

اندازه‌گیری pH محلول‌های آبی با استفاده از سنسور حالت جامد بر پایه فیلم نازک نانو ذرات اکسید کبالت ترسیب شده به صورت الکتروشیمیایی روی الکتروود کربن

سرامیک

حسن حیدری*^۱، اسماعیل حبیبی^۲، رحیم محمدرضائی^۱ و سجاد پیرسا^۳

^۱ گروه شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

^۲ مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

^۳ گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۰۶

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۰۴

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۲/۲۴

چکیده

در کار تحقیقی حاضر یک سنسور pH حالت جامد بر پایه نانوذرات اکسید کبالت ترسیب شده به صورت الکتروشیمیایی بر سطح الکتروود کربن سرامیک ارائه شده است. مورفولوژی الکتروود اصلاح شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت که نشان داد ذرات در اندازه نانو و به صورت یکنواخت بر سطح الکتروود ترسیب شده‌اند. الکتروود اصلاح شده یک رفتار نرنستی با شیب $74/04 \text{ mV/pH}$ در محدوده وسیعی از pH ارائه شده است. انتخاب‌پذیری یونی سنسور pH نسبت به Li^+ ، Na^+ و K^+ مورد آزمایش قرار گرفت و مقادیر $11/9$ ، $12/4$ و $12/1$ به ترتیب برای $\log K_{\text{H}^+, \text{Li}^+}^{\text{pot}}$ ، $\log K_{\text{H}^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}}$ و $\log K_{\text{H}^+, \text{K}^+}^{\text{pot}}$ بدست آمدند. تعدادی از پارامترهای مهم شامل تکرارپذیری، تکثیرپذیری و زمان پاسخ سنسور مورد مطالعه قرار گرفت. جهت ارزیابی کاربرد سنسور یک تعداد از تیتراسیون‌های اسید-باز با استفاده از این سنسور انجام شد. همچنین جهت ارزیابی کارایی سنسور برای اندازه‌گیری pH در ماتریکس‌های پیچیده تعدادی از نمونه‌های واقعی مورد آزمایش قرار گرفتند. مقایسه آماری نتایج الکتروود اصلاح شده با الکتروود شیشه حساس به pH با استفاده از آزمون t نشان داد اختلاف معناداری با توجه به صحت وجود ندارد. نتایج بدست آمده توافق خوبی با الکتروود شیشه حساس به pH متداول داشتند.

کلمات کلیدی: الکتروود کربن سرامیک، نانو ذرات اکسید کبالت، سنسور pH، شیب نرنستی.

۱- مقدمه

از آنجا که بیشتر فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی وابسته به pH می‌باشند، نیاز فزآینده‌ای برای توسعه سنسورهای pH در کاربردهای شیمیایی، بیوشیمیایی، شیمی بالینی، صنعت و علم محیط زیست وجود دارد [۱، ۲]. تکنیک‌های الکتروشیمیایی و نوری به طور گسترده‌ای در اندازه‌گیری pH مورد استفاده قرار گرفته شده است. سنسورهای نوری pH بر پایه تغییرات برگشت پذیر چندین پارامتر مانند جذب، انعکاس، فلورسانس و ضریب شکست القا شده به وسیله pH می‌باشند [۳، ۴]. در

مقایسه با این سیگنال‌های نوری، روش الکتروشیمیایی مزایای بی شماری دارد [۵، ۶]، برای مثال الکتروود شیشه حساس به pH به علت هزینه پایین‌اش، پایداری و حساسیت بالایش به طور متداول برای نشان دادن pH استفاده شده است [۷، ۸]. به هر حال، محدودیت‌های الکتروود شیشه حساس به pH مانند خطای اسیدی و قلیایی، امیدانس بالا، ناپایداری در دمای بالا، شکنندگی مکانیکی و محدودیت در کوچک‌سازی اندازه‌اش کاربرد بیشتر آن را در شرایط خاص محدود می‌کند [۹]. در نتیجه الکتروودهای pH غیر شیشه‌ای توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است [۱۰]. سنسورهای pH حالت جامد بر پایه اکسیدهای فلزی علاقه قابل توجهی را در توسعه جایگزین‌های بالقوه برای الکتروودهای شیشه‌ای برای سیستم‌های کوچک سازی شده بدست آورده‌اند و این به خاطر این است که اکسیدهای فلزی از نظر مکانیکی محکم می‌باشند و حساسیت کمی به مزاحمت‌های کاتیونی دارند [۱۱]. سنسورهای pH حالت جامد بر پایه اکسید فلزی را می‌توان به سادگی کوچک‌سازی کرد و محدوده‌های وسیع pH را از خود نشان می‌دهند، در نتیجه اخیراً آنها برای تعیین pH در محیط‌های گوناگون توسعه یافته‌اند. این الکتروودها عمدتاً بر پایه PtO_2 ، TiO_2 ، Ta_2O_5 ، OsO_2 ، SnO_2 [۱۱]، IrO_2 [۱۱، ۱۲]، RuO_2 [۱۱، ۱۳]، IrO_2 [۱۴]، $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ [۱۵]، ZrO_2 [۱۶]، PbO_2 [۱۷] و اکسید کبالت [۱۸، ۱۹] تکیه دارند. در میان آنها RuO_2 و IrO_2 به نظر می‌رسد در نتیجه پایداری شیمیایی شان و هدایت الکتریکی بالایشان بسیار امیدوار کننده‌تر باشند. از سوی دیگر سنتز گران و نسبتاً پیچیده و پر مشکل آنها به طور قابل ملاحظه‌ای استفاده از آنها را برای توسعه سنسورهای pH محدود کرده است [۱۴].

از نقطه نظر علم مواد، پیشرفت در نانو تکنولوژی یک راه جهت تولید مواد با اندازه نانو با دقت بالاتر و عمل کرد افزایش یافته را فراهم می‌کند. اخیراً، علاقه فزاینده‌ای در علم نانو مواد وجود دارد که به طور عمده‌ای به علت خصوصیات مکانیکی، الکتریکی و نوری مواد نانو ساختار است که معمولاً با مواد غیر نانو تفاوت دارند.

تکنولوژی سل-ژل در مناسب کردن ماتریکس‌ها برای مطالعات الکتروشیمیایی خیلی کارآمد می‌باشد [۲۰، ۲۱]. این ویژگی باعث می‌شود که مطالعات گسترده‌ای در این زمینه مخصوصاً با توجه به سنسورها و بیوسنسورها انجام شود. لو و همکارانش [۲۲] از تکنولوژی سل-ژل جهت معرفی نوعی از الکتروودهای کمپوزیت که الکتروودهای کربن-سرامیک نامیدند، استفاده کرده‌اند. مهمترین ویژگی‌های این الکتروودها عبارت از هدایت بالا، بی اثری نسبی شیمیایی، پنجره ولتاژ و وسیع، خصوصیات مکانیکی خوب، سختی فیزیکی، سطح تجدیدپذیر، قابلیت اصلاح شیمیایی یا بیولوژیکی و پایداری در حلال‌های مختلف می‌باشد [۲۳].

گاراواگلیا و همکارانش [۱۹] ذرات Co_3O_4 را بر روی سطح تیتانیوم به صورت حرارتی تر سیب نموند و الکتروود حاصل را به عنوان سنسور پتانسیومتر برای اندازه‌گیری pH در محلول‌های حاوی کلرید و پرکلرات به کار بردند. الکتروود اصلاح شده

رفتار نرنستی در محدوده pH ۱۲-۲ را داشت و منحنی پتانسیل بر حسب pH یک شکستی را در pH حوالی ۵ از خود نشان داد. کینگوین و همکارانش [۱۸] نانو ذرات اکسید کبالت را به صورت حرارتی سنتز نمودند و سپس الکتروکسید کبالت را با استفاده از تکنیک چاپ اسکرین تهیه نمودند. الکتروکسید تهیه شده رفتار نرنستی در محدوده pH ۱۲-۱ را خود نشان داد. این مطالعات نشان داد که اکسید کبالت می تواند رفتار مناسبی در محدوده وسیع pH از خود نشان دهد. در هر دو مقاله از روش حرارتی و زمان بر برای سنتز اکسید کبالت استفاده شده است و در هیچکدام از این مقالات کاربردهای تجزیه‌ای سنسور pH بر پایه اکسید کبالت مورد مطالعه قرار نگرفته است. از این رو در کار تحقیقی حاضر بر خلاف دو روش اخیر از روش ساده و سریع الکتروشیمیایی برای ترسیب نانو ذرات اکسید کبالت بر بستر الکتروکسید استفاده گردید و در این کار نشان دادیم که الکتروکربن سرامیک یک بستر مناسب برای ترسیب الکتروشیمیایی نانو ذرات اکسید کبالت می باشد. الکتروکسید اصلاح شده یک رفتار نرنستی در محدوده وسیع pH از خود نشان داد. همچنین برای اولین بار کاربردهای تجزیه‌ای الکتروکسید اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت را در تیتراسیون‌های اسید-باز و همچنین اندازه‌گیری pH نمونه‌های واقعی مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج حاصل نشان دهنده کارایی عالی الکتروکسید اصلاح شده در کاربردهای تجزیه‌ای می باشد. پارامترهای مختلفی برای ارزیابی سنسور pH پیشنهادی مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. پودر گرافیت با خلوص بالا نیز از شرکت مرک خریداری گردید. محلول‌های بافر فسفات (PBS) (M ۰/۱) از H_3PO_4 با افزودن مقدار مناسب از محلول KOH یا HNO_3 تهیه گردیدند. $Co(NO_3)_2$ و دیگر مواد مورد استفاده از شرکت مرک خریداری شدند. همه محلول‌ها با آب دیونیزه تهیه گردیدند. سرکه، آبلیمو و آبمیوه سیب از سوپرمارکت‌های محلی تهیه شدند و pH آنها بدون دست‌کاری در نمونه اندازه‌گیری شد.

مطالعات الکتروشیمیایی با استفاده از یک دستگاه از دستگاه پتانسیواستا و گالوانوستای AUTOLAB انجام گرفت. از یک سیستم سه الکترودی برای تهیه الکتروکسید اصلاح شده استفاده گردید که شامل الکتروکربن سرامیک به عنوان الکتروکاتود، یک سیم پلاتینی به عنوان الکتروکدکمی و الکتروکاتولومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروکدکمی مرجع مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های pH و پتانسیومتری با استفاده از دستگاه پتانسیومتر چند منظوره‌ی ساخت شرکت متروهم مدل ۷۴۴ انجام شد. برای اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری از سیستم دو الکترودی شامل الکتروکربن سرامیک اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت به عنوان الکتروکدکمی و SCE به عنوان الکتروکدکمی مرجع مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات مورفولوژی سطح با

استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (SEM, LEO 440i, Oxford, UK) انجام گرفت. نرم افزار آماری مینی‌تب ورژن ۱۶ و اکسل ۲۰۰۷ جهت انجام آزمون‌های t و F مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- تهیه الکتروود کربن سرامیک اصلاح نشده و اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت

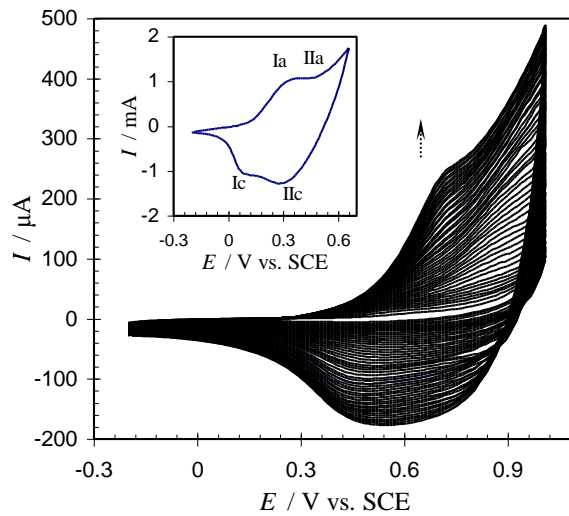
برای تهیه الکتروود کربن سرامیک اصلاح نشده مقدار ۰/۹ mL متانول، ۰/۶ mL محلول HCl ۰/۵ مولار با ۰/۶ mL از MTMS درون یک شیشه ساعت با استفاده از یک همزن مغناطیسی مخلوط گردید. بعد از ۵ دقیقه مقدار ۰/۳ g پودر گرافیت به آن اضافه شد. سپس مخلوط با استفاده از یک همزن به مدت ۱۰ دقیقه دیگر همزده شد و پس از آن درون یک لوله تفلونی با قطر تقریبی ۳/۹ میلی‌متر قالب‌گیری شد. بعد از خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه از طریق یک سیم مسی از پشت الکتروود ارتباط الکتریکی الکتروود برقرار گردید.

برای ترسیب الکتروشیمیایی نانو ذرات اکسید کبالت بر سطح الکتروود کربن سرامیک، الکتروود در محلول سدیم استات ۰/۱ M حاوی ۲۰ mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ با سرعت روبش 25 mV s^{-1} مابین پتانسیل های ۰/۲۰- تا ۱/۰ ولت به صورت چرخه‌ای روبش شد (۴۰ چرخه) [۲۴]. سپس الکتروود اصلاح شده از محلول خارج گردید و با استفاده از آب دیونیزه سطح الکتروود شستشو داده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ترسیب الکتروشیمیایی نانو ذرات اکسید کبالت

ترسیب الکتروشیمیایی نانو ذرات اکسید کبالت از محلول استاتی حاوی $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد ر شد متوالی ارتفاع پیک‌ها به علت تشکیل لایه‌هایی از اکسید کبالت می‌باشد. شکل فرعی ۱ ولتامتری چرخه‌ای الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت را در محلول NaOH، ۰/۱ M نشان می‌دهد که بوسیله روبش پتانسیل از ۰/۲- تا ۰/۶۵ ولت با سرعت روبش 50 mV s^{-1} رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد الکتروود اصلاح شده دو جفت پیک را نشان می‌دهد که می‌توان به تبدیل مابین چهار حالت اکسیداسیون متفاوت کبالت $\text{Co}(\text{OH})_3$ ، Co_3O_4 ، $\text{Co}(\text{OH})_2$ و CoO_2 نسبت داد [۲۴].



شکل ۱- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پیوسته رشد فیلم نانو ذرات اکسید کبالت بر سطح الکتروود کربن سرامیک در محلول ۰/۱ M سدیم استات حاوی $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ، ۲۰ mM با سرعت روبش 25 mV s^{-1} . شکل فرعی: ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت در محلول ۰/۱ M NaOH با سرعت روبش 50 mV s^{-1} .

۳-۲- مورفولوژی سطح الکتروود اصلاح شده

شکل ۲ تصاویر SEM بدست آمده از سطح الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت را با بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ الف مشاهده می‌گردد اکسید کبالت به صورت یکنواخت با ترک‌های زیاد بر روی سطح الکتروود ترسب شده است. شکل ۲ ب بزرگ‌نمایی از شکل الف می‌باشد که سطح الکتروود کربن سرامیک به خوبی از قسمت ترک‌های ایجاد شده قابل مشاهده است. شکل ۲ ج بزرگ‌نمایی $6000\times$ از شکل ب می‌باشد که مشاهده می‌گردد ذرات به صورت یکنواخت با اندازه‌ای در حدود $70-90$ نانومتر بر روی الکتروود ترسب شده‌اند.

۳-۳- تئوری تشخیص pH

مکانیسم عمومی که پاسخ اکسیدهای فلزی به pH را شرح می‌دهد توسط فاگ و باک [۱۱] ارائه شده است. که به صورت رابطه زیر می‌باشد:



بر این اساس وابستگی pH مشاهده شده در الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت را می‌توان به رابطه زیر نسبت داد [۱۹]:



معادله نرنست را برای واکنش بالا می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Co}_2\text{O}_3}^3 a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Co}_3\text{O}_4}^2} \quad (3)$$

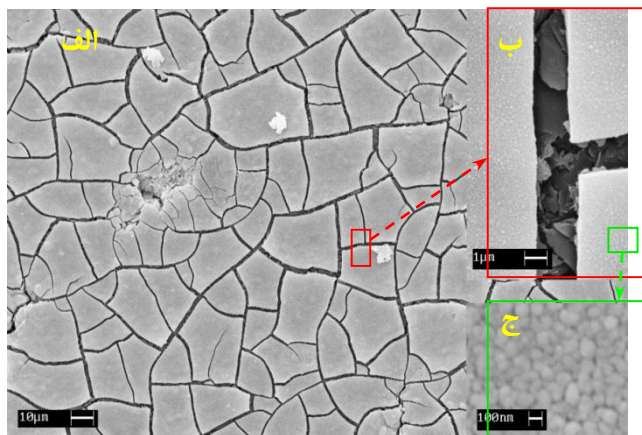
که در این معادله a نشان دهنده فعالیت گونه‌ها می‌باشد. با فرض مقادیر ثابت برای $a_{CO_2O_3}$ و $a_{CO_3O_4}$ در فیلم جامد معادله (۳) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E = \text{constant} + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 \quad (4)$$

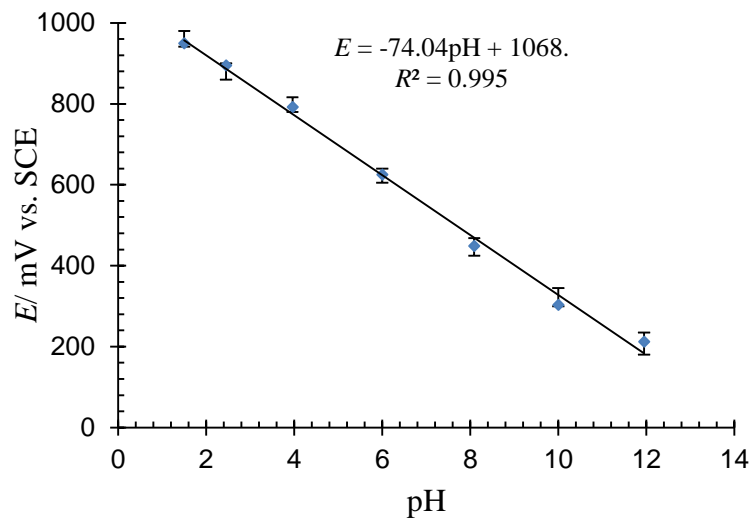
در معادله (۴) a_{H^+} فعالیت پروتون در فاز آبی را نشان می‌دهد. در دمای $25^\circ C$ معادله (۴) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$E = \text{constant} - 0.059 \text{pH} \quad (5)$$

معادله (۵) نشان می‌دهد اگر منحنی پتانسیل بر حسب pH رسم گردد، بایستی یک خط راست با شیب 59 mV/pH بدست آید. از این رو برای بررسی عمل کرد الکتروود اصلاح شده پتانسیل آن در محلول‌های با مقادیر pH متفاوت نسبت به SCE با استفاده از دستگاه پتانسیومتر اندازه‌گیری شد. کالیبراسیون سنسور با استفاده از یک الکتروود شیشه حساس به pH متداول انجام شد. شکل ۳ الف منحنی وابستگی پتانسیل الکتروود اصلاح شده به تغییرات pH را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد تغییرات pH یک رفتار خطی در محدوده وسیعی از pH ۱۲-۱/۵ را در دمای اتاق با شیب نزدیک به شیب نرنستی $74/04 \text{ mV/pH}$ با R^2 برابر با ۰/۹۹۵ نشان می‌دهد. که این رفتار دقیقاً برابر رفتار مورد انتظار برای الکتروود حساس به pH می‌باشد.



شکل ۲- تصاویر SEM بدست آمده از سطح الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت. الف) با بزرگنمایی ۱۰۰۰، ب) با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ و ج) با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰.



شکل ۳- پاسخ پتانسیومتری الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت نسبت به تغییرات pH محلول.

برای بررسی قابلیت تکثیرپذیری تهیه سنسور، سه الکتروود متفاوت با استفاده از نانو ذرات اکسید کبالت اصلاح گردیدند و شیب پاسخ الکتروودهای اصلاح شده نسبت به تغییرات pH مورد بررسی قرار گرفت. شیب‌های بدست آمده نزدیک به هم بودند و مقدار انحراف استاندارد نسبی (R.S.D) محاسبه شده برای شیب برابر ۴/۵۷٪ است که نشان می‌دهد تهیه الکتروود و پاسخ آن به تغییرات pH محیط تکثیرپذیر می‌باشد. همچنین جهت بررسی تکرارپذیری پاسخ الکتروود دو محلول با pHهای ۱/۵ و ۱۲ انتخاب گردید و pH محلول با استفاده از یک الکتروود به صورت تکراری برای پنج مرتبه اندازه‌گیری شده و مقادیر R.S.D به ترتیب برابر ۱/۰۹٪ و ۲/۴۷٪ محاسبه گردید. که نشان دهنده تکرارپذیری بالای الکتروود اصلاح شده می‌باشد.

۳-۴- ضرایب انتخاب پذیری پتانسیومتری

برای بررسی اثر مزاحمت کاتیون‌های که به طور بالقوه‌ای می‌توانند روی پاسخ سنسور اثر بگذارند مقدار ضریب انتخاب‌پذیری پتانسیومتری برای آن کاتیون‌ها محاسبه گردید. ضریب انتخاب‌پذیری پتانسیومتری توانایی یک الکتروود یون‌گزین را در تشخیص یک یون خاص از دیگر یون‌ها نشان می‌دهد. ضریب انتخاب‌پذیری پتانسیومتری را می‌توان با روش‌های مختلفی اندازه‌گیری کرد که می‌توان در دو گروه اصلی که عبارتند از (۱) روش مزاحم تثبیت شده و (۲) روش محلول جداگانه طبقه‌بندی کرد. روشی که به طور عمده مورد استفاده قرار می‌گیرد روش مزاحم تثبیت شده می‌باشد. در این روش برای تعیین ضریب انتخاب‌پذیری $(K_{A,B}^{pot})$ پتانسیل الکتروود یون‌گزین در محلول‌های مخلوط یون اصلی (A) و یون مزاحم (B) اندازه‌گیری می‌شود. از اینرو پتانسیل یک سل شامل الکتروود یون‌گزین و الکتروود مرجع در محلول‌هایی با فعالیت ثابت یون مزاحم (a_B) و فعالیت متغییر یون اصلی (a_A) اندازه‌گیری می‌شود. مقادیر پتانسیل‌های بدست آمده نسبت به لگاریتم فعالیت

یون اصلی رسم می‌گردد. از محل تقاطع خطوط برون‌یابی قسمت‌های خطی منحنی رسم شده، مقدار a_A که برای محاسبه $K_{A,B}^{pot}$ با استفاده از معادله نیکولسکی-آیزمن^۱ لازم است، بدست می‌آید. معادله نیکولسکی-آیزمن به صورت زیر می‌باشد:

$$E = \text{constant} + \frac{2.303RT}{z_A F} \log \left[a_A + K_{A,B}^{pot} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} + K_{A,C}^{pot} a_C^{\frac{z_A}{z_C}} + \dots \right] \quad (5)$$

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{a_B^{\frac{z_A}{z_B}}} \quad (6)$$

که در رابطه بالا z_A و z_B به ترتیب تعداد بارهای یون اصلی (A) و یون مزاحم (B) می‌باشند. از این رو به عنوان مثال برای محاسبه ضریب انتخاب پذیری یون K^+ از محلول 0/1 M KOH استفاده شد. در این محلول یون K^+ به عنوان یون مزاحم دارای فعالیت 0/1 M می‌باشد. جهت افزایش غلظت یون H^+ به عنوان یونی اصلی از محلول 1 M HNO_3 استفاده گردید. سپس نمودار مقادیر پتانسیل اندازه‌گیری شده نسبت به لگاریتم فعالیت یون اصلی H^+ رسم گردید و از برون‌یابی نواحی خطی نمودار مقدار a_{H^+} لازم برای محاسبه مقدار ضریب انتخاب‌پذیری با استفاده از معادله (6) بدست می‌آید. همچنین ضریب انتخاب‌پذیری برای یون‌های Li^+ و Na^+ نیز محاسبه گردید. مقادیر محاسبه شده برای $\log K_{H^+,K^+}^{pot}$ ، $\log K_{H^+,Na^+}^{pot}$ و $\log K_{H^+,Li^+}^{pot}$ به ترتیب برابر ۱۲/۴-، ۱۲/۱- و ۱۱/۹- می‌باشند.

جدول ۱ مقایسه خصوصیات مهم سنسور pH تهیه شده در کار حاضر با تعدادی از سنسورهای pH ارائه شده در کارهای دیگر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، خصوصیات پاسخ سنسور pH پیشنهادی در مقایسه با الکترودهای دیگری که از اکسیدهای فلزی یا پلیمرها برای تهیه سنسورهای pH استفاده کرده‌اند قابل مقایسه و بیشتر موارد بهبود یافته است.

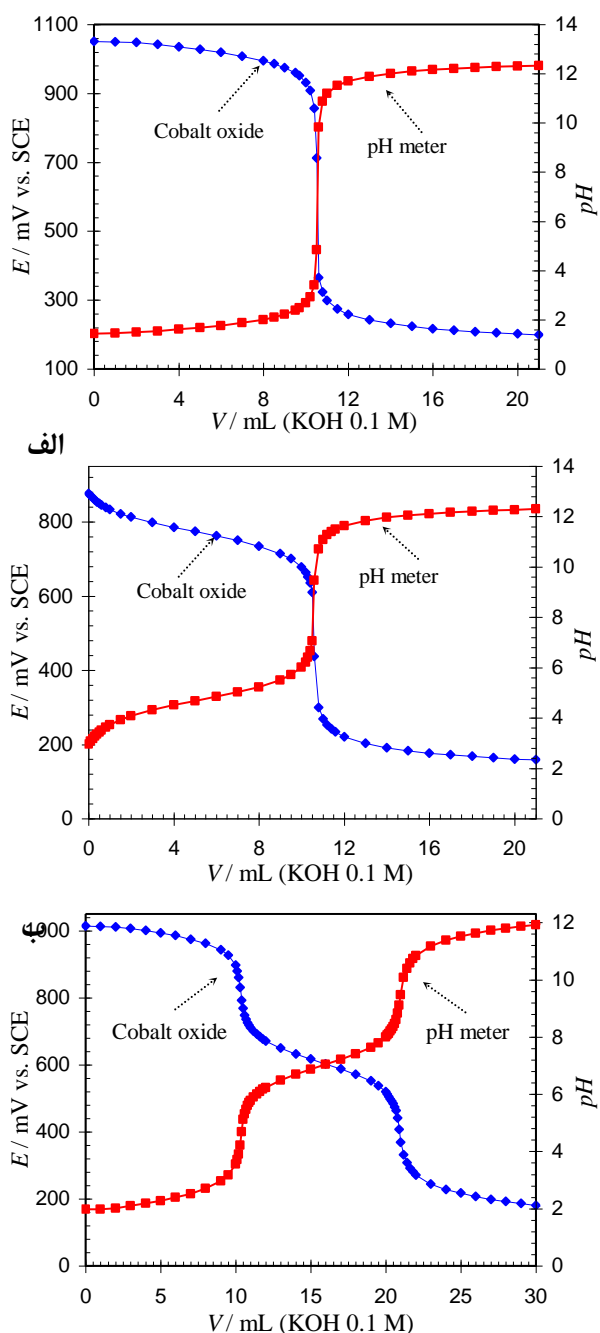
جدول ۱. مقایسه خصوصیات مهم سنسور حساس به pH پیشنهادی با سنسورهای حساس به pH غیر شیشه‌ای

| الکتروده | شیب ($mV pH^{-1}$) | محدوده پاسخ به pH | $\log K_{H^+,M}^{pot}$ | زمان پاسخ دهی | مرجع |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------|---|---|------|
| روتینیوم دی‌اکسید | -۵۲/۱ | ۲-۱۰ | - | ۱۰ دقیقه | [۲۵] |
| گروههای آمین متصل شده به زیروژل | -۵۵ | ۳-۸ | $Na^+ : -۱۳$ $K^+ : -۱۱$ $Li^+ : -$ | ≤ 3 ثانیه | [۲۶] |
| کامپوزیت گرافیت/کینهدرون | -۵۷/۶ | ۲-۸ | - | ۳-۵/۴ ثانیه | [۲۷] |
| کامپوزیت کینهدرون | -۵۷/۳ | ۲-۸ | - | ۵ ثانیه | [۲۸] |
| ایریدیم اکسید روی بستر Ti | -۷۳/۷ | ۱/۵-۱۱/۵ | - | ۱ دقیقه | [۲۹] |
| پلی آنیلین روی فیبر کربن | -۶۰ | ۲-۱۲/۵ | $Na^+ : -۱۲/۱$ $K^+ : -۱۱/۹$ $Li^+ : -۱۲/۰$ | در حوالی pH ۷ چند ثانیه تا ۲ دقیقه در pH ۱۲/۵ | [۳۰] |
| WO_3 -نانوتیوب‌های کربن چند دیواره | -۴۱ | ۲-۱۲ | $Na^+ : < -۹$ $K^+ : < -۹$ | کمتر از ۹۰ ثانیه | [۳۱] |

| | | | | | |
|----------|------------------|--|--------|----------------|--|
| | | Li ⁺ :- | | | |
| [۳۲] | - | - | ۲-۱۲ | -۴۹/۳ | آرایه نانو سیم‌های پلی پیروول |
| [۱۹] | - | - | ۲-۱۲ | -۵۹ | Co ₃ O ₄ بر سطح تیتانیوم |
| [۱۸] | کمتر از یک دقیقه | Na ⁺ : <-۱۲ K ⁺ : <-۱۲ | ۱-۱۲ | -۵۳/۸ -۵۶/۴ | چاپ اسکرین با اکسید کبالت در اندازه نانو |
| | | Li ⁺ :- | | | |
| کار حاضر | کمتر از ۲۰ ثانیه | Na ⁺ : -۱۲/۴ K ⁺ : -۱۲/۱ Li ⁺ : -۱۱/۹ | ۱/۵-۱۲ | ۷۴/۰۴ | نانو ذرات اکسید کبالت بر روی الکتروود کربن سرامیک |

۳-۵- کاربردهای تجزیه‌ای

برای بررسی کارایی سنسور در موارد بدون نیاز به کالیبراسیون، تیتراسیون‌های پتانسیومتری با استفاده از این سنسور مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور محلول ۰/۱ M KOH به عنوان تیتراژ مورد استفاده قرار گرفت و محلول‌های با غلظت‌های تقریباً ۰/۱ M از یک اسید قوی (HCl)، یک اسید ضعیف (CH₃COOH) و یک اسید چند پروتونی (H₃PO₄) به عنوان تیتراژ شونده تیتراژ گردیدند. برای مقایسه نتایج بدست آمده یکبار دیگر تیتراژ سیون‌ها با استفاده از الکتروود شیشه حساس به pH انجام گرفت و نتایج به صورت مقایسه‌ای در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد نتایج بدست آمده توسط سنسور پیشنهادی همخوانی بسیار بالایی با الکتروود شیشه حساس به pH دارد و این کارایی بالای این سنسور را در انجام تیتراسیون‌های پتانسیومتری اسید-باز را نشان می‌دهد. همچنین مدت زمان پاسخ الکتروود در این تیتراژ سیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که در طول مدت کمتر از ۲۰ ثانیه تقریباً پتانسیل الکتروود تقریباً ثابت می‌شود که نشان دهنده پاسخ سریع الکتروود نسبت به تغییرات pH محیط می‌باشد.



شکل ۴- منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری ۱۰ میلی لیتر محلول HCl (الف)، ۱۰ میلی لیتر محلول CH₃COOH (ب) و ۱۰ میلی لیتر محلول H₃PO₄ (ج) با غلظت‌های تقریبی ۰/۱ M با محلول ۰/۱ M KOH.

همچنین جهت ارزیابی عملکرد سنسور پیشنهادی برای اندازه‌گیری pH محلول‌های پیچیده یک تعداد نمونه واقعی مورد آزمایش قرار گرفت. برای این منظور پتانسیل محلول‌های مورد آزمایش با استفاده از الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت اندازه‌گیری شد و مقادیر pH محلول‌ها با استفاده از درون‌یابی مقادیر پتانسیل اندازه‌گیری شده از منحنی‌های کالیبراسیون pH بر اساس E تعیین گردید. برای مقایسه نتایج حاصله از الکتروود شیشه حساس به pH استفاده شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ ارائه شده است. آزمون t برای مقایسه صحت نتایج بدست آمده توسط الکتروود اصلاح شده و آزمون

F برای مقایسه دقت الکتروود اصلاح شده با الکتروود شیشه حساس به pH استفاده گردید. نتایج آزمون t نشان داد که اختلاف معناداری مابین نتایج بدست آمده با استفاده از الکتروود اصلاح شده برای نمونه‌های حقیقی و الکتروود شیشه حساس به pH در سطح اطمینان ۹۵٪ ($P=0/05$) وجود ندارد. همانطور که مشاهده می‌گردد نتایج بدست هم خوانی خوبی با الکتروود تجاری دارند و این کارایی سنسور حساس به pH پیشنهادی برای اندازه‌گیری pH محلول‌های پیچیده را نشان می‌دهد. همچنین جهت مقایسه دقت الکتروود اصلاح شده با الکتروود شیشه حساس به pH از آزمون F استفاده شد. نتایج آزمون در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار بودند که نشان دهنده دقیق‌تر بودن الکتروود شیشه حساس به pH می‌باشد. یکی از دلایل عمده تجاری شدن الکتروود شیشه حساس به pH دقیق بودن نتایج آن می‌باشد. با این وجود سنسور پیشنهادی مقادیر R.S.D. قابل قبولی از خود نشان داد. که نشان می‌دهد با وجود اینکه دقت کمتری نسبت الکتروود تجاری دارد ولی دقت قابل قبولی برای کاربردهای تجزیه‌ای می‌تواند داشته باشد.

جدول ۲. نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری pH تعدادی از نمونه‌های واقعی توسط الکتروود شیشه و سنسور حساس به pH پیشنهادی

| نمونه | pH اندازه‌گیری شده | |
|------------|-------------------------------------|---------------|
| | الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات الف | الکتروود شیشه |
| آبمیوه سیب | $3/68 \pm 0/38$ | ۳/۴۰ |
| آلبیومو | $2/39 \pm 0/33$ | ۲/۲۸ |
| سرکه | $2/63 \pm 0/26$ | ۲/۷۴ |

(الف) میانگین سه اندازه‌گیری \pm انحراف استاندارد

۴- نتیجه‌گیری

الکتروود کربن-سرامیک بستری مناسب برای ترسیب الکتروشیمیایی فیلم نازک نانو ذرات اکسید کبالت بر روی سطح آن می‌باشد. بررسی تصاویر SEM سطح الکتروود اصلاح شده نشان داد که ذرات به صورت کاملاً یکنواخت با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر بر سطح الکتروود به خوبی ترسیب شده‌اند. الکتروود اصلاح شده یک رفتار نرنستی در محدوده وسیع pH ۱۲-۱/۵ را داشت و تکرارپذیری و تکثیرپذیری خوبی از خود نشان داد و همچنین سنسور پیشنهادی پاسخ سریعی نسبت به تغییرات pH محیط را از خود نشان داد. الکتروود کربن-سرامیک اصلاح شده با نانو ذرات اکسید کبالت به عنوان سنسور حساس به pH در تیتراسیون‌های اسید-باز و همچنین اندازه‌گیری pH محلول‌های واقعی مورد استفاده قرار گرفت. همخوانی خیلی خوبی مابین نتایج بدست توسط سنسور پیشنهادی و الکتروود شیشه حساس به pH مشاهده شد.

۵- مراجع

- [1] N. Uria, N. Abramova, A. Bratov, F.-X. Muñoz-Pascual, E. Baldrich, *Talanta*, **147** (2016) 364.
- [2] C. Bohnke, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Sensors Actuators B: Chem.*, **89** (2003) 240.
- [3] G. Mistlberger, K. Koren, S.M. Borisov, I. Klimant, *Anal. Chem.*, **82** (2010) 2124.

- [4] J. Dübendorfer, R.E. Kunz, G. Jobst, I. Moser, G. Urban, *Sensors Actuators B: Chem.*, **50** (1998) 210.
- [5] M.A. Makos, D.M. Omiattek, A.G. Ewing, M.L. Heien, *Langmuir*, **26** (2010) 10386.
- [6] C. Bohnke, J.L. Fourquet, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 1869.
- [7] P. Upreti, L.E. Metzger, P. Bühlmann, *Talanta*, **63** (2004) 139.
- [8] R. Sahney, S. Anand, B.K. Puri, A.K. Srivastava, *Anal. Chim. Acta*, **578** (2006) 156.
- [9] P. Shuk, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, **86-88** (1996) 1115.
- [10] D. Midgley, *Talanta*, **37** (1990) 767.
- [11] A. Fog, R.P. Buck, *Sensors and Actuators*, **5** (1984) 137.
- [12] J. Hendrikse, W. Olthuis, P. Bergveld, *Sensors Actuators B: Chem.*, **53** (1998) 97.
- [13] Y.-H. Liao, J.-C. Chou, *Sensors Actuators B: Chem.*, **128** (2008) 603.
- [14] H.N. McMurray, P. Douglas, D. Abbot, *Sensors Actuators B: Chem.*, **28** (1995) 9.
- [15] L.A. Pocrifka, C. Gonçalves, P. Grossi, P.C. Colpa, E.C. Pereira, *Sensors Actuators B: Chem.*, **113** (2006) 1012.
- [16] S. Ardizzone, M. Radaelli, *J. Electroanal. Chem.*, **269** (1989) 461.
- [17] H. Razmi, H. Heidari, E. Habibi, *J. Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 1579.
- [18] L. Qingwen, L. Guoan, S. Youqin, *Anal. Chim. Acta*, **409** (2000) 137.
- [19] R. Garavaglia, C.M. Mari, S. Trasatti, *Surface Technology*, **23** (1984) 41.
- [20] H. Razmi, H. Heidari, *J. Electroanal. Chem.*, **625** (2009) 101.
- [21] H. Biuck, A. Zahra, R. Jalal, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 9, in persian.
- [22] M. Tsionsky, G. Gun, V. Glezer, O. Lev, *Anal. Chem.*, **66** (1994) 1747.
- [23] H. Razmi, H. Heidari, *Electroanalysis*, **20** (2008) 2370.
- [24] C. Barbero, G.A. Planes, M.C. Miras, *Electrochem. Commun.*, **3** (2001) 113.
- [25] J.A. Mihell, J.K. Atkinson, *Sensors Actuators B: Chem.*, **48** (1998) 505.
- [26] S.M. Marxer, M.H. Schoenfish, *Anal. Chem.*, **77** (2005) 848.
- [27] H. Kahlert, J.R. Pörksen, I. Isildak, M. Andac, M. Yolcu, J. Behnert, F. Scholz, *Electroanalysis*, **17** (2005) 1085.
- [28] H. Kahlert, T. Steinhardt, J. Behnert, F. Scholz, *Electroanalysis*, **16** (2004) 2058.
- [29] S.A.M. Marzouk, *Anal. Chem.*, **75** (2003) 1258.
- [30] X. Zhang, B. Ogorevc, J. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **452** (2002) 1.
- [31] W.-D. Zhang, B. Xu, *Electrochem. Commun.*, **11** (2009) 1038.
- [32] G.D. Sulka, K. Hnida, A. Brzózka, *Electrochim. Acta*, **104** (2013) 536.