اندازه گیری نیترات در محیطهای آبی به وسیله نانو حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده بر پایه کامپوزیت گرافن اکساید/ نانوسلولز – نانوذرات نقره

مجید شادفر '، رامین محمدعلی تهرانی'، فرشته هوشیار '

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 (۵۲۱) ۲mt@iausr.ac.ir

(دریافت ۹٤/۹/۱٤ پذیرش ۹٤/۹/۱۲)

چکیدہ

آلودگی منابع آب زیرزمینی به نیترات، بهعنوان آلاینده مقدم جدی ترین و متداول ترین مشکل محیطزیستی است. به علت محلول بودن نیترات، این ترکیب به راحتی بهوسیله آب از لایههای مختلف خاک عبور کرده و به سفرههای آبهای زیرزمینی راه می یابد و از آنجایی که نزدیک به ٤٠ درصد از آب آشامیدنی، از منابع آبهای زیرزمینی تامین می شود، 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، اندازه گیری یون نیترات در نمونههای محیط زیستی با استفاده از روش گرافن اکسروی یا دقت و حساسیت بالا و با به کارگیری یک الکترود کربن شیشهای اصلاح شده بر پایه نانوکامپوزیت متشکل از گرافن اکساید/نانوسلولز-نانوذرات نقره(CGCE-Ag) می باشد. الکترود اصلاح شده بر پایه نانوکامپوزیت متشکل از بهعنوان نانوحسگر کامپوزیتی برای اندازه گیری الکتروکاتالیتیکی نیترات از طریق روش ولتامتری مورد استفاده قـرار گرفت. اثر برخی پارامترها همچون سرعت اسکن از ۵۰تا ۵۰ میلیولت بر ثانیه، Hq از ۲ تا ۱۰ و غلظتهای مختلفی از نیترات با مقادیر (XRD) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد براین آناو حسگر ساختهی ناتو در این در بهتی شده با توجه به رابطه خطی فلظت در محدوده ۲۰۰۰ تا ۱۰ میلی مولار برابر با ۲۰۱۰ میکرو مولار (SIN) تعیین شد. نانوحسگر هرای ان دیترات با مقادیر اثر هم افزایی در حضور گرافن اکساید و نانوکامپوزیت به کمک میکروسکوپ نوری روبشی مای مختلفی از نیترات با مقادیر میافت در محدوده مورد مرادن تا ۱۰ میلی مولار برابر با ۲۰۱۰ میکرو مولار (SIN) تعیین شد. نانوحسگر ساخته شده با توجه به رابط ه خطی منظت در محدوده مورد مرادن اکساید و نانوکامپوزیت به کمک میکروسکوپ نوری روبشی هده با توجه به رابط ه خطی مان اثر هم افزایی در حضور گرافن اکساید و نانوکامپوزیت به کمک میکروسکوپ نوری و تامتری نیترات نشان داد. نت یی ماز هم مافزایی در حضور گرافن اکساید و نانوکاولا و نانوکاتالیست نقره در جهت اندازه گیری ولتامتری نیترات نشان داد. نت یی ماصل از این تحقیق نشان داد روش فوق دارای دقت و صحت بالایی بوده و نانو حسگر شامایی و تعیین مقدار نماید.

واژههای کلیدی: نیترات، نانو حسگر، ولتامتری، گرافن اکساید، نانو سلولز، نانوذ*ر*ات فلز نقره 🕙

۱ – مقدمه

گسترش شهرنشینی از یکطرف 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 بههراه داشته است & Korostynska). (Korost2012)

نیترات یکی از شایع ترین آلوده کننده های آبهای زیرزمینی کم عمق است که غلظت بالای آن به طور عمده مربوط به فعالیت های کشاورزی و تصفیه نامناسب پساب های حاصل از کار خانجات صنعتی است. تجزیه مواد آلی در خاک، شستشوی کودهای شیمیایی ناشی از فعالیت های کشاورزی، فضو لات انسانی و حیوانی و فاضلاب های خانگی و شهری تصفیه نشده از منابع اصلی نیترات می باشد. به علت محلول بودن نیترات، این ترکیب به

> ا مجله آب و فاضلاب www.SID.ir

راحتی به وسیله آب از لایه های مختلف خاک عبور کرده و به سفره های آب های زیرزمینی راه می یابد و از آنجایی که حدود ۴۰ درصد از آب آشامیدنی، از طریق برداشت از آب های زیرزمینی است، آلودگی آب های زیرزمینی با نیترات، آلودگی آب های آشامیدنی را نیز به دنبال خواهد داشت ;Zapata et. 2014; Badeenejad et al. 2012)

روش های آزمایشگاهی وقتگیری هستند که نیاز به استفاده از مواد روش های 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 می شود. سنسورهایی که در ابعاد نانومتری ساخته شدهاند از حساسیت بالایی برخوردارند و عملکرد انتخابی دارند. این سنسورها روش سریع تر و نسبتاً ساده ای را برای تغییرات در کیفیت آب و فاضلاب صنعتی فراهم می آورند. از طرفی برای افزایش کارایی سنسورها، دوپ الکتروشیمیایی و اپتیکی، در سالهای اخیر مورد توجه محققان قرار گرفت است (Casella & Contursi 2014). حسگرهای الکتروشیمیایی دارای روشهای مختلف اندازه گیری از جمله روش پتانسیومتری، ولتامتری و هدایت سنجی هستند که جهت اندازه گیری آلودگی آب استفاده می شوند . (Mattarozzi et al. 2013; کاری (2013)

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 برخورداری از توانایی بازیافت آسان، به عنوان گزینههای مناسب در روشهای ولتامتری تشخیص آلایندهها میباشند .Motahar et al).

با اصلاح این الکترودها، کارایی، حساسیت و گزینش پذیری این حسگرها افزایش می یابد (Mirmoghtadaei et al. 2013). (Remes et al. 2009)

در پــژوهش حاضــر بــرای افــزایش حساســیت الکتــرود، نانوکامپوزیتی متشکل از گرافن اکسید، نانوسلولز و نانو ذرات نقـره، سنتز شد و بهکمک آن الکترود کربن شیشـهای اصـلاح شـد. انتظـار

میرود نانوحسگر معرفی شده کارایی قابـل ملاحظـهای در جهـت اندازهگیری ولتامتری نیترات در محیطهای آبی داشته باشد.

۲ – مواد و روش ها ۲ – ۱ – مواد شیمیایی و دستگاهها

از گرافیت با خلوص ۵۵/۹۹ درصد ساخت کارخانه سیگما استفاده شد. همچنین از پتاسیم کلرات، سولفوریک اسید، نیتریک اسيد، هيدروكلريك اسيد، نيتريت سديم، اتانول، نيترات نقره، متيل ترى متوكسى سيلان، پودر قلع فلزى، آلومينيوم اكسيد، سديم استات، نيترات پتاسيم ساخت شركت مرك مم المان استفاده شد. نانو سلولز به شکل فیبر از شرکت داخلی نانونوین پلیمر تهیه شد. در این آزمایش ها از یک سیستم سه الکترودی شامل الکترود کالومل بهعنوان الكترود مرجع، الكترود پلاتين بـمعنـوان الكتـرود كمكـي و یک الکترود کربن شیشهای اصلاح شده بر پایه نانوکامپوزیت متشـكل از گـرافن اكسايد/نانوسـلولز – نـانوذرات نقـره بـمعنـوان الكترود كار استفاده شد. بهمنظور شناسايي، بررسي خلوص و مطالعه مورفولوژی اجزا و ترکیب کامپوزیت، آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Shimadzu XD-3A، با وضوح بالا و توسط تشعشعات Cu ka در ۱/۵۴ آنگستروم و در ۲۵، ۴ تـا ۹۰ انجـام گرفـت. ویربرداری بـــــدوش SEM توسیط دسیاه 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 میلی لیتر اسید نیتریک ۶۷ درصد به آرامی و در دمای ۲۰ تا ۲ درجه سلسیوس داخل بشر ریخته شد. سپس ۱۸ میلی لیتر 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. این ترکیب به مدت ۲ روز با سرعت ۲۵۰ دور بر

¹ Sigma

² Merck

³ Steden, Mayer

الکتروشیمیایی به جای دیسپرس آن استفاده شد، به منظور دوپ کردن نانوذرات نقره بعد از نشاندن گرافن اکساید و نانوسلولز روی GCE، الکترود تهیه شده در محلول حاوی ۰/۰۱ مولار اسید نیتریک، ۱ میلیمولار نقره و ۰/۰۵ میلی مول نیترات پتاسیم فرو برده شد. ولتامتری چرخهای با پتانسیل بین ۱/۹ تا ۱ و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه به تعداد هفت چرخه انجام شد. سپس الکترود تهیه شده با آب دیونیزه شستشو داده شد ... (Chen et al.

۲–۵– روش انـدازهگیـری نیتـرات بـا اسـتفاده از ولتـامتری چرخهای

ولتامتری چرخهای، ولتامتری با روبش خطی توسعه یافتـه اسـت. در اين روش، ابتدا پتانسيل الكترود كار در يك جهت روبيده مي شود و سپس در جهت عکس جاروب می شود. ولت امتری چرخه ای روشی است که بیشترین کاربرد را در دریافت اطلاعات کیفی درباره واكـنشهـاي الكتروشـيميايي داراسـت. ايـن روش تقريبـاً هميشـه بهعنوان یک روش انتخابی برای سیستمهایی که برای اولین بار مطالعه میشوند، بهکار میرود. همچنین بهدلیل متناسب بودن شدت جريان دماغه با غلظت گونه آزمايشي در اين روش، ولتامتري چرخهای فراگیرترین و متنوع ترین روش الکتروشیمیایی تجزیهای براي مطالعه گونه هاي الكتروفعال مي باشد. انعطاف پذيري اين روش همراه با سهولت اندازهگیری، کاربردهای وسیع ولتامتری چرخهای در حوزههای گوناگون الکتروشیمی ترکیبات معدنی، تركيبات آلي و بيوشيمي را موجب شده است. ايـن روش اولـين بـار در سال ۲۰۰۵ ابداع شد (Golabi 2005). در روش ولتامتری از سه الكترود استفاده مي شود: الكترود كار، الكترود مرجع، الكترود كمكي. پتانسيل بين الكترود كار و الكترود رفرنس اعمال مـيشـود ولى جريان بين الكترود كار و الكترود كمكي اندازهگيري ميشود (Bourgeois et al. 2001)

در این سیستم الکترود اصلاح شده (کار)، الکترود پلاتین (کمکی) و الکترود کالومل (شاهد) به دستگاه گالوانواستات وصل شدند. محلول نیترات سدیم ۱۰ میلی مولار که با بافر ۴ به حجم رسانده شده بود، بهعنوان الکترولیت 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.

(۱۰۰میلیلیتر) 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 سلسيوس 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، ما يع شفاف روى رسوب سرريز شد و مجدداً ٧٠ میلیلیتر محلول نیترات نقره جایگزین آن شد. این عمل طی سه مرحله صورت پذیرفت. پس از تەنشىنى كامـل رسـوبات و سـرریز نمودن مایع سطحی آن، مواد حاصل بهمدت ۲۴ ساعت و در شرایط اتمسفر خشک شد. برای خارج نمودن ناخالصی ها از محیط، پودر حاصل توسط آب مقطر شستشو شد (Musur & Betondi 2012).

۲-۳- استفاده از روش دیسپرس برای نشاندن نانوساختارها روی GCE (روی الکترود کار)

در این پژوهش برای نشاندن نانوساختارها روی الکترود گلاسی کربن از روش دیسپرس استفاده شد. در این روش مقادیر ۲۰۰۴ گرم گرافن اکساید، ۲۰۰۲ گرم نانوسلولز و ۲۰۰۲ گرم نانوذرات نقره در یک بشر کوچک مخلوط شد و به میزان ۱ میلی لیتر آب به آن اضافه شد. ترکیب بهدست آمده بهمدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک بدون دما قرارداده شد. با استفاده از سمپلر بهمیزان ۲۰ میکرولیتر از کامپوزیت سه جزئی روی الکترود کار (GCE)، قرار داده شد. مدت زمان ۳۰ تا ۴۰ دقیقه اجازه داده شد حلال تبخیر و فیلم نازکی از نانوکامپوزیت روی سطح الکترود تشکیل شود. این الکترود برای سنجش ولتامتری مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- دپوزیت کردن نانوذرات نقره
بهمنظور مقایسه نتایج، از دپوزیت کردن نانوذرات نقره به صورت

۳ مجله آب و فاضلاب www.SID.ir





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 نيترات، جريان الكتريكي، مدت زمان الكتروليز و جنس الكترود بستكي دارد (Duca et al. 2002). بنابراين غلظت هايي با مقادیر ۰۰۵/۰۰ تا ۱۰ میلی مولار 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، انداز،گیری نیترات در pHهای ۲ تا ۱۰ و با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت مورد بررسی قرار گرفت. بهمنظور بررسی اثر مزاحمت در اندازهگیری آمیرومتری نیترات، از سولفات و فسفات استفاده شد و پاسخ الکتروشیمیایی آنها در سطح الکترود کربن شیشهای اصلاح شده به روش آمپرومتری بررسی شد. با استفاده از امپدانس الکتروشیمیایی می توان اطلاعاتی در رابطه با الکترودهای جامد و تودهای محلول بهدست آورد: از جمله انتقال الکترون، مقاومت الكترود. لايه دو گانه الكتريكي و مقاومت انتقال الكترون به سطح الکترود. همچنین در این تحقیق بهمنظور مشاهده تأثیر تعداد روز معین در یایداری الکترود و روند احیای نیترات، ولتامتری چرخهای در سطح الكترود 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

اکساید سنتز شده می توان گفت که یک پیک با شدت بسیار بالا مربوط به گرافن اکساید در ناحیه ۲۰/۲۹ =۲۵ با فضای بینلایهای ۷/۱۹ آنگستروم و یک پیک بسیار ضعیف در ناحیه ۲۶/۶ =۲۵ با فضای بینلایهای ۷/۲۱ آنگستروم که حاکی از وجود مقدار بسیار اندکی از گرافیت اکساید نشده در محیط می باشد، مشاهده می شود. این طیف در شکل ۱–۵ نشان داده شده است (Wang et al. 2009, Qin et al. 2012).

همچنین آنالیز پراش پر تو 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 می باشد. پیکهایی در نواحی 20 برابر ۲۸/۲، ۴/۴۴، ۱۰۶۶، ۷۷/۵ و ۲۱/۸ ظاهر شد که این پیکها به تر تیب مربوط به باز تابهای براگ صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰). (۲۲۰)، (۲۱۱) و ساختار مکعی است.

مور فول وژی 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-d). تصویر حاصل از نانوذرات نقره بیانگر وجود ذرات کروی شکل است که دارای تخلخل بالایی هستند (شکل ۲-c). درنهایت حضور هر سه نانو ساختار در کنار یکدیگر به خوبی بیانگر تشکیل

¹ Scanning Eletron 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 (b) کرافن اکساید، c) نانو سلولز، c) نانو سلولز، b) کرافن اکساید / نانو سلولز – نانو ذرات نقر، b) کرافن اکساید / نانو سلولز – نانو ذرات نقر، b) کرافن اکساید / نانو سلولز – نانو ذرات نقر، b) در این می از در c) نانو سلولز – نانو ذرات نقر، b) مانو در c) نانو سلولز – نانو در c) در



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)
-NC/GO-GCE of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
-NC/GO-GCE of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
-NC/GO-GCE of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
-NC/GO-GCE of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
-NC/GO-GCE of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode, and b) unmodified GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modified Ag-NC/GO-GCE electrode (Scan rate = 100 mV/s)
of the modifie

راهی مطمئن برای تعیین اندازه و شکل تابودرات 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-e).

۳-۱- اندازهگیری الکتروشیمیایی نیترات اندازهگیری ولتامتری نیترات توسط الکترود Ag-NC/GO-GCE انجام شد. ولتاموگرام نمایش داده شد. شکل ۳-۵ پیک برجسته احیای کاتدی نیترات در پتانسیل حدوداً ۱/۱۰- ولت با جریان نانوکامپوزیت سه جزئی متشکل از گرافن اکساید، نـانوذرات نقـره و نانوسلولز میباشد که دارای تخلخل بسیار بالایی است (شکل ۲–d). ساختار متخلخل الکترود باعث افزایش انتشار آنالیـت 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

۵ مجله آب و فاضلاب www.SID.ir

¹ Transmission Electron Microscope (TEM)





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

جریان کاتدی افزایش مییابد. HPهای ۲و ۳ با توجه به سخت بودن کنترل محلول در اینHPها، برای انداز،گیری مناسب نیستند بهطوری که شدت پیک احیای نیترات در Hp برابر ۴، نسبت به بقیه بیشتر است. بنابراین Hp برابر ۴ بهعنوان Hp 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 می شود (Ghanbari 2013). شکل ۵ نیز رابطه بین HP و جریان کاتدی را نشان میدهد که در آن قله جریان مربوط به pH برابر ۴ است.

به منظ و ر بررسی اثر سرعت اسکن، انداز «گیری نیترات در سرعت های اسکن ۲۰۰، ۵۰، ۲۰۰، ۲۰۰، ۳۵۰، ۳۰۰، ۲۵۰، ۲۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ میلی ولت بر ثانیه انجام شد که پیک های مربوطه به تر تیب از a تا k در شکل ۶ نشان داده شده اند. نتایج آزمایش های مربوطه نشان داد که با افزایش سرعت اسکن، شدت پیک کاتدی نیز افزایش می یابد. همچنین با افزایش سرعت اسکن، پیک کاتدی به سمت پتانسل های منفی تر شیفت می کند و مشاهده می شود که در سرعت ۴۵۰ تا ۵۵۰، پیک ها از حالت قله خارج شدند و با ادامه این روند در پتانسیل های بالا، پیک ها صاف و غیر مناسب شدند که این مسئله نشان دهنده عدم برگشت پذیری حدود ۱۳۰ میکرو آمپر در سطح الکترود کامپوزیتی را نشان میدهد. ظهور این جریان بیانگر احیای موفق و تسهیل انتقال الکترون با پتانسیل اضافی کمتر نسبت به الکترود خام و اصلاح نشده GCE (شکل ۳-d) توسط نانوکامپوزیت معرفی شده میباشد. وجود نانو کاتالیست Ag در الکترود Ag-NC/GO-GCE می تواند ایس کاتالیست پیش در امتصور نماید که فرایند الکتروکاتالیستی احیای ⁻NO پیش بینی را متصور نماید که فرایند الکتروکاتالیستی احیای - NO پیش بینی را متصور نماید که فرایند الکتروکاتالیستی احیای - NO نوسط سایتهای فعال نقره انجام میشود (2016 Bonyani et al. 2016). این خاصیت کاتالیستی در بستر (زمینه) با مساحت سطح بالای فراهم شده توسط گرافن اکساید و نانوسلولز، تقویت شده و لیذا یک اثـر هم افزایی را در این فرایند الکتروکاتالیستی موجب میشود. عدم وجود پیک اکسایش در سیکل برگشت ولتاموگرام همچنین بیانگر فرایند الکتروکاتالیستی غیربرگشتی در کاهش همچنین بیانگر فرایند الکتروکاتالیستی غیربرگشتی در کاهش

pH بررسی اثر

از آنجایی که pH محلول یکی از متغیرهایی است که بهطور زیادی شکل ولتاموگرام را تحت تأثیر قرار میدهد، بررسی آن در ولتامتری ضرورت دارد (Yang et al. 2003). ولتامتری چرخهای اندازهگیری نیترات در HTهای مختلف و با سرعت اسکن ۱۰۰میلی ولت در شکل ۴ قابل ملاحظه میباشد. با توجه به این شکل محیطهای قلیایی برای احیای نیترات مناسب نمی باشند 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 ۱۰mM نیترات توسط الکترود کامپوزیت Ag-NC/GO-GCE در pH های به ترتیب از a تا i (10(a)و ۹(b)و ۹(c)و ۷(c)(و ۲(g)و ۲(g)و ۳(h)). سرعت اسکن(۱۰۰mV/s)



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





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



اندازهگیری نیترات در محیطهای ا

به منظور بررسی اثر غلظت های مختلف از نیترات در میزان شناسایی آن، غلظت هایی با مقادیر ۰۰۵ / ۰ تا ۱۰ میلی مولار از محلول نیترات تهیه شدند. توسط سیستم افزایش سرعت اسکن، شدت پیک آندی و کاتدی افزایش یافت. جریان پیک کاتدی به صورت خطی با ریشه دوم سرعت اسکن افزایش یافت. شکل ۷ نشان می دهد که واکنش احیای نیترات تحت کنترل فرایند نفوذ می باشد. ولتامتری چرخه ای مورد آنالیز قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۸، با کاهش غلظت نیترات، شدت پیک کاتدی نیز کاهش یافت به طوری که برای محلول با غلظت (م. ۷ پایداری فسیلم کامپوزیتی سینتز شده برای کاربردهای الکتروکاتالیتیکی که در آنها آنالیت به صورت مداوم اضافه می شود را نشان می دهد (2009. افعا آنایی کاتیری کاتی دی نیز افزایش با افزایش غلظت نیترات، شدت پیک کاتیدی نیز افزایش

> ۲ مجله آب و فاضلاب www.SID.ir





۷-۷- بر رسی امیدانس الکتر وشیمیایی بررسي اميدانس الكتروشيميايي بهمنظور مطالعه ميزان مقاومت انتقال بار در سطح الکترودهای اصلاح نشده GCE و الکترودهای اصلاح شده کامپوزیتی دو جزیی NC/GO-GCE و سه جزیے.Ag NC/GO-GCE درمحلول (میلی مولار K4Fe(CN)6 و در فرکانس kHz انجام گرفت (شکل ۱۱). نتایج نشان میدهد با توجه به قطر بزرگ نیم دایره در منحنی نایکوئیست الکترود GCE (منحنیa در شکل (ا - a)، میزان انتقال بار (Rct) به نسبت زیاد بوده و بخش موهومي منحنى آنقدر افزايش يافته است كه الكترود را از حالت یک خازن ایده آل خارج کرده است. در حالی که مقاومت در سطح الكترود اصلاح شده دوجزيي NC/GO-GCE كاهش زيادي نسبت به GCE داشته است (منحنیb)، ولی در الکترود اصلاح شده سه جزئے) Ag-NC/GO-GCE (منحنے c)، مشاہدہ مے شود کہ این الکترود دارای کمترین مقدار از بخش موهومی بوده و میزان Rct نسبت به دو الکترود اصلاح نشده و اصلاح شده دو جزيي، به مقدار چشمگیری کاهش یافته است (جدول ۱). در مرحله بعد با رسم منحنی های نایکوئیست می توان مدار معادل حاصل از آن را نیز رسم نمود (شکل b-۱۱) و از طریق آن ثابت سرعت انتقال الكترون ظاهري (kapp) را نيز با استفاده از معادله ۲ محاسبه نمود

 $K=RT/F^2R_{ct}C$

(٢)



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

$$LOD = 3S_bD/m$$

که در آن

(1)

SbD، انحراف معیار محلول blank و m، شیب منحنی کالیبراسیون میباشد. حد تشخیص بهدست 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 بهتر تیب 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 زمان های 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 بهعنوان مدت زمان مناسب برای انداز هگیری نیترات انتخاب شد.

مجله آب و فاضلاب 🔥



Fig. 11. A) Nayquist 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 Nayquist curve.
 شکل ۱۱ – ۸) منحنی های نایکوئیست (a) الکترود اصلاح نشده دوجزیی NC/GO-GCE و (c) الکترود کامپوزیت (b) .Ag-NC/GO-GCE و (c) الکترو شده، منه جزیی Ag-NC/GO-GCE.

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). همان طور که نتایج نشان می دهد الکترود مذکور به خوبی و با دقت روش بالا قادر به اندازه گیری نیترات در سطح خود می باشد. در این رابطه، R بیانگر ثابت سرعت گاژها (۸/۳۱۴J/molk)، T در این رابطه، R بیانگر ثابت سرعت گاژها (۸/۳۱۴J/molk)، دمای مطلق سیستم (۲۹۸ k)، F نشان دهنده ثابت فارادی (Sun et al. دمای محلول آهن است (2011).

نتایج مندرج در جدول ۱ نشان میدهد، k_{app} در الکترود NC/GO-GCE در مقایسه با الکترودهای GCE و -OC/GO-GCE GCE از مقدار بالاتری برخوردار است، لذا فرایند الکتروکاتالیستی احیای یونهای نیترات در سطح این نانوحسگر توسعه یافته به شکل

جدول ۱ – مقادیر یارامترها در بررسی

| Electrode | Rs (Ωk) | CPE (cmµF/2) | Rct (Ωk) | Zw | 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 | $2.11 * 10^{-6}$ |

اسيكتر وسكويي اميدانس الكتروش

| Table 2. Measured values of nitrate concentration in natural samples | | | | | | |
|---|--|--|-------|------------|-----------------|--|
| Samples | Nitrate Concentration (Spectrophotometry) | RSDNitrate ConcentrationRSI(%)(Proposed Method)(%) | | RSD (%) | Accuracy (%) | |
| | ppm | | ppm | | | |
| 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 | |

| نمونەھاي طبيعي | نیترات در | اندازەڭيرى | جدول ۲- |
|----------------|-----------|------------|---------|
|----------------|-----------|------------|---------|

پایدار بوده و بعد از این تعداد روز با کارکرد ۲ ساعته نیاز به تجدید و دیسپرس مجدد در سطح الکترود دارد. البته بـهمنظـور نشـان دادن کاهش میزان شـدت جریـان، مقـادیر جریـان بـهصـورت قـدرمطلق آورده شده است.

۴-نتیجهگیری

در این پروژه برای اولین بار نانوحسگر Ag-NC/GO-GCE به منظور اندازه گیری ولتامتری یون نیترات معرفی شد. اصلاح سطح الکترود کربن شیشهای به کمک نانو کامپوزیت بر پایه گرافن اکساید با ویژگی های منحصر به فرد از نظر مساحت سطح بالا و رسانایی بالا به همراه نانوسلولز و نانو کاتالیست ذرات نقره دو په شده، کارایی انجام واکنش های الکتروشیمیایی و قدرت کاتالیزوری الکترود را با ایجاد یک اثر هم افزایی به طور چشمگیری به منظور شناسایی و اندازه گیری یون نیترات افزایش داد. طیف امپدانس شناسایی و اندازه گیری یون نیترات افزایش داد طیف امپدانس مقاومت انتقال بار کمتری نسبت به الکترود اصلاح نشده GCE مقاومت انتقال بار کمتری نسبت به الکترود اصلاح نشده MC/GO-GCE الکترود توسعه یافته به شکل قابل ملاحظهای تسهیل می شود. بر اساس نتایج این تحقیق می توان به کارگیری نانوحسگر -OC/GO می واد ایر می اندازه گیری یون نیترات با حساسیت و دقت اساس نتایج این تحقیق می توان به کارگیری نانوحسگر -OC/GO





سکل ۲۱۱ - تمودار فاهس جزین فله فاهسی وتنامو درام چرخه ای الکترود اصلاح شده Ag-NC/GO-GCE در محلول نیترات ۱۰mM و در حضور محلول بافر ۲/۰ مولار ۴H=۴ و سرعت اسکن (۱۰۰mV/s) بعد از گذشت ۵ روز

Ag-NC/GO-GCE به منافد، تأثیر تعداد روز معین در پایداری الکترود و روند به منظور مشاهد، تأثیر تعداد روز معین در پایداری الکترود و روند احیای نیترات، ولتامتری چرخه ای در سطح الکترود اصلاح شده انجام گرفت و منحنی جریان نسبت به تعداد روز رسم شد (شکل ۱۲). نتایج نشان می دهد که کاهش ناچیزی در جریان به میزان ۳ درصد وجود دارد که این موضوع آشکار می کند که الکترود Ag-NC/GO-GCE

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 Tolooe 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.

- 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 Moghtadaeai, 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 tinmodified 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, characterizationand 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.
- Thinh, N.V., Thoa, N.T.P. & Hung, L.Q., 2007, "Cyclic voltammetry study on the reduction of nitrate and nitrite on a copper electrod", *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.

۱۱ مجله آب و فاضلاب www.SID.ir