

اندازه‌گیری ولتامتری ۲-نیتروفنول با استفاده از الکتروُد شیشه اصلاح شده با چارچوب‌های فلز-آلی

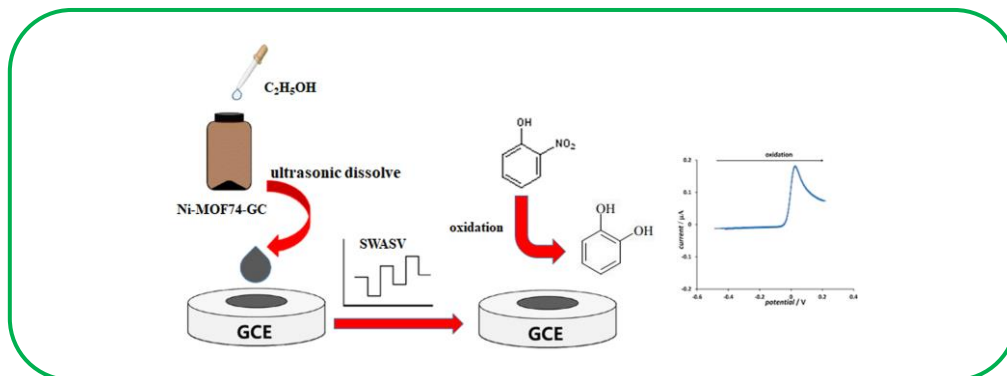
ابوالفضل کیاصدر^۱، سیده مریم سجادی^{۱*}، مهدی بقایی^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت: ۱۷ آذر ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۲۴ بهمن ۱۴۰۳

چکیده: در این مطالعه یک اصلاحگر جدید بر پایه چارچوب‌های فلز-آلی نیکل و بتا-سیکلودکسترین سنتز شده است، که با آن حسگر الکتروشیمیایی کربن‌شیشه‌ای اصلاح شد و برای اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول به عنوان یک آلاینده مهم زیست‌محیطی به کار برده شد. نانوامیزه سنتز شده با روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل‌فوریه مشخصه‌یابی شد، که نتایج آنها سنتز درست اصلاحگر جدید را بر پایه چارچوب‌های فلز-آلی نیکل و بتاسیکلودکسترین تایید کردند. روش‌های ولتامتری موج مربعی و عریان‌سازی آندی برای اندازه‌گیری استفاده شد و عامل‌های موثر نظیر نوع بافر، مقدار pH، سرعت روبش پتانسیل و زمان تجمع آنالیت بهینه شد. نمودار کالیبراسیون برای گستره غلظتی ۷-۱۸۰ ppm در شرایط بهینه تعیین شد. نمودار کالیبراسیون شامل دو ناحیه خطی با ضریب همبستگی ۰/۹۸۹۷ و ۰/۹۹۷۴ به ترتیب برای گستره غلظتی ۷-۱۰۰ ppm و ۱۰۰-۱۸۰ ppm به دست آمد.

کلید واژه: الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح شده، چارچوب‌های فلز-آلی، عریان‌سازی آندی، ۲-نیتروفنول، ولتامتری موج مربعی



۱- مقدمه

یکی از چالش‌هایی که بشر از دیرباز با آن مواجه است، مسئله آلاینده‌های آبی است. ترکیب‌های نیتروآروماتیک مانند نیتروفنول‌ها از جمله آلاینده‌های سرطان‌زا به شمار می‌روند [۱]. نیتروفنول‌ها به دلیل حلالیت بالا، پایداری زیاد در محیط‌های آبی و اثرهای زیست‌محیطی، اهمیت دارند [۲]. از میان نیتروفنول‌ها، ۲-نیتروفنول به دلیل کاربرد گسترده در تولید داروها، علف‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها، ماده اصلی مواد منفجره، حلال‌ها و رنگ‌ها بسیار مهم است [۳]. روش‌های تجزیه‌ای بسیاری برای اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول استفاده شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های طیف‌سنجی، کروماتوگرافی

گازی، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، الکتروفورز مویینه، طیف‌سنجی‌های جرمی و فلورسانس اشاره کرد، که بیشتر آنها به دلیل گران بودن، زمانبری، پیچیدگی و حجم بالای مصرف حلال آلی مورد استقبال پژوهش‌گران قرار نمی‌گیرند [۴ و ۵]. از بین روش‌های مختلف، روش‌های الکتروشیمیایی مبتنی بر اصلاح الکتروُد‌ها به دلیل برتری‌هایی نظیر پاسخ سریع، آماده‌سازی آسان، هزینه کم، امکان کوچک‌سازی، حساسیت بالا و گزینش‌پذیری مورد توجه قرار گرفته اند [۶ و ۷].

ولتامتری از جمله روش‌های الکتروشیمیایی است که در آن از یک سامانه سه‌الکترودی (الکتروُدکار، الکتروُد مرجع و الکتروُد کمکی) استفاده می‌شود که در سطح

وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح خارجی خود آبدوست اما در حفره آبریز می‌باشد، بنابراین، بتا-سیکلودکسترین در آب حل می‌شود و می‌توان انواع مختلفی از مولکول‌های مهمان آبریز درون حفره غیرقطبی آن محبوس کرد. وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار بتا-سیکلودکسترین باعث شده از نظر الکتروشیمی گونه‌ای فعال محسوب شود [۱۲ و ۱۳]. در این پژوهش، اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول با روش الکتروشیمیایی ولتامتری موج مربعی جفت‌شده با ولتامتری جریان‌سازی آندی انجام شد، که در آن از الکتروود اصلاح‌شده جدیدی بر پایه ساختار فلز-آلی، Ni-MOF74 و بتا-سیکلودکسترین استفاده شد که به تفصیل در ادامه به آن پرداخته می‌شود.

۲- روش‌های محاسباتی

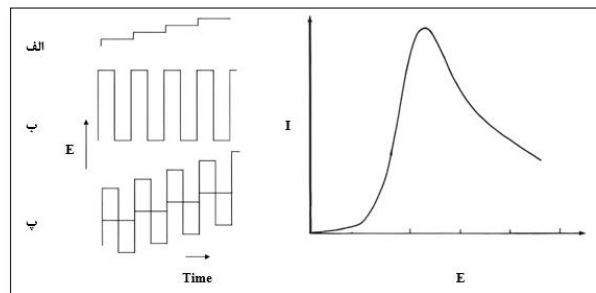
همه محاسبه‌ها در این پژوهش با نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۳] انجام و برای رسم ساختار ترکیب‌ها از نرم افزار گوسویو نسخه ۵ و هایپرکم نسخه ۸/۰/۸ استفاده شد. برای بهینه‌سازی ساختارهای ترسیم‌شده در شکل ۱، از روش نظریه تابعی چگالی، تابع CAM-B3LYP [۱۴] و مجموعه پایه *6-311G برای اتم‌های سبک (شامل گوگرد، هیدروژن، کربن، فسفر، بور و اکسیژن) [۱۵] و مجموعه پایه Lan12dZ برای اتم پلاتین [۱۶] استفاده گردید. محاسبه تحلیل بسامدهای ارتعاشی تمام ترکیب‌های مورد مطالعه، در همان سطحی که ساختارهایشان بهینه شده بود، صورت گرفت و نشان داد که ساختارهای بهینه‌شده در حالت کمینه موضعی بوده و هیچ گونه بسامد منفی نیز برایشان وجود ندارد. پس از بررسی سنج‌های ساختاری و مقایسه با داده‌های تجربی، با کمک محاسبه‌های اوربیتال پیوند طبیعی پیوندی (NBO) برخی از ویژگی‌های الکترونی مانند بالاترین اوربیتال مولکولی پرشده، هومو، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده، لومو، شکاف انرژی و بار جزئی اتم‌ها تحلیل شد. همچنین از روش نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان برای مطالعه ویژگی‌های نوری در دو فاز گاز و حلال کلروفرم استفاده شد. با توجه به این‌که طیف فرابنفش-مرئی این کمپلکس‌ها بیشتر در حلال کلروفرم به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷] و [۱۸]، از حلال کلروفرم در محاسبات نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان در فاز حلال استفاده شد. گفتنی است در همه محاسبه‌ها، اثر حلال با الگوی زنجیره‌های قطبیده (PCM) منظور شده است [۱۹].

۲- روش‌های تجربی و تئوری

۲-۱- مواد شیمیایی و واکنش‌گرها

مواد شیمیایی مصرف‌شده در این پژوهش شامل موارد زیر است، که همگی از شرکت مرک آلمان با خلوص بیش از ۹۹ درصد تهیه شده است، ۲-نیتروفنول (2-NP)، ۵،۲-دی‌هیدروکسی ترفتالیک‌اسید، نیکل (II) نیترات شش‌آبه،

الکتروودکار، آنالیت فعال الکتروشیمیایی که هدف شناسایی و اندازه‌گیری آن می‌باشد، دچار فرایند اکسایش یا کاهش شده و جریان الکتریکی حاصل از آنها با دستگاه ثبت می‌شود [۸]. در ولتامتری، پتانسیل الکتروود کار با کمک یک برنامه پتانسیل (علامت برانگیختگی) تغییر می‌کند و نوع ولتامتری به این علامت برانگیختگی وابسته است. باتوجه به نوع علامت برانگیختگی، ولتامتری انواع مختلفی دارد که شامل ولتامتری روبش خطی پتانسیل، ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری موج مربعی می‌شود [۸]. تاکنون از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول استفاده شده است [۶ و ۷]، در این پژوهش، از روش ولتامتری موج مربعی استفاده شده است که سرعت و حساسیت بالای آنالیز از برتری‌های بارز این روش می‌باشد. علامت برانگیختگی ولتامتری موج مربعی در شکل ۱ قسمت (پ) نشان داده شده است، که از برهم نهی سلسله تپ‌های شکل (ب) بر علامت برانگیختگی پلکانی شکل (الف) بوجود می‌آید.



شکل ۱. علامت برانگیختگی و ولتاموگرام ولتامتری موج مربعی.

اصلاح سطح الکتروود کار با اصلاحگر مناسب، سبب افزایش کارایی آن در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی می‌شود [۹]. چارچوب‌های فلز-آلی، از جمله ساختارهایی‌اند که به دلیل تخلخل بالا، سطح وسیع، انعطاف‌پذیری، تنوع ساختاری، توانایی جذب قابل توجه و پایداری شیمیایی بالا توجه پژوهشگران را برای اصلاح الکتروودها جلب کرده‌اند [۱۰ و ۱۱]. این ساختارها از یون‌های فلزی نظیر نیکل، آهن، مس، زیرکونیوم یا خوشه‌هایی که با لیگاندهای آلی مانند ترفتالیک‌اسید، ایمیدازول‌ها کوردینه‌شده، تشکیل می‌شوند و ساختارهای یک، دو یا سه بعدی متخلخل را می‌سازند. پژوهشگران از طریق جفت‌کردن ساختارهای فلز-آلی با نانوذره‌های مختلف، نانوامیزه‌های چارچوب‌های فلز-آلی را می‌سازند که با این کار باعث بهبود کارایی، افزایش رسانایی و بالا بردن سطح مقطع آنها می‌شوند [۱۰].

بتا-سیکلودکسترین (β -CD) با شکل مخروطی، به دلیل

دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، نانوامیزه Ni-MOF74/Fe₃O₄/SiO₂/NH₂ سنتز شد، و در آخرین مرحله، ۱/۰ گرم از این نانوامیزه به همراه ۱ گرم بتا-سیکلودکسترین در ۲۰ میلی‌لیتر حلال DMF حل و به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. محصول ۳ بار با DMF و آب شستشو داده شد و رسوب حاصل ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و برای آنالیزهای بیشتر استفاده شد.

۲-۴- قطر گذاری الکتروکربن شیشه‌ای

الکتروکربن شیشه‌ای با کمک کاغذ صیقل و محلول حاوی پودر آلومینا به مدت ۲ دقیقه صیقل داده شد تا سطح الکتروکربن براق شود. سپس الکتروکربن درون اتانول فرو برده شد و به گیره در فضای آزمایشگاه متصل شد تا سطح آن کاملاً خشک شود. ۰/۱ گرم از اصلاحگر سنتز شده به همراه ۱ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد، و در پایان با کمک میکروسرنج، ۳ میکرولیتر از آن را روی سطح براق الکتروکربن شیشه‌ای دارای آهن‌ریا که با کمک گیره و سه پایه روی میز آزمایشگاه ثابت شده بود، قطر گذاری و پس از خشک شدن، از آن برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. در قطر گذاری از میکروسرنج‌های مختلف ۳ و ۵ میکرولیتری استفاده و با هر دو به طور تکرار پذیر قطر گذاری انجام شد، اما به دلیل بهینه‌شدن مصرف اصلاحگر و به منظور جلوگیری از پخش مقدار اضافی اصلاحگر بر روی قسمت خارج از سطح شیشه‌ای الکتروکربن، از میکروسرنج ۳ میکرولیتری گرماتوگرافی گازی استفاده شد.

۲-۵- نحوه انجام آزمایش

الکتروکربن اصلاح شده در سل دستگاه حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول از غلظت‌های مختلف ۲-نیترو فنول در محیط بافری فسفات با pH= ۹/۴ قرار داده شد و با روش الکتروشیمیایی ولتامتری موج مربعی جریان سازی آندی در شرایط مشخص (پتانسیل اولیه ۱۰۰- میلی‌ولت، پتانسیل ثانویه ۱۰۰۰+ میلی‌ولت، سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه و پالس ۵۰۰ میلی‌ولت، پتانسیل جریان سازی ۱۰۰۰- میلی‌ولت و زمان تجمع ۲ دقیقه) اندازه‌گیری انجام و ولتاموگرام‌ها ثبت شد. از آنجایی که در الکتروشیمی عامل‌هایی از قبیل نوع بافر، pH بافر، سرعت روبش پتانسیل، پالس دستگاه و زمان تجمع آنالیت در سطح الکتروکربن اصلاح شده، بسیار حائز اهمیت است این عامل‌ها بهینه شدند.

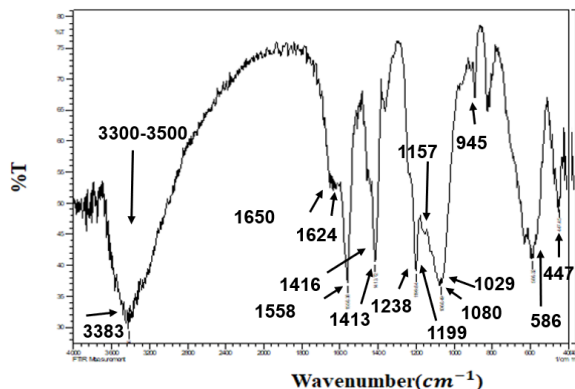
N,N-دی‌متیل فرمامید، اتانول، متانول، تولوئن، آمونیوم هیدروکسید، تترائیل ارتوسیلیکات، ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک‌اسید، نیتریک‌اسید، سولفوریک‌اسید، سدیم هیدروژن فسفات، پتاسیم کلرید، سدیم کلرید، آهن(II) کلرید چهار آب و آهن(III) کلرید شش آب و بتا-سیکلودکسترین. گاز آرگون از شرکت سپهر گاز کویان (تهران) خریداری شد. در محلول سازی از آب فراخالص استفاده شده است.

۲-۲- تجهیزات و دستگاه‌ها

در این کار برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات-گالوانو استات آرگافلکس ۵۰۰ ساخت کشور فرانسه استفاده شد که دارای سامانه سه‌الکترودی الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با چارچوب فلز-آلی به عنوان الکتروکربن، الکتروکربن Ag/AgCl به عنوان الکتروکربن مرجع و پلاتین به عنوان الکتروکربن کمکی می‌باشد. الکتروکربن شیشه‌ای از شرکت آذر الکتروکربن ارومیه ایران و الکتروکربن مرجع و کمکی از شرکت مترام خریداری شدند. از بیپت‌های میکرولیتری ساخت شرکت آلمانی ایندورف برای برداشتن حجم‌های مورد نیاز از محلول‌های غلیظ تهیه شده، استفاده شد. از همزن مغناطیسی دی‌لب فلت اسپین ساخت کشور چین برای هم‌زدن محلول حاوی آنالیت در روش ولتامتری هیدرودینامیک استفاده شد. از دستگاه pH سنج بل ساخت کشور ایتالیا برای تنظیم pH استفاده شد. طیف‌های تبدیل فوریه فرسرخ با استفاده از طیف‌سنج شیمادزو ۸۴۰۰ اس اخت کشور ژاپن ثبت شدند. برای بررسی ریخت اصلاحگر سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی تسکن ساخت جمهوری چک با ولتاژ شتاب ۱۵ کیلو ولت استفاده شد.

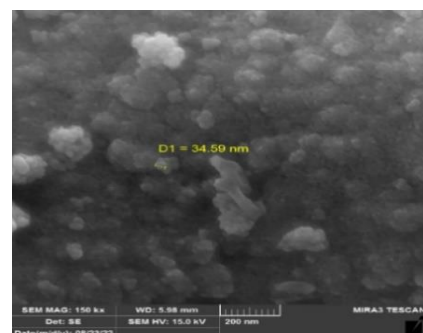
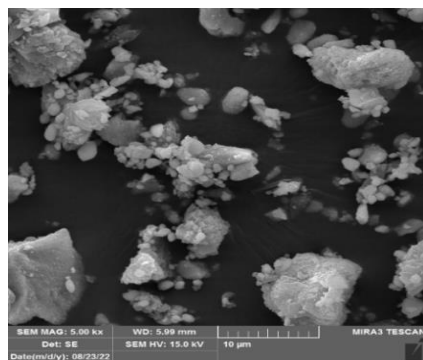
۲-۳- تهیه اصلاحگر

برای سنتز چارچوب فلز-آلی اصلاح شده با بتا-سیکلودکسترین و نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی (Fe₃O₄) ابتدا Ni-MOF74 [۱۴] و نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی [۱۵ و ۱۶] به صورت جداگانه سنتز شدند. سپس بر اساس مقاله [۱۷، ۱۸]، مقدار ۵۰ میکروگرم آهن اکسید مغناطیسی سنتز شده به ۲۵ میلی‌لیتر اتانول ۸۰ درصد افزوده و به مدت ۵۰ دقیقه درون حمام فراصوت قرار داده شد، سپس، ۱ میلی‌لیتر تترائیل ارتوسیلان و ۰/۵ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ به صورت قطره‌ای به محلول در حال هم‌زدن در دمای اتاق اضافه شد. پس از گذشت یک شبانه روز، ۰/۴ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان به محلول افزوده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد روی همزن قرار گرفت. در پایان، Fe₃O₄/SiO₂/NH₂ سنتز شد. با مخلوط کردن ۰/۵ گرم از Ni-MOF74 با ۰/۵ گرم Fe₃O₄/SiO₂/NH₂ سنتز شده مرحله قبل در ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن، در شرایط بازروانی حلال و در گاز آرگون در



شکل ۲. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز اصلاحگر.

بررسی تصاویر FE-SEM و EDX اصلاحگر سنتز شده تصویر FE-SEM اصلاحگر سنتز شده در شکل ۳ نمایش داده شده است، که نشان می‌دهد چارچوب فلز-آلی اصلاح شده با Fe₃O₄ با مورفولوژی یکنواخت سنتز شده و سایز ذرات در آن برابر با ۳۴/۵۹ نانومتر تشخیص داده شده است. آنالیز عنصری اصلاحگر سنتز شده توسط روش EDX انجام شد و نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است، همانطور که در جدول ۱ مشخص است حضور اتم های C، Si، N، Fe، Ni و O تایید می‌کنند که نانوذرات Fe₃O₄ با چارچوب فلز-آلی Ni-MOF74، β-CD (گروه های C، O، TEOS (گروه های Si) و APTES (گروه های NH) پوشش داده شده و سنتز به درستی انجام گرفته است.



شکل ۳. تصویر FE-SEM اصلاحگر.

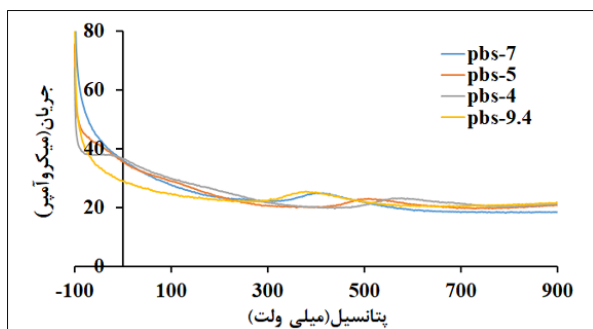
۳- نتایج و بحث

اصلاحگر سنتز شده در این پژوهش، با طیف سنجی زیرقرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس مشخصه یابی شد، که در ادامه توضیح داده شده است.

شکل ۲ طیف زیرقرمز اصلاحگر نهایی سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، نوار پهن در ناحیه ۳۳۰۰-۳۵۰۰ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش های کششی پیوند O-H مولکول های آب در منافذ نانوذرات است [۱۰]. همچنین، نوار ۳۳۸۳ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش های خمشی OH بتا-سیکلودکسترین می باشد [۱۰، ۱۹ و ۲۰]. اغلب نوار های موجود در ناحیه ۸۰۰-۱۸۰۰ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش های کششی حلقه آروماتیک است [۲۱]. نوار های مربوط به ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن گروه های کربوکسیلات به ترتیب در ۱۵۵۸ cm⁻¹ و ۱۴۱۳ cm⁻¹ نشان داده شده است [۲۲]. نوار مشخص شده در ۵۸۶ cm⁻¹ را می توان به ارتعاش Fe-O-Fe مربوط به نانوذرات Fe₃O₄ اختصاص داد [۱۵]، که نشان دادن Fe₃O₄ بر روی ساختار چارچوب فلز-آلی را تایید می کند. پیک نیز در ناحیه ۴۴۷ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O-Si است [۱۵]، که حضور این ارتعاشات نشانی از وجود گروه های سیلیس (SiO₂) در اصلاحگر سنتز شده می تواند باشد. همچنین پیک های مشخصی را در ۱۱۹۹ cm⁻¹ و ۱۲۳۸ cm⁻¹ به نمایش می گذارد که به ارتعاشات خمشی C-N و C-H (DMF) مربوط به MOF74 نسبت داده می شود [۱۵]. پیک ناحیه ۱۶۲۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی N-H است و پیک ناحیه ۱۶۵۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات خمشی N-H در مرحله آمین دار شدن چارچوب فلز-آلی است [۲۳]. پیک های ۱۴۱۶ cm⁻¹ (ارتعاشات خمشی C-H β-CD)، ۱۱۵۷ cm⁻¹، ۱۰۸۰، ۱۰۲۹ و ۹۴۵ (ارتعاشات کششی C-O-C و C-O-C β-CD) همگی مربوط به β-CD می باشد [۱۹]. بررسی نتایج حاصل از طیف مادون قرمز وجود گروه های عاملی مورد نظر در ساختار چارچوب فلز-آلی را تایید کرده و نشان دهنده موفقیت آمیز بودن سنتز اصلاحگر به کار برده شده در این پژوهش با گروه های Fe₃O₄، NH₂، SiO₂ و β-CD است.

۲-۲- بهینه سازی pH بافر فسفات

ولتاموگرام های مربوط به بهینه سازی pH بافر فسفات در اندازه گیری ۲-نیتروفنول (۳۰ ppm) با کمک الکتروود اصلاح شده در pH های مختلف (۴، ۵، ۷، ۹/۴۰) در شکل ۵ نشان داده شده است، همانطور که در شکل مشخص است ماکزیمم جریان در $pH=9/40$ بدست آمد، که نشان دهنده pH بهینه این پژوهش است.



شکل ۵. ولتاموگرام های اندازه گیری ۲-نیتروفنول (۳۰ ppm) با الکتروود اصلاح شده در بافر فسفات $pH = 4, 5, 7, 9/40$.

۲-۳- بهینه سازی سرعت روبش

اندازه گیری ۲-نیتروفنول (۳۰ ppm) با کمک الکتروود اصلاح شده در محیط بافری (بافر فسفات با $pH=9/40$) در سرعت های روبش 10 تا 160 $mv s^{-1}$ نشان داد که با تغییر سرعت روبش پتانسیل در تکنیک الکتروشیمیایی، بیشینه جریان تغییر می کند. بررسی حد پایین سرعت روبش پتانسیل ها نشان می دهد که در سرعت های کمتر از 30 $mv s^{-1}$ ، ولتاموگرام حاصل از اندازه گیری ۲-نیتروفنول همراه با نویزهای زیادی است، همچنین در سرعت های روبش بالاتر از 100 $mv s^{-1}$ بیشینه جریان اکسایش ۲-نیتروفنول افت خواهد کرد، بنابراین سرعت روبش 100 $mv s^{-1}$ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در شکل ۶ ولتاموگرام های اندازه گیری ۲-نیتروفنول (بافر فسفات با $pH=9/40$) در حد بالا (100 $mv s^{-1}$) و حد پایین (30 $mv s^{-1}$)، سرعت روبش پتانسیل نمایش داده شده است.

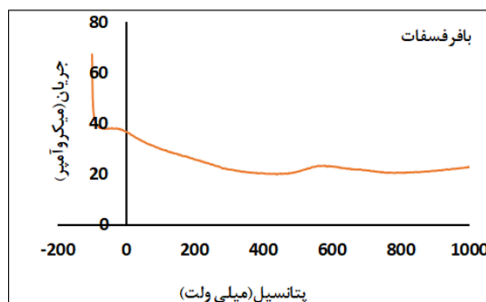
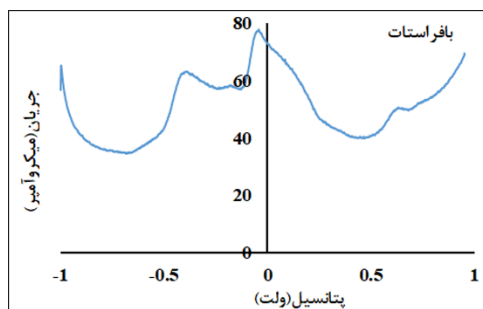
جدول ۱. EDX مربوط به اصلاحگر

Elt	C	N	O	Si	Fe	Ni
Line	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka
Int	55.00	11.80	431.70	282.10	344.70	75.20
Error	38.16	38.16	38.16	2.47	0.78	0.78
K	0.07	0.02	0.29	0.07	0.40	0.14
Kr	0.04	0.01	0.17	0.04	0.23	0.08
W%	15.05	4.29	38.80	5.64	26.74	9.47
A%	25.97	6.35	50.26	4.16	9.92	3.34
ZAF	0.28	0.29	0.43	0.71	0.86	0.83
Formula						
Ox%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pk/Bg	22.29	4.98	32.20	10.20	26.09	8.79
Class	A	A	A	A	A	A
LConf	14.32	3.84	38.12	5.52	26.21	9.07
HConf	15.79	4.75	39.48	5.76	27.26	9.87

۲-۱- بهینه کردن فاکتورهای موثر در اندازه گیری ۲-نیتروفنول

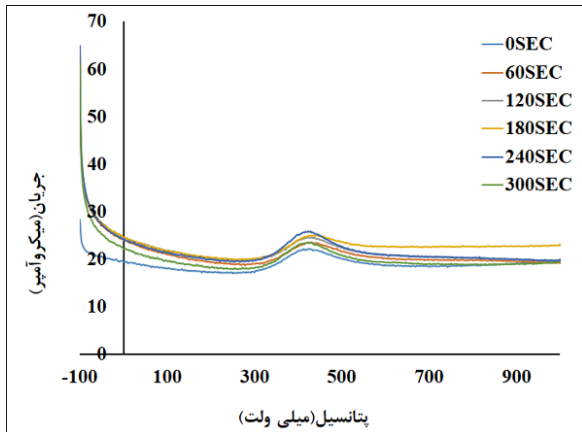
۱-۲- بهینه سازی نوع بافر

اولین فاکتور موثری که در اندازه گیری ۲-نیتروفنول بررسی شد، نوع بافر است. برای این کار الکتروود اصلاح شده با اصلاحگر جدید به صورت جداگانه درون ۱۰ میلی لیتر محلول بافر استات و بافر فسفات با $pH=4$ که غلظت ۲-نیتروفنول در آنها 30 ppm بود، قرار داده شد و با کمک تکنیک الکتروشیمیایی SWASV در شرایط مذکور آنالیز انجام شد و ولتاموگرام های مربوط به آن در شکل ۴ ثبت گردید. بررسی ولتاموگرام های ثبت شده حاصل از آنها بیانگر مناسب بودن بافر فسفات برای اندازه گیری ۲-نیتروفنول در این پژوهش می باشد.



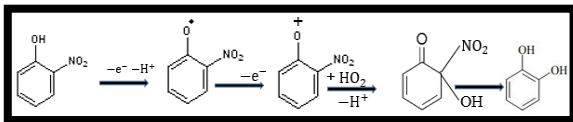
شکل ۴. ولتاموگرام اندازه گیری ۲-نیتروفنول (۳۰ ppm)، $pH = 4$ در بافر فسفات و بافر استات.

کروماتوگرافی ۲-نیترو فنول تا ۲۴۰ ثانیه سبب افزایش بیشینه جریان اکسایش ۲-نیترو فنول می‌شود و پس از آن افزایش زمان، باعث کاهش بیشینه جریان خواهد شد، بنابراین زمان ۲۴۰ ثانیه بهترین حالت برای تجمع آنالیت‌ها در سطح الکتروود اصلاح شده پیش از اندازه‌گیری الکتروشیمیایی است.



شکل ۸. ولتاموگرام‌های اندازه‌گیری ۲-نیترو فنول (۳۰ ppm) در بافر فسفات (pH=۹/۴۰، پالس ۵۰۰ mv، سرعت روبش 100 mvs^{-1} و زمان های ۰-۳۰۰ ثانیه.

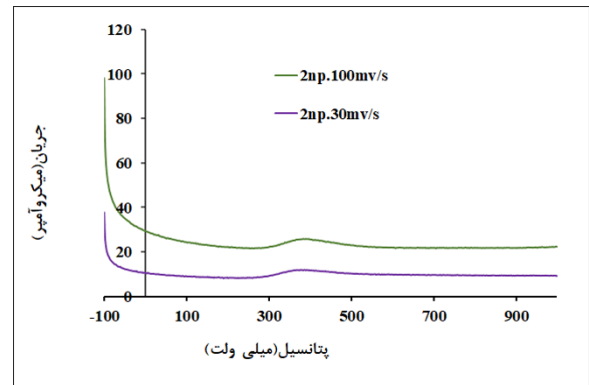
در شکل ۹ مکانیسم پیشنهادی واکنش اکسایش 2-NP بر روی سطح الکتروود اصلاح شده ارائه شده استبر اساس مقالات به نظر می‌رسد این مکانیسم از طریق حدواسط‌های رادیکال و کاتیون ۲-نیترو فنوکسی انجام خواهد شد [۲۴].



شکل ۹. مکانیسم احتمالی اکسایش ۲-نیترو فنول بر روی سطح الکتروود اصلاح شده.

۳- کالیبراسیون ۲-نیترو فنول

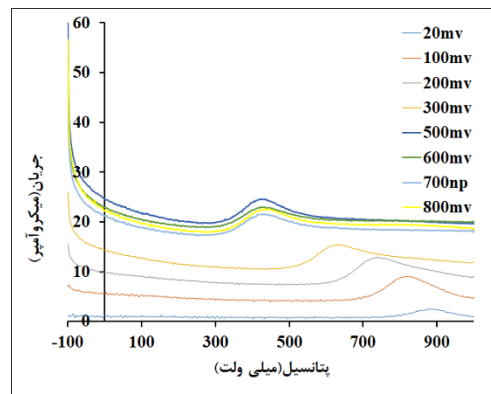
غلظت های ۷-۱۸۰ ppm از ۲-نیترو فنول در محیط بافری (بافر فسفات با pH=۹/۴۰) تهیه شد، و با قرار دادن الکتروود اصلاح شده درون آنها با کمک تکنیک SWASV ولتاموگرام‌های حاصل از اکسایش ۲-نیترو فنول در شرایط بهینه بدست آمده (سرعت روبش 100 mvs^{-1} و پالس 500 mv و زمان تجمع ۲۴۰ ثانیه) ثبت شد، و در بیشینه جریان اکسایشی ۲-نیترو فنول نمودار کالیبراسیون بدست آمد. همانطور که نمودار کالیبراسیون در شکل ۱۰، نشان می‌دهد 2-NP دارای دو ناحیه خطی است و بنابراین کالیبراسیون با دو ناحیه خطی آنالیز شد. پارامتر های آماری شامل شیب، ضریب همبستگی (R^2) و خطای جذرمیانگین مربعات،



شکل ۶. ولتاموگرام‌های اندازه‌گیری ۲-نیترو فنول (۳۰ ppm) در بافر فسفات (pH=۹/۴۰) و سرعت‌های روبش 30 و 100 mvs^{-1} .

۴-۲- بهینه سازی پالس دستگاه

بررسی تغییر پالس دستگاه در اندازه‌گیری ۲-نیترو فنول در تکنیک SWV بین مقادیر 20 - 800 mv در شکل ۷ نشان داده شده است، همانطور که مشخص است، بیشینه جریان در ولتاموگرام‌های حاصل با افزایش پالس به سمت پتانسیل‌های کمتر جابجا می‌شود، به طوری که بین پالس های 300 - 100 mv میزان این جابجایی زیاد و بین پالس های 800 - 500 mv میزان جابجایی ناچیز است. در پالس 500 mv جریان اکسایشی ۲-نیترو فنول بیشینه است. جابجایی ولتاموگرام‌ها در اثر تغییر این فاکتور سبب شد تا اثر این فاکتور ثابت (500 mv) در نظر گرفته شود.



شکل ۷. ولتاموگرام‌های اندازه‌گیری ۲-نیترو فنول (۳۰ ppm) در بافر فسفات (pH=۹/۴۰، سرعت روبش 100 mvs^{-1} و پالس 800 - 20 mv).

۵-۲- بهینه‌سازی زمان تجمع آنالیت

برای انجام تکنیک ASV پیش از ولتامتری موج مربعی و ثبت ولتاموگرام‌های آنالیز ۲-نیترو فنول از روش کروماتوگرافی در پتانسیل 1000 mv در طول زمان های مختلف (۰-۳۰۰ ثانیه) استفاده شد. ولتاموگرام‌های ثبت شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که افزایش زمان

الکتروشیمیایی در سطح الکتروود فراهم می‌کنند، همچنین نانوذرات مغناطیسی آهن باعث جذب راحت تر اصلاحگر روی سطح GCE مگنت دار خواهد شد.

جدول ۳. مقایسه الکترودهای اصلاح شده در اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول

مرجع	حساسیت	حد تشخیص (ppm)	ناحیه خطی (ppm)	مواد-اصلاحگر
[۲۵]	۲۹۵/۲۳۴ mAmM ⁻¹ cm ⁻²	۵	۷۵-۲۴۷	Pt-CNT NCs/GCE
[۲۶]	-	۱/۱۱	۱/۵-۱۳۹	GCE/Au (nano)
[۲۷]	۱/۵ (μA μM ⁻¹ cm ⁻²)	۳	۷-۷۰۰۰	Spinel ZnMn2O4
	۰/۰۱۸ ۰/۰۸۹ (μA ppm ⁻¹)	۵	۷-۱۰۰ ۱۰۰-۱۸۰	Ni-MOF74 - β-CD

۴- نتیجه‌گیری

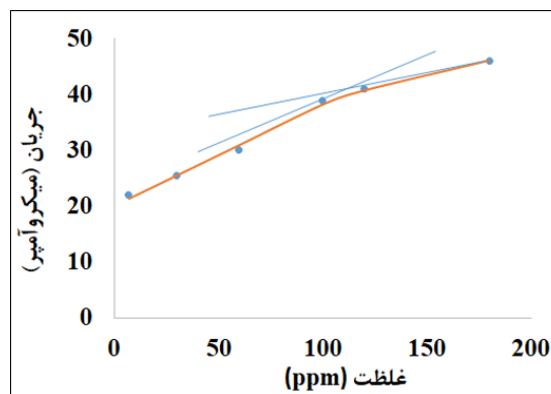
اصلاحگر الکتروشیمیایی جدید بر پایه Ni-MOF74/β-CD سنتز شد، در سنتز این اصلاحگر از نانوذرات Fe₃O₄ استفاده شده است، که علاوه بر افزایش سطح مقطع الکتروود، باعث جذب اصلاحگر در سطح GCE می‌شود. برای اتصال گروه‌های β-CD به چارچوب فلز-آلی حضور گروه‌های NH₂ ضروری است و استفاده از گروه‌های SiO₂ در سنتز اصلاحگر به این دلیل انجام شد که این گروه‌ها به عنوان دسته نگهدارنده آمین عمل می‌کنند تا در نهایت β-CD به چارچوب فلز-آلی متصل شود و از طرفی سطح مقطع الکتروود را افزایش داده و سبب تثبیت MOF در سطح الکتروود می‌شوند.

از GCE با اصلاحگر جدید برای اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول به عنوان یک آلاینده زیست‌محیطی با روش SWV استفاده شد. برای افزایش حد تشخیص در اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول، تکنیک ASV قبل از تکنیک الکتروشیمیایی به کار گرفته شد. فاکتورهای موثر بر جریان اکسایش ۲-نیتروفنول شامل نوع محیط‌بافری، pH بافر، سرعت روبش پتانسیل و زمان تجمع (زمان کروئومپرومتری) بهینه‌سازی شده و در شرایط بهینه نمودار کالیبراسیون آنالیت در گستره غلظتی ۷-۱۸۰ ppm بدست آمد.

Root-mean-square error (RMSE)، برای هر ناحیه محاسبه و در جدول ۲ نمایش داده شده است. R² بر اساس معادله ۱ و RMSE بر اساس معادله ۲ محاسبه و گزارش شد. از آنجایی که شیب ناحیه خطی اول بیشتر است، بنابراین حساسیت این ناحیه بیشتر از ناحیه خطی دوم است. برای بدست آوردن حد تشخیص به صورت تجربی، غلظت‌های ۷-۱۰۰ ppm اندازه‌گیری شد و در غلظت ۵ ppm پیک آندی مربوط به 2-NP ظاهر شد و در نتیجه این غلظت به عنوان حد تشخیص در جدول آورده شده است.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_{ANN,i} - y_{exp,i})^2}{\sum_i (y_{exp,i} - y_m)^2} \quad (1)$$

$$RMSE = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_{ANN,i} - y_{exp,i})^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad (2)$$



شکل ۱۰. نمودار کالیبراسیون اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول در شرایط بهینه، گستره خطی اول غلظت‌های ۷-۱۰۰ ppm، گستره خطی دوم غلظت‌های ۱۰۰-۱۸۰ ppm.

جدول ۲. پارامترهای آماری آنالیز دو ناحیه خطی 2-NP

حد تشخیص (ppm)	شیب (ppm ⁻¹)	R ²	RMSE (ppm)	گستره خطی (ppm)
۵	۰/۱۸ (۰/۰۱)	۰/۹۸۹۷	۰/۶۹	۷-۱۰۰
	۰/۰۸۹ (۰/۰۰۴)	۰/۹۹۷۴	۰/۲۷	۱۰۰-۱۸۰

در جدول ۳ عملکرد الکتروود اصلاح شده در اندازه‌گیری ۲-نیتروفنول با سایر الکترودهای اصلاح شده مقایسه شده است [۲۵-۲۷]. از جمله مهمترین مزایای این الکتروود جدید نسبت به سایر الکتروودها می‌توان به استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی و گروه‌های SiO₂ و Fe₃O₄ در سنتز اصلاحگر اشاره کرد، زیرا چارچوب‌های فلز-آلی و سیلیس‌ها سطح جذب بالایی برای انجام فرایندهای

- [13] S. Payamifar, A. P. Marjani, *J CO₂ Util.* **91**, 103011 (2025).
- [14] X. Peng, Y. Wan, Y. Wang, T. Liu, P. Zou, X. Wang, Q. Zhao, F. Ding, H. Rao, *Electroanal.* **31**, 2179 (2019).
- [15] S. Ghosh, A. Z. M. Badruddoza, M. S. Uddin, K. Hidajat, *J. Colloid Interface Sci.* **354**, 483 (2011).
- [16] S. H. Sajjadi, E. K. Goharshadi, *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 1096 (2017).
- [17] S. Parvaneh, F. Khademi, G. Abdi, A. Alizadeh, A. Mostafaie, *BioImpacts: BI* **11**, 237 (2021).
- [18] X. Zhang, H. Niu, Y. Pan, Y. Shi, Y. Cai, *J. Colloid Interface Sci.* **362**, 107 (2011).
- [19] X. Mao, Y. Lu, X. Zhang, Y. Huang, *Talanta* **188**, 161 (2018).
- [20] P. Sadeh, S. Zeinali, B. Rastegari, I. Najafipour, *Heliyon* **10**, 30349 (2024).
- [21] N. Wang, A. Mundstock, Y. Liu, A. Huang, J. Caro, *Chem. Eng. Sci.* **124**, 27 (2015).
- [22] C. N. Zhang, Y. Li, H. L. Fan, C. Yang, M. M. Wu, *J. Inorg. Organomet. Poly. Mater.* **30**, 486 (2020).
- [23] B. Kaboudin, T. Momen, F. Kazemi, P. Ray, *ChemRxiv.* **1**, 2 (2021).
- [24] M. J. Žunić, A. D. Milutinović-Nikolić, D. M. Stanković, D. D. Manojlović, N. P. Jović-Jovičić, P. T. Banković, Z. D. Mojović, D. M. Jovanović, *Appl. Surf. Sci.* **313**, 440 (2014).
- [25] A. Umar, S. Kim, R. Kumar, H. Algarni, M. S. Al-Assiri, *Ceram. Int.* **42**, 9257 (2016).
- [26] M. M. Hussain, M. M. Rahman, A. M. Asiri, *PLoS One.* **11**, 166265 (2016).
- [27] S. B. Khan, M. M. Rahman, K. Akhtar, A. M. Asiri, M. A. Rub, *PLoS One.* **9**, 85290 (2014).

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده شیمی، گروه شیمی. پیام نگار: sajjadi@sutech.ac.ir

مراجع

- [1] A. H. Kianfar, A. Abdulvand, A. N. Charmhini, M. Arayesh, *Chem. Res.* **1**, 65 (2020).
- [2] K. Asadpour-Zeynali, P. Soheili-Azad, *Environ. Monit. Assess.* **184**, 1089 (2012).
- [3] G. Baysal, D. Uzun, E. Hasdemir, *J. Electroanal. Chem.* **860**, 113893 (2020).
- [4] K. Asadpour-Zeynali, E. Delnavaz, *J. Iran. Chem. Soc.* **14**, 2229 (2017).
- [5] J. Li, L. He, J. Jiang, J. Jiang, Z. Xu, M. Liu, X. Liu, H. Tong, Z. Liu, D. Qian, *Electrochim. Acta* **353**, 136579 (2020).
- [6] M. R. Majidi, A. Jouyban, K. Asadpour-Zeynali, *Electroanal.* **17**, 915 (2005).
- [7] W. A. Adeosun, A. M. Asiri, H. M. Marwani, *Synth. Met.* **261**, 116321 (2020).
- [8] S. M. Golabi, *Introduction to Electrochemistry* (2th edn.). Tabriz (2003).
- [9] I. M. Hasan, M. Abd-Elsabour, *J. Electrochem. Soc.* **172**, 17512 (2025).
- [10] N. S. Lopa, M. Rahman, F. Ahmed, S. C. Sutradhar, T. Ryu, W. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **822**, 43 (2018).
- [11] Z. Yuan, Y. Zhu, H. Wu, F. Wang, Y. Yin, L. Qian, Y. Dai, T. Zhang, S. Xue, L. Yu, F. Qiu, *Microchem. J.* **208**, 112327 (2025).
- [12] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, *CrystEngComm.* **18**, 417 (2016).