

ستز الکتروشیمیایی فیلم متخلخل نانوذرات نیکل اکسید در محیط اسیدی: کاربرد در ساخت حسگر پاراپتروفول

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

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: پاراپتروفول یکی از مهم ترین ترکیبات نیتروبنزنی است که جهت ستز 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 غذاء، طراحی و توسعه روش‌های کاراء ساده و قابل اعتماد جهت اندازه‌گیری مقادیر ناچیز این ترکیبات، اهمیت زیادی دارد.

روش‌ها: در پژوهش حاضر به منظور اندازه‌گیری مقادیر ناچیز پاراپتروفول، برای اولین بار با ترسیب الکتروشیمیایی فیلم نانوساختار نیکل اکسید به صورت در جا در سطح الکترود کربن شیشه‌ای، حسگر بسیار ساده و حساسی برای پاراپتروفول ساخته شد. ولتاوتری چرخه‌ای و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance spectroscopy) (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 پاراپتروفول داشت. با اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای با این فیلم، حسگر الکتروشیمیایی حساسی جهت اندازه‌گیری پاراپتروفول به روش ولتاوتری چرخه‌ای تهیه شد. حد تشخیص، حساسیت و محدوده خطی پاسخ حسگر برای شناسایی پاراپتروفول 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 پاراپتروفول قابل کاربرد می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: الکترود، نیکل اکسید، ولتاوتری چرخه‌ای، پاراپتروفول، حسگر

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

پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۳/۲۵

دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۱/۲۳

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، سلطان‌زا بودن و آبدگی 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، انتیتو ملی سلطان و انتیتو 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 (Mبيد) (Fungicide)، آفت‌کش‌های کشاورزی به خصوص قارچ‌کش‌ها (Pigment)، رنگینه‌ها (Dyestuff) و رنگدانه‌ها (Pigment) استفاده می‌گردد. یکی از انواع ترکیبات فنلی، پاراپتروفول می‌باشد. این ترکیب به صورت جامد زرد رنگ است

- استادیار، گروه مهندسی نانوفلوری، دانشکده علوم و فن‌آوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران
- دانشیار، مرکز تحقیقات بیوسنسر و گروه بیومواد، مهندسی بافت و نانوتکنولوژی، دانشکده فن‌آوری‌های نوین پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

Email: m Rafienia@med.mui.ac.ir

نویسنده مسؤول: محمد رفیعی‌نیا

۸/۰ 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 -۰/۱ ولت در محلول الکتروولیت با فر فسفات با $pH = 7$ و در سرعت روبش پتانسیل ۲۰ میلیولت بر ثانیه، با وجود غلظت‌های متفاوت پارانیتروفنل در دمای محیط انجام گرفت. از نرمافزار Nova برای ثبت داده‌های مربوط استفاده گردید. جهت انجام اندازه‌گیری‌ها پس از آماده شدن الکترودها، ولتاومگرام‌های چرخه‌ای با وجود ۱۰ میلی‌لیتر الکتروولیت با فر فسفات در شرایط فوق ثبت شد و سپس توسط میکروپیست، غلظت‌های متفاوت پارانیتروفنل به الکتروولیت تزریق گردید و ولتاومگرام 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 الکتروولیت $0/3$ مولار کلرید پتاسیم، حاوی $10 \text{ میلیمولار } Fe(CN)_6^{3-4}$ در پتانسیل $0/2$ ولت و محدوده فرکانسی $0/01$ تا 10000 هرتز، در دمای محیط صورت گرفت.

به منظور سنتر الکتروشیمیابی فیلم نانوساختار نیکل اکسید در سطح الکترود کربن شیشه‌ای، از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و کرونوآمپرومتری استفاده گردید. ابتدا سطح الکترود کربن شیشه‌ای با پودر آلومنیا دارای ابعاد $0/05$ میکرومتر پولیش داده شد. الکترود پس از آبکشی با اتانول و آب در محلول نیکل کلرید $1/0$ مولار، در اسید سولفوریک $5/0$ مولار قرار گرفت و جریان ثابت 50 میلیآمپر به الکترود اعمال شد. الکترود پس از آبکشی، در محلول الکتروولیت $0/1$ مولار سدیم هیدروکسید قرار داده شد و با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل صفر تا $0/7$ ولت، 20 چرخه پتانسیل با سرعت روبش $5 \text{ میلیولت بر ثانیه}$ به الکترود اعمال گردید. این الکترود، GC/NiO_x نامگذاری شد.

یافته‌ها

تشکیل فیلم متخلخل نیکل اکسید در سطح الکترود

برای اثبات ترسیب فیلم نیکل اکسید در سطح الکترود، با توجه به این که این ماده در محیط‌های قلیایی طبق رابطه ۱ الکتروفعال است، الکترود مربوط به آن در محلول $0/1$ مولار سدیم هیدروکسید قرار داده شد و در محدوده پتانسیل صفر تا $0/7$ ولت با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل الکترود روبش گردید تا فیلم هیدروکسید/ اکسی‌هیدروکسید نیکل در سطح الکترود ایجاد شود. با روبش پتانسیل به سمت پتانسیل‌های مثبت، یون نیکل تولید شده از منبع نیکل ترسیبی در سطح الکترود، به سرعت با یون هیدروکسید موجود در الکتروولیت در سطح الکترود طبق رابطه ۱، تولید رسوب نیکل هیدروکسید می‌کند. برای اطمینان از اصلاح سطح الکترود با فیلم نیکل اکسید، ولتاومگرام‌های چرخه‌ای دو الکترود کربن شیشه‌ای و الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نیکل اکسید، در محلول $0/1$ مولار هیدروکسید سدیم با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۱). مشاهده می‌شود که الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، هیچ پیک اکسایش و کاهشی در محدوده پتانسیل صفر تا $0/8$ ولت نشان نداد (ولتاومگرام الف)، اما در ولتاومگرام مربوط به الکترود GC/NiO_x ، یک پیک آندی در پتانسیل $0/046$ ولت و پیک کاتدی آن در پتانسیل $0/36$ ولت نسبت به الکترود مرجع

مناسب در ساختار حسگرها، نقش بسیار مؤثری در بهبود عملکردشان دارد (۱۰). نانومواد خواص بسیار مناسبی همچون سطح مؤثر بالا، پایداری فیزیکی و شیمیابی، 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 الکتروشیمیابی دارند (۱۲). نانوزرات نیکل اکسید برای ساخت خازن‌ها به کار می‌روند. الکترودهای اصلاح شده با نیکل برای اندازه‌گیری الکل‌های آلیاتیک (۱۳)، استیل کولین (۱۴) و کربوهیدرات‌ها (۱۵) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر نیز الکترود کربنی اصلاح شده با نیکل اکسید، جهت اندازه‌گیری گلوكز (۱۶)، انسولین (۱۷)، پرسولفات (۱۹)، سیستئن (۲۰)، اتانول (۲۱) NADH (۲۲-۲۴) و توالی‌های خاص DNA (۲۵) به کار رفته‌اند.

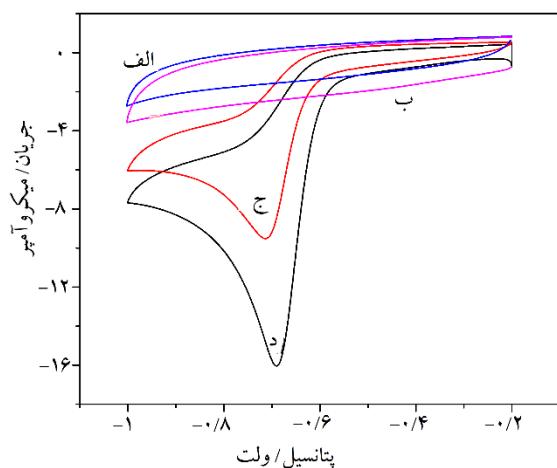
در مطالعه حاضر، سطح الکترود کربن شیشه‌ای، با فیلم متخلخل نانوزرات نیکل اکسید اصلاح گردید و برای اولین بار حسگر الکتروشیمیابی حساسی جهت اندازه‌گیری پارانیتروفنل بر اساس فیلم نانوساختار نیکل اکسید طراحی و بررسی ش. لازم به ذکر است که بر طبق آخرین اطلاعات به دست آمده، تاکنون هیچ گزارشی در زمینه به کارگیری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

روش‌ها

در پژوهش حاضر از یک سلول الکتروشیمیابی سه الکترود شامل الکترود نقره- نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کربن شیشه‌ای به عنوان الکترود کار استفاده شد. الکترود کربن شیشه‌ای استفاده شده برای ساخت حسگر، مشکل از یک میله کربن شیشه‌ای با سطح ظاهری $0/0314$ سانتی‌متر مربع و سطح مؤثر $0/045$ سانتی‌متر مربع بود که در یک پوشش تقلونی مقاوم به اسید و حلال‌های شیمیابی قرار گرفت و دارای شکل ظاهری میله‌ای با طول 10 سانتی‌متر و قطر کلی 3 سانتی‌متر می‌باشد. برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیابی، از دستگاه اتولب (مدل 302N، هلند) استفاده شد. روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و کرونوآمپرومتری، به منظور سنتر الکتروشیمیابی نانوزرات نیکل اکسید و اندازه‌گیری پارانیتروفنل در سطح الکترود کربن شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ تیروی اتنی با استفاده از میکروسکوپ DS95 DME DualScope مدل (AFM) در مد غیر تتماسی و در سطح الکترود کربن شیشه‌ای تهیه شد.

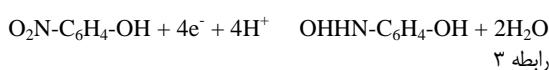
مواد به کار رفته شامل دی‌پتاسیم فسفات (K_2HPO_4)، پارانیتروفنل ($C_6H_5NO_3$)، کلرید نیکل ($NiCl_2$)، اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریدریک، هیدروکسید سدیم، $K_4[Fe(CN)_6]$ ، $K_3[Fe(CN)_6]$ و سایر معرفه‌ها و مواد از شرکت‌های SIGMA و MERCK تهیه گردید. جهت سنتر فیلم نیکل اکسید در سطح الکترود، از الکتروولیت $0/1$ مولار هیدروکسید سدیم تهیه شد. ولتامتری چرخه‌ای نیز در بازه پتانسیل صفر تا

پتانسیل -0.2 ولت با سرعت روبش 20 میلی ولت بر ثانیه استفاده شد. در شکل ۳ ولتاوموگرام‌های الف و ب به ترتیب ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای و الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید را در غیاب پارانیترووفل (قسمت‌های ج و د) و در محلول بافر فسفات 0.1 مولار و $pH = 7$ در سرعت روبش 20 میلی ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. با افزودن 100 میکرومولار پارانیترووفل به محلول الکتروولیت و ثبت ولتاوموگرام‌ها در همان شرایط، مشاهده می‌شود که یک جریان احیایی مربوط به احیای الکتروشیمیایی پارانیترووفل در سطح هر دو الکترود پدیدار می‌گردد. همانگونه که مشخص است، احیای پارانیترووفل در سطح الکترود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید، در پتانسیل‌های مازاد کمتری نسبت به الکترود اصلاح نشده صورت می‌گیرد؛ به طوری که احیای پارانیترووفل در سطح این الکترود تسهیل می‌گردد و از پتانسیل -0.435 ولت که در حدود 80 میلی ولت مشیت‌تر از الکترود اصلاح نشده است، شروع می‌شود. علاوه بر این، جریان حاصل از احیای پارانیترووفل در سطح الکترود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید، بسیار بیشتر و در حدود دو برابر جریان تولید شده در سطح الکترود اصلاح نشده است.



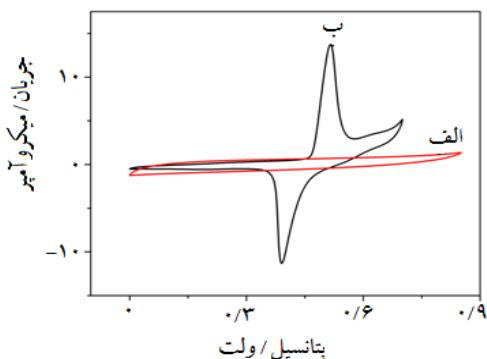
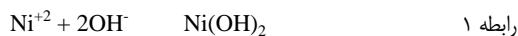
شکل ۳. ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای (الف) و الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید (ب) در محلول بافر فسفات با $pH = 7$ و در غیاب پارانیترووفل (قسمت‌های ج و د) در حضور 100 میکرومولار پارانیترووفل

مکانیسم احیای الکتروشیمیایی پارانیترووفل به صورت رابطه ۳ در سطح الکترود 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 50 ، 100 و 500 میلی آمپر در شرایط یکسان، در سطح الکترود ترسیب شدند. شکل ۴ ولتاوموگرام‌های الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید را در شرایط سنتز شده با اعمال

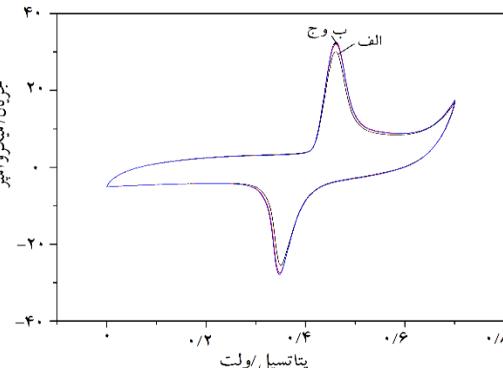
وجود داشت (ولتاوموگرام ب). این زوج پیک، مربوط به اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی زوج ردوکس $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ جذب شده در سطح الکترود طبق رابطه ۲ است.



شکل ۱. ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای (الف) و الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نیکل اکسید (ب) در محلول 0.1 مولار سدیم هیدروکسید در سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه

بررسی پایداری فیلم ترسیب شده در سطح الکترود

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



شکل ۲. ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید در دومین (الف)، صدمین (ب) و صد و پنجاهمین (ج) چرخه پتانسیل اعمالی به الکترود (محلول 0.1 مولار هیدروکسید سدیم و سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه)

اندازه گیری پارانیترووفل با استفاده از الکترود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید

به منظور اندازه گیری پارانیترووفل، از روش ولتاومتری چرخه‌ای در محدوده

شکل ۵ ولتاژوگرام‌های چرخه‌ای مربوط به الکترود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید در محلول بافر فسفات 10^{-4} مولار حاوی $50\text{ }\mu\text{M}$ آنودزرات نیکل، $100\text{ }\mu\text{A}$ سرعت روبش $20\text{ }\text{mV/s}$ و $\text{pH} = 7$ در حضور $100\text{ }\mu\text{M}$ میکرومولار پارانیترووفنل در محلول بافر فسفات و $\text{pH} = 7$ و سرعت روبش $20\text{ }\mu\text{V/s}$ بر ثانیه را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در سطح هر سه نوع الکترود، احیای الکتروشیمیایی پارانیترووفنل انجام می‌گیرد، اما پتانسیل شروع و جریان پیک احیایی برای الکترودهای مختلف، یکسان نیست. همچنین، با اعمال پتانسیل سنتزی بالاتر ($500\text{ }\mu\text{V}$)، جریان الکتروشیمیایی تولید شده کاهش و پتانسیل مازاد لازم هم افزایش می‌یابد که احتمال دارد به دلیل افزایش قطر فیلم سنتزی در سطح الکترود باشد که باعث افزایش مقاومت انتقال الکترون و در نتیجه، افزایش پتانسیل مازاد لازم می‌گردد. در جریان سنتزی کمتر از $100\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار ($50\text{ }\mu\text{M}$) نیز کمترین جریان الکتروکاتالیزوری وجود داشت. شاید در این شرایط سنتزی، فیلم کاملی از نیکل اکسید در سطح الکترود تشکیل نشده است. در ادامه، از جریان اعمالی $100\text{ }\mu\text{A}$ برای ترسیب فیلم نانوساختار نیکل اکسید استفاده گردید.

$$I(\mu\text{A}) = -0.0545x (\mu\text{M}) - 6.2667(\mu\text{A}) \quad R^2 = 0.9984$$

رابطه ۴

حد تشخیص و حساسیت الکترود اصلاح شده

شکل ۶ ولتاژوگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با نانوذرات نیکل اکسید را در غلظت‌های $0/5\text{ }\mu\text{M}$ تا $2/5\text{ }\mu\text{M}$ میکرومولار با گام تعییرات غلظت $1/5\text{ }\mu\text{M}$ میکرومولار و سرعت روبش $20\text{ }\mu\text{V/s}$ بر ثانیه را نشان می‌دهد. با رسم نمودار قدر مطلق جریان ناشی از کاهش الکتروشیمیایی پارانیترووفنل بر حسب غلظت پارانیترووفنل، خط راستی با رابطه ۵ حاصل می‌شود.

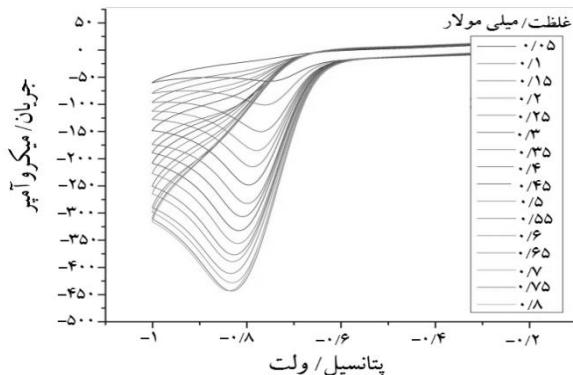
$$Y(\mu\text{A}) = 0.3245 (\mu\text{M}) + 0.4032 \quad R^2 = 0.9969$$

رابطه ۵

با استفاده از روابط ۵ و ۶ حد تشخیص حسگر برای اندازه‌گیری پارانیترووفنل (با نسبت سیگنال به نویز $3/4$)، $40\text{ }\text{nAnM}$ به دست آمد.

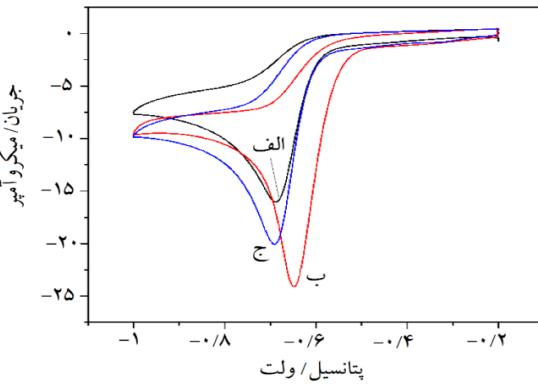
$$Sy/x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-2}}$$

رابطه ۶

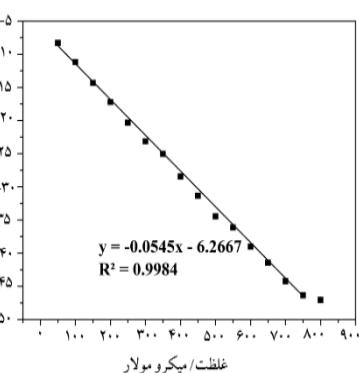


شکل ۵ ولتاژوگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید در غلظت‌های متغیر $100\text{ }\mu\text{M}$ و $800\text{ }\mu\text{M}$ میکرومولار از پارانیترووفنل در محلول بافر فسفات با $\text{pH} = 7$ و سرعت روبش $20\text{ }\mu\text{V/s}$ بر ثانیه

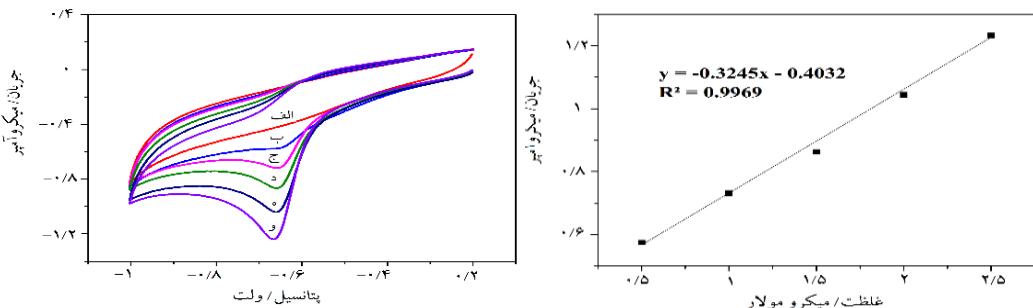
جریان $50\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار (ولتاژوگرام الف)، $100\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار (ولتاژوگرام ب) و $500\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار (ولتاژوگرام ج) در حضور $100\text{ }\mu\text{M}$ میکرومولار پارانیترووفنل در محلول بافر فسفات و $\text{pH} = 7$ و سرعت روبش $20\text{ }\mu\text{V/s}$ بر ثانیه را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در سطح هر سه نوع الکترود، احیای الکتروشیمیایی پارانیترووفنل انجام می‌گیرد، اما پتانسیل شروع و جریان پیک احیایی برای الکترودهای مختلف، یکسان نیست. همچنین، با اعمال پتانسیل سنتزی بالاتر ($500\text{ }\mu\text{V}$)، جریان الکتروشیمیایی تولید شده کاهش و پتانسیل مازاد لازم هم افزایش می‌یابد که احتمال دارد به دلیل افزایش قطر فیلم سنتزی در سطح الکترود باشد که باعث افزایش مقاومت انتقال الکترون و در نتیجه، افزایش پتانسیل مازاد لازم می‌گردد. در جریان سنتزی کمتر از $100\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار ($50\text{ }\mu\text{M}$) نیز کمترین جریان الکتروکاتالیزوری وجود داشت. شاید در این شرایط سنتزی، فیلم کاملی از نیکل اکسید در سطح الکترود تشکیل نشده است. در ادامه، از جریان اعمالی $100\text{ }\mu\text{A}$ برای ترسیب فیلم نانوساختار نیکل اکسید استفاده گردید.



شکل ۶. ولتاژوگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با نانوذرات نیکل اکسید جریان $50\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار (الف)، $100\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار (ب) و $500\text{ }\mu\text{A}$ میکرومولار (ج) در زمان $30\text{ }\text{s}$ با وجود $100\text{ }\mu\text{M}$ میکرومولار پارانیترووفنل در محلول بافر فسفات و $\text{pH} = 7$ و سرعت روبش $20\text{ }\mu\text{V/s}$ بر ثانیه



شکل ۷. ولتاژوگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید در غلظت‌های متغیر $100\text{ }\mu\text{M}$ و $800\text{ }\mu\text{M}$ میکرومولار از پارانیترووفنل در محلول بافر فسفات با $\text{pH} = 7$ و سرعت روبش $20\text{ }\mu\text{V/s}$ بر ثانیه



شکل ۶. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده برای اندازه‌گیری پارانیترووفل در بافر فسفات ۰/۱ مولار و $pH = ۷$ در غلظت‌های مختلف صفر تا ۲/۵ میکرومولار با گام تغییرات غلظت ۵/۰ 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 به تازگی برای اندازه‌گیری پارانیترووفل به روش احیای الکتروشیمیابی به کار رفته‌اند، مقایسه شده است.

تکرارپذیری پاسخ حسگر در غلظت‌های کم پارانیترووفل 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 پارانیترووفل بر اساس احیای الکتروشیمیابی

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

حد تشخیص بسیار مناسبی برای اندازه‌گیری 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 می‌شود که حسگر ساخته شده در پژوهش حاضر در بسیاری از موارد، ساختار بسیار ساده‌تر دارد. بنابراین، به صورت بالقوه امکان بالاتری را برای ساخت حسگرهای تجاری و ارزان قیمت در این زمینه فراهم می‌کند.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر طی روشی سریع و کارامد، فیلم نانوساختار نیکل اکسید به طور موفقیت‌آمیزی بر سطح الکتروکربن شیشه‌ای به روش الکتروشیمیایی ترسیب شد. نتایج نشان داد که این فیلم سنتز شده، دارای پایداری بسیار مناسب فیزیکی و شیمیایی می‌باشد. 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 بررسی‌های صورت گرفته حاکی از آن است که فیلم سنتز شده توانایی احیای الکتروکاتالیتیکی پارانیتروفنل را دارا می‌باشد و با اصلاح سطح الکتروکربن با این فیلم، حسگر مناسبی با حساسیت بالا برای اندازه‌گیری پارانیتروفنل ساخته می‌شود و در عمل می‌توان 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 خشی، از جمله مزایای این حسگر به شمار می‌رود.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر با کد ۲۹۲۰۹۱، توسط مرکز تحقیقات بیوپنسور دانشگاه علوم پزشکی اصفهان و با حمایت مالی این مرکز انجام شد. بدین وسیله از همکاری صمیمانه و مساعدت‌های این مرکز تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

بحث

با اعمال پتانسیل‌های منفی به الکتروکار طبق رابطه ۷، یون‌های نیکل در سطح الکتروکربن احیا شده، به صورت نیکل فلزی ترسیب می‌گردند. 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 الکتروکربن ایجاد می‌شود. گاز هیدروژن تولید شده به صورت جتاب‌هایی در سطح الکتروکربن نشینید و مانع ترسیب نیکل در محل جتاب‌ها می‌شود. به این صورت فیلم متخلخلی از نیکل فلزی در سطح الکتروکربن ترسیب می‌گردد.



هیچ تغییری در پتانسیل و جریان پیک در شکل ۲ مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده عدم تغییر، عدم ریزش فیلم از سطح الکتروکربن و عدم آلوده شدن سطح و عدم غیرفعال شدن فیلم در اثر کارکردهای متواالی می‌باشد. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که فیلم ترسیب شده، پایداری و قابلیت بسیار مناسبی برای استفاده در ساخت حسگر دارد.

هیچ پیک اکسایش و کاهشی در ولتاژ‌گرام‌های شکل ۳ در محدوده پتانسیل کاری مشاهده نمی‌شود. این نتایج حاکی از آن است که الکتروکربن اصلاح شده با فیلم نانوساختار نیکل اکسید، دارای پتانسیل بسیار مناسب و مطلوبی جهت بررسی احیای الکتروشیمیایی پارانیتروفنل می‌باشد. فیلم نانوساختار نیکل اکسید موجود در سطح الکتروکربن، با خاصیت الکتروکاتالیزوری خود، موجب کاهش پتانسیل مازاد لازم برای احیای پارانیتروفنل می‌شود و به دلیل افزایش سطح مؤثر الکتروکربن، موجب افزایش جریان احیایی می‌گردد. نتایج بهوضوح نشان می‌دهد که جریان به کار رفته برای سنتز فیلم نانوساختار نیکل اکسید، تأثیر قابل توجهی بر رفتار الکتروکاتالیزوری فیلم دارد. الکتروکربن اصلاح شده با فیلم نانومتخلخل نیکل اکسید حساسیت بسیار بالا و

References

- Michalowicz J, Duda W. Phenols-sources and toxicity. *Pol J Environ Stud* 2007; 16(3): 347-62.
- 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.
- 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.
- 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.
- Cui H, Zhou J, Xu F, Lai CZ, Wan GH. Determination of phenolic compounds using high-performance liquid chromatography with Ce⁴⁺-Tween 20 chemiluminescence detection. *Anal Chim Acta* 2004; 511(2): 273-9.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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. *Electrochim 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. *Electrochim 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 Rafenia, Email: m_rafenia@med.mui.ac.ir