثر مزاحمت سولفات و فسفات، روی اندازه‌گیری آمپرومتری نیترات مورد بررسی قرار گرفت که به ترتیب با حروف b و c در شکل ۱۰ نشان داده شده‌اند. منظور از a در شکل نیترات می‌باشد. با توجه به این شکل، پیک مربوط به سولفات و فسفات کاملاً مجزا از پیک نیترات بوده که در زمان‌های جداگانه ظاهر می‌شود و شدت آنها نیز بسیار کمتر است. بنابراین در بررسی نیترات مداخله‌ای ایجاد نمی‌کنند. از آنجایی که در ۵۰ ثانیه اول هنوز سولفات و فسفات احیا نشده‌اند، بنابراین ۶۰ ثانیه اول به عنوان مدت زمان مناسب برای اندازه‌گیری نیترات انتخاب شد.

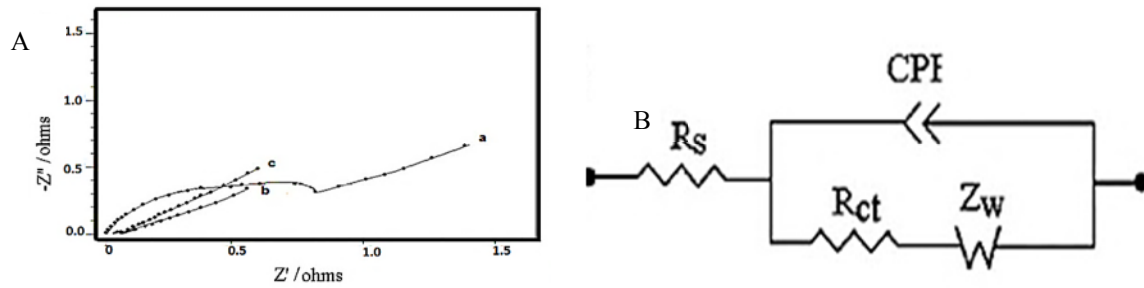


Fig. 11. A) Nyquist curves of: a) unmodified GCE electrode, B) modified two-part NC/GO-GCE electrode, and c) modified three-part Ag-NC/GO-GCE electrode, B) Equivalent circuit resulting from the Nyquist curve.

شکل ۱۱- A) منحنی های نایکوئیست (a) الکتروود اصلاح نشده GCE، (b) الکتروود اصلاح شده دو جزئی NC/GO-GCE و (c) الکتروود کامپوزیت اصلاح شده سه جزئی Ag-NC/GO-GCE. (b) مدار معادل حاصل از منحنی نایکوئیست

چشمگیری تسهیل یافته و با سرعت بالایی انجام می‌گیرد.

۳-۸- اندازه‌گیری نیترات به روش ولتامتری در نمونه حقیقی اندازه‌گیری یون نیترات با استفاده از روش ولتامتری در چهار نمونه حقیقی (آب معدنی، آب چاه، آب باران و آب شهری) انجام شد (جدول ۲). همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد الکتروود مذکور به خوبی و با دقت روش بالا قادر به اندازه‌گیری نیترات در سطح خود می‌باشد.

در این رابطه، R بیانگر ثابت سرعت گازها ($8/314 \text{ J/molK}$)، T دمای مطلق سیستم (298 K)، F نشان دهنده ثابت فارادی (96485 C/mol) و C غلظت محلول آهن است (Sun et al. 2011). نتایج مندرج در جدول ۱ نشان می‌دهد، k_{app} در الکتروود Ag-NC/GO-GCE در مقایسه با الکتروودهای GCE و NC/GO-GCE از مقدار بالاتری برخوردار است، لذا فرایند الکتروکاتالیستی احیای یون‌های نیترات در سطح این نانوحسگر توسعه یافته به شکل

جدول ۱- مقادیر پارامترها در بررسی اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

Table 1. Values the parameters used in EIS investigations

Electrode	R_s (Ωk)	CPE ($\text{cm}\mu\text{F}/2$)	R_{ct} (Ωk)	Z_w	K_{app}
GCE	4.541750	1.635610	2.758980	1.128290	$9 * 10^{-8}$
NC/GO-GCE	3.627930	1.999999	1.502096	1.78450	$1.7 * 10^{-7}$
Ag-NC/GO-GCE	1.784060	9.946780	1.256890	1.029400	$2.11 * 10^{-6}$

جدول ۲- اندازه‌گیری نیترات در نمونه‌های طبیعی

Table 2. Measured values of nitrate concentration in natural samples

Samples	Nitrate Concentration (Spectrophotometry) ppm	RSD (%)	Nitrate Concentration (Proposed Method) ppm	RSD (%)	Accuracy (%)
Water well	510.3	3.84	523.0	3.92	102.4
Rain's water	426.9	3.81	436.4	3.87	102.2
Mineral water	25.9	4.12	25.3	2.11	97.6
Urban water	38.1	3.69	37.9	2.65	99.4

پایدار بوده و بعد از این تعداد روز با کارکرد ۲ ساعته نیاز به تجدید و دیسپرس مجدد در سطح الکتروود دارد. البته به‌منظور نشان دادن کاهش میزان شدت جریان، مقادیر جریان به‌صورت قدرمطلق آورده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پروژه برای اولین بار نانوحسگر Ag-NC/GO-GCE به‌منظور اندازه‌گیری ولتامتری یون نیترات معرفی شد. اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای به‌کمک نانو کامپوزیت بر پایه گرافن اکساید با ویژگی‌های منحصر به فرد از نظر مساحت سطح بالا و رسانایی بالا به همراه نانوسلولز و نانو کاتالیست ذرات نقره دوپه شده، کارایی انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی و قدرت کاتالیزوری الکتروود را با ایجاد یک اثر هم‌افزایی به‌طور چشمگیری به‌منظور شناسایی و اندازه‌گیری یون نیترات افزایش داد. طیف امپدانس الکتروود Ag-NC/GO-GCE نشان داد که نانو حسگر معرفی شده، مقاومت انتقال بار کمتری نسبت به الکتروود اصلاح نشده GCE دارد، لذا فرایند الکتروکاتالیستی احیای یون‌های نیترات در سطح الکتروود توسعه یافته به شکل قابل ملاحظه‌ای تسهیل می‌شود. بر اساس نتایج این تحقیق می‌توان به‌کارگیری نانوحسگر NC/GO-GCE را جهت اندازه‌گیری یون نیترات با حساسیت و دقت بالا و پایداری مناسب در نمونه‌های مختلف آبی پیشنهاد نمود.

References

- Badeenejad, A., Gholami, M., Joneydi Jafari, A. & Ameri, A., 2012, "Investigation of effective parameters in nitrate concentration of Shiraz groundwater with geographical information system", *Journal of Toloee Behdasht*, 2, 47-56. (In Persian)
- Bonyani, M., Mirzaei, A., Leonardi, S.G. & Neri, G., 2016, "Silver nanoparticles/polymethacrylic acid (AgNPs/PMA) hybrid nanocomposites-modified electrodes for the electrochemical detection of nitrate ions", *Meas*, 84, 83-90.
- Bourgeois, W., Burgess, J. E. & Stuetz, R. M., 2001, "On-line monitoring of wastewater quality: A review", *Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 337-348.
- Casella, I. & Contursi, M., 2014, "Highly dispersed rhodium particles on multi-walled carbonnanotubes for the electrochemical reduction of nitrate and nitrite ions in acid medium", *Electrochimical Acta*, 138, 447-453.
- Chen, M., Li, X. & Ma, X., 2012, "Selective determination of catechol in wastewater at silver doped polyglycine modified film electrode", *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2616-2622.
- De, D., Englehardt, J.D. & Kalu, E.E., 2000, "Cyclic voltammetric studies of nitrate and nitrite ion reduction at the surface of iridium-modified carbon fiber electrode", *Journal of Electrochemical Society*, 147, 4224-4228.

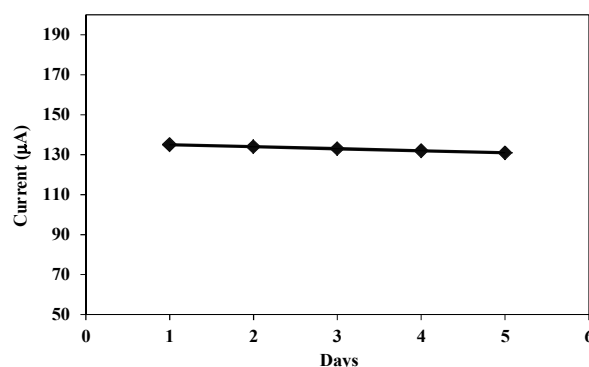


Fig. 12. Diagram of reducing current peaks of the cyclic voltamograms for the modified Ag-NC/GO-GCE electrode in a nitrate 10 mM solution at a scan rate of 100 mV/s after 5 days

شکل ۱۲- نمودار کاهش جریان قله کاهشی ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده Ag-NC/GO-GCE در محلول نیترات ۱۰ mM و در حضور محلول بافر ۰/۲ مولار pH=۴ و سرعت اسکن (۱۰۰ mV/s) بعد از گذشت ۵ روز

۳-۹- نمودار پایداری دراز مدت الکتروود Ag-NC/GO-GCE به‌منظور مشاهده تأثیر تعداد روز معین در پایداری الکتروود و روند احیای نیترات، ولتامتری چرخه‌ای در سطح الکتروود اصلاح شده انجام گرفت و منحنی جریان نسبت به تعداد روز رسم شد (شکل ۱۲). نتایج نشان می‌دهد که کاهش ناچیزی در جریان به میزان ۳ درصد وجود دارد که این موضوع آشکار می‌کند که الکتروود Ag-NC/GO-GCE تهیه شده پس از استفاده ۵ روز همچنان

- Duca, G., Gonta, M., Matveevici, V. & Iambartev, V., 2002, "The mechanism of nitrate transformation on the processes of electrochemical treatment of natural waters", *Environmental Engineering and Management Journal*, 1, 341-346.
- Ghanbari, K., 2013, "Silver nanoparticles dispersed in polypyrrole matrixes coated on glassy carbon electrode as a nitrate sensor", *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 5, 46-58.
- Golabi, M., 2005, *Introduction to electrochemistry analysis, principles and applications*, Entesharate Sutude, Tabriz, Iran. (In Persian)
- Korostynska, O. & Mason, A., 2012, "Monitoring of nitrate and phosphates in wastewater: Current technologies and further challenges", *Smart Sensing and Intelligent Systems*, 5, 149-176.
- Keyvani, M., Aghaeai, M., Zare, K., Aghaeai, H. & Ansari, R., 2009, "Synthesis of electroactive nanopolymers and nanocomposites based on polyaniline and investigation of their mechanical, electrical conductivity and thermal stability properties", *J. Basic Sci. Islamic Azad Univ.*, 72, 1-16. (In Persian)
- Mattarozzi, L., Cattarin, S., Comisso, N., Guerriero, P., Musiani, M., Vazquez-Gomez, L. & Verlato, E., 2013, "Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes", *Electrochimical Acta*, 89, 488-498.
- Mir Moghtadaei, L. Mirza Nasiri, N. & Kadivar, M., 2013, "Measurement of folic acid in foods using a biosensor based on DNA", *Journal of Nutritional Science and Food Technology*, 4, 189-198.
- Mnsur, F. & Betondi, M., 2012, "Synthesis of silver nanoparticles by controlling its particle size", *Iranian Journal of Physics Research*, 1, 77-83.
- Motahar, H., Kou, N., Toshikazu, K. & Katsuaki, S., 2013, "Reduction of nitrate on electrochemically pre-reduced tin-modified palladium electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 707, 59-65.
- Qin, Y., Vu, A., Smyl, W. & Stein, A., 2012, "Facile preparation and electrochemical properties of V₂O₅-graphene composite films as free-standing cathodes for rechargeable lithium batteries", *Journal of Electrochemical Society*, 159, 1135-1140.
- Remes, A., Manea, F., Sonea, D., Burtica, G., Picken, S.J. & Schoonman, J., 2009, "Electrochemical determination of nitrate from water sample using Ag-doped zeolite-modified", *Ovidius University Anal. Chem.*, 20(1), 61-65.
- Saleem, M., Chakrabarti, H.M. & Basheer Hassn, D., 2011, "Electrochemical removal of nitrite in simulated aquaculture wastewater", *African Journal of Bioethanology*, 10(73), 16566-16576.
- Stortini, A.M., Moretto, L.M., Mardegan, A., Ongaro, M. & Ugo, P., 2015, "Arrays of copper nanowire electrodes: Preparation, characterization and application as nitrate sensor", *Sens. Actuators B*, 207, 186-192.
- Sun, F., Li, L., Liu, P. & Lian, Y., 2011, "Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on novel copper film", *Electroanalysis*, 23, 359-401.
- Thin, N.V., Thoa, N.T.P. & Hung, L.Q., 2007, "Cyclic voltammetry study on the reduction of nitrate and nitrite on a copper electrode", *Journal of Chemistry*, 45, 213-218.
- Velusamy, V. & Arshak, K., 2010, "An overview of foodborne pathogen detection: In the perspective of biosensors", *Biotechnology Advances*, 28, 232-254.
- Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N. & Cabrales, L., 2009, "Wettability and surface free energy of graphene films", *Langmuir*, 25 (18), 11078-11081.
- Yang, Y., Peng, Y., Zhao, F. & Zang, B., 2003, "Voltammetric determination of prochlorperazine and ethopropazine using a gold electrode modified with decanethiol SAM", *Sensors*, 3, 524-533.
- Zapata, E.P., Ruiz, R.L., Harter, T., Ramirez, A.I. & Mahlknecht, J., 2014, "Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach", *Science of the Total Environment*, 470-471, 855-864.