

سنتر الکتروشیمیایی فیلم متخلخل نانوذرات نیکل اکسید در محیط اسیدی: کاربرد در ساخت حسگر پارانیتروفنل

عبداله نوربخش^۱، محمد رفیعی‌نیا^۲، هدایت حسینی منوجان^۱

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: پارانیتروفنل یکی از مهم‌ترین ترکیبات نیتروبنزنی است که جهت سنتز بسیاری از ترکیبات شیمیایی صنعتی به طور گسترده‌ای به کار می‌رود. این ماده برای مدت زمان طولانی در خاک، آب‌های زیرزمینی و هوا باقی می‌ماند و به دلیل سمیت، باعث صدمه به انسان‌ها، حیوانات و گیاهان می‌گردد. به منظور ارزیابی سلامت منابع آب و غذا، طراحی و توسعه روش‌های کارا، ساده و قابل اعتماد جهت اندازه‌گیری مقادیر ناچیز این ترکیبات، اهمیت زیادی دارد.

روش‌ها: در پژوهش حاضر به منظور اندازه‌گیری مقادیر ناچیز پارانیتروفنل، برای اولین بار با ترسیب الکتروشیمیایی فیلم نانوساختار نیکل اکسید به صورت درجا در سطح الکترود کربن شیشه‌ای، حسگر بسیار ساده و حساسی برای پارانیتروفنل ساخته شد. ولتاژتری چرخه‌ای و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance spectroscopy یا EIS) جهت ارزیابی و بررسی فیلم ترسیب شده در سطح الکترود استفاده گردید.

یافته‌ها: بر اساس یافته‌ها، فیلم ترسیب شده در سطح الکترود، خاصیت الکتروکاتالیزوری بسیار خوبی جهت احیای الکتروشیمیایی پارانیتروفنل داشت. با اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای با این فیلم، حسگر الکتروشیمیایی حساسی جهت اندازه‌گیری پارانیتروفنل به روش ولتاژتری چرخه‌ای تهیه شد. حد تشخیص، حساسیت و محدوده خطی پاسخ حسگر برای شناسایی پارانیتروفنل به ترتیب برابر با ۴۰ نانومولار، ۰/۳۲۴۵ میکروآمپر بر میکرومولار و ۴۰ تا ۷۵۰ میکرومولار محاسبه گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج مطالعه حاضر نشان داد که حسگر طراحی شده با حساسیت بسیار بالایی، برای اندازه‌گیری پارانیتروفنل قابل کاربرد می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: الکترود، نیکل اکسید، ولتاژتری چرخه‌ای، پارانیتروفنل، حسگر

ارجاع: نوربخش عبداله، رفیعی‌نیا محمد، حسینی منوجان هدایت. سنتر الکتروشیمیایی فیلم متخلخل نانوذرات نیکل اکسید در محیط اسیدی: کاربرد در ساخت حسگر پارانیتروفنل. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۵؛ ۱۲ (۳): ۳۴۹-۳۴۲

پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۳/۲۵

دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۱/۲۳

و به دلیل قابلیت حل شدن در آب، استفاده از آن در آفت‌کش‌ها گسترش فراوان یافته است. بنابراین، تحقیقات گسترده‌ای در جهت اندازه‌گیری این ترکیبات در محیط زیست و صنایع کشاورزی و غذایی متمرکز شده است (۲).

روش‌های مختلفی که ترکیبات فنلی را اندازه‌گیری می‌کنند، شامل تشدید پلاسمون سطحی (Surface plasmon resonance یا SPR)، تشدید مغناطیسی هسته (Nuclear magnetic resonance یا NMR) (۳)، پخت خلاء (Vacuum fry) (۴) و رنگ‌سنجی (۵) هستند. ویژگی‌هایی مانند گران بودن دستگاه‌های مورد نیاز، نیاز به نیروی انسانی کارآزموده و آماده‌سازی نمونه، استفاده از این روش‌ها را محدود می‌کند و همچنین، برخی از این روش‌ها مانند رنگ‌سنجی، آلوده کننده محیط زیست می‌باشند (۶). بنابراین، ارایه روش جایگزینی جهت اندازه‌گیری کارآمد این ترکیبات، ضروری به نظر می‌رسد. حسگرهایی که تاکنون به منظور اندازه‌گیری ترکیبات فنلی طراحی شده‌اند، بر مبنای مبدل‌های پیزوالکتریک (۷)، ترانزیستور اثر میدانی (۸) و الکتروشیمیایی (۹) عمل می‌نمایند. بررسی حسگرها نشان می‌دهد که به کار بردن نانومواد

مقدمه

ترکیبات فنلی (C_6H_5O) قابلیت حل شدن در آب را دارند و در گذشته از آن‌ها به عنوان ضد عفونی کننده در محلول‌های شوینده استفاده می‌شد. این ترکیبات در صنایع غذایی، آب، هوا و حتی در خاک وجود دارند. ویژگی‌های زیانبار این ترکیبات از قبیل سمیت شدید، سرطان‌زا بودن و آلودگی محیط زیست (به دلیل ماندگاری بالا) باعث شده است که سازمان‌های مسؤول حفاظت از بهداشت محیط زیست همچون سازمان بهداشت جهانی، آژانس محافظت از محیط زیست، بانک اطلاعات مواد شیمیایی مضر، انستیتو ملی سرطان و انستیتو ملی بهداشت و سلامت شغلی، این ماده را جزء آلاینده‌های محیط زیست اعلام نمایند (۱). در اثر آبکافت کاتالیزوری این ماده، ترکیبات ارگانوفسفاته (Organophosphate) حاصل می‌شود. از این ماده در تولید داروها (مانند استامینوفن)، آفت‌کش‌های کشاورزی به خصوص قارچ‌کش‌ها (Fungicide)، رنگینه‌ها (Dyestuff) و رنگدانه‌ها (Pigment) استفاده می‌گردد. یکی از انواع ترکیبات فنلی، پارانیتروفنل می‌باشد. این ترکیب به صورت جامد زرد رنگ است

۱- استادیار، گروه مهندسی نانوفن‌آوری، دانشکده علوم و فن‌آوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات بیوسنسور و گروه بیومواد، مهندسی بافت و نانوتکنولوژی، دانشکده فن‌آوری‌های نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

Email: m_rafienia@med.mui.ac.ir

نویسنده مسؤول: محمد رفیعی‌نیا

۰/۸ ولت در دمای محیط و با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری پارانیتروفنل با کمک روش ولتامتری چرخه‌ای در بازه پتانسیل ۰/۲- تا ۱- ولت در محلول الکترولیت بافر فسفات با $\text{pH} = 7$ و در سرعت روبش پتانسیل ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه، با وجود غلظت‌های متفاوت پارانیتروفنل و در دمای محیط انجام گرفت. از نرم‌افزار Nova برای ثبت داده‌های مربوط استفاده گردید. جهت انجام اندازه‌گیری‌ها پس از آماده شدن الکترودها، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با وجود ۱۰ میلی‌لیتر الکترولیت بافر فسفات در شرایط فوق ثبت شد و سپس توسط میکروپیپت، غلظت‌های متفاوت پارانیتروفنل به الکترولیت تزریق گردید و ولتاموگرام مربوط به آن در همان شرایط ثبت شد. این روند برای غلظت‌های متفاوت پارانیتروفنل صورت گرفت. سیگنال خالص مربوط به حسگر، با کم کردن جریان زمینه از سیگنال کل اندازه‌گیری شد. منحنی کالیبراسیون بر اساس میانگین داده‌ها رسم گردید. اندازه‌گیری‌های EIS در محلول الکترولیت ۰/۳ مولار کلرید پتاسیم، حاوی ۱۰ میلی‌مولار $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ و پتانسیل ۰/۲ ولت و محدوده فرکانسی ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز، در دمای محیط صورت گرفت.

به منظور سنتز الکتروشیمیایی فیلم نانوساختار نیکل اکسید در سطح الکترودها، شیشه‌ای، از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروئوآمپرومتری استفاده گردید. ابتدا سطح الکترودها شیشه‌ای با پودر آلومینای دارای ابعاد ۰/۰۵ میکرومتر پولیش داده شد. الکترودها پس از آبکشی با اتانول و آب در محلول نیکل کلرید ۰/۱ مولار، در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار قرار گرفت و جریان ثابت ۵۰ میلی‌آمپر به الکترودها اعمال شد. الکترودها پس از آبکشی، در محلول الکترولیت ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید قرار داده شد و با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل صفر تا ۰/۷ ولت، ۲۰ چرخه پتانسیل با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به الکترودها اعمال گردید. این الکترودها، GC/NiOx نامگذاری شد.

یافته‌ها

تشکیل فیلم متخلخل نیکل اکسید در سطح الکترودها

برای اثبات ترسیب فیلم نیکل اکسید در سطح الکترودها، با توجه به این که این ماده در محیط‌های قلیایی طبق رابطه ۱ الکتروفعال است، الکترودها مربوط به آن در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید قرار داده شد و در محدوده پتانسیل صفر تا ۰/۷ ولت با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل الکترودها روبش گردید تا فیلم هیدرواکسید/اکسی‌هیدروکسید نیکل در سطح الکترودها ایجاد شود. با روبش پتانسیل به سمت پتانسیل‌های مثبت، یون نیکل تولید شده از منبع نیکل ترسیب در سطح الکترودها، به سرعت با یون هیدروکسید موجود در الکترولیت در سطح الکترودها طبق رابطه ۱، تولید رسوب نیکل هیدروکسید می‌کند. برای اطمینان از اصلاح سطح الکترودها با فیلم نیکل اکسید، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای دو الکترودها، شیشه‌ای و الکترودها، شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نیکل اکسید، در محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۱). مشاهده می‌شود که الکترودها، شیشه‌ای اصلاح نشده، هیچ پیک اکسایش و کاهش در محدوده پتانسیل صفر تا ۰/۸ ولت نشان نداد (ولتاموگرام الف)، اما در ولتاموگرام مربوط به الکترودها، GC/NiOx، یک پیک آندی در پتانسیل ۰/۴۶ ولت و یک کاتی در پتانسیل ۰/۳۶ ولت نسبت به الکترودها مرجع

مناسب در ساختار حسگرها، نقش بسیار مؤثری در بهبود عملکردشان دارد (۱۰). نانومواد خواص بسیار مناسبی همچون سطح مؤثر بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی، توانایی کوپل شدن با مولکول‌ها و زیست مولکول‌ها و قابلیت سنتز در شکل‌ها و اندازه‌های مختلفی را دارند. بنابراین، مواد مناسبی برای استفاده در حسگرها و زیست حسگرها هستند (۱۱). نیکل اکسید نیز یکی از این نانومواد می‌باشد. نیکل و الکترودهای پوشیده از نیکل کاربردهای بسیاری در زمینه‌های الکتروکرومیک، شیمی تجزیه، الکتروکاتالیز و اندازه‌گیری الکتروشیمیایی دارند (۱۲). نانوذرات نیکل اکسید برای ساخت خازن‌ها به کار می‌روند. الکترودهای اصلاح شده با نیکل برای اندازه‌گیری الکل‌های آلیفاتیک (۱۳)، استیل کولین (۱۴) و کربوهیدرات‌ها (۱۵) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر نیز الکترودها، کربنی اصلاح شده با نیکل اکسید، جهت اندازه‌گیری گلوکز (۱۶، ۱۷)، انسولین (۱۸)، پرسولفات (۱۹)، سیستین (۲۰)، اتانول و NADH (۲۱)، پراکسید هیدروژن (۲۲-۲۴) و توالی‌های خاص DNA (۲۵) به کار رفته‌اند.

در مطالعه حاضر، سطح الکترودها، شیشه‌ای، با فیلم متخلخل نانوذرات نیکل اکسید اصلاح گردید و برای اولین بار حسگر الکتروشیمیایی حساسی جهت اندازه‌گیری پارانیتروفنل بر اساس فیلم نانوساختار نیکل اکسید طراحی و بررسی شد. لازم به ذکر است که بر طبق آخرین اطلاعات به دست آمده، تاکنون هیچ گزارشی در زمینه به کارگیری نانوساختارهای نیکل اکسید جهت اندازه‌گیری پارانیتروفنل از طریق احیای الکتروشیمیایی این ترکیب منتشر نشده است. در این پژوهش، از روش‌های مختلفی همچون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance spectroscopy یا EIS) و ولتامتری چرخه‌ای برای ارزیابی حسگر در مراحل مختلف استفاده گردید.

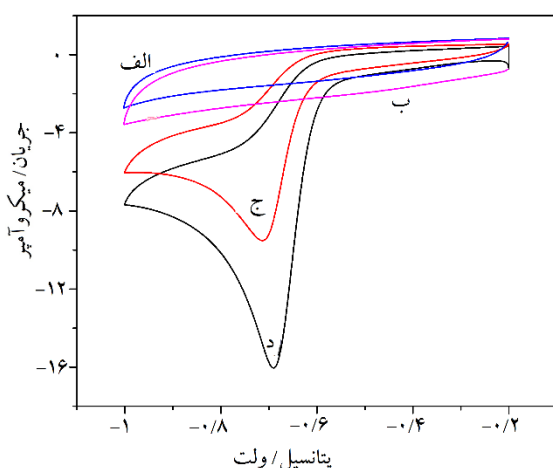
روش‌ها

در پژوهش حاضر از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترودها، نقره-نقره کلرید به عنوان الکترودها مرجع، الکترودها پلاتین به عنوان الکترودها کمکی و الکترودها، شیشه‌ای به عنوان الکترودها کار استفاده شد. الکترودها، شیشه‌ای استفاده شده برای ساخت حسگر، متشکل از یک میله کربن شیشه‌ای با سطح ظاهری ۰/۳۱۴ سانتی‌متر مربع و سطح مؤثر ۰/۰۴۵ سانتی‌متر مربع بود که در یک پوشش تفلونی مقاوم به اسید و حلال‌های شیمیایی قرار گرفت و دارای شکل ظاهری میله‌ای با طول ۱۰ سانتی‌متر و قطر کلی ۳ سانتی‌متر می‌باشد. برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه اتولب (مدل 302N، هلند) استفاده شد. روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروئوآمپرومتری، به منظور سنتز الکتروشیمیایی نانوذرات نیکل اکسید و اندازه‌گیری پارانیتروفنل در سطح الکترودها، شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی با استفاده از میکروسکوپ DME DualScope مدل DS95 (AFM)، در مد غیر تماسی و در سطح الکترودها، شیشه‌ای تهیه شد.

مواد به کار رفته شامل دی‌پتاسیم فسفات (K_2HPO_4)، پارانیتروفنل ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$)، کلرید نیکل (NiCl_2)، اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، هیدروکسید سدیم، $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ و سایر معرف‌ها و مواد از شرکت‌های SIGMA و MERCK تهیه گردید.

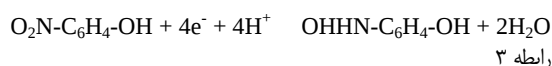
جهت سنتز فیلم نیکل اکسید در سطح الکترودها، از الکترولیت ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم استفاده شد. ولتامتری چرخه‌ای نیز در بازه پتانسیل صفر تا

پتانسیل -۰/۲ تا -۱ ولت با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه استفاده شد. در شکل ۳ ولتاموگرام‌های الف و ب به ترتیب ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید را در غیاب پارانیتروفنل (قسمت‌های ج و د) و در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار و pH = ۷ در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. با افزودن ۱۰۰ میکرومولار پارانیتروفنل به محلول الکترولیت و ثبت ولتاموگرام‌ها در همان شرایط، مشاهده می‌شود که یک جریان احیایی مربوط به احیای الکتروشیمیایی پارانیتروفنل در سطح هر دو الکتروکربن پدیدار می‌گردد. همانگونه که مشخص است، احیای پارانیتروفنل در سطح الکتروکربن اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید، در پتانسیل‌های مازاد کمتری نسبت به الکتروکربن اصلاح نشده صورت می‌گیرد؛ به طوری که احیای پارانیتروفنل در سطح این الکتروکربن تسهیل می‌گردد و از پتانسیل -۰/۴۳۵- ولت که در حدود ۸۰ میلی ولت مثبت‌تر از الکتروکربن اصلاح نشده است، شروع می‌شود. علاوه بر این، جریان حاصل از احیای پارانیتروفنل در سطح الکتروکربن اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید، بسیار بیشتر و در حدود دو برابر جریان تولید شده در سطح الکتروکربن اصلاح نشده است.



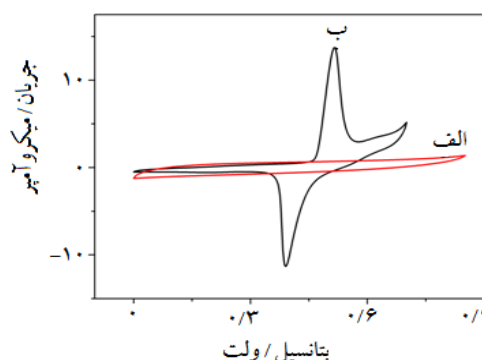
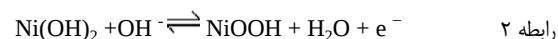
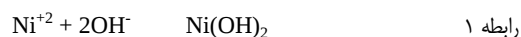
شکل ۳. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای (الف) و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید (ب) در محلول بافر فسفات با pH = ۷ و در غیاب پارانیتروفنل (قسمت‌های ج و د) در حضور ۱۰۰ میکرومولار پارانیتروفنل

مکانیسم احیای الکتروشیمیایی پارانیتروفنل به صورت رابطه ۳ در سطح الکتروکربن انجام می‌گیرد (۲۶).



تأثیر جریان اعمال شده جهت سنتز این فیلم روی رفتار کاتالیزوری فیلم نانوساختار نیکل اکسید مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور نانوذرات نیکل اکسید با اعمال جریان‌های مختلف ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی آمپر در شرایط یکسان، در سطح الکتروکربن ترسیب شدند. شکل ۴ ولتاموگرام‌های الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید را در شرایط سنتز شده با اعمال

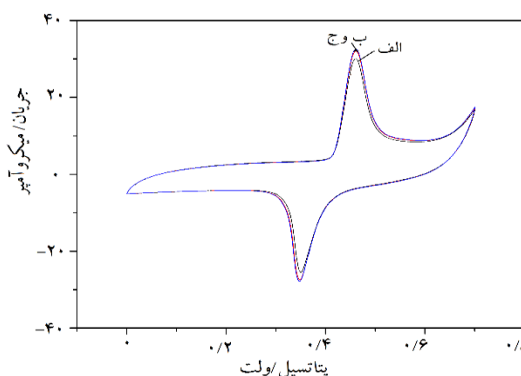
وجود داشت (ولتاموگرام ب). این زوج پیک، مربوط به اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی زوج ردوکس $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ جذب شده در سطح الکتروکربن طبق رابطه ۲ است.



شکل ۱. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای (الف) و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نیکل اکسید (ب) در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

بررسی پایداری فیلم ترسیب شده در سطح الکتروکربن

پایداری فیلم ترسیب شده در سطح الکتروکربن شیشه‌ای با روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. شکل ۲ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکربن GC/NiOx دومین و صد و پنجاهمین چرخه پتانسیل اعمالی به الکتروکربن را نشان می‌دهد.



شکل ۲. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید در دومین (الف)، صدمین (ب) و صد و پنجاهمین (ج) چرخه پتانسیل اعمالی به الکتروکربن (محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه)

اندازه گیری پارانیتروفنل با استفاده از الکتروکربن اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید

به منظور اندازه گیری پارانیتروفنل، از روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده

شکل ۵ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به الکتروود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و... تا ۸۰۰ میکرومولار از پارانیتروفنل، با سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. متناسب با افزایش غلظت پارانیتروفنل، جریان احیایی مربوط به پارانیتروفنل نیز افزایش یافت. همچنین، در کنار آن جریان خاص تولید شده برای احیای پارانیتروفنل بر حسب غلظت پارانیتروفنل آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، جریان به طور خطی و منظم تا غلظت ۷۵۰ میکرومولار افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن سطح الکتروود، نمودار از حالت خطی خارج می‌شود. رابطه جریان با غلظت در محدوده غلظتی صفر تا ۷۵۰ میکرومولار به صورت رابطه ۴ می‌باشد. در مطالعه حاضر جهت بررسی تکرارپذیری پاسخ حسگر، اندازه‌گیری‌ها چندین بار تکرار گردید و میزان انحراف استاندارد نسبی (RSD) و (Relative standard deviation) محاسبه شده برای چهار اندازه‌گیری برابر با ۴/۳ درصد به دست آمد.

$$I(\mu A) = -0.0545x(\mu M) - 6.2667(\mu A) \quad R^2 = 9984$$

رابطه ۴

حد تشخیص و حساسیت الکتروود اصلاح شده

شکل ۶ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نیکل اکسید در غلظت‌های ۰/۵ تا ۲/۵ میکرومولار با گام تغییرات غلظت ۰/۵ میکرومولار و سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. با رسم نمودار قدر مطلق جریان ناشی از کاهش الکتروشیمیایی پارانیتروفنل بر حسب غلظت پارانیتروفنل، خط راستی با رابطه ۵ حاصل می‌شود.

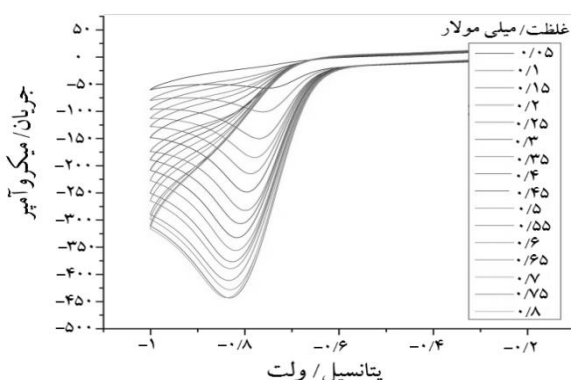
$$Y(\mu A) = 0.3245(\mu M) + 0.4032 \quad R^2 = 9969$$

رابطه ۵

با استفاده از روابط ۵ و ۶ حد تشخیص حسگر برای اندازه‌گیری پارانیتروفنل (با نسبت سیگنال به نویز ۳)، ۴۰ نانومولار به دست آمد.

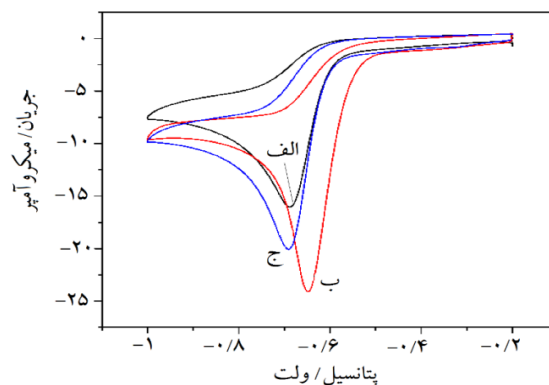
$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-2}}$$

رابطه ۶

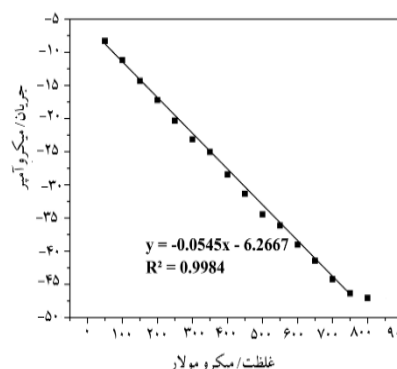


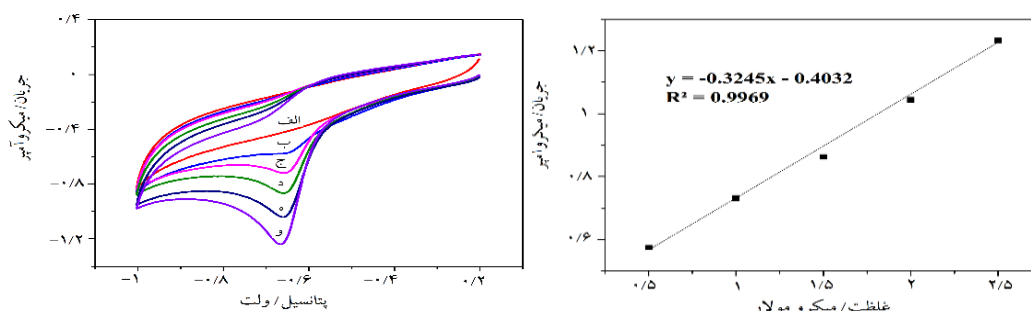
شکل ۵. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید در غلظت‌های متفاوت ۵۰، ۱۰۰ و... تا ۸۰۰ میکرومولار از پارانیتروفنل در محلول بافر فسفات با pH = ۷ و سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه

جریان ۵۰ میلی‌آمپر (ولتاموگرام الف)، ۱۰۰ میلی‌آمپر (ولتاموگرام ب) و ۵۰۰ میلی‌آمپر (ولتاموگرام ج) در حضور ۱۰۰ میکرومولار پارانیتروفنل در محلول بافر فسفات و pH = ۷ و سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در سطح هر سه نوع الکتروود، احیای الکتروشیمیایی پارانیتروفنل انجام می‌گیرد، اما پتانسیل شروع و جریان پیک احیایی برای الکتروودهای مختلف، یکسان نیست. همچنین، با اعمال پتانسیل سنتزی بالاتر (۵۰۰ میلی‌آمپر)، جریان الکتروشیمیایی تولید شده کاهش و پتانسیل مازاد لازم هم افزایش می‌یابد که احتمال دارد به دلیل افزایش قطر فیلم سنتزی در سطح الکتروود باشد که باعث افزایش مقاومت انتقال الکترون و در نتیجه، افزایش پتانسیل مازاد لازم می‌گردد. در جریان سنتزی کمتر از ۱۰۰ میلی‌آمپر (۵۰ میلی‌آمپر) نیز کمترین جریان الکتروکاتالیزوری وجود داشت. شاید در این شرایط سنتزی، فیلم کاملی از نیکل اکسید در سطح الکتروود تشکیل نشده است. در ادامه، از جریان اعمالی ۱۰۰ میلی‌آمپر برای ترسیب فیلم نانوساختار نیکل اکسید استفاده گردید.



شکل ۴. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با نانوذرات نیکل اکسید جریان ۵۰ میلی‌آمپر (الف)، ۱۰۰ میلی‌آمپر (ب) و ۵۰۰ میلی‌آمپر (ج) در زمان ۳۰ ثانیه با وجود ۱۰۰ میکرومولار پارانیتروفنل در محلول بافر فسفات و pH = ۷ و سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه





شکل ۶. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده برای اندازه‌گیری پارانیتروفنل در بافر فسفات ۰/۱ مولار و $\text{pH} = 7$ در غلظت‌های مختلف صفر تا ۲/۵ میکرومولار با گام تغییرات غلظت ۰/۵ میکرومولار (به ترتیب الف تا و) در سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه

این محدوده از غلظت‌ها، ۳/۹ درصد محاسبه شد.
در جدول ۱ شاخص‌های آنالیزی حسگرهایی که به‌تازگی برای اندازه‌گیری پارانیتروفنل به روش احیای الکتروشیمیایی به کار رفته‌اند، مقایسه شده است.

تکرارپذیری پاسخ حسگر در غلظت‌های کم پارانیتروفنل نیز مورد ارزیابی قرار گرفت و پاسخ حسگر نسبت به غلظت‌های ذکر شده برای چهار اندازه‌گیری ثبت و بررسی شد. در این مورد، میزان RSD میانگین مربوط به پاسخ حسگر در

جدول ۱. حسگرهای به کار رفته برای اندازه‌گیری پارانیتروفنل بر اساس احیای الکتروشیمیایی

منبع	حد تشخیص (نانومولار)	محدوده خطی (میکرومولار)	روش اندازه‌گیری	الکتروود (حسگر)
۲۷	۲۰	۰/۱ تا ۱۲۰	ولتامتری روبشی خطی (Linear Sweep voltammetry)	کربن شیشه‌ای / گرافن اکسید (Graphen oxide)
۹	۶۰۰	۱ تا ۳۰۰	ولتامتری پالس تفاضلی (Differential pulse voltammetry)	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوهیدروکسی آپاتیت (Hydroxyapatite nanopowder)
۲۸	۴۰۰	۲ تا ۴۰۰۰	ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic voltammetry)	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربن چند جداره (Multi wall carbon nanotube)
۲۹	-	۰/۲۵ تا ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر	ولتامتری چرخه‌ای	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات طلا
۳۰	۸۰۰۰	۱۰ تا ۱۰۰۰	ولتامتری چرخه‌ای	نانوکره‌های طلا
۳۱	-	۹ تا ۱۳۰۰	آمپرومتری	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربن چند جداره / پلی دی‌فنیل آمین
۳۲	۵۵	۰/۱ تا ۱/۵	ولتامتری پالس تفاضلی	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلیمر ۳- پروپیل-۴- پیکولینیوم سیلسکس کوای اکسان کلرید (3-n-propyl-4- picolinium silsesquioxane chloride)
۳۳	۲۴۰	۵-۹۰۰	آمپرومتری	الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید احیا شده عامل‌دار با پلی‌سدیم استایرن سولفونات (Poly sodium 4- styrenesulfonate) و نانوذرات طلای پوشیده شده با پلی‌آمیدوآمین (Polyamidoamine)
۳۴	۴۰	۰/۷۵-۱۰۰	ولتامتری پالس تفاضلی	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم پلی‌فورفورال (Polyfurfural)
۳۵	۳۰۰	۲-۲۰۰۰	ولتامتری چرخه‌ای	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم کبالت اکسید
مطالعه حاضر	۴۰	۷۵۰ تا ۴۰	ولتامتری چرخه‌ای	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید

بحث

با اعمال پتانسیل های منفی به الکتروکار طبق رابطه ۷، یون های نیکل در سطح الکترو کار احیا شده، به صورت نیکل فلزی ترسیب می گردند. در ضمن، به دلیل اسیدی بودن محیط و بالا بودن میزان یون هیدروژن (H^+) همزمان با ترسیب یون نیکل به صورت نیکل فلزی، در اثر احیای H^+ موجود در محیط، گاز هیدروژن نیز طبق رابطه ۸ در سطح الکترو کار تولید می شود. گاز هیدروژن تولید شده به صورت حباب هایی در سطح الکترو می نشیند و مانع ترسیب نیکل در محل حباب ها می شود. به این صورت فیلم متخلخلی از نیکل فلزی در سطح الکترو ترسیب می گردد.



هیچ تغییری در پتانسیل و جریان پیک در شکل ۲ مشاهده نمی شود که نشان دهنده عدم تغییر، عدم ریزش فیلم از سطح الکترو و عدم آلوده شدن سطح و عدم غیر فعال شدن فیلم در اثر کارکردهای متوالی می باشد. بنابراین، نتایج نشان می دهد که فیلم ترسیب شده، پایداری و قابلیت بسیار مناسبی برای استفاده در ساخت حسگر دارد.

هیچ پیک اکسایش و کاهش در ولتاموگرام های شکل ۳ در محدوده پتانسیل کاری مشاهده نمی شود. این نتایج حاکی از آن است که الکترو اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید، دارای پنجره پتانسیل بسیار مناسب و مطلوبی جهت بررسی احیای الکتروشیمیایی پارانیتروفنل می باشد. فیلم نانوساختار نیکل اکسید موجود در سطح الکترو، با خاصیت الکتروکاتالیزوری خود، موجب کاهش پتانسیل مازاد لازم برای احیای پارانیتروفنل می شود و به دلیل افزایش سطح مؤثر الکترو، موجب افزایش جریان احیایی می گردد. نتایج به وضوح نشان می دهد که جریان به کار رفته برای سنتز فیلم نانوساختار نیکل اکسید، تأثیر قابل توجهی بر رفتار الکتروکاتالیزوری فیلم دارد. الکترو اصلاح شده با فیلم نانومتخلخل نیکل اکسید حساسیت بسیار بالا و

حد تشخیص بسیار مناسبی برای اندازه گیری پارانیتروفنل (در حد ۴۰ نانومولار) دارد. محدوده خطی و حد تشخیص حسگر ساخته شده در مطالعه حاضر قابل مقایسه و در بسیاری موارد بهتر از سایر حسگرهای ساخته شده برای پارانیتروفنل است. در ضمن، مشاهده می شود که حسگر ساخته شده در پژوهش حاضر در بسیاری از موارد، ساختار بسیار ساده تری دارد. بنابراین، به صورت بالقوه امکان بالاتری را برای ساخت حسگرهای تجاری و ارزان قیمت در این زمینه فراهم می کند.

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر طی روشی سریع و کارآمد، فیلم نانوساختار نیکل اکسید به طور موفقیت آمیزی بر سطح الکترو کربن شیشه ای به روش الکتروشیمیایی ترسیب شد. نتایج نشان داد که این فیلم سنتز شده، دارای پایداری بسیار مناسب فیزیکی و شیمیایی می باشد. همچنین، مشخص شد که نوع و نحوه پتانسیل اعمالی برای سنتز، تأثیر بسیار زیادی بر خاصیت الکتروکاتالیزوری فیلم نانوساختار نیکل اکسید دارد. نتایج حاصل از بررسی های صورت گرفته حاکی از آن است که فیلم سنتز شده توانایی احیای الکتروکاتالیتیکی پارانیتروفنل را دارا می باشد و با اصلاح سطح الکترو با این فیلم، حسگر مناسبی با حساسیت بالا برای اندازه گیری پارانیتروفنل ساخته می شود و در عمل می توان از آن برای ارزیابی میزان آلوده بودن عناصر مختلف محیط زیست به پارانیتروفنل استفاده نمود. سادگی، سرعت بالای ساخت، ارزان بودن، پایداری بسیار زیاد حسگر، سرعت بالای آنالیز، حساسیت مناسب، حد تشخیص کم و کارکرد حسگر در pHهای خنثی، از جمله مزایای این حسگر به شمار می رود.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر با کد ۲۹۲۰۹۱، توسط مرکز تحقیقات بیوسنسور دانشگاه علوم پزشکی اصفهان و با حمایت مالی این مرکز انجام شد. بدین وسیله از همکاری صمیمانه و مساعدت های این مرکز تشکر و قدردانی به عمل می آید.

References

1. Michalowicz J, Duda W. Phenols-sources and toxicity. *Pol J Environ Stud* 2007; 16(3): 347-62.
2. Koizumi M, Yamamoto Y, Ito Y, Takano M, Enami T, Kamata E, et al. Comparative study of toxicity of 4-nitrophenol and 2,4-dinitrophenol in newborn and young rats. *J Toxicol Sci* 2001; 26(5): 299-311.
3. Christophoridou S, Dais P. Detection and quantification of phenolic compounds in olive oil by high resolution 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal Chim Acta* 2009; 633(2): 283-92.
4. Fang Z, Wu D, Yu D, Ye X, Liu D, Chen J. Phenolic compounds in Chinese purple yam and changes during vacuum frying. *Food Chem* 2011; 128(4): 943-8.
5. Cui H, Zhou J, Xu F, Lai CZ, Wan GH. Determination of phenolic compounds using high-performance liquid chromatography with Ce^{4+} -Tween 20 chemiluminescence detection. *Anal Chim Acta* 2004; 511(2): 273-9.
6. Zhao JS, Ward OP. Microbial degradation of nitrobenzene and mono-nitrophenol by bacteria enriched from municipal activated sludge. *Can J Microbiol* 1999; 45(5): 427-32.
7. Huang GS, Wang MT, Su CW, Chen YS, Hong MY. Picogram detection of metal ions by melanin-sensitized piezoelectric sensor. *Biosens Bioelectron* 2007; 23(3): 319-25.
8. Dzyadevych SV, Mai Anh T, Soldatkin AP, Duc Chien N, Jaffrezic-Renault N, Chovelon JM. Development of enzyme biosensor based on pH-sensitive field-effect transistors for detection of phenolic compounds. *Bioelectrochemistry* 2002; 55(1-2): 79-81.
9. Yin H, Zhou Y, Ai S, Liu X, Zhu L, Lu L. Electrochemical oxidative determination of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a hydroxyapatite nanopowder. *Microchim Acta* 2010; 169(1): 87-92.
10. Kim J, Wu X, Herman MR, Dordick JS. Enzymatically generated polyphenols as array-based metal-ion sensors. *Anal Chim*

- Acta 1998; 370(2-3): 251-8.
11. Francisco MS, Cardoso WS, Kubota LT, Gushikem Y. Electrocatalytic oxidation of phenolic compounds using an electrode modified with Ni(II) porphyrin adsorbed on SiO₂/Nb₂O₅-phosphate synthesized by the sol-gel method. *J Electroanal Chem* 2007; 602(1): 29-36.
 12. Xie Y, Zhou L, Huang C, Huang H, Lu J. Fabrication of nickel oxide-embedded titania nanotube array for redox capacitance application. *Electrochim Acta* 2008; 53(10): 3643-9.
 13. Revenga-Parra M, Garcia T, Lorenzo E, Pariente F. Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols on glassy carbon electrodes modified with conductive films derived from NiII-(N,N-bis(2,5-dihydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene). *Sens Actuators B Chem* 2008; 130(2): 730-8.
 14. Shibli SMA, Beenakumari KS, Suma ND. Nano nickel oxide/nickel incorporated nickel composite coating for sensing and estimation of acetylcholine. *Biosens Bioelectron* 2006; 22(5): 633-8.
 15. Cheng X, Zhang S, Zhang H, Wang Q, He P, Fang Y. Determination of carbohydrates by capillary zone electrophoresis with amperometric detection at a nano-nickel oxide modified carbon paste electrode. *Food Chemistry* 2008; 106(2): 830-5.
 16. Sharifi E, Salimi A, Shams E, Noorbakhsh A, Amini MK. Shape-dependent electron transfer kinetics and catalytic activity of NiO nanoparticles immobilized onto DNA modified electrode: fabrication of highly sensitive enzymeless glucose sensor. *Biosens Bioelectron* 2014; 56: 313-9.
 17. Salimi A, Sharifi E, Noorbakhsh A, Soltanian S. Immobilization of glucose oxidase on electrodeposited nickel oxide nanoparticles: direct electron transfer and electrocatalytic activity. *Biosens Bioelectron* 2007; 22(12): 3146-53.
 18. Salimi A, Noorbakhsh A, Sharifi E, Semnani A. Highly sensitive sensor for picomolar detection of insulin at physiological pH, using GC electrode modified with guanine and electrodeposited nickel oxide nanoparticles. *Biosens Bioelectron* 2008; 24(4): 798-804.
 19. Salimi A, Noorbakhsh A, Semnani A. Immobilization of flavine adenine dinucleotide onto nickel oxide nanostructures modified glassy carbon electrode: fabrication of highly sensitive persulfate sensor. *J Solid State Electrochem* 2011; 15(9): 2041-52.
 20. Sharifi E, Salimi A, Shams E. DNA/nickel oxide nanoparticles/osmium(III)-complex modified electrode toward selective oxidation of l-cysteine and simultaneous detection of l-cysteine and homocysteine. *Bioelectrochemistry* 2012; 86: 9-21.
 21. Sharifi E, Salimi A, Shams E. Electrocatalytic activity of nickel oxide nanoparticles as mediatorless system for NADH and ethanol sensing at physiological pH solution. *Biosens Bioelectron* 2013; 45: 260-6.
 22. Salimi A, Sharifi E, Noorbakhsh A, Soltanian S. Direct electrochemistry and electrocatalytic activity of catalase immobilized onto electrodeposited nano-scale islands of nickel oxide. *Biophys Chem* 2007; 125(2-3): 540-8.
 23. Salimi A, Sharifi E, Noorbakhsh A, Soltanian S. Direct voltammetry and electrocatalytic properties of hemoglobin immobilized on a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles. *Electrochem commun* 2006; 8(9): 1499-508.
 24. Noorbakhsh A, Salimi A. Amperometric detection of hydrogen peroxide at nano-nickel oxide/thionine and celestine blue nanocomposite-modified glassy carbon electrodes. *Electrochim Acta* 2009; 54(26): 6312-21.
 25. Noorbakhsh A, Salimi A. Development of DNA electrochemical biosensor based on immobilization of ssDNA on the surface of nickel oxide nanoparticles modified glassy carbon electrode. *Biosens Bioelectron* 2011; 30(1): 188-96.
 26. Pontie M, Thouand G, De Nardi F, Tapsoba I, Lherbette S. Antipassivating Electrochemical Process of Glassy Carbon Electrode (GCE) Dedicated to the Oxidation of Nitrophenol Compounds. *Electroanalysis* 2011; 23(7): 1579-84.
 27. Li J, Kuang D, Feng Y, Zhang F, Xu Z, Liu M. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. *J Hazard Mater* 2012; 201-202: 250-9.
 28. Luo Lq, Zou XL, Ding Yp, Wu Qs. Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode. *Sens Actuators B Chem* 2008; 135(1): 61-5.
 29. Liu Z, Du J, Qiu C, Huang L, Ma H, Shen D, et al. Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. *Electrochem commun* 2009; 11(7): 1365-8.
 30. Chu L, Han L, Zhang X. Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode. *J Appl Electrochem* 2011; 41(6): 687-94.
 31. Yang YL, Unnikrishnan B, Chen SM. Amperometric Determination of 4-Nitrophenol at Multi-Walled Carbon Nanotube-Poly(Diphenylamine) Composite Modified Glassy Carbon Electrode. *Int J Electrochem Sci* 2011; 6(9): 3902-12.
 32. Silva PS, Gasparini BC, Magosso HA, Spinelli A. Gold nanoparticles hosted in a water-soluble silsesquioxane polymer applied as a catalytic material onto an electrochemical sensor for detection of nitrophenol isomers. *J Hazard Mater* 2014; 273: 70-7.
 33. Shuohan H, Yueshan Z, Yan G, Lei X, Huijun J. Electrochemical Detection of Hydrazine and 4-Nitrophenol Based on Layer-by-Layer Assembled Multilayer Films of Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticles. *Sensors & Transducers* 2015; 188(5): 33-9.
 34. Wei T, Huang X, Zeng Q, Wang L. Simultaneous electrochemical determination of nitrophenol isomers with the polyfurfural film modified glassy carbon electrode. *J Electroanal Chem* 2015; 743: 105-11.
 35. Noorbakhsh A, Mosavi Mirkalaei M, Yousefi MH, Manochehri S. Electrodeposition of Cobalt Oxide Nanostructure on the Glassy Carbon Electrode for Electrocatalytic Determination of para-Nitrophenol. *Electroanalysis* 2014; 26(12): 2716-26.

Electrochemical Synthesis of Porous Nickel Oxide Film in Acidic Media: Application in Para-Nitrophenol Sensor Fabrication

Abdollah Noorbakhsh¹, Mohammad Rafienia², Hedayat Hoseini-Manojan¹

Original Article

Abstract

Background: Para-nitrophenol is one of the most important nitrobenzenes and is widely used in the synthesis of different industrial compounds. It remains in the soil, groundwater, and air for a long time and has toxic effects, and thus, poses a threat to humans, animals, and plants. In order to evaluate the safety of water and food resources, it is important to develop efficient, simple, and reliable methods for the determination of trace amounts of p-nitrophenol.

Methods: In the preset work, in order to determine the trace amount of p-nitrophenol, a very simple and sensitive sensor was fabricated through the in situ electrosynthesis sequestration of nickel oxide nanostructure on the surface of a glassy carbon (GC) electrode. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for the investigation of the electro-deposited film.

Findings: Results showed that the electro-deposited film had very good electrocatalytic properties for p-nitrophenol degradation. Through the modification of the glassy carbon electrode surface with this nanostructured film, a sensitive electrochemical sensor was fabricated for the determination of p-nitrophenol using cyclic voltammetry method. The detection limit (signal/noise = 3), sensitivity, and linear range of the sensor were 40 nM, 0.3245 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, and 40-750 μM , respectively.

Conclusion: Results showed that the designed sensor can be used for sensitive determination of para-nitrophenol.

Keywords: Electrode, Nickel oxide, Cyclic voltammetry, Para-nitrophenol, Sensor

Citation: Noorbakhsh A, Rafienia M, Hoseini-Manojan H. **Electrochemical Synthesis of Porous Nickel Oxide Film in Acidic Media: Application in Para-Nitrophenol Sensor Fabrication.** J Health Syst Res 2016; 12(3): 342-49.

1- Assistant Professor, Department of Nanotechnology Engineering, School of Advanced Science and Technology, University of Isfahan, Isfahan, Iran
2- Associate Professor, Biosensor Research Center AND Department of Biomaterials, Tissue Engineering and Nanotechnology, School of Advanced Science and Technology, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
Corresponding Author: Mohammad Rafieniya, Email: m_rafienia@med.mui.ac.ir