



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Development of Copper Electrochemical Sensor Using D-Penicillamine Functionalized Graphene Oxide Modified electrode

Maryam Khordadpour Siahkal Mahalleh^a, Fatemeh Ahour^{a,b}, Sajjad Keshipour^{a,b}

^aNanotechnology Research Group, Faculty of Science, Urmia University, Urmia, Iran

^bNanotechnology Research Center, Urmia University, Urmia, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 29/Apr/2022

Revised: 04/Oct/2022

Accepted: 07/Nov/2022

Keywords:

Modified electrode,
Graphene oxide,
D-penicillamine,
Stripping
voltammetry,
Copper cation

ABSTRACT

In this research, graphene oxide (GO) was functionalized with D-penicillamine (DPA) and used to develop an electrochemical sensor for Cu(II) cation. For the successful synthesis of D-penicillamine-functionalized graphene oxide (DPA-GO), Fourier Transfer Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray diffraction pattern (XRD), and Transmission Electron Microscopy (TEM) are used. DPA-GO modified glassy carbon electrode (DPA-GO / GCE) was prepared and its electrochemical behavior was studied in the presence of Cu(II) cations by cyclic voltammetry, and the results showed the better performance of the DPA-GO-modified electrode compared to unmodified and GO-modified electrode, which related to GO nanostructure and complexing ability of sulfur, nitrogen, and oxygen-containing functional groups in the DPA structure. The prepared sensor was used for the selective and sensitive measurement of Cu(II) cations by square-wave anodic stripping voltammetry (SW-ASV) and the factors affecting the sensor performance were investigated and optimum conditions for sensor operation were determined. Under the optimal conditions, the prepared electrode has a linear response in the range of 1 pM to 0.1 μM and its detection limit was 0.31 pM. The proposed sensor was used satisfactorily to measure copper cations in real water samples with suitable reproducibility and stability.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.26893.2065>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

* Corresponding Author: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: F.ahour@urmia.ac.ir

How to cite this article: Khordadpour Siahkal Mahalleh, M., Ahour, F., & Keshipour, S. (2022). Development of copper electrochemical sensor using D-penicillamine functionalized graphene oxide modified electrode. *Applied Chemistry*, (18)67, 71-90. (in Persian)

توسعه سنسور الکتروشیمیایی مس با استفاده از الکتروود اصلاح شده با اکسید گرافن

عاملدار شده با D-پنیسیل آمین

مریم خرداد پور سیاهکل محله^۱، فاطمه آهور^{۲*}، سجاد کشی پور^{۱،۲}^۱دانشکده علوم و شیمی، گروه نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران^۲پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۲/۰۹

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۷/۱۲

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۷/۲۱

چکیده

در این کار پژوهشی اکسید گرافن (GO) با D-پنیسیل آمین (DPA) عاملدار شده و برای توسعه سنسور الکتروشیمیایی کاتیون مس (II) مورد استفاده قرار گرفت. برای تأیید سنتز موفق اکسید گرافن عاملدار شده با دی پنیسیل آمین (DPA-GO)، از طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن عامل دار شده با D-پنیسیل آمین (DPA-GO/GCE) تهیه و رفتار الکتروشیمیایی آن در حضور کاتیون‌های مس (II) به روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد و نتایج حاصله نشان‌دهنده عملکرد بهتر الکتروود اصلاح شده با DPA-GO در مقایسه با الکتروود برهنه و الکتروود اصلاح شده با اکسید گرافن می‌باشد که به ساختار نانومتری GO و قابلیت کمپلکس‌کنندگی گروه‌های عاملی دارای گوگرد، نیتروژن و اکسیژن موجود در ساختار DPA مربوط است. سنسور تهیه شده برای اندازه‌گیری انتخابی و حساس کاتیون‌های مس (II) به روش ولتامتری برهنه سازی آندی موج مربعی (SW-ASV) به کار برده شد و تأثیر پارامترهای مؤثر در عملکرد سنسور بررسی شد و شرایط بهینه برای عملکرد سنسور تعیین گردید. در شرایط بهینه بدست آمده الکتروود تهیه شده در محدوده غلظتی ۱ پیکومولار تا ۰/۱ میکرومولار دارای پاسخ خطی بوده و حد تشخیص آن ۰/۳۱ پیکومولار می‌باشد. سنسور پیشنهادی بطور رضایت‌بخشی برای اندازه‌گیری کاتیون مس در نمونه‌های حقیقی آب با تکرارپذیری و پایداری مناسب مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: الکتروود اصلاح شده، اکسید گرافن، D-پنیسیل آمین، ولتامتری برهنه‌سازی، کاتیون مس.

۱- مقدمه

تعیین مقادیر کم فلزات سنگین از جمله مس یک موضوع مهم در سلامت عمومی جامعه و محیط زیست می‌باشد. مس عنصری مهم و کمیاب در سیستم‌های بیولوژیکی و ارگانسیم‌های زنده است که این عنصر کوچک برای ساخت حداقل ۳۰ آنزیم مهم، ضروری بوده و در غلظت‌های مشخصی دارای سمیت است [۱]. یکی از برهمکنش‌های مهم مس در بدن، اثر بر روی متابولیسم و انتقال آهن بوده و کمبود آن موجب بیماری آنمی (کم خونی) می‌گردد. مس می‌تواند با تأمین انرژی و اکسیژن رسانی آسان به سلول‌ها و بافت‌های بدن سبب بهبود عملکرد آنها شده و از طرفی کاهش آن در بدن باعث بروز بیماری کمبود خون در قلب می‌شود. اما جذب بیش از حد مس نیز سبب بیماری‌های کلیوی و خونی می‌گردد [۲]. از دیگر آثار کمبود مس، نابودی

رنگدانه‌های پوستی، افزایش کلسترول خون و اختلالات استخوان بندی می‌باشد. حداکثر مقدار مس قابل تحمل بدن انسان، روزانه ۰/۵ میلی‌گرم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن گزارش شده است [۳]. در محیط‌های آزمایشگاهی بطور تجربی مشاهده شده که غلظت بیش از حد مس، پایداری DNA را تحت تأثیر قرار داده، سیالیت غشاهای پلازما را تغییر می‌دهد و باعث بازداری فعالیت آنزیم‌های مختلف می‌شود. مصرف زیاد مکمل‌های حاوی مس، رژیم‌های غذایی نامناسب، مصرف آب آشامیدنی دارای غلظت مس بالا و یا بلعیدن چند گرم نمک مس، منجر به مسمومیت حاد مس و بروز بیماری‌های خاص نظیر بیماری ویلسون^۱ شده است [۴]. تحقیقاتی نیز حول نقش احتمالی مس در بروز بیماری مراکز انتقالی مغز انجام شده است و در برخی موارد، ابتلا به آلزایمر در اثر مصرف زیاد مس گزارش شده است. سازمان بهداشت جهانی^۲ (WHO) و آژانس حفاظت از محیط زیست اروپا^۳ (EEA) توصیه می‌کنند که غلظت مس موجود در آب آشامیدنی نباید بیش از ۲ mg/lit باشد. بنابراین تشخیص غلظت مس در نمونه‌های آبی محیط زیست دارای اهمیت فراوانی است. غلظت مس در نمونه‌های حقیقی مختلف بسیار پایین بوده و بکارگیری یک روش تجزیه‌ای حساس و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری قابل اعتماد مس در نمونه‌های بیولوژیکی، زیست محیطی و صنعتی بسیار حائز اهمیت است. روش‌های متعددی برای تعیین و اندازه‌گیری مس گزارش شده است که شامل طیف سنجی^۴، استخراج فاز جامد^۵، طیف سنجی جذب اتمی^۶، پراش پرتو ایکس^۷، فلورسانس^۸، طیف سنجی جرمی-پلاسمای جفت شده القایی^۹ و غیره می‌باشد [۵-۱۵]. در هر حال بیشتر این روش‌ها به ابزارآلات گران و زمان انجام آزمایش وقت‌گیر و طولانی نیاز دارند، اما با توجه به کارایی خوب روش‌های الکتروشیمیایی از لحاظ صحت و دقت بالا، کم هزینه بودن و سرعت بالا، به عنوان تکنیکی مناسب برای آنالیز کمی و کیفی مطرح می‌باشند [۱۶]. در این میان، روش‌های آنالیز با برهنه سازی به دلیل قابلیت انجام پیش تغلیظ آنالیت، نسبت به دیگر روش‌ها مناسب‌تر است [۱۷]. الکترودهای متعددی برای اندازه‌گیری مس با استفاده از روش برهنه‌سازی مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفته‌اند. انجام اندازه‌گیری‌های برهنه‌سازی با استفاده از الکترودهای اصلاح‌شده شیمیایی، حساسیت و گزینش‌پذیری سنسور آماده‌شده را افزایش می‌دهد. در سنسورهای الکتروشیمیایی، به منظور افزایش حساسیت و بهبود حد تشخیص، الکترودهای اصلاح شده با ترکیبات مختلفی مورد استفاده قرار گرفته که در این میان نتایج بهتری با بکارگیری الکترودهای اصلاح شده با نانو ذراتی همچون اکسید گرافن (GO)، نانو لوله کربنی (CNT)، نقاط کوانتومی

¹ Wilson's disease

² World Health Organization

³ European Environment Agency

⁴ Spectrometry

⁵ Solid phase extraction

⁶ Atomic absorption spectroscopy

⁷ X ray diffraction

⁸ fluorescence

⁹ Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

گرافن (GQD)، نانو سلولز عاملدار شده و ... به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، خاصیت الکتروکاتالیزی، خاصیت کمپلکس کنندگی و پایداری بالا حاصل شده است [۳۱-۱۸].

اکسید گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است که در آن اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل و دیگر گروه‌های عاملی دارای اکسیژن باعث محلولیت و پخش عالی این نانو ماده در آب شده و امکان عامل‌دار کردن آن را فراهم نموده است [۳۲]. GO به عنوان یکی از ترکیبات مهم در الکتروکاتالیز برای اصلاح سطوح الکترودی مطرح است و یکی از روش‌های پرکاربرد برای سنتز آن، روش هامر می‌باشد [۳۳]. D-پنیسیل آمین نیز به عنوان یک ماده دارویی شلاته‌کننده که دارای تمایل زیادی به کاتیون‌های فلزات واسطه نظیر مس است مطرح بوده و برای درمان بیماری‌های مرتبط به مسمومیت با فلزات سنگین و بیماری ویلسون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۴-۳۶]. در این کار پژوهشی اکسید گرافن عاملدار شده با D-پنیسیل آمین تهیه و به روش الکتروشیمیایی در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای تثبیت و برای اندازه‌گیری مس مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصله نشان می‌دهد که الکتروود تهیه شده قابلیت الکتروکاتالیز و تغلیظ را در اندازه‌گیری مس دارا بوده و می‌تواند برای اندازه‌گیری حساس و انتخابی مس در نمونه‌های حقیقی بکار رود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده به تفصیل در فایل تکمیلی آورده شده است.

۲-۲- دستگاه‌ها

دستگاه‌های مورد استفاده در فایل تکمیلی آورده شده است.

۲-۳- سنتز اصلاحگر DPA-GO

اکسید گرافن به روش واکنش خودتراکمی اسید سیتریک تهیه گردید [۳۷]. جهت عاملدار کردن اکسید گرافن، ۲ گرم GO، نیم گرم N,N' -دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید^۱ (DCC)، ۰/۱ گرم ۴-دی متیل آمینوپیریدین^۲ (DMAP) و ۰/۸ گرم DPA در محلول ۱:۱ آب و دی متیل سولفوکسید (DMSO) به میزان ۱۰ ml در دمای 90°C مخلوط شده و پس از ۲۴ ساعت GO عاملدار شده از محلول جدا و با استون شسته شد. سپس ۱ mg از این جامد در ۱ ml آب مقطر با پروب اولتراسونیک کاملاً پخش و برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای تیمار شده مورد استفاده قرار گرفت.

^۱ N,N'-dicyclohexylcarbodiimide

^۲ 4-dimethylaminopyridine

۲-۴- تهیه الکتروودهای اصلاح شده با DPA-GO

بعد از اتمام هر آزمایش و قبل از شروع آزمایش دیگر، برای از بین بردن هرگونه اثرات حافظه آزمایشات قبل و هرگونه آلودگی احتمالی، ابتدا الکتروود کربن شیشه‌ای به طور متوالی بر روی پارچه پولیش با دوغاب آلومینا صیقل داده شدند و به مدت ۲ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند. سپس الکتروودها با آب مقطر شسته و خشک شدند. در ادامه، ترسیب نانوذرات به روش الکتروشیمیایی و یا قطره‌گذاری صورت گرفت.

در روش اصلاح الکتروشیمیایی، نانوذرات DPA-GO با غلظت یک میلی‌گرم بر میلی‌لیتر توسط بافر فسفات در بالن ژوژه ۱۰ میلی‌لیتری به حجم رسیده و همگن شد. سپس با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل صفر تا ۱ ولت با انجام ۶۰ چرخه با سرعت روبش پتانسیل ۰/۱ ولت بر ثانیه روی الکتروود کربن شیشه‌ای تثبیت گردید و جهت اندازه‌گیری کاتیون مس (II) مورد استفاده قرار گرفت. برای اصلاح به روش قطره‌گذاری، ۲/۵ میکرولیتر از محلول اصلاح‌گر تهیه‌شده (۱ mg/ml) روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای قرار داده شد و در دمای ۵۰ °C در داخل آون خشک گردید. الکتروود تهیه شده برای اندازه‌گیری کاتیون مس (II) مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۵- تکنیک ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری موج مربعی

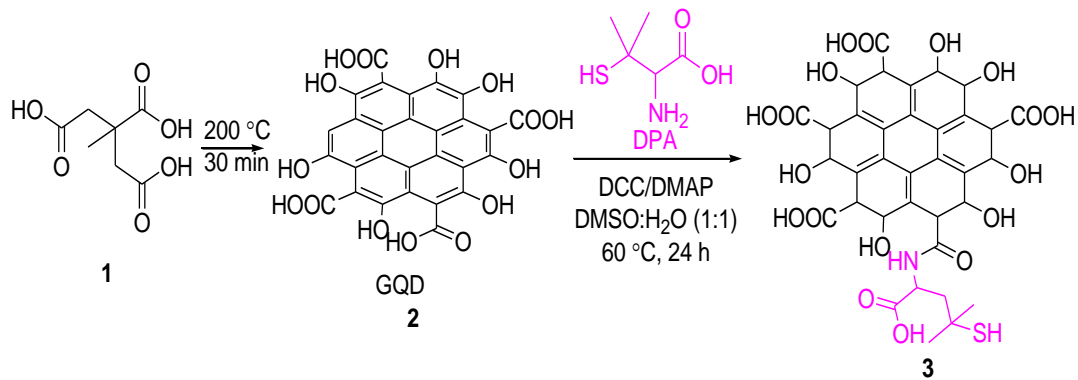
در تکنیک ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری موج مربعی ابتدا به داخل سل الکتروشیمیایی حاوی ۱۰ ml الکتروولیت حامل ABS، مقدار مشخصی از محلول استاندارد آنالیت اضافه می‌گردد و به کمک همزن مغناطیسی، همرفت ثابتی ایجاد می‌شود. سپس الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده در داخل این محلول شناور شده و به مدت معین، پتانسیل پیش تغلیظ مناسب به آن اعمال می‌گردد. بعد از انجام پیش تغلیظ با اعمال پتانسیل بهینه در مدت زمان معین، الکتروود از محلول خارج و پس از کر دادن با آب مقطر، جهت انجام اندازه‌گیری‌های برهنه‌سازی به روش ولتامتری چرخه‌ای و یا ولتامتری موج مربعی به محلول الکتروولیت حامل ABS با pH برابر با ۴/۵ منتقل می‌شود و پس از زمان تعادل ۵ ثانیه، روبش پتانسیل صورت می‌گیرد. سایر شرایط مربوط به این اندازه‌گیری‌ها در فایل تکمیلی آمده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و شناسایی نانو ماده

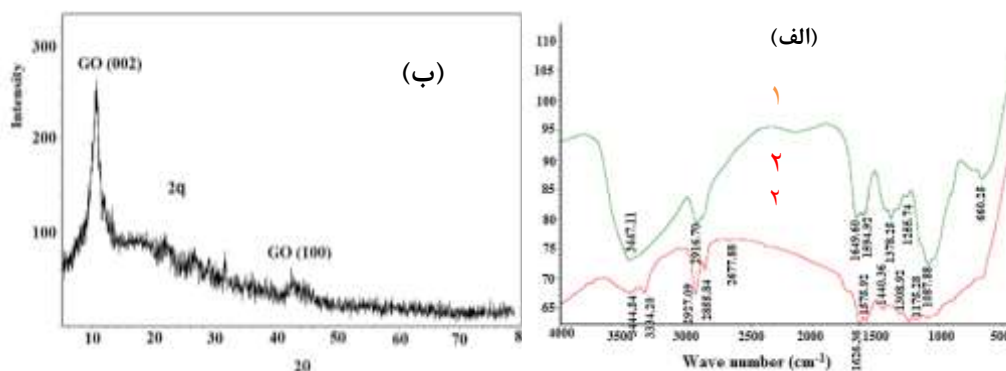
واکنش GO با DPA با استفاده از فعال‌سازی با DCC و DMAP انجام می‌شود و DPA-GO به عنوان محصول واکنش به دست می‌آید که شمایی از واکنش انجام یافته در شمای ۱ نشان داده شده است.

در این فرآیند اصلاح، واکنش آمیدی شدن بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید اکسید گرافن و آمین DPA در حضور فعال کننده‌های ذکر شده با ایجاد پیوندهای آمیدی پیش می‌رود [۳۸].



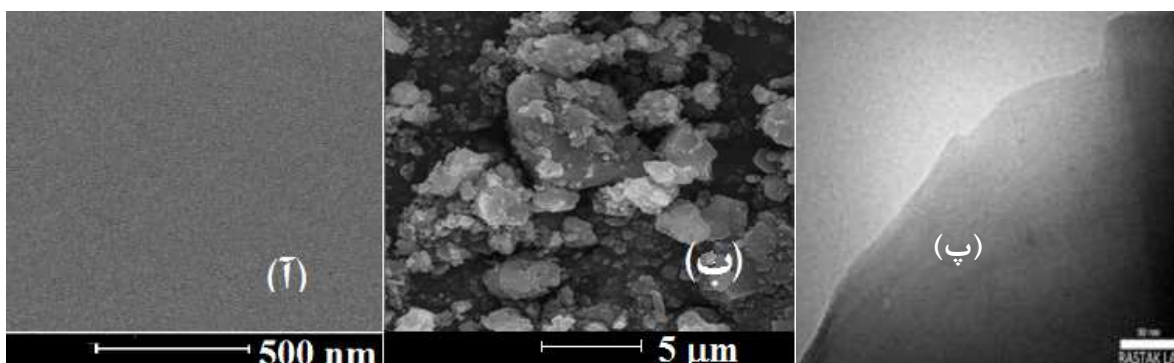
شما ۱- واکنش تولید اکسید گرافن اصلاح شده با DPA

قبل از انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی، سنتز DPA-GO با روش‌های مختلف بررسی و تایید شد. طیف سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه یکی از روش‌های بکار رفته جهت تایید عامل‌دار شدن ترکیبات است. همانگونه که در شکل ۱-الف مشاهده می‌گردد طیف ترکیبات ۱ و ۲ دارای تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای هستند که مؤید این تبدیل‌ها می‌باشد. برای مثال انتقال نوار گروه کربوکسیلیک اسید در ترکیب ۱ از 1649 cm^{-1} به 1626 cm^{-1} در ترکیب ۲ نشان دهنده تبدیل گروه‌های کربوکسیلیک به آمیدی می‌باشد و کاملاً واکنش انجام شده را تایید می‌نماید [۳۸]. همچنین می‌توان گروه‌های عاملی مختلف موجود در محصول را مورد شناسایی قرار داد که از آن جمله می‌توان به گروه‌های هیدروکسیلی در بالای 3300 cm^{-1} ، کربن-هیدروژن در پایین 3000 cm^{-1} ، و کربن=کربن در 1575 cm^{-1} اشاره کرد. ساختار کاتالیزور حاصل به کمک XRD در شکل ۱-ب تعیین شد و الگوهای XRD نشان دهنده پیک‌های پراش (۰۰۲) و (۱۰۰) بوده که مشابه با پایگاه داده‌های XRD مربوط به GO خالص می‌باشد [۳۹]. این تشابه نشان می‌دهد که هیچ تغییری در ساختار اکسید گرافن اجرا نشده است. همچنین تجزیه تحلیل‌های CHNS نشان می‌دهد که بارگذاری DPA به مقدار ۱/۲ میلی‌مول در هر گرم کاتالیزور انجام شده است.



شکل ۱- (الف) نتایج طیف سنجی FT-IR مربوط به ترکیبات (۱) GO و (۲) DPA-GO؛ (ب) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به DPA-GO

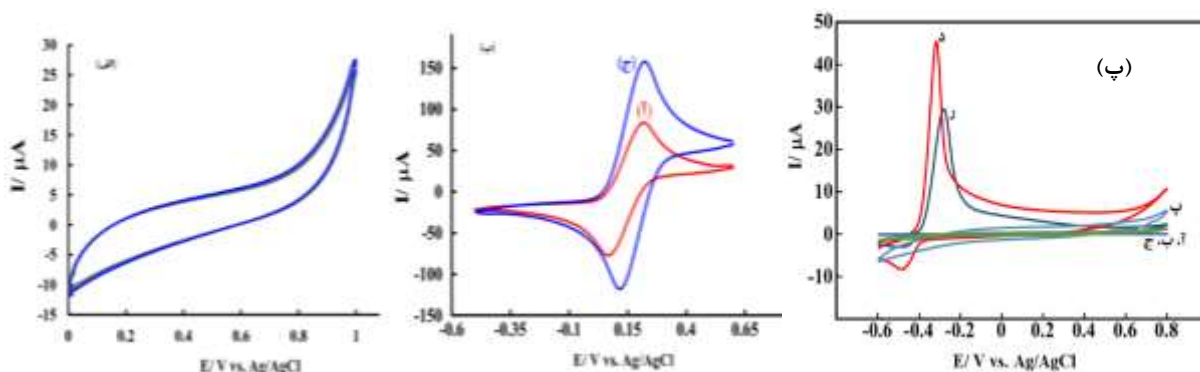
روش میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از روش‌های بکار رفته جهت بررسی سنتز نانوذرات و تثبیت آنها در سطح الکتروود می‌باشد. تصویر SEM مربوط به الکتروود برهنه و اصلاح شده با DPA-GO به روش الکتروشیمیایی در شکل ۲-آ و ۲-ب نشان داده شده است که نتایج حاصله مؤید سنتز نانو صفحات DPA-GO، عدم تغییر ساختار صفحه‌ای و تثبیت آنها در سطح الکتروود می‌باشد. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از DPA-GO تهیه شد که وجود صفحات اکسید گرافن را نشان می‌دهد (شکل ۲-پ). وجود ساختارهای لایه‌ای با ضخامت نانومتری سطح بسیار بالایی جهت انجام فرایند فراهم نمود.



شکل ۲- تصویر SEM مربوط به (آ) الکتروود برهنه و (ب) الکتروود اصلاح شده با DPA-GO؛ (پ) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از اکسید گرافن اصلاح شده با دی پنیسیل آمین

۲-۳- بررسی‌های الکتروشیمیایی

نمونه‌ای از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای انجام یافته جهت تثبیت گرافن اکسید عاملدار شده در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای در شکل ۳-الف نشان داده شده است.



شکل ۳- (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای انجام یافته برای تثبیت اصلاحگر در سطح الکتروود؛ (ب) ولتاموگرام چرخه‌ای (آ) الکتروود برهنه و (ج) الکتروود اصلاح شده با DPA-GO در محلول ۵ میلی‌مولار $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ دارای ۰/۰۵ مولار پتاسیم کلرید؛ (پ) - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (آ و ج) الکتروود برهنه؛ (ب و ر) اصلاح شده با اکسید گرافن و (پ و د) اصلاح شده با اکسید گرافن عاملدار شده در محلول الکترولیت حامل (آ، ب و پ) بدون حضور آنالیت و (ج، ر و د) در حضور ۰/۰۵ میکرو مولار کاتیون مس (II) در داخل محلول پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار (pH=۴)

عدم حضور پیک در این ولتاموگرام نشان می‌دهد که تثبیت اصلاحگر در سطح الکترواد احتمالاً به برهمکنش الکترواستاتیکی سطح الکترواد و گروه‌های عاملی دارای بار منفی و الکترون‌های غیر پیوندی در ساختار اصلاحگر مربوط است. با انجام ولتامتری چرخه‌ای در محلول فری‌سیانید/ فروسیانید به غلظت ۵ میلی‌مولار، سطح فعال الکترواد و سینتیک انتقال بار الکتروادهای اصلاح شده و اصلاح نشده مورد بررسی قرار گرفت که افزایش جریان و کاهش جدایی پیک آندی و کاتدی در سطح الکترواد اصلاح شده، تأییدی بر افزایش سرعت انتقال بار و سطح فعال الکترواد اصلاح شده است (شکل ۳-ب).

سطح فعال الکتروشیمیایی GCE خالی و اصلاح شده با DPA-GO با استفاده از معادله آنسون:

$$Q = \frac{2nFACD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_{ads}$$

و انجام کروماتوگرافی در محلول ۱ میلی‌مولار $K_3[Fe(CN)_6]$ تعیین شد که در آن C غلظت پروب فری‌سیانید، n تعداد الکترون‌های منتقل شده در واکنش الکتروشیمیایی، F ثابت فاراده (96485 C mol^{-1}) و D ضریب انتشار $K_3[Fe(CN)_6]$ در محلول ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید ($7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) می‌باشد [۴۰ و ۴۱]. Q_{dl} و Q_{ads} به ترتیب بار حاصل از اکسیداسیون-احیای گونه‌های جذب شده و بار لایه دوگانه الکتریکی هستند که در عرض از مبدا اثر خود را نشان می‌دهند. بر اساس شیب منحنی‌های Q بر حسب $t^{1/2}$ ، سطح مؤثر GCE برهنه و اصلاح شده با DPA-GO به ترتیب برابر با ۲/۸۳ و ۷/۲۱ میلی‌متر مربع برآورد شد.

۳-۳- رفتار الکتروشیمیایی مس (II) در سطح الکترواد

به منظور بررسی رفتار الکترواد برهنه و اصلاح شده و نیز تأیید فعالیت الکتروکاتالیزی الکتروادهای اصلاح شده و اصلاح نشده برای اندازه‌گیری مس (II)، آزمایش‌های الکتروشیمیایی در حضور کاتیون مس (II) انجام شد. در شکل ۳-پ ولتاموگرام چرخه‌ای الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، اصلاح شده با GO و اصلاح شده با GO عاملدار شده با دی‌پنیسیل آمین در داخل محلول حاوی الکترولیت حامل پتاسیم نیترات در حضور و غیاب کاتیون مس (II) نشان داده شده است.

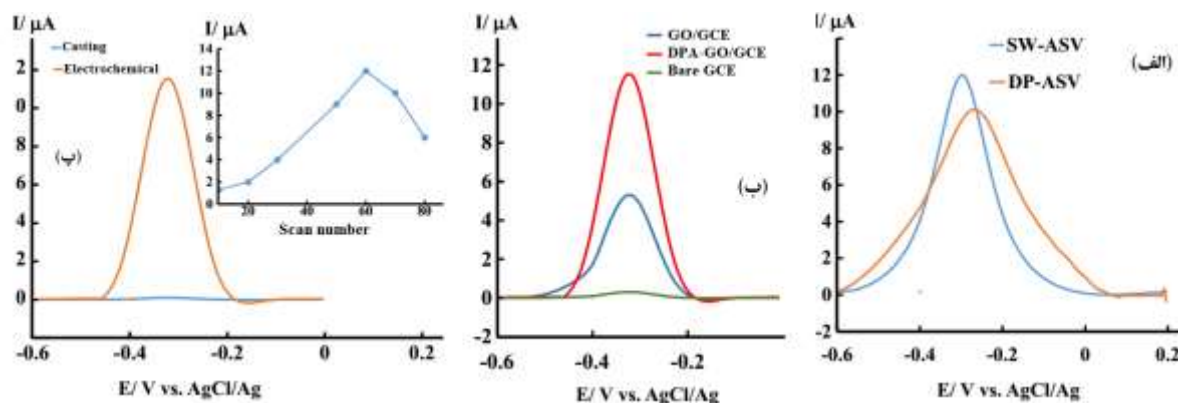
بر اساس نتایج حاصله، این الکتروادها رفتار بسیار متفاوتی از خود نشان دادند. سیگنال قابل مشاهده‌ای در سطح الکترواد اصلاح نشده (چه در حضور آنالیت و چه بدون آنالیت) مشاهده نمی‌گردد (منحنی آ و ج)، در حالی که در سطح الکترواد اصلاح شده با GO و DPA-GO تنها در حضور آنالیت (منحنی د و ر)، یک جفت پیک اکسایش-کاهش مربوط به اکسایش مس و احیای فرم اکسید شده دیده می‌شود که احتمالاً به توانایی نانو مواد بکار رفته در برهمکنش با مس (II) و افزایش سطح فعال الکتروادهای اصلاح شده با نانو مواد مربوط می‌باشد و در الکترولیت حامل فاقد آنالیت سیگنالی مشاهده نمی‌شود. همچنین تحت شرایط مشابه، سیگنال مربوط به مس (II) در سطح DPA-GO/GCE (منحنی د) در مقایسه با سیگنال حاصله در سطح GO/GCE (منحنی ر) به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته‌است که به وضوح اثر حضور عامل DPA بر تقویت سیگنال را ثابت می‌کند.

محتمل ترین توجیه برای این رفتار، حضور گروه‌های عاملی دارای گوگرد، نیتروژن و اکسیژن در ساختار DPA است که منجر به جذب بیشتر یون‌های مس(II) در سطح الکتروود اصلاح شده می‌گردد.

۳-۴- کاربرد تجزیه‌ای الکتروود تهیه شده

در ادامه، با توجه به حساسیت بیشتر روش‌های پالسی، دو روش ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری موج مربعی برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری مس(II) در سطح الکتروودهای اصلاح شده و اصلاح نشده بکار گرفته شد. بر اساس نتایج بدست آمده با توجه به شدت جریان و شکل پیک‌های حاصله (شکل ۴-الف)، ولتامتری موج مربعی به عنوان روش حساس برای اندازه‌گیری مس(II)، انتخاب گردید که با توجه به ماهیت برگشت پذیر اکسایش-احیای مس، این رفتار قابل پیش‌بینی بود. در شکل ۴-ب ولتاموگرام موج مربعی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، اصلاح شده با اکسید گرافن و اصلاح شده با اکسید گرافن عامل‌دار شده با D-پنیسیل آمین پس از قرارگیری الکتروودها در داخل الکتروولیت حامل پتاسیم نیترات (۰/۵ مولار (pH=۴) حاوی ۰/۰۵ nM مس(II) در حال همزدن و انجام برهنه‌سازی در محلول KNO_3 نشان داده شده است.

همانطور که در ولتاموگرام‌های حاصله نشان داده شده است (شکل ۴-ب)، هیچ پیک قابل مشاهده‌ای برای اکسایش مس در سطح الکتروود خالی وجود ندارد. پس از اصلاح الکتروود با GO و DPA-GO، سیگنال اکسایش مس در حوالی ۰/۳- ولت ظاهر شد که احتمالاً به توانایی جذب اصلاح‌کننده مربوط است. سیگنال اکسایش مس در سطح DPA-GO/GCE نسبت به GO/GCE افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد که به اثر مطلوب اصلاح‌گر عامل‌دار شده در برهمکنش و جذب کاتیون مس مربوط می‌شود و با نتایج ولتامتری چرخه‌ای مطابقت دارد.



شکل ۴-الف) ولتاموگرام‌های برهنه‌سازی ثبت شده به دو روش پالس تفاضلی و موج مربعی؛ ولتاموگرام‌های موج مربعی (ب) الکتروود اصلاح نشده و اصلاح شده (پ) الکتروود اصلاح شده به دو روش الکتروشیمیایی و قطره‌گذاری پس از انجام پیش تغلیظ در الکتروولیت حامل پتاسیم نیترات مس(II) به غلظت ۰/۰۵ نانومولار با اعمال پتانسیل $V - 0.6$ به مدت ۳ دقیقه و برهنه‌سازی در محلول پتاسیم نیترات با $pH=4/5$ ؛ نمودار داخلی شکل ۴-ب: تغییرات جریان بر حسب تعداد چرخه‌های بکار رفته در تثبیت اصلاح‌گر

حساسیت سنسورهای الکتروشیمیایی تحت تأثیر متغیرهای تجربی موجود در مرحله تهیه الکتروود و پیش‌تغلیظ آنالیت قرار می‌گیرد. بنابراین، آزمایش‌هایی برای بهینه‌سازی این متغیرها به شرح زیر انجام گرفت و تأثیر پارامترهای مؤثر بر جریان پیک حاصله مطالعه شد.

۳-۴-۱- تأثیر روش تهیه الکتروود

با توجه به عملکرد مثبت اصلاحگر در اندازه‌گیری کاتیون‌های مس (II)، تأثیر دو روش اصلاح الکتروشیمیایی و قطره‌گذاری بر روی پیک ولتامتری مس (II) مورد بررسی قرار گرفت. رفتار الکتروشیمیایی ۰/۰۵ نانومولار مس (II) با استفاده از این دو نوع از الکتروودهای اصلاح شده توسط روش SWV مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج (شکل ۴-پ)، بر اساس شدت جریان پیک (حساسیت)، تکرار پذیری و پایداری الکتروود، تثبیت اصلاحگر به روش الکتروشیمیایی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای برای تهیه سنسور مس (II) مناسب‌تر می‌باشد که احتمالاً به برهمکنش‌های الکترواستاتیک سطح الکتروود و اصلاحگر مربوط است. لذا در ادامه، این روش تثبیت مورد استفاده قرار گرفت.

از آنجا که مقدار اصلاح‌کننده تثبیت‌شده در سطح الکتروود با افزایش تعداد چرخه‌های مورد استفاده در مرحله اصلاح الکتروود افزایش می‌یابد، لذا تأثیر تعداد چرخه‌ها بر پیک اکسایش مس بررسی شد. همانطور که در نمودار داخلی شکل ۴-پ نشان داده شده است با افزایش تعداد چرخه‌ها ارتفاع پیک افزایش می‌یابد و حداکثر جریان با بکارگیری ۶۰ چرخه در مرحله تثبیت اصلاحگر به دست آمد. این نتیجه احتمالاً به افزایش گروه‌های عاملی موجود در سطح الکتروود اصلاح شده به دلیل افزایش مقدار اصلاح‌کننده تثبیت شده در سطح الکتروود مربوط است. با افزایش تعداد چرخه‌ها به مقادیر بیشتر، جریان پیک کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل کاهش رسانایی سنسور باشد. در نتیجه، ۶۰ چرخه به عنوان مقدار بهینه در اصلاح الکتروود انتخاب شد. تأثیر محدوده روبش پتانسیل نیز در مرحله تثبیت اصلاحگر بررسی شد و نتایج حاصله نشان داد که در صورت روبش پتانسیل در محدوده صفر تا یک ولت، بهترین نتایج حاصل می‌گردد که احتمالاً به برهمکنش‌های الکترواستاتیک سطح الکتروود و اصلاحگر مربوط است. همچنین تأثیر سرعت روبش پتانسیل در تثبیت اصلاحگر نیز بررسی شد و 100 mV/s به عنوان سرعت روبش بهینه در مرحله آماده‌سازی الکتروود انتخاب گردید.

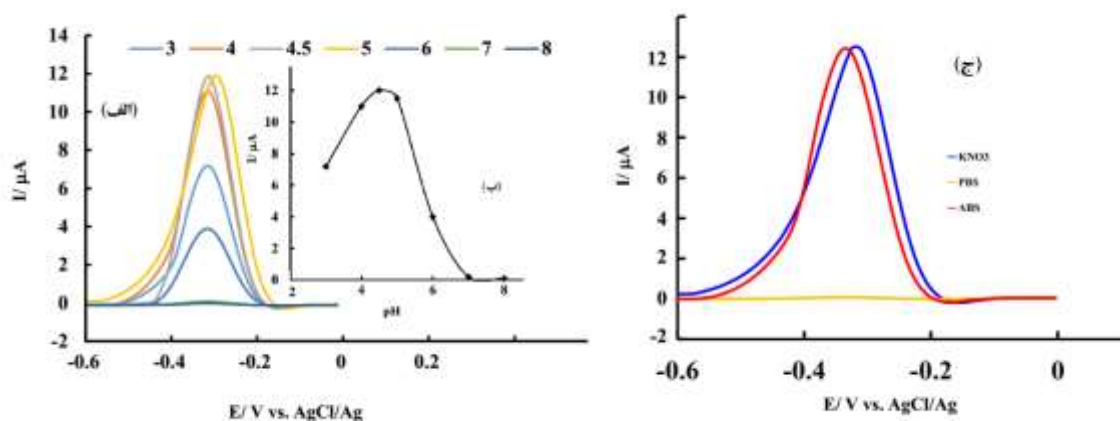
۳-۴-۲- تأثیر pH

بعد از بهینه‌سازی شرایط تهیه الکتروود، برای رسیدن به حساسیت و انتخابگری بالا، تأثیر متغیرهای مرحله پیش‌تغلیظ از جمله pH، پتانسیل پیش‌تغلیظ و زمان پیش‌تغلیظ بر روی سیگنال حاصله بررسی شد.

اثر pH محلول روی جریان دماغه‌های عاری‌سازی آندی مس پس از شناورسازی الکتروود به مدت ۳ دقیقه در محلول مس (II) به غلظت 0.05 nM با pHهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و سپس ولتاموگرام‌های موج مربعی آن رسم گردید. جهت تنظیم pH، از الکتروولیت حامل پتاسیم نیترات 0.05 M در گستره‌ی pH ۳ تا ۸ و تریس کلرید 0.05 M با pHهای ۷ و ۸

استفاده گردید که تفاوتی بین نتایج حاصله در این دو الکتروولیت حامل در pH های یکسان مشاهده نشد. بدلیل احتمال تشکیل رسوب کربنات مس (II) و فسفات مس (II)، این ترکیبات به عنوان الکتروولیت حامل در مرحله پیش تغلیظ مناسب نبوده و تریس کلرید با pKa حوالی ۸، با توجه به نزدیکی pH و pKa، مورد استفاده قرار گرفت.

شکل ۵-الف ولتاموگرامهای موج مربعی در pH های مختلف مرحله پیش تغلیظ و شکل ۵-ب نمودار تغییرات جریان بر حسب pH را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌گردد بیشترین جریان ولتامتری در pH ۴/۵ بدست آمد و در pH های پایین‌تر از ۴/۵، مقدار مس پیش تغلیظ شده کاهش یافته و به تبع آن جریان نیز کاهش می‌یابد که این موضوع ممکن است به پروتونه شدن گروه آمین و کربوکسیل DPA در pH های پایین و کاهش توانایی این گروه‌ها در کمپلکس کردن مس (II) مربوط باشد. کاهش سیگنال در pH های بالا نیز احتمالاً به رقابت گروه‌های هیدروکسیل در برهمکنش با مس (II) و هیدرولیز مس (II) در این pH ها مربوط است. بنابراین بر اساس نتایج حاصله pH=۴/۵ به عنوان pH بهینه در مرحله پیش تغلیظ انتخاب شد.



شکل ۵-الف ولتاموگرامهای عاری سازی موج مربعی الکتروود اصلاح شده با DPA-GO بعد از انجام پیش تغلیظ با اعمال پتانسیل ۰/۶- ولت به مدت ۳ دقیقه در الکتروولیت حامل پتاسیم نیترات با pH مختلف در گستره‌ی ۳ تا ۸ حاوی ۰/۰۵ nM کاتیون مس (II)؛ (ب) نمودار تغییرات سیگنال اکسایش مس بر حسب pH محلول پیش تغلیظ؛ (ج) ولتاموگرامهای عاری سازی موج مربعی الکتروود اصلاح شده با DPA-GO بعد از انجام پیش تغلیظ با اعمال پتانسیل ۰/۶- ولت به مدت ۳ دقیقه در الکتروولیت‌های حامل مختلف با pH=۴/۵ حاوی مس (II) به غلظت ۰/۰۵ nM؛ برهنه سازی در محلول ABS با pH=۴/۵.

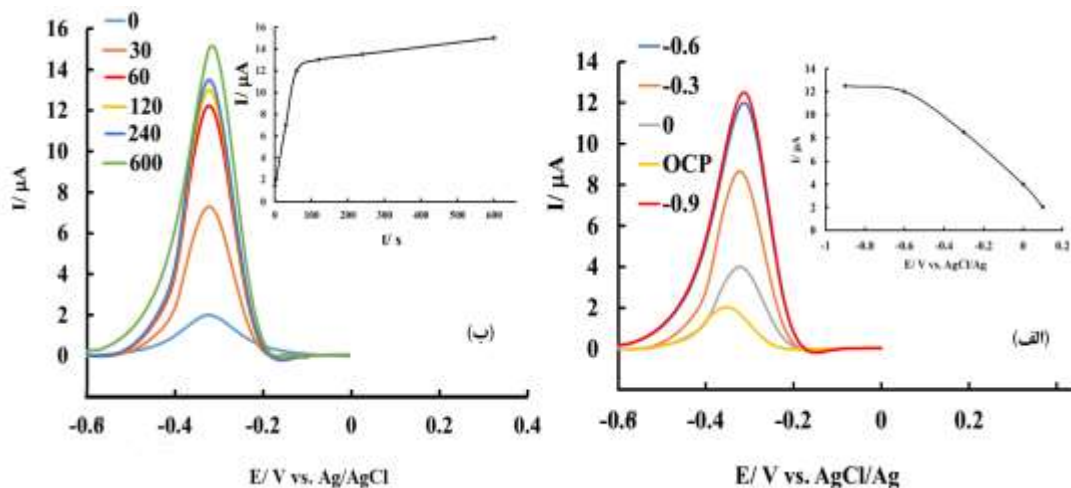
اثر pH محلول مرحله عاری سازی روی جریان دماغه‌های عاری سازی آندی مس (II) با بکارگیری الکتروولیت حامل پتاسیم نیترات ۰/۵M با pH های مختلف و شناورسازی الکتروود به مدت ۶۰ ثانیه در محلول مس (II) به غلظت ۰/۰۵ nM مورد بررسی قرارگرفت و نتایج حاصله نشان داد که pH مرحله عاری سازی تأثیری روی نتایج حاصله نداشته و لذا برای سهولت کار الکتروولیت حامل با pH ۴/۵ برای این مرحله نیز استفاده شد.

ولتامتری عاری سازی کاتیون مس (II) بعد از انجام پیش تغلیظ در الکتروولیت‌های حامل متفاوت دارای کاتیون مس (II) به غلظت ۰/۰۵ nM و pH برابر با ۴/۵ با اعمال شرایط یکسان پیش تغلیظ، مورد مطالعه قرارگرفت (شکل ۵-ج). با ثبت و بررسی

دماغه‌های برهنه‌سازی مس (II) در این الکترولیت‌ها، از میان الکترولیت‌های مورد بررسی و pH بهینه ۴/۵ حاصل از مرحله قبل، ABS به عنوان الکترولیت حامل برای مرحله‌ی پیش‌تغلیظ انتخاب گردید. تاثیر منفی بافر فسفات احتمالا به تمایل مس (II) برای تشکیل رسوب با آنیون فسفات مربوط است. به منظور بررسی اثر ماتریس محلول در مرحله برهنه‌سازی، الکترولیت‌های ABS، PBS و پتاسیم نیترات مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که نوع بافر در مرحله‌ی عاری‌سازی اثری روی سیگنال بدست آمده ندارد. بر اساس نتایج حاصله جهت سادگی کار، ABS با pH ۴/۵ برای مرحله برهنه‌سازی نیز انتخاب گردید.

۳-۴-۳- تأثیر پتانسیل پیش‌تغلیظ

پتانسیل اعمال شده به الکتروود در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ یکی از پارامترهای مهم مؤثر در سیگنال حاصله می‌باشد. لذا اثر پتانسیل اعمال شده به الکتروود در این مرحله، بر اساس ولتاموگرام‌های موج مربعی بدست آمده مورد مطالعه قرار گرفت. برای مطالعه اثر این پارامتر، الکتروودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DPA-GO، در الکترولیت حامل ABS با pH ۴/۵ دارای مس (II) به غلظت ۰/۰۵ nM قرار داده شدند و به مدت ۳ دقیقه پتانسیل‌های ثابت مختلفی از ۰ تا ۰/۶- ولت به آن‌ها اعمال شد و سپس ولتاموگرام‌های موج مربعی در داخل محلول بافر رسم گردید. شکل ۶-الف ولتاموگرام‌های رسم شده بر روی GCE اصلاح شده با DPA-GO در پتانسیل‌های پیش‌تغلیظ مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۶- ولتاموگرام‌های موج مربعی الکتروود اصلاح شده با DPA-GO در الکترولیت حامل ABS با pH = ۴/۵ حاوی مس (II) به غلظت ۰/۰۵ nM (الف) بعد از انجام پیش‌تغلیظ با اعمال پتانسیل‌های مختلف به مدت ۳ دقیقه؛ (ب) بعد از انجام پیش‌تغلیظ با اعمال پتانسیل ۰/۶- ولت به مدت زمان‌های مختلف از ۰ تا ۶۰۰ ثانیه؛ نمودار داخل شکل ۶-الف مربوط به تغییرات سیگنال اکسایش مس بر حسب زمان‌های مختلف به کار رفته در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ و نمودار داخل شکل ۶-ب مربوط به تغییرات سیگنال اکسایش مس بر حسب پتانسیل ثابت اعمالی به الکتروود در مرحله پیش‌تغلیظ؛ برهنه‌سازی در محلول ABS با pH=۴/۵.

منحنی تغییرات سیگنال بر حسب پتانسیل مرحله پیش‌تغلیظ نیز در نمودار داخلی شکل ۶-الف نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد با کاهش پتانسیل اعمال شده به الکتروود در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ، جریان دماغه‌های عاری‌سازی به دلیل

تسریع احیای کاتیون مس (II) افزایش یافته و بعد از آن ثابت می ماند. لذا ۰/۶- ولت به عنوان پتانسیل بهینه برای مرحله پیش تغلیظ انتخاب گردید

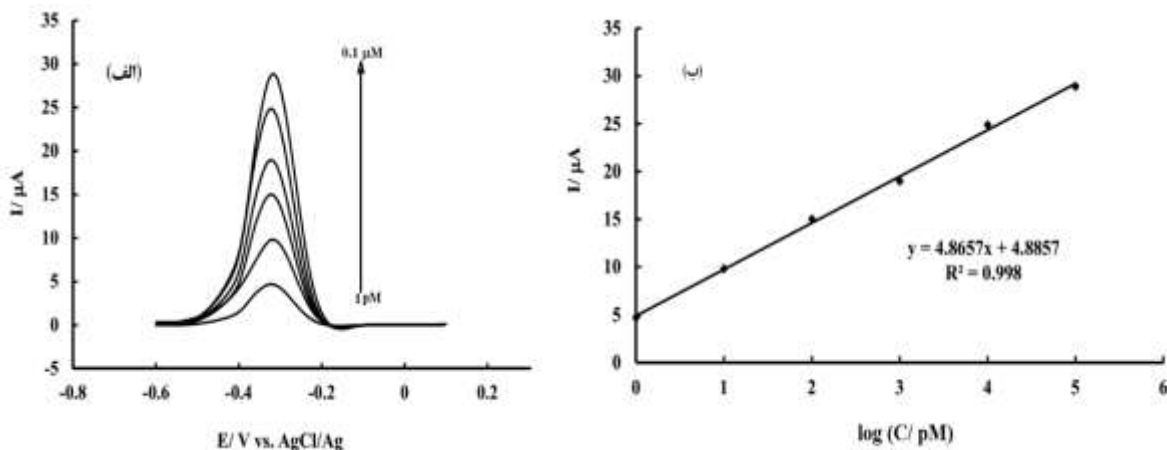
۳-۴-۴- تأثیر مدت زمان پیش تغلیظ

در تکنیک‌های برهنه‌سازی حاوی مرحله‌ی پیش تغلیظ، یکی از پارامترهای مؤثر زمان پیش تغلیظ است که مقدار فلز ترسیب شده روی سطح الکتروود با افزایش زمان پیش تغلیظ افزایش می‌یابد. لذا الکترودهایی با زمان‌های پیش تغلیظ متفاوت در داخل الکترولیت حامل ABS حاوی کاتیون مس (II) به غلظت ۰/۰۵ nM تهیه و ولتاموگرام‌های حاصله مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۶-ب ولتاموگرام‌های بدست آمده در زمان‌های مختلف پیش تغلیظ را نشان می‌دهد. منحنی تغییرات سیگنال اکسایش مس بر حسب زمان‌های مختلف به کار رفته در مرحله‌ی پیش تغلیظ نیز در نمودار داخلی شکل ۶-ب نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد با افزایش زمان پیش تغلیظ تا ۶۰ ثانیه، سیگنال اکسایش مس با شیب تندی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی افزایش مس جمع شده در سطح الکتروود با افزایش مدت زمان پیش تغلیظ می‌باشد و سپس در فاصله‌ی زمانی ۶۰ تا ۶۰۰ ثانیه احتمالاً به دلیل برقراری شرایط تعادلی، روند تغییرات کاهش یافته و سیگنال تقریباً ثابت باقی می‌ماند. لذا جهت جلوگیری از اتلاف زمان، ۶۰ ثانیه به عنوان زمان بهینه جهت پیش تغلیظ مس (II) در سطح الکتروود انتخاب گردید.

۳-۵- نمودار معیارگیری و تعیین حد تشخیص روش

با توجه به شرایط بهینه‌ی بدست آمده، منحنی معیارگیری با استفاده از محلول‌های استاندارد کاتیون مس (II) با غلظت‌های مختلف رسم شد. به این صورت که به یک سل الکتروشیمیایی محتوی ۱۰ ml الکترولیت حامل ABS با pH=۴/۵ به غلظت ۰/۱ M، مقادیر معینی از محلول استاندارد مس (II) با غلظت ۰/۰۲ نانومولار اضافه شد و در هر مورد الکتروود اصلاح شده با DPA-GO در محلول فوق شناور شده و به مدت ۶۰ S تحت شرایط همرفت ثابت و با اعمال پتانسیل ۰/۶ V- پیش تغلیظ مس (II) انجام گرفت. سپس همزن متوقف شده و بعد از مدت زمان ۵ ثانیه ولتاموگرام‌های عاری‌سازی موج مربعی با بکارگیری روبش آندی پتانسیل در الکترولیت حامل ABS ثبت گردید. ولتاموگرام‌های عاری‌سازی موج مربعی الکتروود DPA-GO/PGE در شکل ۷-الف ارائه شده است. همانگونه که در نمودار معیارگیری حاصله دیده می‌شود (شکل ۷-ب)، جریان دماغه‌های ولتامتری عاری‌سازی موج مربعی در محدوده‌ی غلظتی $0/1 \times 10^{-6}$ تا 1×10^{-12} مولار کاتیون مس (II) با لگاریتم غلظت به صورت خطی افزایش می‌یابد. در صورت استفاده از نمودار کالیبراسیون خطی، ارتباط خطی بین غلظت و جریان موجود بوده و حد تشخیص پایین‌تری نیز حاصل می‌شود. ولی در این نوع کالیبراسیون محدوده خطی کوچک می‌باشد. لذا جهت افزایش

محدوده خطی، کالیبراسیون نیمه لگاریتمی (تغییرات جریان بر حسب لگاریتم غلظت) بکار گرفته شد. بر اساس نتایج حاصله، حد تشخیص روش، ۰/۳۱ پیکو مولار محاسبه شد که با کارهای انجام یافته قبلی قابل مقایسه است [۴۹-۴۲].



شکل ۷- (الف) ولتاموگرام‌های عاری سازی موج مربعی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DPA-GO در الکترولیت حامل ABS با pH = ۴/۵ حاوی مس(II) در گستره ی غلظتی ۱ pM تا ۰/۱ μM بعد از انجام پیش تغلیظ با اعمال پتانسیل -۰/۶ ولت به مدت ۶۰ ثانیه؛ (ب) منحنی تغییرات سیگنال اکسایش مس بر حسب لگاریتم غلظت مس(II) (منحنی معیارگیری) حاصل از ولتاموگرام‌های نشان داده شده

۳-۶- بررسی مزاحمت‌ها

به منظور بررسی تأثیر سوء حضور کاتیون‌های مختلف در اندازه‌گیری مس(II) بر بستر الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DPA-GO، آزمایش‌هایی در شرایط بهینه پاسخ‌دهی روش ولتامتری موج مربعی و در حضور غلظت‌های متفاوت کاتیون‌های ذکر شده در جدول ۱، انجام گرفت.

جدول ۱- مزاحمت گونه‌های مختلف روی سیگنال ولتامتری مربوط به غلظت ۰/۰۵ nM کاتیون مس(II)

نسبت غلظت مزاحم به کاتیون	عامل مزاحم
۵۰	روی(II) و کبالت(II)
۲۰	سرب(II) و منگنز(II)
۳۰	کادمیم(II) و نیکل(II)
۱۰	جیوه(II)

بدین صورت که ابتدا سیگنال ولتامتری الکتروود در حضور ۰/۰۵ nM کاتیون مس(II) ثبت شد و سپس با افزایش مقادیر فزاینده از کاتیون‌های مورد نظر به محلول آنالیت، سیگنال ولتامتری برای هر مورد ثبت و با سیگنال ولتامتری در غیاب این گونه‌ها مقایسه شد. در صورتی که اختلاف این سیگنال با سیگنال اصلی از ۵٪ کمتر باشد، می‌توان مس(II) را در حضور این گونه‌ها، با دقت مناسب اندازه‌گیری کرد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱) آورده شده است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که الکتروود پیشنهادی به طور موفقیت آمیزی جهت اندازه‌گیری انتخابی کاتیون مس قابل کاربرد است.

۳-۷- آنالیز نمونه‌های حقیقی

الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DPA-GO برای اندازه‌گیری مس (II) در نمونه آب شهر و آب رودخانه مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور نمونه آب شهر بدون پیش تیمار و نمونه آب رودخانه بعد از انجام سانتیفیوژ و جداسازی ذرات ترسیب شده، مورد استفاده قرار گرفت. غلظت مس (II) در نمونه‌های ذکر شده به روش افزایش استاندارد تعیین گردید و سپس به منظور بررسی صحت نتیجه‌ی بدست آمده، از روش اسپایک^۱ نمونه‌ها و ارزیابی بازیافت مس (II) استفاده شد. نتایج حاصله (جدول (۲)) صحت عملکرد الکتروود تهیه شده را در اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های حقیقی آب تأیید می‌نماید.

جدول ۲- نتایج مربوط به اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های آب

نمونه	مقدار مس (II) افزوده شده (nM)	میزان مس (II) اندازه‌گیری شده (nM)	میزان بازیابی (%)	درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%)*
آب	۰	۲/۳۵		۲/۱
شیر	۲	۴/۳۶	۱۰۰/۵	۳/۶
آب	۰	۱۱/۹۴		۲/۷
رودخانه	۵	۱۶/۹۹	۱۰۱	۳/۳

* هر اندازه‌گیری ۳ مرتبه تکرار شده و انحراف استاندارد نسبی مربوط به نتایج در جدول گزارش شده است.

۳-۸- بررسی پایداری الکتروود

بازیابی سطح الکتروود جهت انجام آزمایش‌های قابل اعتماد و سریع، بویژه در سیستم‌های خودکار بسیار حائز اهمیت است و یکی از ویژگی‌های مساعد الکتروود بکار رفته سهولت در بازیابی سطح آن می‌باشد. بررسی‌های انجام یافته نشان داد که اعمال پتانسیل ۰/۳ ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه در محلول پتاسیم نیترات با pH برابر با ۲ و در حال همزدن (KNO₃ به غلظت ۰/۵ M + HNO₃ به غلظت ۰/۰۱ M)، باعث حذف مس (II) از سطح الکتروود شده و الکتروودها به سادگی بازیابی می‌شوند.

تکرارپذیری سنسور توسط تجزیه و تحلیل غلظت ۰/۰۵ نانومولار از مس (II)، با استفاده از ۵ بار تکرار اندازه‌گیری با یک الکتروود اصلاح شده و تکثیر پذیری آن توسط ۵ الکتروود اصلاح شده تحت شرایط یکسان مورد ارزیابی قرار گرفت. تمام سنسورها سیگنال نزدیک به همدیگر در SWV نشان داده و به ترتیب دارای انحراف استاندارد نسبی ۳/۷٪ و ۴/۱٪ بودند که نمایانگر قابل قبول بودن تکرارپذیری تکثیر پذیری مناسب سنسور پیشنهادی می‌باشد. در این تحقیق، پایداری طولانی مدت الکتروود اصلاح شده برای اندازه‌گیری کاتیون مس (II) نیز مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب، پس از تهیه الکتروود، هر روز یک اندازه‌گیری در محلول حاوی کاتیون مس (II) ۰/۰۵ نانومولار انجام گرفت و نتایج بدست آمده با یکدیگر مقایسه شد که نتایج حاصله نشان می‌دهد الکتروود مورد آزمایش حداکثر تا ۷ روز بعد از آماده سازی پایدار بوده (تغییر سیگنال به میزان ۰/۵٪) و قابل استفاده است.

^۱ spike

۴- نتیجه گیری

اکسید گرافن به روش تراکم سیتریک اسید سنتز و با D-پنیسیلامین عاملدار شد. الکتروُد کربن شیشه‌ای با نانو ماده تهیه شده به شیوه‌ی الکتروشیمیایی اصلاح شد و برای اندازه‌گیری مس (II) مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به ابعاد نانومتری اصلاح‌گر مورد استفاده و حضور اکسیژن، نیتروژن و گوگرد در ساختار آن، الکتروُد تهیه شده دارای برهمکنش مناسبی با کاتیون مس (II) بوده و کارایی مناسبی در اندازه‌گیری مس (II) نشان مس‌دهد. این الکتروُد به طور موفقیت‌آمیزی برای اندازه‌گیری انتخابی آثار مس (II) در نمونه‌های حقیقی به روش ولتامتری جریان‌سازی آندی موج مربعی مورد استفاده قرار گرفت.

۵- تقدیر و تشکر

از حمایت مالی مرکز تحقیقات نانو فناوری دانشگاه ارومیه تشکر می‌کنیم.

۶- فهرست منابع و ماخذ

- [1] Faraji, M., Yamini, Y., & Shariati, S. (2009). Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1383-1388.
- [2] Pinto, J. J., Moreno, C., & García-Vargas, M. (2002). A simple and very sensitive spectrophotometric method for the direct determination of copper ions. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 373, 844-848.
- [3] Salinas-Castillo, A., Ariza-Avidad, M., Pritz, C., Camprubí-Robles, M., Fernández, B., Ruedas-Rama, M. J. & Capitan-Vallvey, L. F. (2013). Carbon dots for copper detection with down and upconversion fluorescent properties as excitation sources. *Chemical Communications*, 49(11), 1103-1105.
- [4] Crisponi, G., Nurchi, V. M., Fanni, D., Gerosa, C., Nemolato, S., & Faa, G. (2010). Copper-related diseases: from chemistry to molecular pathology. *Coordination chemistry reviews*, 254(7-8), 876-889.
- [5] Zhao, H., Xue, C., Nan, T., Tan, G., Li, Z., Li, Q. X. & Wang, B. (2010). Detection of copper ions using microcantilever immunosensors and enzyme-linked immunosorbent assay. *Analytica Chimica Acta*, 676(1-2), 81-86.
- [6] Samuele, A., Mangiagalli, A., Armentero, M. T., Fancellu, R., Bazzini, E., Vairetti, M. & Blandini, F. (2005). Oxidative stress and pro-apoptotic conditions in a rodent model of Wilson's disease. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, 1741(3), 325-330.
- [7] Ferreira, S. L., Lemos, V. A., Moreira, B. C., Costa, A. S., & Santelli, R. E. (2000). An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy. *Analytica chimica acta*, 403(1-2), 259-264.
- [8] Karadjov, M., Velitchkova, N., Veleva, O., Velichkov, S., Markov, P., & Daskalova, N. (2016). Spectral interferences in the determination of rhenium in molybdenum and copper concentrates by

inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 119, 76-82.

[9] Gotoh, S., Teshima, N., Sakai, T., Ida, K., & Ura, N. (2003). Flow-injection simultaneous determination of copper and iron in patient sera with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino) aniline and its application to disease diagnosis. *Analytica chimica acta*, 499(1-2), 91-98.

[10] Long, Y. F., Huang, C. Z., He, R. X., & Li, Y. F. (2008). Selectively light scattering spectrometric detection of copper (II) based on a new synthesized oxamide ligand. *Analytica chimica acta*, 624(1), 128-132.

[11] Pinto, J. J., Moreno, C., & García-Vargas, M. (2002). A simple and very sensitive spectrophotometric method for the direct determination of copper ions. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 373, 844-848.

[12] Zhu, Y., Inagaki, K., & Chiba, K. (2009). Determination of Fe, Cu, Ni, and Zn in seawater by ID-ICP-MS after preconcentration using a syringe-driven chelating column. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(9), 1179-1183.

[13] Salinas-Castillo, A., Ariza-Avidad, M., Pritz, C., Camprubí-Robles, M., Fernández, B., Ruedas-Rama, M. J. & Capitan-Vallvey, L. F. (2013). Carbon dots for copper detection with down and upconversion fluorescent properties as excitation sources. *Chemical Communications*, 49(11), 1103-1105.

[14] Jakmunee, J., & Junsomboon, J. (2008). Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method. *Talanta*, 77(1), 172-175.

[15] Gupta, V. K., Singh, L. P., Singh, R., Upadhyay, N., Kaur, S. P., & Sethi, B. (2012). A novel copper (II) selective sensor based on dimethyl 4, 4' (o-phenylene) bis (3-thioallophanate) in PVC matrix. *Journal of Molecular Liquids*, 174, 11-16.

[16] Ostojić, J., Herenda, S., Bešić, Z., Miloš, M., & Galić, B. (2017). Advantages of an electrochemical method compared to the spectrophotometric kinetic study of peroxidase inhibition by boroxine derivative. *Molecules*, 22(7), 1120.

[17] Shahrokhian, S., & Rastgar, S. (2012). Construction of an electrochemical sensor based on the electrodeposition of Au-Pt nanoparticles mixtures on multi-walled carbon nanotubes film for voltammetric determination of cefotaxime. *Analyst*, 137(11), 2706-2715.

[18] Shervedani, R. K., & Mozaffari, S. A. (2006). Copper (II) nanosensor based on a gold cysteamine self-assembled monolayer functionalized with salicylaldehyde. *Analytical chemistry*, 78(14), 4957-4963.

- [19] Wu, Z., Liao, J., Xiao, J., Liu, J., Yang, J., Zhou, X., & Xin, M. (2013). Amino-Containing Ultrafine Organosilica-Nanoparticle-Modified Au Electrode for the Determination of Cu (II) Ions. *Electroanalysis*, 25(11), 2557-2566.
- [20] Si, Y., Liu, J., Wang, A., Niu, S., & Wan, J. (2015). A chitosan-graphene electrochemical sensor for the determination of copper (II). *Instrumentation Science & Technology*, 43(3), 357-368.
- [21] Sharifi, K., & Es' hagh, M. (2020). Synthesis of nanocomposite based on molecularly imprinted polymer electrode modified by gold nanoparticles and graphene oxide to prepare the diazinon-sensitive electrochemical sensor. *Applied Chemistry*, 1399(Special Letter to the Fourth Conference on Applied Chemistry in Iran, August 1998), 39-49. (in persian)
- [22] Asadpour-Zeynali, K., & Bigdeloo, K. (2020). Preparation of modified glass carbon electrode with graphene/chitosan quantum dots and its application in electrocatalytic measurements of acetaminophen. *Applied Chemistry*, 1399(Special Letter to the Fourth Conference on Applied Chemistry in Iran, August 1998), 68-79. (in persian)
- [23] Kamyabi, M., Niazi, S., & Asgari, Z. (2019). Electrochemical insulin sensor based on complex tris (1-10, phenanthroline) cobalt (II) and multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Applied Chemistry*, 14(51), 223-238. (in persian)
- [24] Shabani, R., Mozaffari, S. A., Husain, S. W., & SABER, T. M. (2009). Selective nanosensing of copper (II) ion using L-Lysine functionalized gold cysteamine self-assembled monolayer. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A*, 33, 335-347.
- [25] Saldaña, J., Gallay, P., Gutierrez, S., Eguílaz, M., & Rivas, G. (2020). Multi-walled carbon nanotubes functionalized with bathocuproinedisulfonic acid: analytical applications for the quantification of Cu (II). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 412, 5089-5096.
- [26] Wang, Y., Zhao, S., Li, M., Li, W., Zhao, Y., Qi, J., & Cui, X. (2017). Graphene quantum dots decorated graphene as an enhanced sensing platform for sensitive and selective detection of copper (II). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 797, 113-120.
- [27] Wu, Y. L., Bai, F., Yang, T., Chen, J. H., Su, L., & Hou, X. M. (2017). Selective determination of copper (II) based on aluminum silicon carbide nanoparticles modified glassy carbon electrode by square wave stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 29(10), 2224-2231.
- [28] Ahour, F., & Taheri, M. (2018). Anodic stripping voltammetric determination of copper (II) ions at a graphene quantum dot-modified pencil graphite electrode. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15, 343-350.
- [29] Taheri, M., Ahour, F., & Keshipour, S. (2018). Sensitive and selective determination of Cu²⁺ at d-penicillamine functionalized nano-cellulose modified pencil graphite electrode. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 117, 180-187.
- [30] Gad, E. S., Ali, T. A., Elsayed, A. A., Mohamed, G. G., & El-Bary, H. A. (2020). Selective Determination of Copper (II) Based on Cu (II)-Metal-Organic Framework in different Water Samples. *Int. J. Electrochem. Sci*, 15, 11904-11919.

- [31] Mei, C. J., Yusof, N. A., & Alang Ahmad, S. A. (2021). Electrochemical determination of lead & copper ions using thiolated calix [4] arene-modified screen-printed carbon electrode. *Chemosensors*, 9(7), 157.
- [32] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, 56(8), 1178-1271.
- [33] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- [34] Niu, L. M., Luo, H. Q., Li, N. B., & Song, L. (2007). Electrochemical detection of copper (II) at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of penicillamine. *Journal of Analytical Chemistry*, 62, 470-474.
- [35] Hadidi, M., Ahour, F., & Keshipour, S. (2022). Electrochemical determination of trace amounts of lead ions using D-penicillamine-functionalized graphene quantum dot-modified glassy carbon electrode. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(4), 1179-1189.
- [36] Keshipour, S., Kulaei, M., & Ahour, F. (2019). Graphene oxide nano-sheets-supported Co (II)-d-penicillamine as a green and highly selective catalyst for epoxidation of styrene. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 43, 85-94.
- [37] Babazadeh, S., Moghaddam, P. A., Keshipour, S., & Mollazade, K. (2020). Colorimetric sensing of imidacloprid in cucumber fruits using a graphene quantum dot/Au (III) chemosensor. *Scientific Reports*, 10(1), 14327.
- [38] Al-Azmi, A., & Keshipour, S. (2020). Dimaval as an efficient ligand for binding Ru (III) on cross-linked chitosan aerogel: Synthesis, characterisation and catalytic investigation. *Cellulose*, 27, 895-904.
- [39] Keshipour, S., & Mohammad-Alizadeh, S. (2021). Nickel phthalocyanine@ graphene oxide/TiO₂ as an efficient degradation catalyst of formic acid toward hydrogen production. *Scientific Reports*, 11(1), 16148.
- [40] Anson, F. C. (1966). Innovations in the study of adsorbed reactants by chronocoulometry. *Analytical chemistry*, 38(1), 54-57.
- [41] García-Miranda Ferrari, A., Foster, C. W., Kelly, P. J., Brownson, D. A., & Banks, C. E. (2018). Determination of the electrochemical area of screen-printed electrochemical sensing platforms. *Biosensors*, 8(2), 53.
- [42] B Bagherzadeh, M., Pirmoradian, M., & Riahi, F. (2014). Electrochemical detection of Pb and Cu by using DTPA functionalized magnetic nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 115, 573-580.
- [43] Maddipatla, D., Saeed, T. S., Narakathu, B. B., Obare, S. O., & Atashbar, M. Z. (2020). Incorporating a novel hexaazatriphenylene derivative to a flexible screen-printed electrochemical sensor for copper ion detection in water samples. *IEEE Sensors Journal*, 20(21), 12582-12591.

- [44] Saldaña, J., Gallay, P., Gutierrez, S., Eguílaz, M., & Rivas, G. (2020). Multi-walled carbon nanotubes functionalized with bathocuproinedisulfonic acid: analytical applications for the quantification of Cu (II). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 412, 5089-5096.
- [45] Mei, C. J., Yusof, N. A., & Alang Ahmad, S. A. (2021). Electrochemical determination of lead & copper ions using thiolated calix [4] arene-modified screen-printed carbon electrode. *Chemosensors*, 9(7), 157.
- [46] Maddipatla, D., Saeed, T. S., Narakathu, B. B., Obare, S. O., & Atashbar, M. Z. (2020). Incorporating a novel hexaazatriphenylene derivative to a flexible screen-printed electrochemical sensor for copper ion detection in water samples. *IEEE Sensors Journal*, 20(21), 12582-12591.
- [47] Hassine, C. B. A., Bourourou, M., Barhoumi, H., & Jaffrezic, N. (2019). Copper (II) electrochemical sensor based on aluminon as chelating ionophore. *IEEE Sensors Journal*, 19(19), 8605-8611.
- [48] Xiong, W., Zhang, P., Liu, S., Lv, Y., & Zhang, D. (2021). Catalyst-free synthesis of phenolic-resin-based carbon nanospheres for simultaneous electrochemical detection of Cu (II) and Hg (II). *Diamond and Related Materials*, 111, 108170.
- [49] Bagheri, A., & Hassani Marand, M. (2020). Voltammetric and Potentiometric Determination of Cu ²⁺ Using an Overoxidized Polypyrrole Based Electrochemical Sensor. *Russian Journal of Electrochemistry*, 56, 453-461.