



Semnan University

# Applied Chemistry Today

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

ISSN: 2981-2437



Research Article

## The Use of Covalent Organic Framework Nanoparticles as a Sensing Material for the Fabrication of Silver Voltammetric Sensor: Optimization of Experimental Conditions With the Half Fraction Central Composite Design

Amir Taghavi Larmaei<sup>1</sup>, Ali Reza Zanganeh<sup>1\*</sup>

Department of Chemistry, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran

### PAPER INFO

#### Article history:

Received: 22/Sep/2023

Revised: 26/Apr/2024

Accepted: 09/May/2024

#### Keywords:

covalent organic framework, benzothiadiazole, carbon paste electrode, voltammetric sensor, silver ion.

### ABSTRACT

In this research, a benzothiadiazole-based covalent organic framework (BT-COF) has been prepared through imine linkage and acid-catalyzed Schiff-base reaction, which has high crystallinity and chemical stability. The construction and application of a modified carbon paste electrode (CPE) with BT-COF nanoparticles as a voltammetric sensor (BT-COF/CPE) to measure silver ion is the basis of this research work. The obtained experimental data were properly fitted in a quadratic model obtained from the half fraction central composite design (HF-CCD) method. The main role of BT-COF in this voltammetric sensor can be related to the presence of multiple binding sites in its structure to form a complex with silver, large surface area and high volume of BT-COF pores which is known to weaken the steric hindrance when forming a complex between silver and COF binding sites, and also make it easier for silver to reach the functional groups inside COF channels, and in addition, they create a large space for the deposition of a large amount of silver. Regression at a significance level of 5% and in the range of 0.1-100 nM led to a linear equation between the stripping current and the silver ion concentration in the pre-concentration solution. The detection limit was 0.06 nM. The impact of interferences on the performance of the proposed sensor was investigated. Electrochemical and SEM/EDS/MAP methods were used to check the performance principles of the resulting voltammetric sensor. The ability of the prepared sensor to determine the amount of silver in real samples was investigated.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.31867.2216>

© 2024 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: [ar.zanganeh@iaush.ac.ir](mailto:ar.zanganeh@iaush.ac.ir)

**How to cite this article:** Taghavi Larmaei, A., & Zanganeh, A. R. (2024). The Use of Covalent Organic Framework Nanoparticles as a Sensing Material for the Fabrication of Silver Voltammetric Sensor: Optimization of Experimental Conditions With the Half Fraction Central Composite Design. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 127-150. (in Persian)

# استفاده از نانو ذرات چارچوب آلی کووالانسی به عنوان ماده حسگری برای ساخت حسگر ولتامتری نقره: بهینه سازی شرایط تجربی با طرح مرکب مرکزی جزء میانی

امیر تقوی لارمائی، علی رضا زنگنه\*

گروه شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۳۱	<p>در این تحقیق یک چارچوب آلی کووالانسی مبتنی بر بنزوتیادی آزول (BT-COF) از طریق اتصالات ایمنی و واکنش شیف-باز کاتالیز شده با اسید، تهیه شده است که دارای تبلور و پایداری شیمیایی بالا است. ساخت و کاربرد یک الکتروکد خیمیر کربن (CPE) اصلاح شده با نانو ذرات BT-COF به عنوان حسگر ولتامتری (BT-COF/CPE) جهت اندازه گیری یون نقره مبنای این کار تحقیقاتی است. اطلاعات تجربی حاصل به نحو مناسبی در یک مدل درجه دوم به دست آمده از روش طراحی مرکب مرکزی جزء میانی (HF-CCD)، برآزش شدند. نقش اصلی BT-COF در این حسگر ولتامتری را می توان مربوط به وجود جایگاه های اتصال متعدد در ساختار آن برای تشکیل کمپلکس با نقره، مساحت سطح بزرگ و حجم بالای حفرات BT-COF دانست که باعث تضعیف ممانعت فضایی هنگام تشکیل کمپلکس بین نقره و جایگاه های اتصال COF می شود و همچنین دستیابی نقره به گروه های عاملی درون کانال های COF را آسانتر می کنند و علاوه بر این فضایی بزرگ را برای ترسیب مقدار زیادی نقره ایجاد می کنند. انجام رگرسیون در سطح معنی داری ۵٪ و در گستره ۱-۱۰۰ نانومولار به حصول یک معادله خطی بین جریان عاری سازی و غلظت یون نقره در محلول پیش تعلیظ منجر شد. حد تشخیص نیز ۰/۰۶ نانومولار بود. میزان تاثیر مزاحمت ها در عملکرد حسگر پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اصول عملکرد حسگر ولتامتری حاصل از روش های الکتروشیمیایی و SEM/EDS/MAP استفاده شد. توانایی حسگر تهیه شده در تعیین مقدار نقره در نمونه های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۰۷	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۲۰	
<p><b>کلمات کلیدی:</b> چارچوب آلی کووالانسی، بنزوتیادی آزول، الکتروکد خیمیر کربن، حسگر ولتامتری، یون نقره.</p>	
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2024.31867.2216">https://doi.org/10.22075/chem.2024.31867.2216</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

اگر چه امیدواری های فراوانی وجود دارد که با توجه به مزیت های ویژه چارچوب های آلی کووالانسی (COFs) بتوان از آنها در زمینه های مختلفی مثل ساخت کاتالیزورها [۱]، ابرخازن ها [۲] و باتری ها [۳] و همچنین ذخیره انرژی [۴] استفاده کرد، اما همچنان مشکلات متعددی در مسیر گسترش استفاده از COFs وجود دارد. از مهم ترین این مشکلات می توان به (۱) ناپایداری شیمیایی COFs در محیط های اسیدی و قلیایی، (۲) رسانایی ذاتی کم COFs و (۳) تبلور پایین آنها اشاره کرد و همچنین اینکه (۴) در ساختار اغلب COFs، گروه های عاملی چندانی برای برهم کنش گزینشی با آنالیت های مختلف وجود ندارد [۵-۷]. با این حال تلاش های فراوانی انجام شده است تا این معایب رفع گردد و مسیر گسترش استفاده از COFs فراهم شود. از جمله این تلاش ها می توان به: (۱) روش هایی برای تشدید پیوندها در ساختار COFs از طریق کتو-انول تاتومریسم و تشدید

برهمکنش‌های غیرکووالانسی بین لایه‌های COFs برای غلبه بر ناپایداری شیمیایی COFs در محیط‌های اسیدی و قلیایی [۹و۸]، (۲) دیگری استفاده از مواد رسانایی همچون گرافن اکسید [۱۰] و نانوذرات فلزی [۱۱] به همراه COFs برای افزایش رسانایی کامپوزیت تشکیل شده، (۳) تنظیم شرایط در مراحل هسته گذاری و رشد، برای افزایش تبلور ساختار COFs [۱۲] و (۴) القای ثانویه جایگاه‌های تشخیص در ساختار [۱۳] COFs و همچنین طراحی و استفاده از مونومرهایی که دارای عناصر تشخیص مناسب برای آنالیت مورد نظر باشند [۱۴]، اشاره کرد.

تاکنون چارچوب آلی کووالانسی مورد استفاده در این تحقیق BT-COF، در زمینه‌های محدودی به کار گرفته شده است که حتی همین موارد محدود نیز خصایص و مزیت‌های ویژه‌ای را برای آن آشکار ساخته است که در ذیل به بعضی از این موارد اشاره می‌شود: BT-COF با تبلور و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا تهیه شده و از آن به عنوان یک کاتالیزور نوری برای تولید هیدروژن تحت نور مرئی استفاده شده است. نرخ فعالیت این کاتالیزور به مدت ۶۴ ساعت تحت تابش نور مرئی ثابت بوده است که مطلوب تر از کاتالیزورهای مختلف معدنی و آلی گزارش شده است. این موضوع امکان استفاده از BT-COF به عنوان کاتالیزور نوری برای کاربردهای مختلف را نشان می‌دهد [۱۵]. از BT-COF برای هموکوپلینگ اکسایشی فتوکاتالیزوری بدون فلز آمین‌ها با استفاده از اکسیژن در زیر نور مرئی استفاده شده است. فتوکاتالیزور تهیه شده مبتنی بر BT-COF دارای قابلیت بازیافت مطلوب بوده است. بررسی‌ها نشان داده است که ساختار و مورفولوژی فتوکاتالیزور می‌تواند بر خواص فوتوالکتریک COFs تاثیر زیادی بگذارد [۱۶]. از COFs دارای ساختاری نزدیک به BT-COF به منظور احیای فتوکاتالیزوری یون کروم (VI) آبی [۱۷] و همچنین حذف آلاینده‌های آلی [۱۸] استفاده شده است. ترکیب با ساختار تقریباً شبیه BT-COF برای ساخت فتوکاتالیزور جهت تولید گاز هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹]. از این موارد کاربرد محدود می‌توان نتیجه گرفت که امکان کاربرد BT-COF در ساخت ابزار الکتروشیمیایی و خصوصاً حسگرهای الکتروشیمیایی محتملاً وجود داشته باشد، آنچه که موضوع این کار تحقیقاتی است.

از روش طراحی مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر عملکرد حسگر استفاده شده است. در این روش هر متغیر دارای پنج سطح است، بنابراین یک ماتریس از فاکتور-سطح ساخته می‌شود. این روش دارای ماتریسی شامل ترکیبات متعددی از فاکتور-سطح است که پاسخ حسگر به ازای هر یک از این ترکیبات به طور تجربی مشخص می‌شود. سپس با استفاده از روش آنالیز واریانس در نرم افزار مینی‌تب به طور همزمان مقادیر بهینه متغیرها و همچنین بر هم کنش‌های موثر بر عملکرد حسگر مشخص می‌شود. در روش طراحی مرکب مرکزی، مدل لازم برای توصیف رفتار حسگر با حداقل مراحل انجام آزمایش حاصل می‌شود. در این کار تحقیقاتی با توجه به زیاد بودن تعداد متغیرهای مورد بررسی (۵ متغیر)، تعداد جملات مربوط به اثرات مرتبه دوم، اثرات برهمکنش‌ها و اثرات مرتبه اول، منجر به ماتریسی با ۵۲ ترکیب از فاکتور-سطح می‌شود و یک مدل پیچیده حاصل

می‌شود. برای رفع این معضل از روش طراحی مرکب مرکزی جزء میانی (HF-CCD) استفاده شد تا تعداد ترکیب فاکتور-سطح در ماتریس حاصل به ۳۲ کاهش یابد [۲۰].

در این تحقیق یک COF مبتنی بر بنزوتیادی‌آزول از طریق اتصالات ایمینی و واکنش شیف-باز کاتالیز شده با اسید، تهیه شده است BT-COF، که دارای تبلور و پایداری شیمیایی بالا است. در این تحقیق سعی شده است که شرایط شیمیایی و الکتروشیمیایی برای تهیه BT-COF و همچنین شرایط برای عملکرد حسگر به نحوی بهینه سازی شود که شرایط پایداری BT-COF (برای دستیابی به حداکثر دقت) و شرایط حصول حداکثر جریان عاری‌سازی (برای دستیابی به حداکثر حساسیت) به دست آید. در این صورت می‌توان گفت که بر مهمترین محدودیت‌های پیش روی گسترش استفاده از COFs در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی غلبه شده است، که شامل: (۱) BT-COF که دارای تبلور بالا و پایداری شیمیایی مناسب در محیط‌های آبی است [۱۶ و ۱۵] تهیه شده و از آن به عنوان ماده حسگری در ساختار الکتروود استفاده شده است، (۲) برای غلبه بر مشکل رسانایی کم BT-COF که باعث افزایش مقاومت انتقال بار در مراحل پیش‌تغلیظ و عاری‌سازی می‌شود، از گرافیت در ساختار الکتروود استفاده شد تا اضافه پتانسیل سینتیکی در عملکرد حسگر کاهش یابد، (۳) جایگاه‌های اتصال مختلف در ساختار BT-COF وجود دارد (اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و الکترون‌های  $\pi$ ) که می‌توانند با نقره کمپلکس پایدار تشکیل دهند و این خاصیت باعث افزایش بازده فرآیند پیش‌تغلیظ می‌شود، (۴) نقره به راحتی به درون کانال‌های BT-COF نفوذ می‌نماید و علاوه بر جایگاه‌های موجود در سطح BT-COF، همچنین به جایگاه‌های اتصال درون کانال‌های BT-COF نیز دسترسی دارد. سطح وسیع BT-COF و حجم بالای حفرات آن، امکان ترسیب مقدار زیادی نقره را در حفرات BT-COF ممکن می‌سازد [۱۶ و ۱۵]. در مجموع با توجه به این خصوصیات ویژه BT-COF، گمان می‌رود که بتوان به نحو موفقیت‌آمیزی از آن به عنوان ماده حسگری در ساخت حسگر ولتامتری نقره استفاده کرد. با اصلاح خمیر کربن توسط BT-COF تهیه شده، یک حسگر ولتامتری برای اندازه‌گیری نقره تهیه شد. آزمون‌های تجربی مختلفی انجام شد تا از صحت تهیه BT-COF و مشخصات عملکرد تجزیه‌ای مطلوب الکتروود تهیه شده، اطمینان حاصل شود. از روش طرح مرکب مرکزی جزء میانی برای بررسی میزان تاثیر متغیرهای موثر بر عملکرد حسگر، بهینه‌سازی همزمان متغیرهای تجربی و ارزیابی میزان برهمکنش متغیرها، استفاده شد. آزمون‌های آماری مختلفی انجام شد تا عدم قطعیت‌های مربوط به پاسخ حسگر مشخص شود. دقت (تکرارپذیری و تکثیرپذیری) و صحت نتایج حاصل از عملکرد حسگر، ارزیابی و معین شد تا حدود میزان خطاهای نامعین و معین احتمالی همراه نتایج مشخص شود. از روش SEM/EDS/MAP به همراه روش‌های الکتروشیمیایی، برای بررسی اصول عملکرد حسگر استفاده شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌های لازم

تمام مواد شیمیایی تجاری در دسترس از شرکت‌های تولید کننده و تامین‌کنندگان معتبر مواد شیمیایی تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. ترکیب ۱ و ۳ و ۵-تریس-(۴-آمینوفنیل تری آزین) به اختصار ترکیب ۱ نامیده می‌شود. لیگاند آلی ۴ و ۴-(بنزوتیادی آزول-۷ و ۴-دی ایل) دی بنزآلدئید که در این نوشتار به اختصار ترکیب ۲ نامیده می‌شود طبق روش‌های گزارش شده در نوشتارهای قبلی تهیه شد [۱۶ و ۱۵]. چارچوب آلی کووالانسی تهیه شده نیز به اختصار ترکیب BT-COF نامیده می‌شود.

اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه ۱۰۱ (PGSTAT) (Metrohm) که شامل یک سلول سه الکترودی است انجام شد. الکترود کار، الکترود خمیر کربن بود، الکترود مرجع، الکترود کالومل اشباع و الکترود کمکی یک الکترود پلاتین میله‌ای بود. برای ثبت الگوی پراش اشعه ایکس، دستگاه (Malvern) Panalytical X'pert به کار گرفته شد. طیف‌های مادون قرمز توسط دستگاه Perkin Elmer Spectrum ۶۵ ثبت شد. بررسی‌های BET-BJH توسط دستگاه BELSORP-mini2 (Microtrac) انجام شد. برای ثبت امپدانس الکترود از دستگاه sp-300 electrochemical analyzer (BioLogic) استفاده شد. برای بررسی‌های SEM/EDS/MAP از دستگاه JSM 6300 instrument (JEOL) استفاده شد.

### ۲-۲- تهیه ترکیب چارچوب آلی-کووالانسی BT-COF

در این تحقیق چارچوب آلی کووالانسی BT-COF مبتنی بر ایمین به طریق ایمین-کندانسیون بین دو ترکیب ۱ و ۲ تهیه شد. در یک بطری پیرکس با دیواره ضخیم و مقاوم به فشار، مخلوطی با نسبت حجمی ۱:۱ از ارتودی کلروبنزن (۱ میلی لیتر) و نرمال بوتانول (۱ میلی لیتر) تهیه شد. سپس ۱۷/۷ میلی گرم از ماده ۱ (۰/۰۵ میلی مول) و ۲۵/۸ میلی گرم (۰/۰۷۵ میلی مول) از ماده ۲ اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه در حمام مافوق صوت قرار داده شد و یک سوسپانسیون سبز رنگ حاصل شد. سپس ۰/۲ میلی لیتر استیک اسید آبی ۳ مولار اضافه شد و مخلوط حاصل مجدداً به مدت ۵ دقیقه در حمام مافوق صوت قرار گرفت. پس از هوازدایی توسط گاز آرگون، مخلوط حاصل به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، رسوب زرد حاصل با سانتریفوژ کردن جداسازی شد و به ترتیب توسط دی متیل فرمامید، تتراهیدروفوران و استون شستشو داده شد. جامد حاصل سپس در دمای ۷۰ درجه سلسیوس تحت خلاء و به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا چارچوب آلی کووالانسی BT-COF مورد نظر به دست آید [۱۶ و ۱۵].

### ۲-۳- تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با COF

برای تهیه خمیر کربن، ۳۶ درصد وزنی از BT-COF، یک درصد وزنی از روغن پارافین و ۶۳ درصد وزنی از گرافیت به خوبی با هم مخلوط شد. خمیر تهیه شده با فشار در یک لوله تفلونی متراکم شد و از یک میله مس برای برقراری اتصال الکتریکی الکتروود خمیر کربن حاصل استفاده شد. از کاغذ توزین برای ساییدن و نوسازی سطح بیرونی الکتروود استفاده شد. یک الکتروود خمیر کربن که فاقد BT-COF است و به روش مشابه تهیه شده، برای مقاصد مقایسه‌ای مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۴- رهیافت عملیاتی حسگر تهیه شده

مراحل عملکرد حسگر تهیه شده را می‌توان به صورت ذیل بیان کرد: (۱) پیش‌تغلیظ نقره به درون بافت الکتروود BT-COF/COF، (۲) انجام فرآیند DPASV در محلول پتاسیم نیترات، (۳) تهیه منحنی کالیبراسیون (قله جریان DPASV بر حسب غلظت یون نقره) (۴) کاربرد منحنی کالیبراسیون حاصل برای تعیین مقدار نقره مجهول در نمونه‌های حقیقی. همچنین برای دستیابی به بهترین مشخصات تجزیه‌ای، از روش HF-CCD برای بهینه‌سازی شرایط ساخت و کارکرد حسگر استفاده شده است. از آزمون‌های آماری مختلف برای ارزیابی عملکرد تجزیه‌ای حسگر بهره گرفته شده است. گزینش‌پذیری مناسب حسگر بر مبنای خصوصیات آنالیت و شرایط تجربی مورد استفاده، توجیه شده است. بر مبنای بررسی‌های تجربی اولیه، مشخص شد که موثرترین متغیرهای سهم در عملکرد حسگر ساخته شده شامل: مقدار COF در بافت خمیر کربن، طول زمان پیش‌تغلیظ نقره، مقدار پتانسیل احیاکننده در مرحله پیش‌تغلیظ، سرعت پیمایش پتانسیل در مرحله DPASV و pH محلول پیش‌تغلیظ است. برای اجرای روش HF-CCD و پردازش نتایج تجربی حاصل از نرم افزار مینی‌تپ ۱۷ استفاده شد.

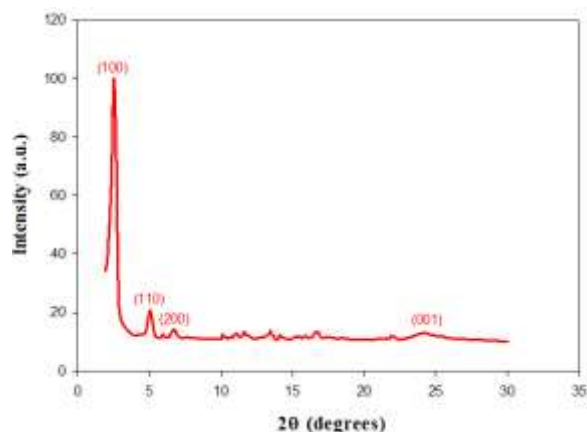
### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات نمایی چارچوب آلی کووالانسی BT-COF تهیه شده و الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با آن،

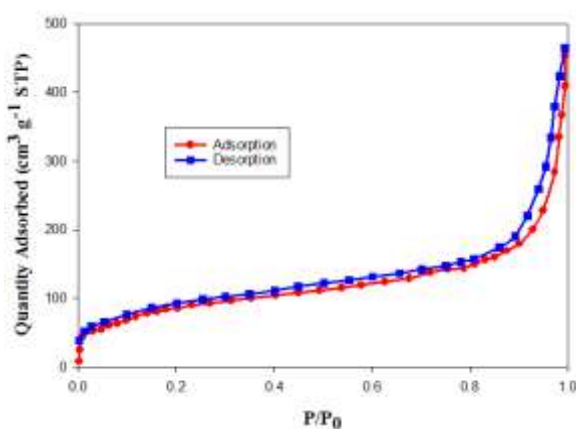
#### BT-COF/CPE

تشابه بین الگوی اشعه ایکس چارچوب آلی کووالانسی BT-COF تهیه شده (شکل ۱) و الگوهای قبلی گزارش شده برای این ترکیب مبین درستی تهیه BT-COF است [۱۶و۱۵].

اندازه‌گیری جذب-واجذب نیتروژن در ۷۷ درجه کلون برای بررسی میزان تخلخل BT-COF تهیه شده، انجام شد (شکل ۲). از این آزمایش‌ها نتایج ذیل به دست آمد: مساحت سطح برابر با ۲۶۷ متر مربع بر گرم، حجم کل منافذ برابر ۰/۵۸ سانتی متر مکعب بر گرم و اندازه منافذ تقریباً ۲/۲ نانومتر. این یافته‌ها در تطابق نزدیک با مقادیر گزارش شده قبلی برای BT-COF است [۱۶و۱۵].

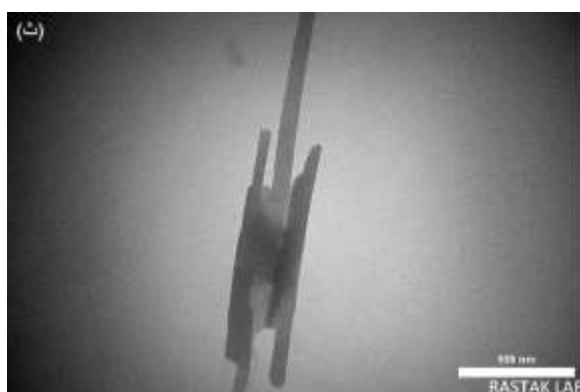
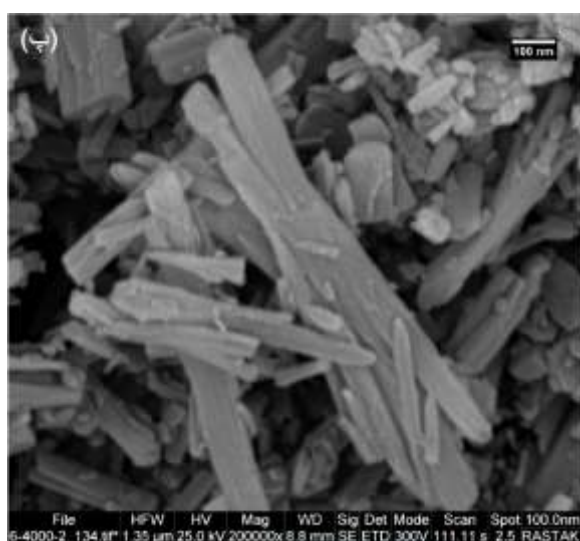
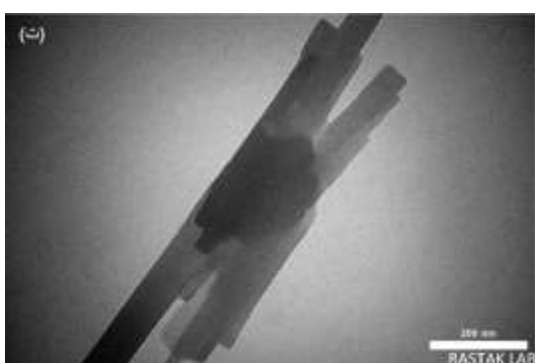
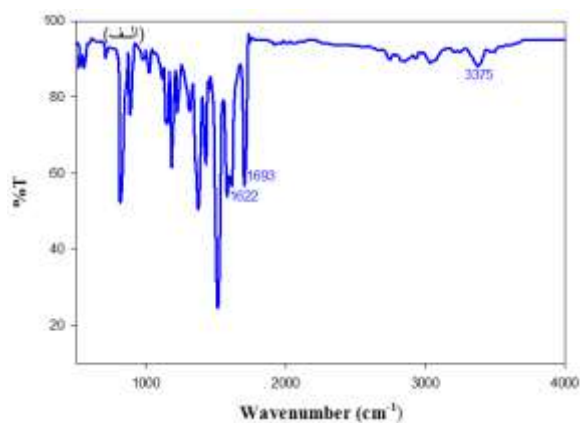
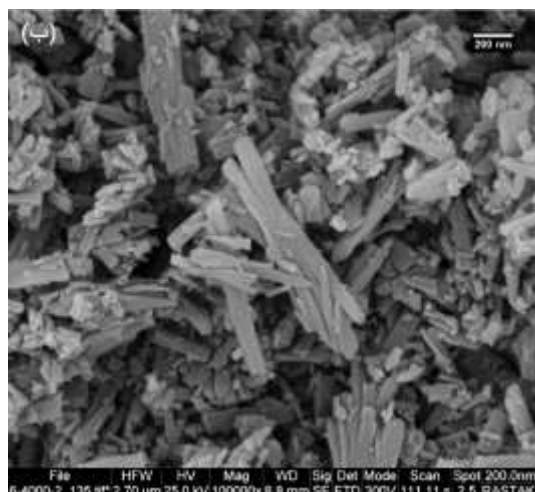


شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس BT-COF تهیه شده



شکل ۲. نمودار جذب-واجذب نیتروژن برای BT-COF تهیه شده

مشخصات طیف مادون قرمز BT-COF تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳ الف). وجود یک پیک کششی در عدد موجی ۱۶۲۲ بر سانتی متر، مبین تشکیل اتصال ایمینی است در حالی که پیک‌های موجود در ۳۳۷۵ و ۱۶۹۳ بر سانتی متر مربوط به گروه‌های آزاد آمین و آلدهید هستند. این مشخصات طیفی با طیف‌های قبلی به دست آمده برای BT-COF توافق دارد [۱۶ و ۱۵]. مورفولوژی BT-COF تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. همچنان که از شکل‌های حاصل (شکل ۳ ب-ث) مشاهده می‌شود، ترکیب BT-COF دارای ساختار نانو میله است. این نوع مورفولوژی قبلاً نیز برای این نوع چارچوب آلی کووالانسی حاصل شده است [۱۶ و ۱۵]. شکل ۴ نمودار ناپکوئیست را برای الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با درصد‌های وزنی متفاوت از ترکیب BT-COF تهیه شده نشان می‌دهد. آنچنان که مشهود است با افزایش درصد وزنی BT-COF در خمیر کربن، مقاومت انتقال بار افزایش می‌یابد که به علت رسانایی نسبتاً کم BT-COF است. البته BT-COF به علت داشتن محتوای نیتروژن بالا به طور ذاتی دارای رسانایی نسبتاً بالایی در مقایسه با سایر چارچوب‌های آلی کووالانسی است. وجود بخش تری‌آزین نقش مهمی در افزایش رسانایی الکترونی ذاتی BT-COF دارد [۱۷-۲۱].

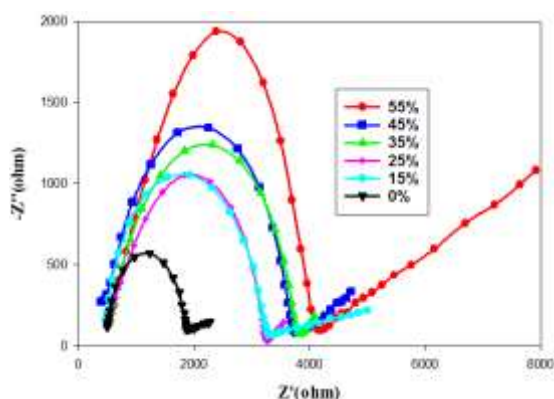


شکل ۳. (الف) طیف مادون قرمز، (ب و پ) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ت و ث) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به چارچوب آلی کووالانسی تهیه شده

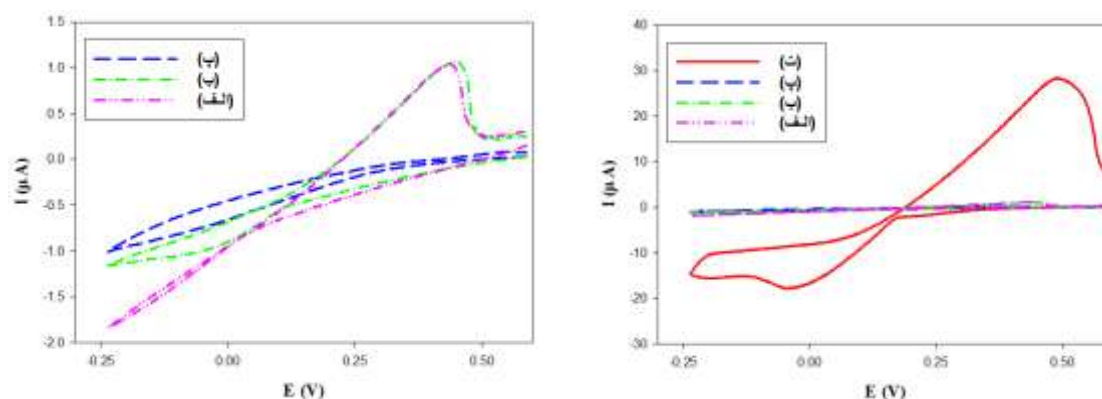
شکل ۵ ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکترودهای خمیر کربن مختلف را در محلول‌های متفاوت نشان می‌دهد. هم‌چنان که ملاحظه می‌شود، الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده در محلول پتاسیم نیترات (شکل ۵الف) الکترودهای خمیر کربن اصلاح نشده در محلول پتاسیم نیترات (شکل ۵ب) و الکترودهای اصلاح نشده در محلول یون نقره (شکل ۵پ) هیچ‌کدام جریان قابل توجهی در گستره‌ی پتانسیلی مورد نظر هنگام انجام عملیات ولتامتری ندارند. این حالت نشان دهنده پایداری BT-COF تهیه شده در



این گستره پتانسیل است که باعث کاهش جریان زمینه و افزایش نسبت علامت به نوفه و کاهش حد تشخیص می‌شود. اما الکتروکدکس کربن اصلاح شده در محلول یون نقره (شکل ۵) دارای ولتامتری چرخه ای با جریان قابل توجه آندی و کاتدی است. با پیمایش پتانسیل الکتروکدکس به سمت مقادیر منفی‌تر، گرادیان پتانسیل ایجاد شده باعث حرکت یون‌های نقره به سمت الکتروکدکس می‌شود. یون‌های نقره با ساختار BT-COF کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهند. سپس در اثر ادامه اعمال پتانسیل منفی، یون‌های نقره احیا شده و نخستین جایگاه‌های هسته‌گذاری را تشکیل می‌دهند. این جایگاه‌ها به ترسیب مقادیر بیشتری از یون‌های نقره کمک می‌کنند. حفره‌ها و کانال‌های موجود در ساختار BT-COF فضای مناسبی را برای ترسیب مقادیر هر چه بیشتر نقره فراهم می‌کنند که باعث افزایش جریان در مرحله عاری‌سازی می‌شود. با برگشت پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر، زمینه برای اکسایش نقره‌ای که در مرحله قبل ترسیب و احیا شده فراهم می‌شود. با رسیدن به پتانسیل‌های به حد کافی مثبت، قله جریان انحلال اکسایشی نقره فرا می‌رسد. این رفتار احیا-اکسید نقره، توسط الکتروکدکس کربن اصلاح شده با BT-COF نشان می‌دهد که از این الکتروکدکس می‌توان برای اندازه‌گیری نقره به روش پیش‌تغلیظ-عاری‌سازی استفاده کرد.

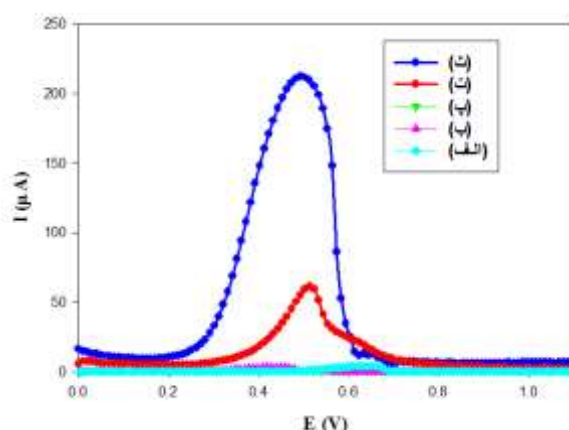


شکل ۴. نمودار امپدانس الکتروکدکس کربن دارای درصد‌های متفاوت از چارچوب آلی کووالانسی ساخته شده



شکل ۵. نمودارهای ولتامتری چرخه ای برای (الف) الکتروکدکس کربن اصلاح شده در محلول پتاسیم نیترات، (ب) الکتروکدکس کربن اصلاح نشده در محلول پتاسیم نیترات، (پ) الکتروکدکس اصلاح نشده در محلول یون نقره، (ت) الکتروکدکس کربن اصلاح شده در محلول یون نقره، شکل سمت چپ، همان نمودارهای الف-پ با مقیاس متفاوت است

با توجه به شکل ۶ هیچ جریان قابل توجهی در نمودارهای ولتامتری عاری‌سازی پالسی تفاضلی الکترواد اصلاح نشده پس از پیش‌تغلیظ در محلول پتاسیم نیترات، (شکل ۶الف)، الکترواد اصلاح نشده پس از پیش‌تغلیظ در محلول یون نقره، (شکل ۶ب)، و الکترواد اصلاح شده پس از پیش‌تغلیظ در محلول پتاسیم نیترات، (شکل ۶پ)، قابل مشاهده نیست. با این حال الکترواد اصلاح شده پس از پیش‌تغلیظ در محلول یون نقره، (شکل ۶ث)، جریان عاری‌سازی قابل توجهی دارد که می‌تواند به نقش مهم و اصلی BT-COF در پیش‌تغلیظ گونه‌های نقره نسبت داده شود. نقش اصلی BT-COF در پیش‌تغلیظ یون نقره را می‌توان مرهون عوامل ذیل دانست: ۱- در ساختار BT-COF تعداد متعددی اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد وجود دارد و نقره به خوبی قادر به برهمکنش با این اتم‌ها و اتصال به ساختار BT-COF است [۲۲ و ۲۳]. بنابراین امکان پیش‌تغلیظ یون‌های نقره به درون بافت الکترواد به خوبی مهیا است. ۲- با توجه به مساحت سطح زیاد BT-COF [۱۵ و ۱۶]، اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد به راحتی در دسترس نقره هستند و زمینه برای برهمکنش بین آنها فراهم است. یون نقره به خوبی به درون کانال‌های BT-COF نفوذ کرده و به جایگاه‌های اتصال در ساختار BT-COF نیز دسترسی آسان‌تری دارد. ۳- BT-COF دارای تخلخل بالایی است [۱۵ و ۱۶] که از سویی مقاومت انتقال جرم در مراحل پیش‌تغلیظ و عاری‌سازی گونه‌های نقره را کاهش می‌دهد و از سوی دیگر فضای بزرگی برای ترسیب مقادیر زیادی نقره را فراهم می‌آورد. ۴- BT-COF دارای گروه تری‌آزین است که باعث افزایش رسانایی الکترونی ذاتی آن در مقایسه با سایر COFs می‌شود و این امر باعث کاهش نسبی مقاومت انتقال بار در مراحل پیش‌تغلیظ و عاری‌سازی و افزایش پاسخ و حساسیت حسگر می‌شود [۱۵-۱۷ و ۲۱]. همه این عوامل موجب می‌شوند تا الکترواد خمیرکربن اصلاح شده با BT-COF قادر به پیش‌تغلیظ مقدار قابل توجهی نقره باشد و در نتیجه علامت ولتامتری عاری‌سازی بزرگی داشته باشد. همچنین نمودار ولتامتری عاری‌سازی مربوط به الکترواد اصلاح شده پس از پیش‌تغلیظ در محلول نقره در شرایط بدون اعمال پتانسیل نیز ثبت شد، (شکل ۶ت)، که در بخش‌های بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل ۶ نمودارهای ولتامتری عاری‌سازی پالسی تفاضلی مربوط به (الف) الکترواد اصلاح نشده پس از پیش‌تغلیظ در محلول پتاسیم نیترات، (ب) الکترواد اصلاح نشده پس از پیش‌تغلیظ در محلول یون نقره، (پ) الکترواد اصلاح شده پس از پیش‌تغلیظ در محلول پتاسیم نیترات، (ت) الکترواد اصلاح شده پس از پیش‌تغلیظ در محلول نقره در شرایط مدار باز، (ث) الکترواد اصلاح شده پس از پیش‌تغلیظ در محلول یون نقره

### ۳-۲- تعیین شرایط تجربی مطلوب برای عملکرد حسگر

در بررسی‌های اولیه مشخص شد که عوامل شیمیایی و دستگامی متعددی بر عملکرد حسگر تهیه شده موثرند. برای دستیابی به حداکثر علامت ولتامتری در مرحله عاری‌سازی لازم است این عوامل بهینه شوند. مهمترین عوامل موثر بر علامت ولتامتری حسگر شامل مقدار درصد وزنی BT-COF در بافت الکتروود، زمان انباشت نقره در بافت الکتروود، مقدار پتانسیل اعمال شده در مرحله انباشت نقره و سرعت پیمایش پتانسیل در مرحله ولتامتری عاری‌سازی پالسی تفاضلی و در نهایت اسیدیته محلول نقره است. در جدول ۱ مقادیر سطوح بالا و پایین این متغیرها به همراه واحدهای آنها و علامت اختصاصی آنها که در نرم افزار مینی تب استفاده شده، ارائه شده است. جدول ۲ نشان می‌دهد که به ازای هر مرحله تجربی چه مقدار جریان حاصل می‌شود. برای بررسی آماری نتایج تجربی حاصل و مشخص شدن نحوه تاثیر هر متغیر روی پاسخ حسگر، روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵ درصد با نرم افزار مینی تب اجرا شد. مشخصات کامل مدل در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر مناسب عبارات جدول نشان می‌دهند که مدل حاصل به خوبی قادر به برازش اطلاعات تجربی به دست آمده است. مقادیر بهینه متغیرهای تجربی که منجر به حصول بالاترین مقدار پاسخ حسگر می‌شوند، در شکل ۷ قابل مشاهده است. در شکل ۸ الف متغیرهای دارای برهمکنش بالا به صورت منحنی‌های متقاطع مشخص می‌شوند که دارای تاثیر بالایی بر پاسخ حسگر هستند. این موضوع در تطابق با نتایج حاصل از جدول آنالیز واریانس نیز می‌باشد. متغیرهای دارای منحنی‌های برهمکنش موازی، تاثیر کمتری بر پاسخ حسگر دارند. با استفاده از کانتورهای شکل ۸ ب می‌توان مقدار جریان ولتامتری عاری‌سازی را به ازای هر ترکیبی از مقادیر متغیرها به دست آورد. برای رسم شکل‌های ۷ و ۸ از مقادیر واقعی داده‌ها استفاده شده که در جدول‌های ۱ و ۲ جزئیات آنها ذکر شده است. به منظور بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر عملکرد حسگر، یکی از زیر مجموعه‌های روش‌های رویه پاسخ یعنی روش طراحی مرکب مرکزی جزء میانی مورد استفاده قرار گرفت. این روش امکان تعیین مقدار بهینه چندین متغیر را به طور همزمان با کمترین تعداد مراحل آزمایش فراهم می‌آورد و برهمکنش بین متغیرها را نیز لحاظ می‌کند. همچنان که از جدول آنالیز واریانس، جدول ۳، مشخص است، برهمکنش بین متغیرها دارای تاثیر عمده بر پاسخ حسگر هستند. از سوی دیگر روش‌های مبتنی بر بهینه‌سازی جداگانه متغیرها، برهمکنش بین متغیرها را لحاظ نمی‌کنند، بنابراین قادر به تشخیص دقیق مقدار بهینه متغیرها نیستند، علاوه بر این به انجام تعداد زیادی مراحل تجربی نیازمندند، در حالی که در روش طراحی مرکب مرکزی جزء میانی، می‌توان به طور همزمان مقادیر متغیرها را تغییر داد و با انجام تعداد کمتری آزمایش به مقدار بهینه متغیرها دست یافت.

جدول ۱. مخفف‌های متغیرها و سطوح آنها در HF-CCD

سطح بالا	سطح پایین	متغیرها و مخفف آنها
۵۵٪	۱۵٪	درصد وزنی COF در خمیر کربن (COF)
۲۵۰s	۵۰s	زمان پیش تغلیظ نقره (Time)
۰/۷۵V	-۱/۲۵V	پتانسیل پیش تغلیظ نقره (Pot)
۱۵۰mVs <sup>-1</sup>	۵۰mVs <sup>-1</sup>	سرعت پیمایش پتانسیل (SR)
۱۰	۲	اسیدیته محیط پیش تغلیظ (pH)

جدول ۲. ترکیبات متغیر-سطوح و قله جریان مرحله عاری سازی

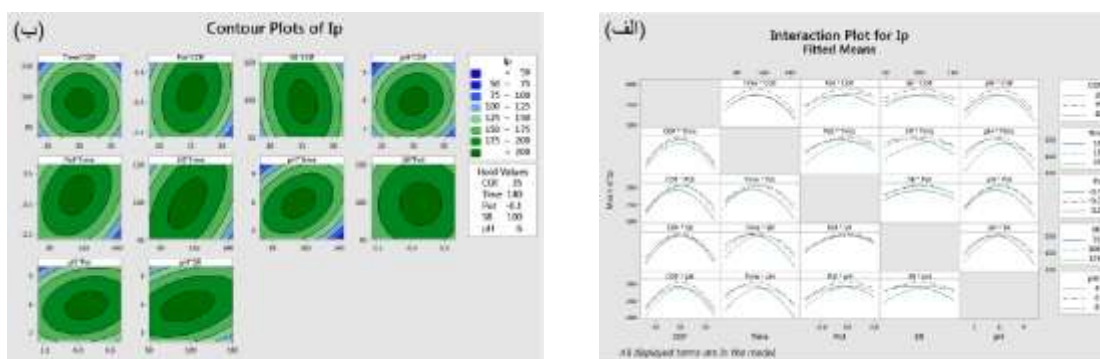
RunOrder	COF	Time	Pot	SR	pH	Ip
1	35	150	-0.25	100	6	200
2	35	150	-0.25	100	2	150
3	45	200	-0.75	125	4	110
4	35	150	-0.25	50	6	180
5	35	150	-0.25	100	6	205
6	35	150	0.75	100	6	190
7	35	150	-0.25	100	6	205
8	45	200	0.25	75	4	141
9	25	100	0.25	125	8	140
10	45	100	-0.75	125	8	130
11	45	200	-0.75	75	8	115
12	35	150	-0.25	100	6	205
13	35	150	-0.25	100	6	215
14	45	100	0.25	75	8	160
15	25	100	0.25	75	4	174
16	55	150	-0.25	100	6	140
17	25	200	0.25	125	4	147
18	25	100	-0.75	125	4	169
19	25	200	-0.75	125	8	155
20	35	150	-0.25	100	10	145
21	45	100	-0.75	75	4	179
22	35	150	-0.25	150	6	185
23	35	150	-1.25	100	6	160
24	45	100	0.25	125	4	142
25	25	200	0.25	75	8	138
26	35	150	-0.25	100	6	207
27	35	250	-0.25	100	6	145
28	15	150	-0.25	100	6	135
29	25	200	-0.75	75	4	130
30	35	50	-0.25	100	6	162
31	25	100	-0.75	75	8	139
32	45	200	0.25	125	8	189

جدول ۳. جدول آنالیز واریانس مدل پیشنهادی

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	20	26072.3	1303.61	68.79	0.000
Linear	5	2036.2	407.23	21.49	0.000
COF	1	10.7	10.67	0.56	0.469
Time	1	840.2	840.17	44.34	0.000
Pot	1	1120.7	1120.67	59.14	0.000
SR	1	10.7	10.67	0.56	0.469
pH	1	54	54	2.85	0.120
Square	5	18070.1	3614.02	190.72	0.000
COF*COF	1	8659.6	8659.64	456.98	0.000
Time*Time	1	5097	5096.97	268.97	0.000
Pot*Pot	1	1787.8	1787.76	94.34	0.000
SR*SR	1	1032.1	1032.14	54.47	0.000
pH*pH	1	6323	6322.97	333.67	0.000
Interaction	10	5966	596.6	31.48	0.000
COF*Time	1	1	1	0.05	0.823
COF*Pot	1	529	529	27.92	0.000
COF*SR	1	182.2	182.25	9.62	0.010
COF*pH	1	306.2	306.25	16.16	0.002
Time*Pot	1	702.2	702.25	37.06	0.000
Time*SR	1	1369	1369	72.24	0.000
Time*pH	1	1681	1681	88.71	0.000
Pot*SR	1	1	1	0.05	0.823
Pot*pH	1	324	324	17.1	0.002
SR*pH	1	870.3	870.25	45.92	0.000
Error	11	208.4	18.95		
Lack-of-Fit	6	87.6	14.6	0.6	0.722
Pure Error	5	120.8	24.17		
Total	31				



شکل ۷. نحوه وابستگی پاسخ حسگر به مقادیر متغیرهای تجربی و مقادیر بهینه متغیرها



شکل ۸. (الف) نمودارهای برهمکنش بین متغیرهای تجربی مختلف، (ب) کانتورهای جریان به ازای ترکیب مختلف متغیرها

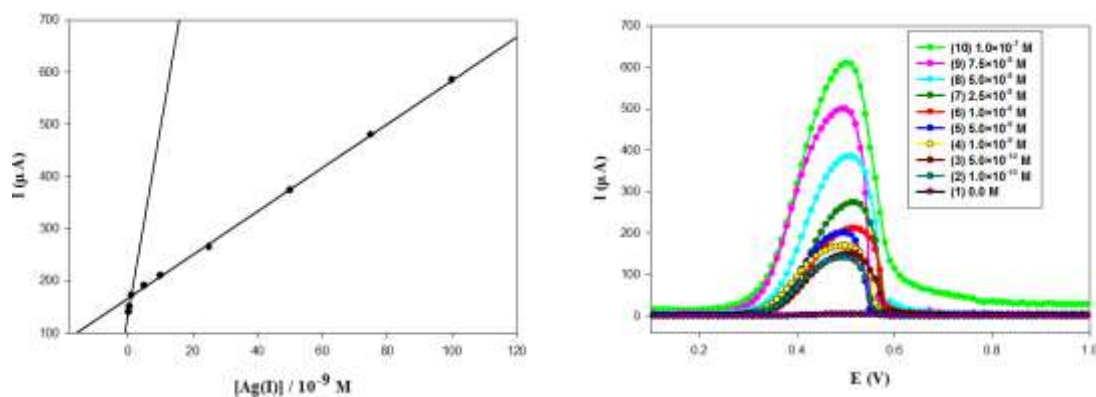
شکل ۷ الف نشان می‌دهد که مقدار بهینه درصد وزنی BT-COF در بافت الکتروود که منجر به دستیابی به مطلوب‌ترین علامت ولتاژمتری عاری‌سازی می‌شود در حدود ۳۶ درصد است. با توجه به نقش موثر COF در پیش‌تغلیظ نقره (شکل ۶)، می‌توان دریافت که کاهش مقدار درصد وزنی BT-COF در بافت الکتروود، بازده پیش‌تغلیظ نقره را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر افزایش درصد وزنی BT-COF که دارای رسانایی نسبی کمی است [۱۷-۱۵ و ۲۱]، موجب افزایش مقاومت انتقال الکترون در مراحل پیش‌تغلیظ و عاری‌سازی شده و پاسخ حسگر را تنزل می‌دهد. تغییرات قله جریان عاری‌سازی به صورت تابعی از زمان پیش‌تغلیظ (شکل ۷ب)، دارای سه ناحیه صعودی، افقی و نزولی است. ناحیه صعودی مربوط به افزایش امکان پیش‌تغلیظ با گذشت زمان بیشتر، ناحیه افقی مربوط به اشباع بافت الکتروود از نقره و ناحیه نزولی مربوط به تخریب COF به علت اعمال پتانسیل منفی در زمان طولانی است. این چنین رفتاری قبلاً نیز برای حسگرهای مبتنی بر مواد شبکه‌ای گزارش شده است [۲۴ و ۲۵]. زمان بهینه پیش‌تغلیظ در حدود ۱۴۰ ثانیه است. پتانسیل اعمال شده در مرحله پیش‌تغلیظ باعث احیای گونه‌های نقره متصل به ساختار COF می‌شود و بنابراین بدیهی است که مقادیر بیشتر مثبت آن نتواند احیای نقره را موجب شود. در سمت پتانسیل‌های خیلی منفی نیز احیای یون‌های هیدروژن رخ می‌دهد و مانع پیش‌تغلیظ موثر نقره می‌شود. (شکل ۷پ). این تغییرات در جریان ولتاژمتری به صورت تابعی از پتانسیل مرحله پیش‌تغلیظ برای سایر حسگرهای مبتنی بر مواد شبکه‌ای نیز سابقه دارد [۲۴ و ۲۵]. پتانسیل بهینه پیش‌تغلیظ ۰/۱- ولت در نظر گرفته شد. شکل ۷ نشان می‌دهد که چگونه سرعت پیمایش پتانسیل روی مقدار جریان عاری‌سازی موثر است. مقدار بهینه سرعت پیمایش پتانسیل در حدود  $100 \text{ mVs}^{-1}$  است. در سرعت پیمایش کم پتانسیل، گرادیان پتانسیل اعمال شده به الکتروود کم است و با توجه به رسانایی کم COF، امکان اکسایش همزمان تمام مقادیر نقره وجود ندارد و در نتیجه جریان انحلال اکسایشی کوچکی حاصل می‌شود. سرعت‌های بالای پیمایش نیز باعث واپیچش در شکل پیک اکسایش شده و اندازه‌گیری جریان قله را مشکل می‌سازند. ضمن اینکه سرعت‌های پیمایش بالاتر پتانسیل باعث پهن شدن پیک می‌شوند و باعث نامطلوب شدن قدرت تفکیک پیک‌ها می‌شوند [۲۶ و ۲۷]. شکل سهمی مربوط به وابستگی جریان DPASV به اسیدیته محلول پیش‌تغلیظ (شکل ۷ث)، بر اساس پروتون‌دار شدن جایگاه‌های اتصال نقره به ساختار COF در

pH کم و همچنین تخریب ساختار COF در pH بالا قابل تفسیر است [۱۶ و ۱۵]. هر دوی این عوامل باعث کاهش مقدار نقره پیش تغلیظ شده می‌شوند. مقدار بهینه pH محلول پیش تغلیظ در حدود ۶ است.

انجام رگرسیون در سطح معنی داری ۵٪ و در گستره ۱/۰-۰/۱ نانومولار به معادله ذیل منجر می‌شود:

$$I_p(DPASV)(\mu A) = 35.90(\pm 5.39) C (nM) + 134.85(\pm 3.50)$$

مبدا است:  $n=3$  و  $R=0.9889$ . همچنین با انجام رگرسیون در سطح معنی داری ۵٪ و در گستره ۱۰۰/۰-۱/۰ نانومولار معادله ذیل حاصل می‌شود:  $I_p(DPASV)(\mu A) = 4.17(\pm 0.03) C (nM) + 166.61(\pm 1.79)$  نشان دهنده خطای استاندارد شیب و عرض از مبدا است:  $n=7$  و  $R=0.9998$ . حد تشخیص نیز با استفاده از ناحیه اول منحنی کالیبراسیون و مبتنی بر قاعده سه برابری سیگنال نسبت به نویز مشخص شد که در حدود ۰/۰۶ نانومولار بود، (شکل‌های ۹ و ۱۰). منحنی کالیبراسیون دارای دو ناحیه خطی است (شکل ۱۰). در گستره غلظتی ۱/۰-۰/۱ نانومولار جریان به تندی افزایش می‌یابد اما در گستره غلظتی ۱۰۰/۰-۱/۰ نانومولار افزایش جریان آهسته‌تر است. چنین رفتاری قبلاً نیز برای الکترودهای اصلاح شده شیمیایی گزارش شده است و علت آن را می‌توان اشباع بافت الکتروده از گونه‌های نقره دانست [۲۸-۳۰]. همچنین دلیل دیگری که برای دو ناحیه‌ای شدن منحنی کالیبراسیون می‌توان در نظر گرفت تغییرات در ضریب تقسیم آنالیت نقره بین بافت الکتروده و محلول‌های دارای غلظت‌های مختلف نقره است [۳۱]. پایداری بلند مدت علامت حسگر مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که پس از ۲۵ روز نگهداری حسگر در آب مقطر، علامت آن معادل ۹۶٪ مقدار اولیه علامت است. تکثیر پذیری حسگر تهیه شده با ثبت جریان قله DPASV برای پنج حسگر که تحت شرایط یکسان ساخته و به کار گرفته شده‌اند مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار انحراف استاندارد نسبی حاصل در حدود پنج درصد بود که مقدار مطلوبی است. همچنین تکرارپذیری حسگر با ثبت پنج جریان قله عاری‌سازی از یک حسگر مورد بررسی قرار گرفت و مقدار انحراف استاندارد نسبی در حدود سه درصد حاصل شد که مطلوب است.



شکل ۹. نمودارهای ولتامتری عاری سازی پالسی تفاضلی پس از شکل ۱۰. فرآیند رگرسیون بر اساس نمودارهای ولتامتری عاری سازی پیش تغلیظ در محلول‌های نقره با غلظت‌های مختلف تحت شرایط پالسی تفاضلی در شکل ۹ بهینه مشخص شده در شکل ۷

### ۳-۳- اثر مزاحمت‌ها در اندازه‌گیری نقره با حسگر تهیه شده

میزان تاثیر مزاحمت‌ها در عملکرد حسگر پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور از محلول‌هایی برای پیش تغلیظ استفاده شد که دارای غلظت ثابتی (۱۰ نانومولار) از آنالیت نقره بودند اما غلظت یون‌های مزاحم به طور پی‌درپی در آنها افزایش می‌یافت. با فرض آنکه مقدار انحراف استاندارد در جریان ولتامتری در هنگام پیش تغلیظ در محلولی که محتوی نقره به تنهایی است، برابر S باشد، مزاحمت یک یون موقعی معنادار در نظر گرفته شد که باعث تغییری برابر ۳S در علامت حسگر شود، هنگامی که پیش تغلیظ در محلول محتوی نقره و مزاحمت انجام شود. بررسی‌های تجربی نشان داد که اغلب یون‌هایی که احتمال دارد همراه نقره در نمونه‌های حقیقی وجود داشته باشند، در سطح غلظتی بالایشان (۱۰۰۰ نانومولار) نیز مزاحمتی در اندازه‌گیری یون نقره ندارند. از جمله می‌توان به یون‌های زیر اشاره کرد: منیزیم، آلومینیم، لیتیم، سدیم، مس (II)، منگنز (II)، پتاسیم، کادمیم (II)، نیکل (II)، روی (II)، باریم، آهن (III)، کروم (III) و سرب. عوامل زیر می‌تواند مبین‌گزینه‌پذیری بالای حسگر پیشنهادی باشد: (الف) نقره دارای پتانسیل استاندارد مثبت بالایی است، بنابراین حتی در پتانسیل ۰/۱- ولت اعمالی در مرحله پیش تغلیظ، احیا و ترسیب می‌شود؛ در حالیکه این پتانسیل پیش تغلیظ برای احیای بسیاری از یون‌های دیگر مناسب نیست. (ب) هیدروکسید نقره دارای حلالیت بالایی [۳۲] است و شرایط برای محلول باقی ماندن یون نقره در محلول پیش تغلیظ با pH=۶ فراهم است. هیدروکسیدهای اغلب یون‌های دیگر دارای حلالیت کمی هستند و اغلب در شرایط محیط پیش تغلیظ با pH=۶ رسوب می‌کنند. (پ) نقره تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس با سیستم الکترونی π گسترده COF دارد؛ اکثر یون‌های دیگر این توانایی را ندارند. (ت) نقره دارای توانایی زیادی در گرفتن زوج الکترون غیر پیوندی گروه‌های نیتروژنی، اکسیژنی و گوگردی موجود در ساختار COF است؛ حال آنکه خیلی از یون‌های دیگر این قابلیت را ندارند [۲۲ و ۲۳]. مجموع این عوامل باعث می‌شود که یون نقره در رقابت با سایر یون‌ها برای دستیابی به جایگاه‌های تشکیل کمپلکس موجود در ساختار COF موفق‌تر باشد. تنها مزاحمت حیوه در اندازه‌گیری نقره قابل توجه بود زیرا حیوه دارای تقریباً همان خصوصیتی است که

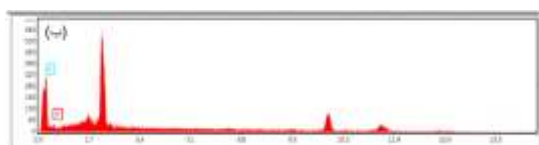
نقره دارد. این الکتروود اصلاح شده برای یون‌های دیگر مناسب نیست. از میان دلایل چهارگانه ذکر شده در فوق برای این موضوع، به طور ویژه می‌توان به پتانسیل احیایی متفاوت کاتیون‌ها اشاره کرد. کاتیون نقره با داشتن پتانسیل استاندارد مثبت بالا (  $0/799$  ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال) [۳۳] به راحتی در اثر پتانسیل اعمالی در مرحله پیش تغلیظ احیا شده و رسوب می‌کند. کاتیون‌های کروم (III) و روی (II) دارای پتانسیل استاندارد خیلی منفی هستند ( $0/424$  - ولت برای کروم و  $0/763$  - ولت برای روی نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال) [۳۳] و تحت پتانسیل اعمال شده در مرحله پیش تغلیظ احیا نمی‌شوند و بنابراین مزاحمتی در تعیین مقدار نقره ندارند. کاتیون آهن (III) دارای پتانسیل مثبت بالایی است ( $0/771$  ولت نسبت به الکتروود هیدروژن نرمال) [۳۳]، با این حال در اندازه‌گیری نقره توسط حسگر تهیه شده مزاحمتی ایجاد نمی‌کند. یون نقره یک اسید لوئیس نرم است، بنابراین دارای برهم کنش قوی با سیستم الکترون‌های مزدوج  $\pi$  گسترده COF است. همچنین نقره با زوج الکترون غیر پیوندی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد موجود در ساختار COF کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهد [۲۲ و ۲۳]. یون آهن (III) یک اسید لوئیس سخت است [۲۲] و توانایی چندانی برای برهمکنش با زوج الکترون‌های غیر پیوندی یا الکترون‌های مزدوج  $\pi$  موجود در ساختار COF ندارد. بنابراین یون آهن (III) قابلیت رقابت با یون نقره برای برهمکنش با ساختار COF را ندارد. در نتیجه احتمال پیش تغلیظ یون آهن (III) بسیار کم است و مزاحمتی در اندازه‌گیری نقره ندارد.

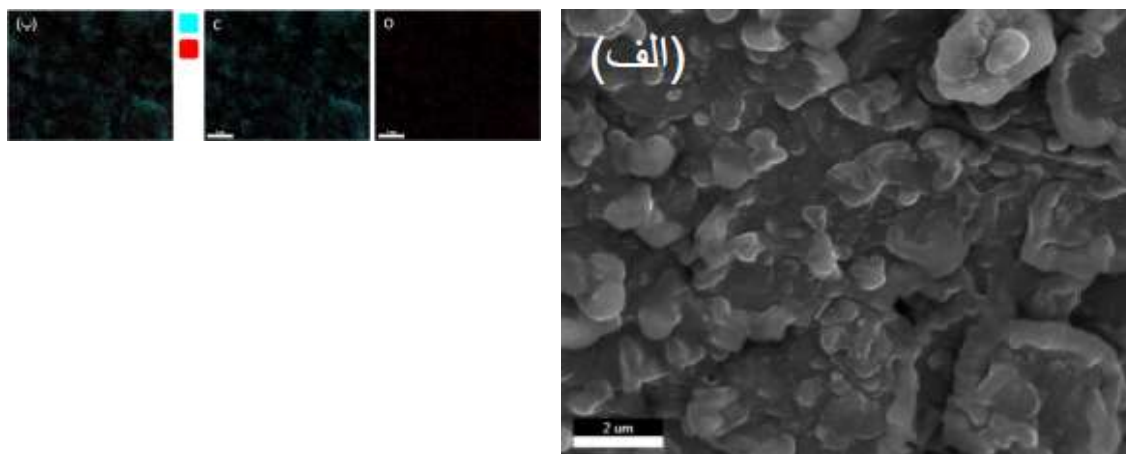
### ۳-۴- اصول عملکرد حسگر

برای بررسی اصول عملکرد حسگر از روش‌های الکتروشیمیایی و SEM/EDS/MAP استفاده شد. ابتدا الکتروود اصلاح شده به مدت ۴۸ ساعت در محلول  $10^{-7} \times 1/0$  مولار نقره و تحت شرایط بدون اعمال پتانسیل قرار داده شد. سپس برای احیای گونه‌های نقره موجود در بافت الکتروود، و در یک محلول پتاسیم نیترات، پتانسیل  $0/1$  - ولت که از قبل به عنوان پتانسیل بهینه پیش تغلیظ مشخص شده بود، به الکتروود اعمال شد. وقتی این الکتروود در معرض عملیات DPASV قرار گرفت، جریان کمتری نسبت به حالتی که پیش تغلیظ با اعمال پتانسیل انجام شده بود، به دست آمد، (شکل‌های عت و عث). از این نتایج می‌توان فهمید که ابتدا در طی مرحله پیش تغلیظ، اتصال نقره به عناصر تشخیص در ساختار COF رخ می‌دهد و سپس پتانسیل اعمال شده باعث احیای گونه‌های نقره می‌شود و جایگاه‌های هسته‌گذاری اولیه را تشکیل می‌دهد. این جایگاه‌های هسته‌گذاری اولیه، باعث افزایش تعداد و اندازه بلورهای نقره ترسیب شده می‌شوند و موجب پیش تغلیظ موثر یون نقره می‌شوند که در نهایت علامت DPASV را تقویت کرده و باعث افزایش حساسیت حسگر و کاهش حد تشخیص می‌شود. همچنین برای بررسی نحوه عملکرد حسگر تهیه شده از روش SEM/EDS/MAP نیز استفاده شد. شکل‌های ۱۱ الف-پ تصاویر SEM/EDS/MAP را برای الکتروود اصلاح نشده قبل از پیش تغلیظ در محلول نقره نشان می‌دهد. همچنان که ملاحظه می‌شود تنها علامت‌های قابل مشاهده مربوط به کربن و اکسیژن است. شکل‌های ۱۲ الف-پ تصاویر SEM/EDS/MAP را برای الکتروود اصلاح نشده پس از پیش تغلیظ در محلول نقره  $10^{-4} \times 1/0$  مولار نشان می‌دهد. عدم وجود علامت نقره نشان می‌دهد که بافت الکتروود کربن به تنهایی قادر به

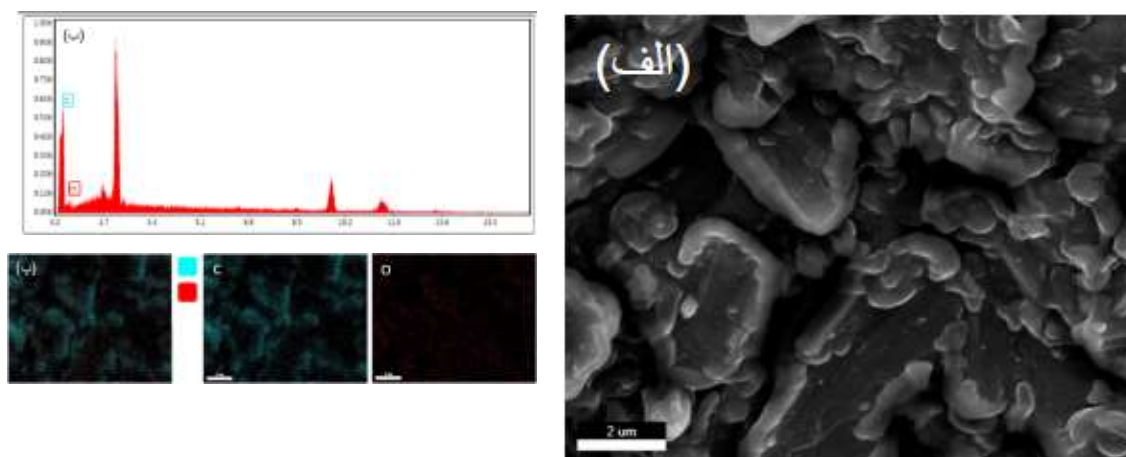


پیش تغلیظ مقدار قابل تشخیصی از نقره نیست. این نتایج دقیقا در تطابق با نتایج مطالعات ولتامتری حاصل شده در شکل ۵پ و شکل ۶ب است که هیچ کدام برای الکتروود اصلاح نشده جریان قابل توجهی را نشان نمی‌دهند. شکل‌های ۱۳ الف-پ مربوط به الکتروود اصلاح شده قبل از پیش تغلیظ در محلول نقره است. مشاهده می‌شود که نسبت به شکل‌های قبل، سیگنال نیتروژن و گوگرد نیز افزوده شده است که مربوط به وجود COF تهیه شده در بافت الکتروود است. در شکل‌های ۱۴ الف-پ که پس از پیش تغلیظ الکتروود اصلاح شده در محلول نقره  $10^{-4} \times 1/0$  مولار ثبت شده اند، علاوه بر علامت‌های کربن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد، اکنون علامت نقره نیز مشاهده می‌شود. این نتایج در همخوانی با نتایج بررسی‌های ولتامتری چرخه ای شکل ۵ و بررسی‌های ولتامتری شکل ۶ث هستند که نشان می‌دهند فقط پس از اصلاح بافت الکتروود با COF، مقدار قابل توجهی نقره پیش تغلیظ می‌شود. بنابراین بافت الکتروود به تنهایی قادر به پیش تغلیظ نقره نیست و COF با خصوصیات ویژه خود عامل اصلی پیش تغلیظ نقره است. نقش اصلی COF در پیش تغلیظ نقره و همچنین عوامل توانایی الکتروود اصلاح شده در پیش تغلیظ مقدار قابل توجهی نقره را می‌توان مربوط به عوامل ذیل دانست: (۱) عناصر کوردیناسیون متعدد موجود در ساختار COF مثل زوج الکترون غیر پیوندی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد باعث تشکیل کمپلکس پایدار با نقره می‌شوند. همچنین از آنجا که یون نقره یک اسید لوئیس نرم است، به راحتی قادر به برهم کنش با سیستم الکترون‌های مزدوج  $\pi$  گسترده موجود در ساختار COF است، بنابراین شرایط برای اتصال یون‌های نقره به ساختار COF به خوبی مهیا است [۲۲ و ۲۳]. (۲) BT-COF دارای تخلخل بالایی است [۱۵ و ۱۶] که امکان ترسیب مقدار زیادی نقره را در بافت الکتروود فراهم می‌کند. یون‌های نقره به راحتی می‌توانند وارد کانال‌های COF شوند و این شرایط، مقاومت انتقال جرم را در مراحل پیش تغلیظ و DPASV کاهش می‌دهد. (۳) علاوه بر این، هم مساحت سطح بالای COF و هم تخلخل بالای آن، زمینه دسترسی آسان نقره به جایگاه‌های کوردیناسیون COF را چه در سطح COF و چه در درون کانال‌های آن فراهم می‌کند و به این ترتیب ممانعت فضایی برای تشکیل کمپلکس بین نقره و ساختار BT-COF کاهش می‌یابد. (۴) همچنین در سطح پتانسیل اعمال شده در هنگام پیش تغلیظ، یون‌های نقره احیا می‌شوند اما بسیاری از یون‌های دیگر فعالیت الکتروشیمیایی ندارند. (۵) یون نقره حتی در pH بالا نیز محلول می‌ماند [۳۲] و حال آنکه بسیاری از یون‌های دیگر در pH مورد استفاده در مرحله پیش تغلیظ رسوب می‌کنند و مزاحمتی در پیش تغلیظ نقره ایجاد نمی‌کنند. مجموع این خصوصیات BT-COF و یون نقره موجب ترسیب مقدار قابل توجهی نقره می‌شود.

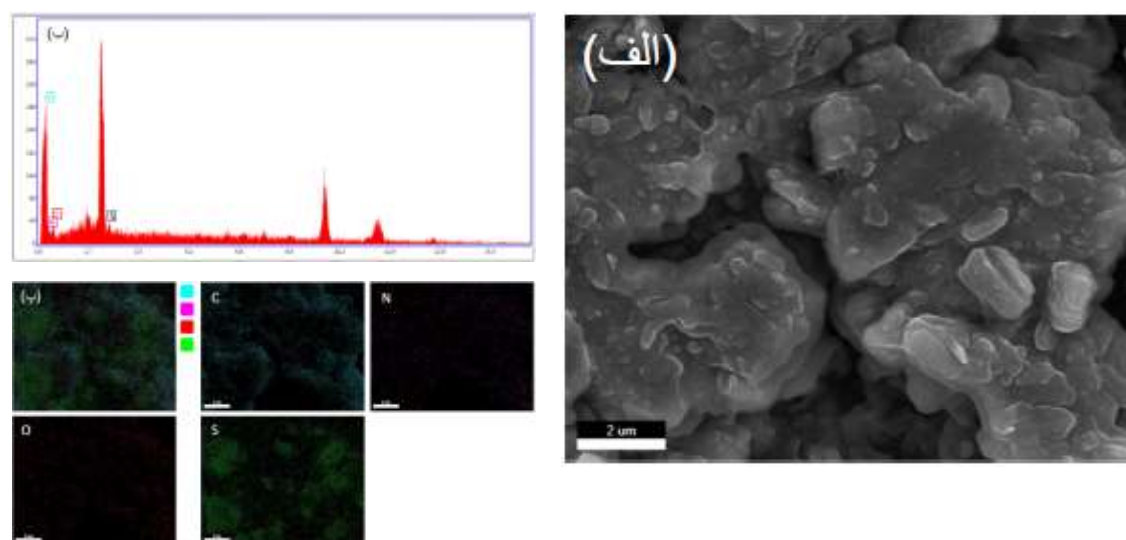




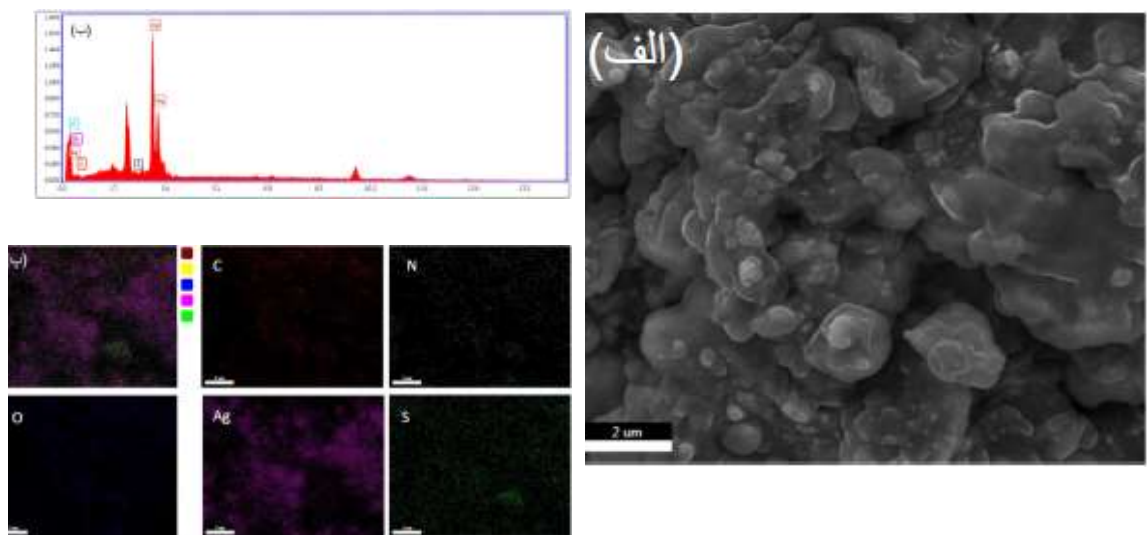
شکل ۱۱. تصاویر SEM/EDS/MAP برای الکترود اصلاح نشده قبل از پیش‌تغلیظ (الف-پ). اطلاعات SEM، بزرگنمایی: ۱۰۰۰۰، علامت: الکترون ثانویه، آشکارساز: اورهارت-تورنلی، ولتاژ بالا: ۲۵/۰ کیلو ولت، زمان پیمایش: ۱۱۱/۱۱ ثانیه



شکل ۱۲. تصاویر SEM/EDS/MAP برای الکترود اصلاح نشده پس از پیش‌تغلیظ در محلول نقره (الف-پ). اطلاعات SEM، بزرگنمایی: ۱۰۰۰۰، علامت: الکترون ثانویه، آشکارساز: اورهارت-تورنلی، ولتاژ بالا: ۲۵/۰ کیلو ولت، زمان پیمایش: ۱۱۱/۱۱ ثانیه



شکل ۱۳. تصاویر SEM/EDS/MAP برای الکترود اصلاح شده قبل از پیش‌تغلیظ (الف-پ). اطلاعات SEM، بزرگنمایی: ۱۰۰۰۰، علامت: الکترون ثانویه، آشکارساز: اورهارت-تورنلی، ولتاژ بالا: ۲۵/۰ کیلو ولت، زمان پیمایش: ۱۱۱/۱۱ ثانیه



شکل ۱۴. تصاویر SEM/EDS/EDS-MAP برای الکتروود اصلاح شده پس از پیش تغلیظ در محلول نقره (الف-ب). اطلاعات SEM، بزرگنمایی: ۱۰۰۰۰، علامت: الکترون ثانویه، آشکارساز: اورهارت-تورنلی، ولتاژ بالا: ۲۵/۰ کیلو ولت، زمان پیمایش: ۱۱۱/۱۱ ثانیه

### ۳-۵- تجزیه نمونه حقیقی

مقدار نقره در پماد سوختگی با استفاده از حسگر تهیه شده تعیین شد، جدول ۴. برای تعیین مقدار نقره در پماد سوختگی سولفا دی آزین نقره، ۶۵/۰ میلی لیتر آب دیونیزه، ۳۰/۰ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ و ۵/۰ میلی لیتر پر کلریک اسید غلیظ به ۶/۰ گرم از نمونه پماد افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد و سپس تا دمای حدود ۵۰ درجه سلسیوس سرد شد. ۲۰/۰ میلی لیتر هیدروژن پروکسید اضافه شد و پس از گرم کردن مخلوط در دمای حدود ۲۰۰ درجه سلسیوس و خشک شدن کامل نمونه، جامد حاصل در آب دیونیزه حل شد و با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت. آزمون‌های آماری نشان داد که تطابق خوبی بین صحت و دقت روش پیشنهادی با روش اسپکتروفوتومتری جذب اتمی شعله (FAAS) وجود دارد، جدول ۴.

نمونه	BT-COF/CPE	FAAS	$F_{calculated} (F_{4,4,0.05}=9.60)$	$t_{experimental} (t_{critical(0.05,8)}=2.31)$	جدول ۴. مقدار نقره در پماد سوختگی سولفادی آزین نقره بر حسب میلی گرم نقره در گرم پماد ( $\pm$ مقادیر انحراف استاندارد هستند، $n=5$ )
پماد سولفادی آزین	$3/0.21 \pm 0/0.04$	$3/0.25 \pm 0/0.03$		۱/۹۷	۱/۷۰

تاکنون تحقیقات متعددی بر اندازه‌گیری نقره تمرکز داشته‌اند [۳۴ و ۳۵] که به بعضی از آنها در جدول ۵ اشاره شده است. در مقایسه با اکثر روش‌های قبلی [۴۰-۳۴]، حسگر تهیه شده در این تحقیق دارای حد تشخیص و دامنه خطی مطلوب‌تری است. همچنین باید گزینش پذیری بالای حسگر پیشنهادی را یکی از نقاط قوت آن دانست زیرا برخلاف بعضی از روش‌های قبلی [۴۱]، برای رفع مزاحمت‌ها احتیاجی به استفاده از عوامل پوشاننده ندارد. علاوه بر این، مقایسه ساختار حسگر تهیه شده در این تحقیق با حسگرهای دیگر نشان می‌دهد که این حسگر ساده‌تر و ارزان‌تر است.

جدول ۵ مقایسه روش پیشنهادی با روش های قبلی اندازه گیری نقره

روش	گستره پاسخ خطی	حد تشخیص	مرجع
ولتامتری عاری سازی آندی موج مربعی	۲/۰-۰/۲۵ میکرومولار	۱۰۶ نانومولار	[۳۶]
ولتامتری عاری سازی آندی پالسی تفاضلی	۷/۰-۱/۰ نانومولار	۰/۲ نانومولار	[۳۷]
ولتامتری عاری سازی آندی پالسی تفاضلی	۹۳ نانومولار - ۹/۳ میکرومولار	۳۰ نانومولار	[۳۸]
ولتامتری عاری سازی آندی موج مربعی	۱۸۰-۲۳ نانومولار	۱۲ نانومولار	[۳۹]
ولتامتری عاری سازی آندی پالسی تفاضلی	۲۸۰-۰/۵ نانومولار	۰/۱۲ نانومولار	[۴۰]
ولتامتری عاری سازی آندی پالسی تفاضلی	۱۰۰-۰/۱ نانومولار	۰/۰۶ نانومولار	این تحقیق

#### ۴- نتیجه گیری

ساخت و استفاده از یک الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذرات BT-COF، به عنوان حسگر ولتامتری جهت اندازه گیری یون نقره، مبنای این کار تحقیقاتی بوده است. فرآیندهای شناسایی متعددی هم بر روی BT-COF تهیه شده انجام شد که صحت تهیه آن را نشان داد و هم اینکه اعتبارپذیری عملکرد تجزیه‌ای حسگر را تایید کرد. داده‌های تجربی حاصل به خوبی در یک مدل درجه دوم حاصل از روش HF-CCD، برازش شدند. نقش اصلی BT-COF در این حسگر را می‌توان مرتبط با وجود جایگاه‌های اتصال زیاد در ساختار آن برای برهمکنش با نقره (اتم‌های اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و نیز الکترون‌های سیستم  $\pi$ )، مساحت سطح زیاد و حجم بالای حفرات BT-COF دانست که باعث کاهش ممانعت فضایی هنگام تشکیل کمپلکس بین نقره و ساختار COF می‌شود و همچنین دستیابی نقره به گروه‌های عاملی درون کانال‌های COF را تسهیل می‌کنند و علاوه بر این فضایی بزرگ را برای ترسیب مقدار زیادی نقره فراهم می‌کنند.

جنبه‌های جدید این تحقیق می‌تواند زمینه‌های گسترش استفاده از BT-COF را فراهم نماید، از جمله اینکه: (۱) حساسیت و گزینش‌گری بالای حسگر نسبت به نقره نشان داد که BT-COF می‌تواند با گروه‌های عاملی فراوانی که دارد به عنوان یک گونه حساس مناسب در ساخت حسگر ولتامتری برای نقره استفاده شود. حفرات موجود در ساختار BT-COF هم امکان انتقال جرم را در مراحل پیش‌تغلیظ و عاری سازی فراهم می‌سازند و هم حجم وسیعی را برای ترسیب مقدار زیادی نقره فراهم می‌آورند.

(۲) مقدار بهینه BT-COF در ساختار حسگر با استفاده از روش HF-CCD به نحوی مشخص شد که هم مقدار COF برای پیش‌تغلیظ موثر نقره کافی باشد که در این صورت حساسیت مناسبی برای حسگر حاصل می‌شود و همچنین اینکه مقدار BT-COF در ساختار حسگر آنقدر زیاد نباشد که باعث افزایش مقاومت انتقال بار در طی فرآیندهای پیش‌تغلیظ و عاری سازی بشود.

(۳) با لحاظ کردن دقیق اثرات جملات مرتبه اول، مرتبه دوم و جملات مربوط به برهمکنش بین متغیرها با استفاده از روش HF-CCD، هم شرایط پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی (مثل pH و پتانسیل) برای BT-COF مشخص شد که منجر به حصول دقت بالای عملکرد حسگر می‌شود و هم شرایط برای دستیابی به بالاترین بازدهی پیش‌تغلیظ مشخص شد تا بالاترین جریان عاری‌سازی و در نتیجه حساسیت بالایی برای حسگر حاصل شود.

(۴) با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی و همچنین روش‌های SEM/EDS/MAP، مکانیسم کاری حسگر مورد بررسی قرار گرفت تا مراحل مختلف عملکرد حسگر به طور مجزا بررسی شود و نیز محدودیت‌های احتمالی عملکرد حسگر مشخص شود تا معلوم شود که چگونه می‌توان به حداکثر علامت حسگر دست یافت.

(۵) با توجه به اینکه در این تحقیق شرایط پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی BT-COF مشخص شد می‌توان از این اطلاعات جهت ساخت حسگرها و ابزارهای الکتروشیمیایی دیگر مثل باتری‌ها و ابرخازن‌ها بهره جست. از آنجا که در این تحقیق مشخص شد که نقره قابلیت تشکیل کمپلکس پایدار با محل‌های اتصال در ساختار BT-COF را دارد، می‌توان از آن برای حذف نقره از محیط‌های آبی استفاده کرد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا برای حمایت از این تحقیق تشکر می‌شود.

#### ۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Guo, L., Chen, W., Li, Y., Wei, Z., Li, F., & Li, C. (2023). Imine-linked covalent organic frameworks with controllable morphology. *Materials Chemistry and Physics*, 301(1), 127645.
- [2] Yang, H., Chen, Y., Suen, S., & Lee, R. (2023). Triazine-based covalent organic framework/carbon nanotube fiber nanocomposites for high-performance supercapacitor electrodes. *Polymer*, 273, 125853.
- [3] Su, Z., Huang, J., Wang, R., Zhang, Y., Zeng, L., Zhang Y., & Fan, H. (2023). Multilayer structure covalent organic frameworks (COFs) linking by double functional groups for advanced K<sup>+</sup> batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 639, 7-13.
- [4] Chen, H., Yuan, X., Wang, H., Yu, H., & Jiang, L. (2021). Nanostructured covalent organic frameworks with elevated crystallization for (electro)photocatalysis and energy storage devices. *Journal of Materials Science*, 56, 13875–13924.
- [5] Wang, Y., Li, Y., Wang, Z., Allan, P., Zhang, F., & Lu, Z. (2020). Reticular chemistry in electrochemical carbon dioxide reduction. *SCIENCE CHINA Materials*, 63(7), 1113–1141.
- [6] Meng, Z., & Mirica, K. A. (2021). Covalent organic frameworks as multifunctional materials for chemical detection. *Chemical Society Reviews*, 50, 13498-13558.
- [7] Aslam, A. A., Irshad, A., Nazir M. S., & Atif, M. (2023). A review on covalent organic frameworks as adsorbents for organic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 400, 136737.
- [8] Huang, X., Sun, C., & Feng, X. (2020). Crystallinity and stability of covalent organic frameworks. *Science China Chemistry*, 63, 1367–1390.
- [9] Xu, H., Gao, J., & Jiang, D. (2015). Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. *Nature Chemistry*, 7, 905–912.

- [10] Feng, J., Li, Y., Zhang, Y., Xu, Y., & Cheng, X. (2022). Adsorptive removal of indomethacin and diclofenac from water by polypyrrole doped-GO/COF-300 nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132499.
- [11] Jin, P., Niu, X., Gao, Z., Xue, X., Zhang, F., Cheng, W., Ren, C., Du, H., Manyande, A., & Chen, H. (2021). Ultrafine Platinum Nanoparticles Supported on Covalent Organic Frameworks As Stable and Reusable Oxidase-Like Catalysts for Cellular Glutathione Detection. *ACS Applied Nano Materials*, 4(6), 5834–5841.
- [12] Zhu, L., & Zhang, Y. (2017). Crystallization of Covalent Organic Frameworks for Gas Storage Applications. *Molecules*, 22(7), 1149-1177.
- [13] Lu, Q., Ma, Y., Li, H., Guan, X., Yusran, Y., Xue, M., Fang, Q., Yan, Y., Qiu, S., & Valtchev, V. (2018). Postsynthetic Functionalization of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Selective Extraction of Lanthanide Ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(21), 6042-6048.
- [14] Wei, D., Zhang, A., Ai, Y., & Wang, X. (2020). Adsorption Properties of Hydrated Cr<sup>3+</sup> Ions on Schiff-base Covalent Organic Frameworks: A DFT Study. *Chemistry—An Asian Journal*, 15(7), 1140-1146.
- [15] Wang, G., Li, S., Yan, C., Lin, Q., Zhu, F., Geng, Y., & Dong, Y. (2020). A benzothiadiazole-based covalent organic framework for highly efficient visible-light driven hydrogen evolution. *Chemical Communications*, 56, 12612-12615.
- [16] Li, Q., Wang, J., Zhang, Y., Ricardez-Sandoval, L., Bai, G., & Lan, X. (2021). Structural and Morphological Engineering of Benzothiadiazole-Based Covalent Organic Frameworks for Visible Light-Driven Oxidative Coupling of Amines. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 39291–39303.
- [17] Chen, W., Yang, Z., Xie, Z., Li, Y., Yu, X., Lu, F., & Chen, L. (2019). Benzothiadiazole functionalized D–A type covalent organic frameworks for effective photocatalytic reduction of aqueous chromium(VI). *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 998-1004.
- [18] Qin, N., Mao, A., Li, L., Yang, X., Liu, J., Chen, K., Zhai, L., Liang, R., & Mi, L. (2022). Construction of benzothiadiazole-based D-A covalent organic frameworks for photocatalytic reduction of Cr (VI) and synergistic elimination of organic pollutants. *Polymer*, 262, 125483.
- [19] Lin, C., Liu, X., Yu, B., Han, C., Gong, L., Wang, C., Gao, Y., Bian, Y., & Jiang, J. (2021). Rational Modification of Two-Dimensional Donor–Acceptor Covalent Organic Frameworks for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 27041–27048.
- [20] Mathews, P. G. (2005). *Design of Experiments with MINITAB*. ASQ Quality Press. p. 450.
- [21] Bhambri, H., Khullar, S., Sakshi, & Mandal, S. K. (2022). Nitrogen-rich covalent organic frameworks: a promising class of sensory materials. *Materials Advances*, 3, 19-124.
- [22] Pearson, R. G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533–3539.

- [23] Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. Reed Educational and Professional Publishing Ltd. pp. 1179, 1187, 1196.
- [24] Wang, Y., Du, K., Chen, Y., Li, Y., & He, X. (2016). Electrochemical determination of lead based on metal-organic framework MIL-101(Cr) by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Analytical Methods*, 8, 3263-3269.
- [25] Wang, Y., Ge, H., Wu, Y., Ye, G., Chen, H., & Hu, X. (2014). Construction of an electrochemical sensor based on amino-functionalized metal-organic frameworks for differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead. *Talanta*, 129, 100-105.
- [26] Cruz-Hernández, Y., Villalobos, M., González-Chavez, J. L., & Martínez-Villegas, N. (2019). Optimizing the differential pulse anodic stripping voltammetry method with a hanging mercury electrode for thallium (I) determination in the presence of lead (II) and copper (II) for application in contaminated soils. *Revista Internacional De Contaminación Ambiental*, 35(2), 481-494.
- [27] Aqmar, N. Z. N., Abdullah, W. F. H., Zain, Z. M., & Rani, S. (2018). Embedded 32-bit Differential Pulse Voltammetry (DPV) Technique for 3-electrode Cell Sensing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 340, 012016.
- [28] Shiu, K., & Chan, O. (1995). Electroanalysis of copper species at polypyrrole-modified electrodes bearing alizarin red S ligands. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 388, 45-51.
- [29] Shiu, K., Pang, S., & Cheung, H. (1994). Electroanalysis of metal species at polypyrrole-modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 367, 115-122.
- [30] Faraji, F., Tavakoli, H., Jafari, M., Eidi, A., & Divsalar, A. (2023). Electrochemical study of the effect of radiofrequency on glutamate oxidase activity using a glutamate oxidase-based biosensor. *Heliyon*, 9, e15911.
- [31] Gehron, M. J., & Brajter-Toth, A. (1986). Voltammetric Behavior of Iron(II) at Electrodes Modified with Quaternized Poly(4-vinylpyridine) Cross-Linked with Bathophenanthrolinedisulfonic Acid. *Analytical chemistry*, 58(7), 1488-1492.
- [32] Sauls, F. C. (2013). A Simple Determination of the  $\text{Ag}_2\text{O}$  Solubility Product by Potentiometric Determinations of Both  $\text{Ag}^{+1}$  and  $\text{OH}^{-1}$ . *Journal of Chemical Education*, 90(9), 1212-1214.
- [33] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods*. John Wiley & Sons, Inc. pp. 808-810.
- [34] Rievaj, M., Culková, E., Šandorová, D., Durdiak, J., Bellová, R., & Tomčík, P. (2023). A Review of Analytical Techniques for the Determination and Separation of Silver Ions and Its Nanoparticles. *Nanomaterials*, 13, 1262.
- [35] Xu, K., Pérez-Ràfols, C., Cuartero, M., & Crespo, G. A. (2021). Electrochemical detection of trace silver. *Electrochimica Acta*, 374, 137929.

- [36] Wasiewska, L. A., Seymour, I., Patella, B., Inguanta, R., Burgess, C. M., Duffy, G., & O’Riordan, A. (2021). Reagent free electrochemical-based detection of silver ions at interdigitated microelectrodes using in-situ pH control. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 333, 129531.
- [37] Culková, E., Lukáčová-Chomisteková, Z., Bellová R. Melicherčíková, D., Durdiak, J., Rievaj, M., Vojs, M., & Tomčík, P. (2020). Voltammetric detection of silver in commercial products on boron doped diamond electrode: stripping at lowered potential in the presence of thiosulfate ions. *Monatshefte für Chemie*, 151, 1009–1017.
- [38] Liu, Q., Li, J., Yang, W., Zhang, X., Zhang, C., Labbé, C., Portier, X., Liu, F., Yao, J., & Liu, B. (2020). Simultaneous detection of trace Ag(I) and Cu(II) ions using homoepitaxially grown GaN micropillar electrode. *Analytica Chimica Acta*, 1100, 22-30.
- [39] Hernández, D., Cepriá, G., Laborda, F., & Castillo, J. R. (2019). Detection and Determination of Released Ions in the Presence of Nanoparticles: Selectivity or Strategy?. *Electroanalysis*, 31(2), 405-410.
- [40] Zhiani, R., Ghanei-Motlag, M., & Razavipanah, I. (2016). Selective voltammetric sensor for nanomolar detection of silver ions using carbon paste electrode modified with novel nanosized Ag(I)-imprinted polymer. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 554–560.
- [41] Kolpakova, N. A., Sabitova, Z. K., Sachkov, V. I., Medvedev, R. O., Nefedov, R. A., & Orlov, V. V. (2019). Determination of Au (III) and Ag (I) in Carbonaceous Shales and Pyrites by Stripping Voltammetry. *Minerals*. 9(2), 78.