

تعیین الکتروشیمیایی یون اورانیل با استفاده از الکتروود خمیر گرافن

محسن چهرقانی، مصطفی نجفی*

دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۵/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۵/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۰۶

چکیده

اورانیوم عنصری سمی و رادیواکتیو است و معمولاً در طبیعت به صورت حالت‌های اکسایش U^{4+} و U^{6+} وجود دارد. پایدارترین گونه شیمیایی آن در محلول‌های آبی تحت شرایط اکسیدی یون اورانیل (UO_2^{2+}) است. در این کار تحقیقاتی یک حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر گرافن اکسید احیاء شده برای تعیین یون اورانیل تهیه شده است. رفتار الکتروشیمیایی و تعیین یون اورانیل در سطح الکتروود خمیر گرافن، در دمای اتاق و دامنه پتانسیلی -0.8 تا $+0.8$ ولت با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی بررسی شد. همچنین اثر برخی متغیرها مانند pH و سرعت اسکن بررسی گردید. پاسخ حسگر یک تغییر خطی در دامنه غلظتی ۱ تا ۶۰ میکرومولار اورانیل را نشان داد. حد تشخیص ($S/N=3$) اورانیل 0.7 میکرومولار محاسبه گردید. انحراف استاندارد نسبی 0.9% برای ۶ بار اندازه‌گیری نشان‌دهنده تکرارپذیری خوبی برای حسگر بود. حسگر برای تعیین اورانیل در نمونه‌های آب و خاک با موفقیت به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: یون اورانیل، رفتار الکتروشیمیایی، ولتامتری، الکتروود خمیر گرافن.

۱- مقدمه

اندازه‌گیری و پایش اورانیوم به عنوان فلز سنگین سمی، یک ماده شیمیایی سرطان‌زا، مختل‌کننده ی غدد درون‌ریز و اثرات مضر ناشی از پرتوآبی آن همواره از جنبه زیست‌محیطی مورد توجه محققین مراکز تحقیقاتی، دانشگاهی و سازمان‌های دولتی مرتبط با فناوری هسته‌ای، سلامت یا حفاظت محیط‌زیست بوده است. اورانیوم از طریق پوست، ریه و دستگاه گوارش جذب و به سرعت در سراسر بدن پخش می‌شود. برآورد شده است که 0.3 تا 6 درصد از اورانیوم بلعیده شده توسط انسان، جذب خون شده و در استخوان‌ها، کلیه‌ها، کبد و بافت‌های نرم دیگر رسوب کند. این اتفاق می‌تواند به کلیه‌ها آسیب رسانده و با ایجاد ورم کلیوی، خطر سرطان افزایش یابد. مقادیر اورانیوم در آب‌های سطحی آلوده $2/1 - 0.3$ $\mu\text{g L}^{-1}$ و در آب‌های زیرزمینی $2/0 - 0.1$ $\mu\text{g L}^{-1}$ برآورد شده است [۱]. برای اطمینان از عدم آسیب قابل توجه بر سلامتی انسان از طریق مصرف آب آشامیدنی، آژانس حفاظت از محیط‌زیست (EPA) و سازمان بهداشت جهانی (WHO) برای سیستم‌های آب عمومی، مقرراتی وضع نموده است که در آن بیش‌ترین سطح آلودگی مجاز برای اورانیوم در آب‌های با مصارف انسانی، $30 \mu\text{g L}^{-1}$ است [۲ و ۳].

تاکنون روش‌های متعددی برای تعیین مقادیر ناچیز اورانیوم گزارش شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به طیف‌سنجی جرمی- پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) [۴] و ترکیب با کروماتوگرافی یونی [۵]، روش‌های پرتوسنجی [۶ و ۷]، فلوریمتری و فسفریمتری [۸ و ۹]، روش تجزیه با فعال‌سازی نوترون [۱۰] اشاره کرد. توسعه اغلب روش‌های فوق به دلیل وجود موانع مختلفی از قبیل پیچیدگی، به کارگیری تجهیزات گران‌قیمت، زمان و هزینه بالای آنالیز به منظور کاربردهای میدانی با مشکلاتی همراه است. روش‌های الکتروشیمیایی به علت ارزان بودن، قابلیت حمل آسان، حساسیت بالا و زمان پاسخدهی سریع نسبت به سایر روش‌ها به ویژه برای کاربردهای میدانی رضایت‌بخش‌تر هستند. مطالعه منابع نشان می‌دهد روش‌های الکتروشیمیایی متعددی برای تعیین مقادیر ناچیز اورانیوم گزارش شده است [۱۱].

از بین روش‌های ولتامتری روش‌های مبتنی بر ولتامتری با عاری سازی کاتدی [۱۲ و ۱۳] ولتامتری با عاری سازی آندی [۱۴] ولتامتری با عاری سازی جذب سطحی [۱۵ و ۱۶] و روش‌های مبتنی بر پیش‌تغلیظ با پلیمرهای قالب مولکولی [۲۰-۱۷] بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. همه این روش‌ها به زمانی بین ۵ تا ۳۰ دقیقه برای پیش‌تغلیظ نیاز دارند.

گرافن در سال ۲۰۰۴ توسط جیم^۱ و نووسلوف^۲ کشف شده است [۲۱]. این ترکیب به عنوان یکی از آلوتروپ‌های کربن با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد، مانند پایداری، سطح ویژه، هدایت الکتریکی، مقاومت مکانیکی و انتقال حرارت بالا دارای کاربردهای مختلفی است [۲۲ و ۲۳]. برخی از این خواص سبب استفاده از گرافن و گرافن اکسید احیاشده به عنوان جزء حساس در توسعه سگ‌های الکتروشیمیایی برای تعیین آنالیت‌های مختلف شده‌اند [۲۹-۲۴]. در این کار تحقیقاتی برای اولین بار الکتروود خمیر گرافن به عنوان یک سگ الکتروشیمیایی با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای تعیین مقادیر کم اورانیل در نمونه آب و خاک بدون نیاز به زمان پیش‌تغلیظ مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

گرافیت ورقه‌ای^۳ از شرکت سیگما آلدریج، اسید سولفوریک (۹۷٪)، آب اکسیژنه (۳۰٪)، هیدرازین هیدرات، آمونیاک (۲۵٪)، پتاسیم پرمنگنات (۹۵٪)، باریوم کلراید (۹۶٪)، سدیم نیترات (۹۹٪)، بوریک اسید، آمونیوم هیدروکسید (۳۲٪) و اورانیل نیترات شش‌آبه از شرکت مرک خریداری گردیدند. مواد خریداری شده بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شد.

¹ Giem

² Novoselov

³ Flake

۲-۲- سنتز گرافن اکسید احیاشده

سنتز گرافن اکسید با روش هامر اصلاح شده^۱ انجام شده است [۳۰]. به طور خلاصه ۵ گرم گرافیت با ۱۲۵ mL میلی لیتر سولفوریک اسید به بشر ۵۰۰ میلی لیتری منتقل شده و هم زده شد، سپس ۶/۲۵ g سدیم نیترات به آن اضافه شده و به مدت یک ساعت در حمام صفر درجه هم زده شد. به دنبال آن ۱۸ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی و طی ۲ ساعت به بشر اضافه شد. دمای مخلوط تا ۳۵ °C افزایش یافت و ۲ ساعت در این دما نگهداری گردید. در ادامه ۲۰۰ میلی لیتر آب سرد و ۲۰ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ به مخلوط واکنش شد. گرافن اکسید تهیه شده سانتریفیوژ گردید و چندین بار با اسید کلریدریک ۳٪ و آب مقطر شستشو داده شد. محصول به دست آمده در دمای اتاق خشک گردید. برای سنتز گرافن اکسید احیاشده به ۱۰۰ mL مخلوط پخش شده گرافن اکسید ($5 \text{ mL}^{-1} \text{ gm}$) درون یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، ۰/۵ mL آمونیوم هیدروکسید ۲۵ درصد و ۵۰ μL هیدرازین هیدرات اضافه گردید. محلول به مدت یک ساعت در دمای ۹۰ °C هم زده شد. رسوب سیاه رنگ حاصل سانتریفیوژ شده و با آب مقطر شستشو داده شد و پس از خشک شدن برای تهیه الکتروُد خمیر گرافن استفاده گردید.

۳-۲- دستگاه‌ها

دستگاه پتانسیوایستا/ گالوانواستا مدل $\mu\text{Autolab III}$ از شرکت اهم- متر که توسط نرم افزار GPES کنترل می شود، یک سیستم مرسوم سه الکتروُدی شامل یک الکتروُد نقره/ نقره کلرید به عنوان الکتروُد مرجع، الکتروُد میله پلاتین به عنوان الکتروُد کمکی و الکتروُد خمیر گرافن تهیه شده به عنوان الکتروُد کار استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس برای تصویربرداری از گرافن اکسید استفاده گردید.

۲-۴- تهیه الکتروُد خمیر گرافن و روش آزمایش

مقدار ۰/۳ g پودر گرافن اکسید احیاشده به یک ظرف شیشه‌ای کوچک منتقل گردید، به آن ۲ قطره روغن معدنی اضافه شد و برای یکنواخت شدن کامل به مدت ۳۰ دقیقه به خوبی مخلوط گردید. خمیر گرافن به دست آمده درون یک حفره (به قطر mm ۲ و عمق mm ۳) واقع در انتهای یک سرنگ پلاستیکی ۲ میلی لیتری به صورت دستی فشرده گردید. در صورت نیاز قبل از هر بار استفاده، سطح الکتروُد با کشیدن روی یک کاغذ توزین صاف شد. اتصال الکتریکی خمیر گرافن با الکتروُد از طریق یک سیم مسی متصل به خمیر واقع در حفره داخلی سرنگ پلاستیکی برقرار گردید. الکتروُد خمیر گرافن برای بررسی اثر متغیرهای مختلف مانند pH، سرعت روبش، غلظت، اثر مزاحمت‌ها در تعیین اورانیل با روش‌های مختلف ولتامتری مورد استفاده قرار گرفت.

¹ Modified Hummers

۵-۲ آماده سازی نمونه‌های حقیقی

pH ۱۰۰ میلی‌لیتر آب شهر یا آب چشمه توسط اسید نیتریک رقیق و دستگاه pH متر روی pH ۳ تنظیم شد. در هر بار از اندازه‌گیری‌ها ۱۰ میلی‌لیتر نمونه به سل الکتروشیمیایی منتقل شده و برای تعیین اورانیل به روش افزایش استاندارد مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه محلول اسید شویی شده از خاک، حدود ۱۰۰ گرم نمونه خاک با غربال استاندارد با مش ۴۰ الک گردید. خاک غربال شده به مدت ۲ ساعت داخل آون با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا خشک شود. مقدار ۱۰ گرم از خاک خشک‌شده توزین شده و به یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۳ مولار به آن اضافه‌شده و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از ۳۰ دقیقه هم خوردن، کل محتویات خاک اسید شویی شده توسط صاف کردن با فیلتر تحت خلأ جدا گردید. محلول حاصل از اسید شویی خاک به یک بشر منتقل شده و pH محلول به ترتیب با اضافه کردن سود غلیظ و سپس سود رقیق در حضور pH متر در حدود ۳ تنظیم شد. سپس محلول به یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. برای تعیین اورانیل به روش افزایش استاندارد قسمت‌های ۱۰ میلی‌لیتری از این محلول به سل الکتروشیمیایی منتقل گردید. مقادیر اورانیل اضافه‌شده و نتایج حاصله در جدول ۲ ارائه شده است.

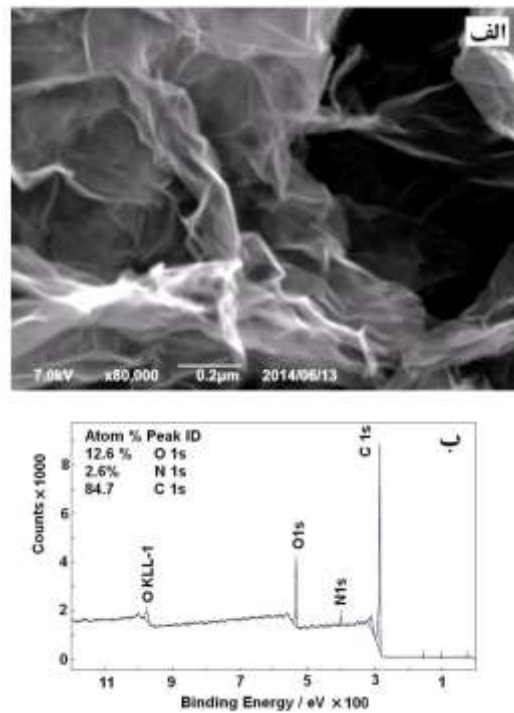
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات گرافن اکسید

ویژگی‌های مورفولوژیکی گرافن اکسید احیاشده با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM در شکل ۱-الف ارائه شده است. در این شکل، ساختار ورقه‌ای گرافن که برای ساخت الکتروکد خیمیر گرافن استفاده شده‌اند قابل مشاهده است. یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های گرافن اکسید احیاء شده، نسبت کربن به اکسیژن است. افزوده شدن اکسیژن به گرافن طی فرآیند اکسیداسیون در اثر ایجاد گروه‌های عاملی نظیر گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، اپوکسی اتفاق می‌افتد و اصولاً باید طی فرآیند تهیه گرافن اکسید احیاشده تا حد ممکن حذف شوند. با این وجود فرآیند احیاء معمولاً به‌طور کامل انجام نمی‌شود و برخی از این گروه‌های عاملی روی گرافن باقی می‌مانند که باعث می‌شود که اغلب خواص گرافن اکسید احیاء شده نظیر رسانایی الکتریکی و حرارتی با مقادیر تئوریک آن اختلاف داشته باشند. از این‌رو تعیین دقیق نسبت کربن به اکسیژن اهمیت زیادی دارد. روش‌های متعددی برای این کار پیشنهاد شده که از آن جمله می‌توان به آنالیز عنصری (CHNO)، طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس^۱ (XPS) اشاره کرد. در این میان روش XPS حساسیت بسیار بالایی داشته و درعین حال می‌توان از آن برای تعیین پیوندهای موجود بر روی گرافن نیز کمک گرفت. در شکل ۱-ب طیف فوتوالکترون اشعه ایکس گرافن اکسید احیاء شده ارائه شده است. مساحت زیر پیک اصلی هر عنصر که با تعداد اتم‌های

¹ X-ray photoelectron spectroscopy

آن عنصر رابطه دارد در این شکل محاسبه شده است. همان طور که مشاهده می شود ۸۴/۷ درصد اتم ها کربن و ۱۲/۶ درصد آن ها اکسیژن اند و مقدار اندکی اتم نیتروژن هم از فرآیند احیاء (در اثر افزودن هیدرو اکسید آمونیوم جهت تنظیم pH) به گرافن افزوده شده است. نسبت کربن به اکسیژن در گرافن اکسید تهیه شده ۶/۷۲ است که در مقایسه با منابع مقدار بهتری است [۳۱] و بیانگر کارایی بسیار خوب فرایند احیای گرافن اکسید است

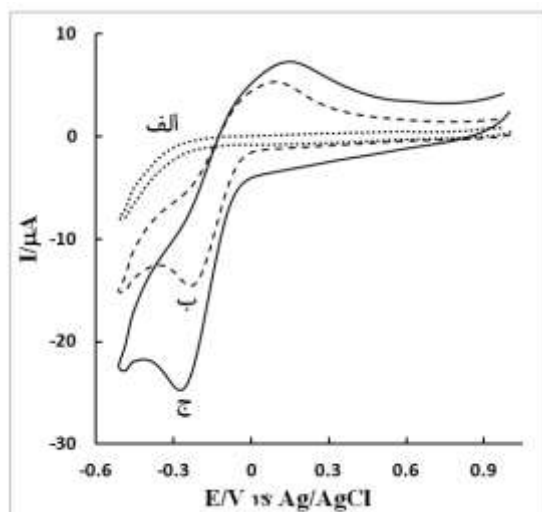
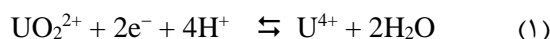


شکل ۳-۱- تصویر SEM گرافن اکسید احیاء شده (ب) طیف فوتوالکترون اشعه ی

ایکس گرافن اکسید احیاء شده.

۳-۲- بررسی پاسخ حسگر تهیه شده نسبت به اورانیل

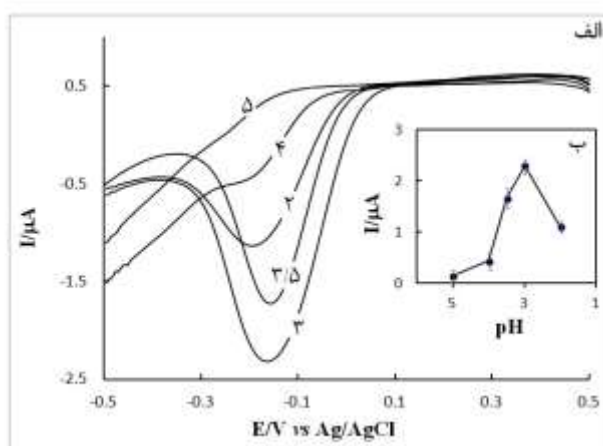
پاسخ الکتروشیمیایی الکتروکد خمیر گرافن در حضور و عدم حضور اورانیل با غلظت ۱ mM در محلول بوریک اسید ۰/۱ مولار pH=۳ با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. ولتاموگرام های نشان داده شده در شکل ۲ ب و ج به ترتیب رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد خمیر کربن و الکتروکد خمیر گرافن در حضور یون اورانیل با غلظت ۱ mM را نشان می دهد. همان گونه که از مقایسه شکل ۲ ب و ج با ولتاموگرام زمینه (شکل ۲ الف) مشاهده می شود، در سطح الکتروکد خمیر کربن و الکتروکد خمیر گرافن در حضور اورانیل یک ولتاموگرام شبه برگشت پذیر با پتانسیل های دماغه کاتدی و آندی به ترتیب در حدود ۰/۲۷- و ۰/۱۵ ولت نسبت به الکتروکد مرجع Ag/AgCl ظاهر شده است. این رفتار با واکنش ۱ تطابق دارد که در منابع علمی متعددی گزارش شده است [۱۴]. همچنین به دلیل سطح مؤثر بالاتر گرافن اکسید احیاء شده، جریان بیشتری برای الکتروکد خمیر گرافن نسبت به الکتروکد خمیر کربن مشاهده شد.



شکل ۲- ولتاموگرام‌های به‌دست‌آمده الف) در غیاب و ب و ج) به ترتیب در سطح الکتروود خمیر کربن و الکتروود خمیر گرافن در حضور محلول ۱ mM اورانیل در محلول بوریک اسید ۰/۱ مولار با $\text{pH}=3$ ، سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

۳-۳- بررسی اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر گرافن

اثر pH بر پاسخ الکتروشیمیایی محلول اورانیل ۱ mM در گستره pH بین ۲-۵ به وسیله روش ولتامتری پالس تفاضلی بررسی شد. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تغییر pH تأثیر زیادی بر جریان احیای اورانیل دارد و بهترین پاسخ در $\text{pH}=3$ به‌دست‌آمده است. بنابراین تمامی آزمایش‌ها در این pH انجام شد. اورانیوم در محیط‌های اسیدی به صورت یون آزاد UO_2^{2+} وجود دارد با افزایش pH و با توجه به آنیون‌های موجود در محیط غلظت فرم آزاد UO_2^{2+} کاهش می‌یابد [۳۲]. قبل از $\text{pH}=3$ احتمالاً به دلیل اثرات ضریب فعالیت و بعد از $\text{pH}=3$ به دلیل کاهش غلظت یون هیدرونیوم با توجه به واکنش (۱) و کاهش غلظت آزاد یون اورانیل کاهش جریان احیای اورانیل مشاهده شده است.



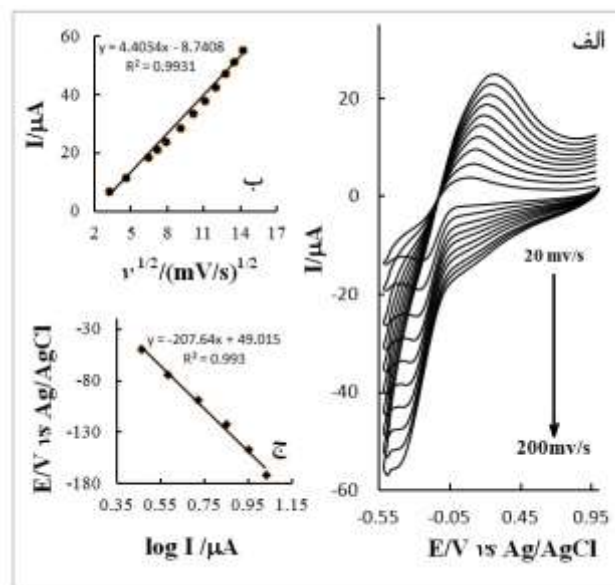
شکل ۳- الف) ولتاموگرام‌های محلول ۱ mM اورانیل در سطح الکتروود خمیر گرافن در سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت بر: در pH های ۲ تا ۵ ب) نمودار جریان قله بر حسب pH

۳-۴- بررسی اثر سرعت اسکن بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد خیمیر گرافن در حضور اورانیل

اثر تغییرات سرعت اسکن پتانسیل بر پاسخ الکتروکد خیمیر گرافن توسط تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۱ mM اورانیل در محلول بوریک اسید ۰/۱ مولار با pH=۳ در (شکل ۴ الف) نشان داده شده است. جابه‌جایی پتانسیل احیایی با تغییر سرعت اسکن، حکایت از تأثیر یک واکنش شیمیایی بر رفتار احیای اورانیل در فرآیند احیای الکتروشیمیایی اورانیل دارد. وجود وابستگی بین جریان پیک و جذر سرعت اسکن نشان‌دهنده رفتار انتشاری فرایند الکتروکد است (شکل ۴ ب). به منظور تبیین مکانیسم واکنش الکتروکد و به دست آوردن تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در مرحله کند واکنش، از نمودار تافل استفاده شد (شکل ۴ ج). پس از رسم نمودار بین لگاریتم جریان و پتانسیل برای سرعت اسکن ۵۰ میلی ولت و تعیین شیب خط به دست آمده با استفاده از رابطه (۲) برای یک فرایند احیایی می‌توان در مورد ضریب انتقال و تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در مرحله کند سرعت اظهار نظر کرد [۳۳]:

$$\text{Slope} = -2.3RT / \alpha n_{\alpha} F \quad (2)$$

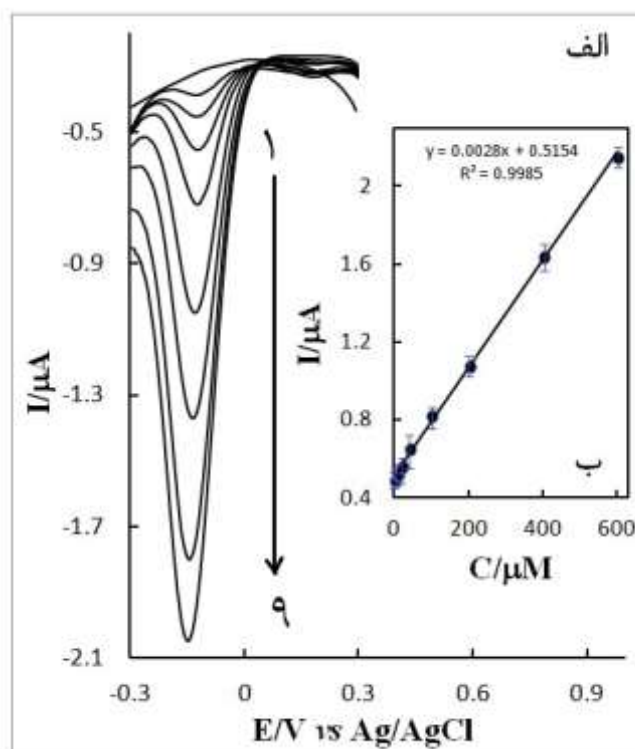
در این رابطه R ثابت عمومی گازها و برابر با ۸/۳۱۴ (Kj/mol.⁰k) دمای محیط بر حسب کلون، α ضریب انتقال الکترون، n_{α} تعداد الکترون در مرحله تعیین‌کننده سرعت و F عدد فارادی است. با در نظر گرفتن شیب به دست آمده از نمودار تافل (۲۰۷/۶) و با فرض ۱ برای n_{α} ، ضریب انتقال α برابر با ۰/۲۸ به دست می‌آید.



شکل ۴- (الف) ولتامتری چرخه‌ای الکتروکد خیمیر گرافن در سرعت روبش‌های مختلف در محلول ۰/۱ مولار بوریک اسید (pH=۳) حاوی ۱ mM اورانیل. سرعت‌های روبش ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ mV/s، (ب) تغییرات جریان پیک احیای اورانیل با ریشه دوم سرعت اسکن (د) نمودار تافل مربوط به ولتاموگرام در سرعت اسکن ۲۰ mV/s

۵-۳- منحنی کالیبراسیون و ارقام شایستگی

روش ولتامتری پالس تفاضلی با استفاده از الکتروکد خمیر گرافن به عنوان یک روش الکتروشیمیایی بسیار حساس با حدود تشخیص زیر میکرومولار، برای تهیه منحنی کالیبراسیون و تعیین مقادیر جزئی از اورانیل به کار برده شده است. ولتاموگرامهای پالس تفاضلی مربوط به غلظت‌های مختلف اورانیل در (شکل ۵ الف) نشان داده شده‌اند. تحت شرایط بهینه، نمودار جریان پیک احیای اورانیل در دامنه خطی ۱ تا ۶۰۰ میکرومولار (10^{-6} تا 6×10^{-4} مولار) دارای رابطه خطی است. حد تشخیص ۰/۷ میکرومولار (7×10^{-7} مولار) ($S/N=3$) در محلول بوریک اسید با pH برابر ۳ محاسبه شده است که نشانگر حساسیت بالای سیستم نسبت به اورانیل است. به منظور مطالعه تکرارپذیری پاسخ الکتروکد، اندازه‌گیری محلول ۶۰ میکرومولار از اورانیل شش بار انجام شد. مقدار انحراف استاندارد نسبی این ۰/۹ درصد به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که الکتروکد خمیر گرافن دارای تکرارپذیری بسیار خوبی است. همچنین پایداری پاسخ الکتروکد در بازه‌ی زمانی سه ماه برای نگهداری الکتروکد خمیر گرافن و سپس اندازه‌گیری در محلول ۶۰ میکرومولار اورانیل بررسی شد. کاهش جریان پیک مشاهده شده (۴/۵٪-) در طول این دوره زمانی، مؤید پایداری مناسب الکتروکد تهیه شده است.



شکل ۵- الف) ولتاموگرامهای پالس تفاضلی محلول زمینه (۱) و محلول‌های (۲ تا ۹) حاوی غلظت‌های ۱، ۲، ۴، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ میکرومولار اورانیل در محلول بوریک اسید با pH=۳، (ب) نمودار جریان پیک بر حسب غلظت اورانیل

۳-۶- بررسی مزاحمت‌ها

برای بررسی گزینش پذیری روش، اثر گونه‌های مزاحم احتمالی بر پاسخ حسگر الکتروکد خیمیر گرافن با غلظت ۱۰۰ برابر نسبت به اورانیل مطالعه گردید. در جدول ۱ میزان حد تحمل گونه‌های بررسی شده ارائه شده است. بر اساس این جدول بیشتر گونه‌های کاتیونی و برخی گونه‌های آنیونی حتی تا غلظت بسیار بالاتر هیچ‌گونه همپوشانی و مزاحمتی در اندازه‌گیری اورانیل توسط الکتروکد خیمیر گرافن به وجود نمی‌آورد. تنها یون مس و جیوه دارای مزاحمت هستند که با افزودن کمی اتیلن دی آمین این مزاحمت‌ها به مقدار زیادی کاهش می‌یابند. از بین آنیون‌های تست شده آنیون‌های فسفات و سولفید با نسبت ۲۰ برابر یا بیشتر مزاحمت جدی داشتند و باعث حذف پیک احیای اورانیل شدند. آنیون سولفید سبب جابجایی پیک به میزان ۱۵۰ میلی ولت به سمت پتانسیل‌های منفی شد ولی تأثیر چندانی بر جریان پیک احیای اورانیل نداشت.

نسبت مولی (گونه بیگانه/ اورانیل)	گونه‌های مزاحم احتمالی
۱۰۰	$Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Na^{+}, Zn^{2+}$
۱۰۰	$SO_4^{2-}, NO_3^{-}, Cl^{-}, NO_2^{-}$

۳-۷- کاربرد حسگر تهیه شده در نمونه‌های حقیقی به روش ولتامتری

برای بررسی کارایی الکتروکد خیمیر گرافن برای اندازه‌گیری اورانیل در نمونه‌های حقیقی، محلول‌هایی از نمونه‌های آب شهر، آب چشمه و خاک اسید شویی شده با مقادیر مشخصی اورانیل، اسپایک شده و توسط حسگر مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. مطابق با نتایج مشاهده شده روش بکار رفته دارای کارایی مناسبی برای اندازه‌گیری اورانیل در نمونه‌های حقیقی آب شهر، آب چشمه و خاک بود. در این جدول RSD انحراف استاندارد نسبی مربوط به ۳ بار تکرار هر آزمایش است. بررسی برخی از داده‌های تجزیه‌ای حاصل از اندازه‌گیری ولتامتری پالس تفاضلی اورانیل توسط روش پیشنهادی و روش‌های قبلی، جدول ۳ ارائه شده است. دامنه خطی و حد تشخیص به دست آمده با روش پیشنهادی قابل مقایسه با بسیاری از کارهای گزارش شده است.

جدول ۲- نتایج حاصل از اندازه‌گیری اورانیل در نمونه‌های آب به روش ولتامتری

نمونه حقیقی	اضافه شده (μM)	به دست آمده (μM)	درصد بازیابی (%)	%RSD (N=۳)
آب شهر	۲۰	۱۹/۸	۹۹/۰	۱/۳
	۳۰	۳۰/۶	۱۰۲/۰	۱/۵
	۴۰	۳۹/۷	۹۹/۳	۱/۷
آب چشمه	۲۰	۱۹/۵	۹۷/۵	۱/۹
	۳۰	۳۰/۴	۱۰۱/۳	۳/۱
	۴۰	۴۱/۶	۱۰۴/۰	۲/۲
خاک	۲۰	۲۱/۸	۱۰۹/۰	۲/۰
	۴۰	۴۴/۰	۱۱۰/۰	۲/۷
	۱۰۰	۱۰۹/۰	۱۰۹/۰	۲/۳

جدول ۳- مقایسه داده‌های حاصل از اندازه‌گیری اورانیل با استفاده از روش پیشنهادی و روش‌های قبلی

اصلاحگر	تکنیک	حد تشخیص	گستره خطی	مراجع
propyl gallate (PG) (PG: or propyl 3,4,5-trihydroxybenzoate)	AdSV-DP	$0.420 \mu\text{M}$	$4.2-33.6 \mu\text{M}$	[۳۴]
uranyl ionic imprinted polymer	Potentiometric	$1 \mu\text{M}$	$600-3 \text{M}$	[۳۵]
6-O-palmitoyl-l-ascorbic acid (PAA)-modified graphite (GRA) electrode	DPV	$0.076 \mu\text{M}$	$0.01-0.28 \mu\text{M}$	[۳۶]
Carboxylated graphene modified Glassy carbon electrode	DPV	$0.13 \mu\text{M}$	$0.05-5 \mu\text{M}$	[۳۷]
tetraphenylethene-based fluorescent sensor	Colorimetric	$< 1 \mu\text{M}$	$20-1 \text{M}$	[۳۸]
POCl ₃ /mercapto ethanol/ Au	square wave voltammetry	$< 1 \mu\text{M}$	$10-1 \text{M}$	[۳۹]
PBED optical sensor	Spectrophotometry	$999.0 \mu\text{M}$	$6/80-99/3 \text{M}$	[۴۰]
FePt-ZnIn ₂ S ₄ core-shell@PGE	EIS	$0.072 \mu\text{M}$	$10-5/0 \text{M}$	[۴۱]
گرافن	DPV	$0.070 \mu\text{M}$	$600-1 \text{M}$	این تحقیق

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، یک حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر الکتروود خمیر گرافن برای اندازه‌گیری اورانیل تهیه شد. الکتروود خمیر گرافن قابلیت احیای الکتروشیمیایی اورانیل در پتانسیل 0.2 V در محلول بوریک اسید ($\text{pH}=3$) را دارد. بهترین شرایط تهیه الکتروود و پایداری آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان می‌دهد در سرعت‌های روبش پایین فرایند الکتروشیمیایی تحت کنترل انتشار اورانیل از محلول به سطح الکتروود قرار دارد. الکتروود خمیر گرافن برای بیش از ۳ ماه پایداری خود را حفظ کرد. روش استفاده‌شده برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی اورانیل، روشی ساده و سریع و بدون نیاز به زمان پیش‌تغلیظ است. نتایج نشان داد که تعیین اورانیل در حضور تعدادی زیادی از عوامل تداخل‌کننده قابل انجام است. حد تشخیص پایین، گزینش‌پذیری خوب، تهیه آسان، محدوده‌ی خطی گسترده و تکرارپذیری خوب از مزایای روش معرفی‌شده برای تعیین اورانیل به شمار می‌رود.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه جامع امام حسین(ع) که حمایت این کار تحقیقی را به عهده داشته است صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu, Rev, Phys, Chem.* **43** (1992) 437.
- [2] A. E. Hixon, D. P. DiPrete, T. A. DeVol, *J. Radioanal, Nucl, Chem.* **298** (2013) 419.
- [3] E. Ansoborlo, L. Lebaron-Jacobs, O. Prat, *Environ, Int.*, **77** (2015) 1.
- [4] A. Rani, S. Singh, V. Duggal, V. Balaram, *Radiat. Prot. Dosimetry*, **157** (2013) 146.

- [5] D. Solatie, P. Carbol, M. Betti, F. Bocci, T. Hiernaut, V.V. Rondinella, J. Cobos, J. *Fresenius, Anal. Chem.*, **368** (2000) 88.
- [6] M. Luna Porres, G. Manjón Collado, I. Díaz, M. Rentería, M. Montero Cabrera, *Revista mexicana de física*, **58** (2012) 224.
- [7] S. Horne, S. Landsberger, B. Dickson, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **299** (2014) 1171.
- [8] H. Garshasbi, J. K. Diba, M. Jahanbakhshian, S. Asghari, G. Heravi, *Iranian J. Radiat. Res.*, **3** (2005) 123.
- [9] J. W. Ejnik, M. M. Hamilton, P. R. Adams, A. J. Carmichael, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **24** (2000) 227.
- [10] H. A. Mahlman, G. W. Leddicotte, *Anal. Chem.*, **27** (1955) 823.
- [11] A. Shrivastava, J. Sharma, V. Soni, *Bull Fac Pharm (Cairo Univ)*, **51** (2013) 113.
- [12] F. Ahmadi, F. Bakhshandeh- Saraskanrood, *Electroanalysis*, **22** (2010) 1207.
- [13] L. Zhang, C. Z. Wang, H. B. Tang, L. Wang, Y. S. Liu, Y. L. Zhao, W. Q. Shi, *Electrochim. Acta*, **174** (2015) 925.
- [14] A. N. Golikand, M. Asgari, M. G. Maragheh, E. Lohrasbi, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 65.
- [15] L. Lin, S. Thongngamdee, J. Wang, Y. Lin, O. A. Sadik, S. Y. Ly, *Anal. Chim. Acta.*, **535** (2005) 9.
- [16] M. Grabarczyk, A. Koper, *Electroanalysis*, **23** (2011) 1442.
- [17] M. KalateBojdi, M. Behbahani, M. Najafi, A. Bagheri, F. Omid & S. Salimi, *Electroanalysis*, **27** (2015) 2458..
- [18] S. Güney, O. Güney, *Sens Actuators B Chem.*, **231** (2016) 45.
- [19] S. J. Ahmadi, O. Noori-Kalkhoran, S. Shirvani-Arani, *J. hazard, Mater.*, **175** (2010) 193.
- [20] N. T. Tavengwa, E. Cukrowska, L. Chimuka, *J. Hazard, Mater.*, **267** (2014) 221.
- [21] A. Becker, H. Tobias, D. Mandler, *Anal. Chem.*, **81** (2009) 8627.
- [22] M. Ghaedi, J. Tashkhourian, M. Montazerzohori, A. A. Pebdani, S. Khodadoust, *Mater. Sci. Eng. C*, **32** (2012) 1888.
- [23] Gh. Mehry, Z. M. Hassan, Sh. Hamid, R. Alimorad, *J. Of Applied Chemistry*, **34** (1394) 73, in persian.
- [24] M. Najafi, S. Darabi, *Electrochim. Acta*, **121** (2014) 315.
- [25] M. L.Yola, T. Eren, N. Atar, *Sens. Actuators B Chem.*, **210** (2015) 149.
- [26] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C. S. Henry, *Anal. Chim. Acta*, **874** (2015) 40.
- [27] X. Li, X. Wang, L. Li, H. Duan, C. Luo, *Talanta*, **131** (2015) 354.
- [28] M. A. Matin, M. A. T. Ramin, *J. Of Applied Chemistry*, **35** (1394) 33, in persian.
- [29] D. Mohammad, M. Mohamad Mohsen, G. Meysam, *J. Of Applied Chemistry*, **36** (1394) 97, in persian.

- [30] T. Kuila, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Nanoscale*, **5** (2013) 52.
- [31] C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 291.
- [32] C. C. Choy, G. P. Korfiatis, X. Meng, *J. Hazard. Mater.*, **136** (2006) 53.
- [33] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Fundamentals and applications, Electrochemical Methods, J. Wiley and Sons Ed. 2, (2001).
- [34] J. Wang, J. Lu, D. D. Larson, K. Olsen, *Electroanalysis*, **7** (1995) 247.
- [35] M. A. Abu-Dalo, N. A. Al-Rawashdeh, I. R. Al-Mheidat, N. S. Nassory, *Sens. Actuators B: Chem.*, **227**, (2016) 336.
- [36] P. A. Dimovasilis, M. I. Prodromidis, *Sens. Actuators B: Chem.*, **156** (2011) 689.
- [37] R. Ziółkowski, Ł. Górski, and E. Malinowska, *Sens. Actuators B: Chem.*, **238** (2017) 540.
- [38] J. Wen, Z. Huang, S. Hu, S. Li, W. Li, X. Wang, *J. hazard. Mater.* **318**, (2016) 363.
- [39] A. Becker, H. Tobias, D. Mandler, *Anal. Chem.* **81**, (2009) 8627.
- [40] M. Ghaedi, J. Tashkhourian, M. Montazerozohori, A. A. Pebdani, S. Khodadoust, *Mater. Sci. Eng. C*, **32**, (2012) 1888.
- [41] H. Zeynali, M.H. Motaghedifard, B. F Costa, H. Akbari, Z. Moghadam, M. Babaeianfar, M. J. Rashidi, *Arab. J. Chem.*, doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.11.014.