



اندازه‌گیری ایمپدیمتری اورانیل بر مبنای الکترواد اصلاح شده با نانوکامپوزیت مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت

پرینسا فدایی^۱، مجتبی باقرزاده^{۲*}

۱. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، کدپستی: ۸۶۴۸۱۴۶۴۱۱، شهرضا - ایران

۲. پژوهشکده رآکتور و ایمنی هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۱۳۳۹، تهران - ایران

*Email: mbagherzadeh@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۲۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۵

چکیده

در کار حاضر اندازه‌گیری ایمپدیمتری یون اورانیل (UO_2^{2+}) با استفاده از الکترواد خمیر کربن مغناطیسی (MCPE) اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت (MNP/HAP) برای نخستین بار گزارش شده است. در این کار ابتدا نانوذرات مغناطیسی (MNP) سنتز شدند و سپس به روش هم‌رسوبی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت (HAP) روی آن قرار داده شدند. در ادامه سطح الکترواد MCPE با MNP/HAP اصلاح شد و الکترواد اصلاح شده (MCPE/MNP/HAP) به منظور جمع‌آوری یون‌های UO_2^{2+} از محلول آبی به کار گرفته شد. اصلاح الکترواد و برهم‌کنش آن با UO_2^{2+} به روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی (EIS) در حضور دو ردیاب $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و PBQ/H₂Q پی‌گیری شد. تغییرات مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی الکترواد (ایمپدانس) نسبت به غلظت UO_2^{2+} در حضور ردیاب‌های الکتروشیمیایی به عنوان سیگنال تجزیه‌ای انتخاب شد. بهترین پاسخ‌های ایمپدیمتری برای الکترواد اصلاح شده با ۱۰۰ میکروگرم از MNP/HAP، بعد از پیش‌تغلیظ به مدت ۳۰ دقیقه در محلول UO_2^{2+} با pH ۷ و بعد از پیش‌تغلیظ به مدت ۳۵ دقیقه در محلول UO_2^{2+} با pH ۶، به ترتیب برای ردیاب‌های $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و PBQ/H₂Q به دست آمد. کارایی روش ایمپدیمتری در اندازه‌گیری اورانیل با استفاده از این الکترواد با رسم منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظت 1×10^{-10} تا 4×10^{-4} مولار UO_2^{2+} برای هر دو ردیاب در محلول آبی نشان داده شد. حد تشخیصی برابر با 7.58×10^{-11} و 9.12×10^{-11} مولار UO_2^{2+} و انحراف استاندارد برای غلظت 1×10^{-7} مولار UO_2^{2+} با ۵ بار تکرار، برابر با ۰.۸۲٪ و ۱.۰۵٪ به ترتیب برای ردیاب‌های $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و PBQ/H₂Q به روش ایمپدیمتری به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: ایمپدیمتری، اندازه‌گیری اورانیل، نانوذرات مغناطیسی، هیدروکسی آپاتیت

Impedimetric Determination of Uranyl Based on a Modified Electrode by Magnetic Hydroxyapatite Nanocomposite

P. Fadaei¹, M. Bagherzadeh^{2*}

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University of Shahreza, Postal Code: 8648146411, Shahreza - Iran
2. Reactor and Nuclear Safety Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran - Iran

Research Article

Received 19.10.2022, Accepted 25.1.2023

Abstract

Herein, impedimetric determination of uranyl ions (UO_2^{2+}) by using a modified magnetically carbon paste electrode (MCPE) with hydroxyapatite magnetic nanoparticles (MNP/HAP) was reported for the first time. Firstly, magnetic nanoparticles were synthesized and then hydroxyapatite nanoparticles were precipitated on them via the chemical precipitation method. After that, the MCPE electrode was modified by MNP/HAP to collect UO_2^{2+} from an aqueous solution. Modification of the electrode and its interaction with UO_2^{2+} ions were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) in the presence of a $Fe[(CN)_6]^{3-/4-}$ and PBQ/H₂Q, as a redox probe. Electrochemical impedance change against the concentration of UO_2^{2+} ions in the presence of electrochemical probes was selected as an analytical signal of this procedure. Optimized response for modified electrode with 100 μ g MNP/HAP was observed after preconcentration of UO_2^{2+} for 30 min at pH 7, and for 35 min at pH 6 for $Fe[(CN)_6]^{3-/4-}$ and PBQ/H₂Q as a redox probe, respectively. The applicability of the impedimetric method in the determination of uranyl by using the proposed electrode was shown by drawing a linear calibration curve in the concentration range between 1×10^{-10} to 4×10^{-4} M of UO_2^{2+} in the presence of both probes. Detection limits as 7.58×10^{-11} M and 9.12×10^{-11} M and relative standard deviation (RSD) for n = 5 as %0.82 and % 1.05 were observed for $Fe[(CN)_6]^{3-/4-}$ and PBQ/H₂Q as a redox probe, respectively.

Keywords: Impedimetry, Determination of UO_2^{2+} , Magnetic nanoparticles, Hydroxyapatite



۱. مقدمه

یکی از مزایای استفاده از روش طیف‌سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی (EIS)^۱ امکان استفاده از دامنه سیگنال‌های بسیار کوچک بدون اختلال در خواص آن می‌باشد. اساس این روش بر اعمال یک سیگنال اغتشاش کوچک در پتانسیل یا جریان اغتشاش در واکنش‌های الکتروشیمیایی و مطالعه آن‌ها در حین بازگشت به حالت تعادل و یا شبه تعادل استوار بوده و از روش‌های با ارزش و غنی از اطلاعات می‌باشد. اغتشاش می‌تواند با پتانسیل‌های بلند و یا کوتاه صورت گیرد. دامنه پتانسیل بلند می‌تواند با فرکانس زیاد و یا فرکانس کم روبه‌شود. در واقع اغتشاش به صورت یک موج سینوسی ساده یا ترکیبی از تعدادی موج سینوسی با فرکانس متفاوت است. با استفاده از اغتشاش اعمال شده و پاسخ اندازه‌گیری شده، بزرگی مقاومت ظاهری و میزان جابه‌جایی فاز تعیین می‌شود [۱]. دلایل کاربرد زیاد این روش در الکتروشیمی عبارت‌اند از: الف) رابطه خطی بین لگاریتم مقاومت انتقال بار و اضافه ولتاژ؛ ب) وابستگی پوشش سطح الکتروده به پتانسیل توسط گونه‌های فعال و قابلیت این روش برای ارزیابی پوشش‌ها و ج) رفتار خازنی فصل مشترک الکتروده-الکترولیت. الکترودها برحسب رفتار مقاومت ظاهری، به سه گروه مایع، جامد صیقلی و الکترودهای متخلخل تقسیم می‌شوند. در صورتی‌که هر کدام از این الکترودها اصلاح شوند، رفتار مقاومت ظاهری آن‌ها تغییر خواهد کرد [۲].

همواره تلاش شده تا از روش مذکور در اندازه‌گیری الکتروشیمیایی گونه‌های غیرفعال الکتروشیمیایی با به خدمت گرفتن یک ردیاب مناسب، استفاده شود. به طور مثال با به‌کارگیری EIS، روش جدیدی برای اندازه‌گیری کمی گلوکز ابداع شده است. این روش بر مبنای اصلاح سطح الکتروده طلا با گلوکز اکسیداز و تک‌لایه‌های مرکاپتو پروپیونیک اسید و به خدمت‌گیری ردیاب هیدروکینون (PBQ) به روش ایمپدیمتری می‌باشد [۳]. همچنین الکتروده طلای اصلاح شده با هیدروکسیل آمین و روش تجزیه الکتروشیمیایی ایمپدیمتری در اندازه‌گیری یون زیرکونیم استفاده شده است [۴]. بر مبنای EIS، روشی جدید موسوم به یک امپدانس برای یک غلظت، نیز برای اندازه‌گیری یون زیرکونیم توسعه داده شده [۵] و کاربرد موفقیت‌آمیز این روش در اندازه‌گیری یون سولفات نیز گزارش شده است [۶]. بررسی متون علمی نشان می‌دهد الکتروده اصلاح شده طلا، بر مبنای تک‌لایه‌های خودآرای فسفاتی به منظور اندازه‌گیری یون اورانیل نیز استفاده شده است. پاسخ این

الکتروده اصلاح شده را به روش‌های الکتروشیمیایی ولتامتری و ایمپدیمتری بررسی و با استفاده از روش ایمپدیمتری مقدار اورانیل در محدوده 5×10^{-10} M تا 1×10^{-6} تعیین مقدار شده است. حد تشخیص در این روش $8/5 \times 10^{-11}$ M UO_2^{2+} و انحراف استاندارد نسبی ۶/۸٪ گزارش شده است [۷].

اندازه‌گیری اورانیم همواره از دغدغه‌های محققین مراکز علمی و سازمان‌های دولتی مرتبط با سلامت جامعه و محیط زیست بوده است. بر همین اساس، تاکنون روش‌های شیمیایی و فیزیکی متعددی برای ردیابی و اندازه‌گیری اورانیم در محیط‌های مختلف مانند آب، خاک، گیاهان و محیط‌های بیولوژیک معرفی شده و مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله بهترین این روش‌ها، می‌توان به روش تجزیه با فعال‌سازی نوترون [۸]، تجزیه فسفرسانس سینتیکی [۹، ۱۰]، طیف‌سنجی آلفا [۱۱] طیف‌سنجی با سوسوزن مایع [۱۲] و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۲ [۱۳] اشاره کرد. وجه مشترک همه این روش‌ها نیاز به مراحل پیچیده و زمان زیاد جهت تهیه نمونه و به‌کارگیری تجهیزات گران‌قیمت برای آنالیز است. روش ایده‌آل برای اندازه‌گیری اورانیم باید دارای ویژگی‌هایی نظیر: سرعت و صحت، استفاده از مواد شیمیایی قابل دسترس، عدم نیاز به مراحل پیچیده تهیه نمونه، عدم تولید فاضلاب شیمیایی زیاد، عدم نیاز به تجهیزات دستگاهی پیچیده و پرهزینه و آموزش آسان شیوه اجرا باشد. در سالیان اخیر همواره تلاش شده تا روش‌های جدیدی برای اندازه‌گیری اورانیم توسعه داده شود.

برهم‌کنش شیمیایی بین یون‌های اورانیم و یون‌های فسفات همواره برای توسعه جاذب‌های نوین در جذب و حذف اورانیل مورد توجه محققین بوده است. هیدروکسی آپاتیت (HAP) ترکیبی فسفاتی با تمایل بسیار بالا به یون اورانیم می‌باشد. تاکنون گزارش‌های متعددی نیز در کاربرد این ترکیب در جذب و حذف اورانیم گزارش شده است [۱۴] و کاربردهای متعدد با راندمان بالا نیز از نانوهیدروکسی آپاتیت در جداسازی رادیونوکلئیدها از محلول آبی وجود دارد [۱۵]. به‌علاوه، از مزایای استفاده از HAP در حذف اورانیل، واکنش شیمیایی بین U(VI) با HAP در محلول آبی است [۱۶]. اخیراً نیز گزارشی از استفاده از هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی برای جذب یون اورانیل منتشر شده است [۱۷]. اما از به خدمت‌گیری نانو هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی در اندازه‌گیری الکتروشیمیایی اورانیل تاکنون گزارش منتشر نشده است.



۱۰۰ میلی لیتر رسید، سپس ۲/۱ میلی لیتر استیک اسید با آب دوبار تقطیر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسید و ۱ گرم MNP تهیه شده در مرحله قبل به آن اضافه و سوسپانسیون ایجاد شده به محلول مرحله قبل اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس قطره قطره محلول NaOH ۲ مولار به سوسپانسیون حاصله اضافه شد تا pH آن به ۱۳ برسد. زمانی که pH محلول به ۱۳ رسید محلول ۶ ساعت در دمای 37°C نگه داشته و هم‌زده شد. نانو ذرات حاصله (MNP/HAP) سه بار با آب دوبار تقطیر شسته و توسط یک آهن ربای دائمی جدا شدند [۱۷].

۴.۲ الکترودها و دستگاه‌ها

در تمام آزمایش‌ها از الکتروده مرجع (Ag/AgCl (KCl ۳M) ساخت شرکت Metrohm و یک الکتروده میله‌ای پلاتینی به عنوان الکتروده کمکی استفاده شد. الکتروده کار، الکتروده خمیر کربن مغناطیسی^۱ دست‌ساز با سطح مقطع هندسی (0.7 cm^2) که سطح آن اصلاح نیز می‌شد، استفاده شد. تمام مطالعات با استفاده از سیستم سه الکترودی شامل سه الکتروده مذکور، انجام گرفت و تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکتروده مرجع فوق گزارش گردیده است. از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات Autolab PGSTAT۳۰۲N ساخت شرکت مترام هلند برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده شد.

۵.۲ آماده‌سازی الکتروده خمیر کربنی (MCPE) و اصلاح آن با نانوذرات

در این کار از یک الکتروده خمیر کربن مغناطیسی (MCPE) استفاده شد (شکل ۱). از یک سرنگ ۱ cc انسولین به عنوان بدنه الکتروده استفاده شد. یک آهن‌ربای دائمی قوی با ابعاد ۵ میلی‌متر در قطر و ۳ میلی‌متر در پهنا درون بدنه قرار گرفت. به‌طوری‌که از سر سرنگ یک فضای ۱ میلی‌متری خالی برای قرار گرفتن خمیر کربن در آن باقی می‌ماند. سر دیگر آهن‌ربا با یک سیم مسی به دستگاه متصل می‌گشت. از الکتروده تهیه شده پس از صیقل دادن بر روی کاغذ صافی، به عنوان الکتروده خمیر کربنی (MCPE) استفاده می‌شد. جهت اصلاح الکتروده حاصله با نانوذرات MNP/HAP، یک سوسپانسیون 10 mg/ml از نانوذرات تهیه می‌شد و سپس با استفاده از یک میکروپیپت، مقدار مورد نظر از سوسپانسیون فوق بر روی سطح الکتروده مغناطیسی قرار می‌گرفت و پس از خشک شدن، الکتروده حاصله (MCPE/MNP/HAP) برای آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار می‌گرفت [۱۸].

در کار تحقیقاتی حاضر ابتدا نانو ذرات مغناطیسی از روش هم‌رسوبی تشکیل و در ادامه توسط ترسیب لایه‌ای از هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی اصلاح شدند. بخش بعدی کار پیگیری برهم‌کنش یون‌های اورانیل با سطح نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت از طریق ساخت الکتروده خمیر کربن مغناطیسی اصلاح شده با آن و مطالعه الکتروشیمیایی جذب یون اورانیل به سطح الکتروده اصلاح شده بود. توسعه و کاربرد روش EIS در اندازه‌گیری الکتروشیمیایی اورانیل بخش اصلی کار بود. برای توسعه روش ایمپدیمتری در اندازه‌گیری یون‌های غیرفعال از نظر الکتروشیمیایی نیاز به استفاده از ردیابی مناسب بود. از دو ردیاب الکتروشیمیایی $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ و PBQ/H₂Q استفاده و عوامل مؤثر بر پاسخ ایمپدیمتری آن‌ها در اندازه‌گیری یون اورانیل بررسی شد. نتایج حاصله در ادامه ارائه شده است.

۲. بخش تجربی

۱۰.۲ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی نظیر نیترات اورانیم شش‌آبه، کلرید آهن (III) شش‌آبه، کلرید آهن (II) چهارآبه، استیک اسید، نیترات کلسیم و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات با درجه خلوص تجزیه‌ای، از شرکت مرک تهیه شدند.

۲.۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی (MNP)

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (MNP) به روش هم‌رسوبی تهیه شدند [۱۸]. برای تهیه ۱ گرم از آن، ۲/۳۳ گرم کلرید آهن (III) شش‌آبه و ۰/۸۵۶ گرم کلرید آهن (II) چهارآبه به محلول اسید کلریدریک ۱ مولار اکسیژن‌زدایی شده توسط گاز نیتروژن، اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه تحت شرایط اکسیژن‌زدایی هم‌زده شد، تا محلولی یکنواخت به دست آید. سپس محلول حاصل قطره قطره به ۲۵۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید ۱/۵ مولار اکسیژن‌زدایی شده در دمای 80°C که به شدت هم‌زده می‌شد، اضافه گشت. پس از گذشت یک ساعت نانو ذرات سیاه‌رنگ حاصله، چهار بار توسط آب دوبار تقطیر شسته و توسط یک آهن‌ربای دائمی جدا شدند. نانوذرات حاصله برای مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفتند.

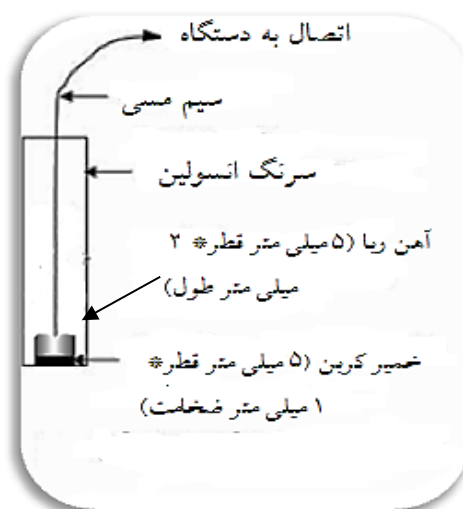
۳.۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت (MNP/HAP)

برای نشان دادن هیدروکسی آپاتیت بر روی نانو ذرات MNP تهیه شده در مرحله قبل با نسبت وزنی ۱:۱ به روش زیر عمل شد. ابتدا ۲/۳۶۲ گرم کلسیم نیترات چهار آبه با ۰/۸۱۶ گرم پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات مخلوط و با آب دو بار تقطیر به حجم



نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت نیز از این قاعده مستثنی نبوده و باید به شیمی سطح آن‌ها در تماس با محلول آبی توجه داشت. سطح این نانوذرات در تماس با آب دارای چهار گونه شیمیایی CaOH° ، POH° ، CaOH° و PO^- می‌باشد. ترکیب جزئی این گونه‌ها در pHهای مختلف قبلاً گزارش شده است [۱۷]. به طور کلی در pH قلیایی سطح هیدروکسی آپاتیت دارای گونه‌های شیمیایی PO^- و CaOH° است. بنابراین سطح دارای بار منفی است و در pHهای کاملاً اسیدی سطح نانوذرات دارای گونه‌های شیمیایی POH° و CaOH_2^{2+} بوده و سطح ذرات دارای بار مثبت است [۱۹]. از طرفی شیمی محلول اورانیل نیز در محیط‌های اسیدی و بازی متفاوت بوده [۲۰] و گونه‌های شیمیایی متفاوتی از اورانیل با بارهای مختلف در محلول وجود می‌آیند. ترکیب جزئی این گونه‌ها در pHهای مختلف در شکل ۱ پیوست نمایش داده شده است. با توجه به این شکل به طور کلی می‌توان گفت که در pHهای اسیدی سطح نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت MNP/HAP دارای بار مثبت می‌باشند و در نتیجه تماس با یون اورانیل دارای بار مثبت، دافعه الکترواستاتیکی به وجود آمده و سبب کاهش اتصال یون‌ها به سطح الکترود می‌شود. در pHهای قلیایی سطح نانو ذرات دارای بار منفی بوده و به دلیل حضور یون اورانیل مثبت، جاذبه الکترواستاتیکی برقرار شده و سبب افزایش اتصال یون‌ها به سطح الکترود می‌شود. اما از آن‌جا که یون‌های اورانیل در محیط آبی الکتروفعال نمی‌باشند جهت تشخیص و اندازه‌گیری یون‌های جمع‌آوری شده در سطح الکترود می‌توان از ردیابی الکتروفعال حساس به تغییرات سطح استفاده نمود. در کار حاضر امکان جمع‌آوری و پیش‌تغلیظ یون‌های اورانیل توسط الکترود MCPE/MNP/HAP و ردیابی آن توسط دو ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ و $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ با بارهای متفاوت مورد ارزیابی و مطالعه قرار گرفت. برهم‌کنش سطح اصلاح شده با یون اورانیل به دو روش CV و EIS مطالعه شد.

شکل ۳ ولتاموگرام‌های الکترود خمیر کربن (الف) قبل، (ب) بعد از اصلاح با MNP/HAP و (ج) بعد از پیش‌تغلیظ در محلول اورانیل 2×10^{-3} مولار، pH ۷ به ترتیب در حضور دو ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (۱) و $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ (۲) را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده است که شدت جریان فارادی ولتاموگرام الکترود MCPE/MNP/HAP بعد از پیش‌تغلیظ در حضور ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ نسبت به قبل از پیش‌تغلیظ ۳ برابر کاهش یافته و ΔE_p از ۱۸۰ به ۳۵۰ میلی‌ولت افزایش یافته است.



شکل ۱. الکترود MCPE استفاده شده در این کار.

۶.۲ روش مطالعات الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری‌های ایمپدیمتری برای مطالعات الکتروشیمیایی، الکترود MCPE/MNP/HAP قبل و بعد از پیش‌تغلیظ به مدت زمان دلخواه در ۱۰ میلی‌لیتر محلول اورانیل در حال هم‌زدن (۱۰۰ RPM) با غلظت و pH مشخص، در سلول اندازه‌گیری الکتروشیمیایی حاوی بافر فسفات ۰.۱ M و NaClO_4 ۰.۱ M و هر یک از دو ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ۰.۵ میلی مولار یا $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ ۵ میلی مولار قرار گرفته و ولتاموگرام چرخه‌ای (CV) و یا طیف EIS آن ثبت می‌شد (شکل ۲). طیف‌های EIS برای اندازه‌گیری‌های ایمپدیمتری در حضور ردیاب‌ها به ترتیب در پتانسیل ± 0.2 و ولت نسبت به الکترود مرجع ثبت گردید.

۳. نتایج

۱.۳ مشخصه‌یابی نانومواد تهیه شده

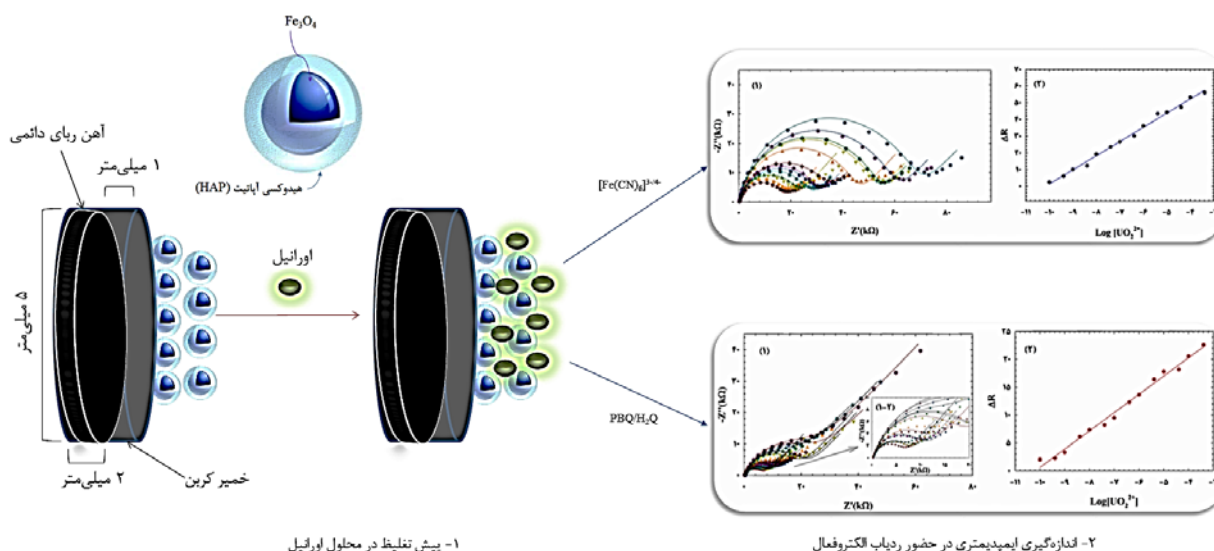
نانوذرات تهیه شده در این کار قبلاً به روش‌های شیمیایی و فیزیکی مشخصه‌یابی شده و از سنتز موفقیت‌آمیز آن‌ها اطمینان حاصل شده است [۱۷].

۲.۳ برهم‌کنش الکترود با اورانیل و مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی

با توجه به سوابق رفتار نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی با یون اورانیل [۱۷] به نظر می‌رسد که سطح اصلاح شده الکترود MNP/HAP را بتوان به عنوان یک حسگر جهت پیش‌تغلیظ یون اورانیل در محیط آبی به کار برد. اما برهم‌کنش سطح الکترود دارای HAP با یون‌های اورانیل در محلول از اهمیت خاصی برخوردار است.

گروه‌های عاملی نظیر OH ، COOH ، NH_2 و ... به‌واسطه داشتن برهم‌کنش با یون هیدرونیوم (H_3O^+) در pHهای مختلف دارای بارهای متفاوتی می‌باشند. گروه‌های عاملی در سطح

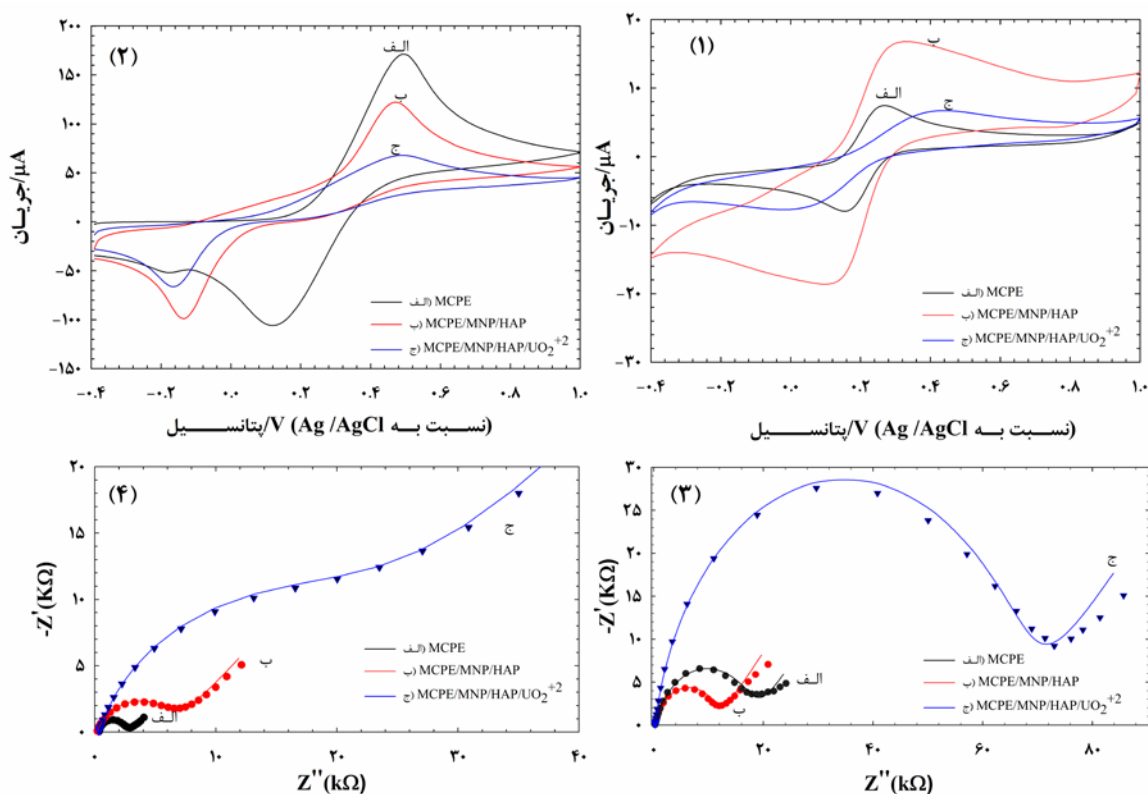




۱- پیش تغلیظ در محلول اورانیل

۲- اندازه‌گیری ایمپدیمتری در حضور ردیاب الکتروفعال

شکل ۲. شماتیکی از مراحل اندازه‌گیری ایمپدیمتری اورانیل توسط الکترواد MCPE/MNP/HAP در حضور ردیاب‌های الکتروفعال.



شکل ۳. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و منحنی‌های سطح پیچیده (EIS) الکترواد خمیر کربن (الف) قبل، (ب) بعد از اصلاح با MNP/HAP و (ج) بعد از پیش‌تغلیظ در محلول اورانیل 2×10^{-3} مولار، pH ۷ در حضور دو ردیاب $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (۱ و ۳) و PBQ/H₂Q (۲ و ۴).

جمع‌آوری می‌شوند. در سلول اندازه‌گیری الکتروشیمیایی، الکترواد پیش‌تغلیظ شده دارای یون‌های اورانیل به فرم شیمیایی $(UO_2)_3(OH)_8^{2-}$ با بارهای سطحی منفی در سطح خود بوده که با ردیاب $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ با بار منفی دافعه الکترواستاتیکی ایجاد کرده و موجب کاهش جریان فارادی اکسایش/کاهش ردیاب می‌شود. در شکل ۳-۲) مشاهده می‌شود که شدت

با توجه به این که MNP/HAP در pH ۷ به فرم‌های $CaOH_2^{+2}$ و PO_4^{3-} می‌باشد [۱۷] و از طرف دیگر محلول اورانیل بیش‌تر به گونه شیمیایی $(UO_2)_3(OH)_8^{2-}$ حضور دارد [۲۰]، با قرار گرفتن الکترواد MCPE/MNP/HAP در محلول پیش‌تغلیظ، یون‌های اورانیل توسط سطح MNP/HAP جذب شده و به مقدار قابل توجهی یون‌های اورانیل در سطح الکترواد



شکل ۴-۱) قدر مطلق تغییرات جریان در روش CV قبل و بعد از پیش‌تغلیظ را نمایش می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود برای ردیاب $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ بیش‌ترین تغییرات جریان در pH ۷ می‌باشد. برای تفسیر رفتار مشاهده شده در pHهای مختلف ابتدا باید به بررسی برهم‌کنش سطح الکترواد اصلاح شده با یون‌های اورانیل سپس به بررسی برهم‌کنش سطح الکترواد پیش‌تغلیظ شده با ردیاب $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ پرداخت. سطح الکترواد از pH ۲/۵ تا ۵ به فرم گونه‌های شیمیایی POH° و $CaOH_2^{+2}$ می‌باشد [۱۷]. بنابراین سطح نانو ذرات دارای بار مثبت بوده و در این محدوده فرم شیمیایی اورانیل به طور غالب $UO_2HPO_4^\circ$ ، $UO_2H_2PO_4^{+1}$ و UO_2^{+2} است [۲۰] و انتظار می‌رود اورانیل در این محدوده pH جذب گروه‌های عاملی فسفاتی سطح نانوذرات شود. اورانیل هم‌چنین می‌تواند جایگزین یون کلسیم سطحی نیز شود. بنابراین احتمال دارد اورانیل طی دو مکانیسم جذب سطحی و تعویض یون جذب نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت شود [۲۱]. در مرحله بعد که الکترواد پیش‌تغلیظ شده در سلول اندازه‌گیری حاوی ردیاب قرار می‌گیرد به علت ایجاد لایه‌ای بر روی سطح الکترواد انتظار داریم جریان فارادی کاهش یابد اما به علت ایجاد جاذبه الکترواستاتیکی بین مولکول‌های ردیاب $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ با بار منفی و یون‌های اورانیل جمع‌آوری شده در سطح الکترواد با بار مثبت در محیط اسیدی، شاهد افزایش جریان فارادی می‌باشیم. گروه‌های عاملی سطحی نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت از pH ۵ تا ۸ به فرم POH° ، $CaOH_2^{+2}$ و PO^- می‌باشند [۱۷]. از طرفی در pH ۵/۵ تا ۶/۵ سطح نانو ذرات بیش‌تر دارای بار منفی ناشی از PO^- بوده و با قلیایی شدن محلول میزان بار مثبت ناشی از $CaOH_2^{+2}$ کاهش می‌یابد. در این محدوده pH فرم شیمیایی یون‌های اورانیل به طور غالب $(UO_2)_3(OH)_8^{+1}$ و $UO_2(OH)_2^\circ$ می‌باشد [۲۰]. بنابراین گونه‌های اورانیل می‌توانند جذب سطح نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت شوند. در این‌جا نیز لایه‌ای روی سطح نانو ذرات تشکیل شده است که انتظار می‌رود باعث کاهش جریان فارادی شوند. از pH ۷ تا ۸ سطح نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت خنثی می‌باشد. انتظار می‌رود در این محدوده مقدار اورانیل بیش‌تری جذب سطح نانو ذرات شود. در این محدوده pH فرم شیمیایی اورانیل به طور غالب $(UO_2)_3(OH)_8^{+2}$ ، $UO_2(OH)_2^\circ$ و $(UO_2)_3(OH)_7^{+1}$ می‌باشد [۲۰] و گونه‌های یون اورانیل می‌توانند جذب سطح نانو ذرات شوند. به دلیل بار منفی گونه‌های اورانیل جذب شده روی سطح

جریان فارادی ولتاموگرام الکترواد MCPE/MNP/HAP بعد از پیش‌تغلیظ در محلول اورانیل نسبت به قبل در حضور ردیاب PBQ/H₂Q، ۲ برابر کاهش یافته و ΔE_p از ۳۰۰ به ۶۰۰ افزایش یافته است. در pH ۶ نیز سطح MNP/HAP و شیمی محلول اورانیل شبیه به pH ۷ می‌باشد با این تفاوت که مقدار بار منفی سطح نانو ذرات کم‌تر شده است. تجمع یون‌های اورانیل در سطح موجب ایجاد لایه‌ای بر روی سطح شده و باعث کاهش جریان فارادی PBQ/H₂Q می‌شود.

منحنی‌های سطح پیچیده متناظر به ولتاموگرام‌ها در حضور هردو ردیاب $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ و PBQ/H₂Q در شکل ۳-۳ و (۴) نمایش داده شده است. کمیت‌های حاصل از طیف‌سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی الکترواد در حضور هر دو ردیاب در جدول‌های ۱ و ۲ در پیوست ارائه شده است. از شکل ۳-۳ و (۴) مشاهده می‌شود برای ردیاب $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ ، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) الکترواد بعد از پیش‌تغلیظ در محلول اورانیل نسبت به قبل از پیش‌تغلیظ ۵ برابر افزایش یافته است. این درحالی است که برای ردیاب PBQ/H₂Q ۳/۷ برابر افزایش یافته است.

نتایج به‌دست آمده از روش EIS، ۳-۳ و (۴)، در حضور هر دو ردیاب $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ و PBQ/H₂Q در این بخش در توافق بسیار خوبی با نتایج به‌دست آمده از CV، شکل‌های ۳-۱ و (۲)، می‌باشد. نتایج به دست آمده نشانگر تجمع موفقیت‌آمیز یون اورانیل بر روی سطح الکترواد MCPE/MNP/HAP می‌باشد.

۳.۳ بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر برهم‌کنش الکترواد با اورانیل

پاسخ الکترواد به متغیرهای مختلفی هم‌چون pH محلول پیش‌تغلیظ، زمان پیش‌تغلیظ، مقدار اصلاح‌کننده الکترواد و غلظت محلول اورانیل بستگی دارد. لذا در ادامه تأثیر هر یک از این متغیرها بر روی پاسخ الکترواد بررسی شد.

۳.۳.۱ اثر pH

همان‌طور که ذکر شد pH محلول پیش‌تغلیظ اورانیل، برهم‌کنش بین اورانیل و هیدروکسی آپاتیت مغناطیسی را تحت تأثیر قرار داده و در نتیجه حساسیت الکترواد با pH تغییر می‌کند. برای بررسی این اثر، pH محلول‌های پیش‌تغلیظ را در غلظت ثابت 2×10^{-3} مولار از اورانیل و زمان پیش‌تغلیظ ۱۰ دقیقه، در دامنه ۲ تا ۹ تغییر داده و سپس CV هر یک از الکتروادهای مذکور را در حضور ردیاب‌ها در همان pH ثبت شد.



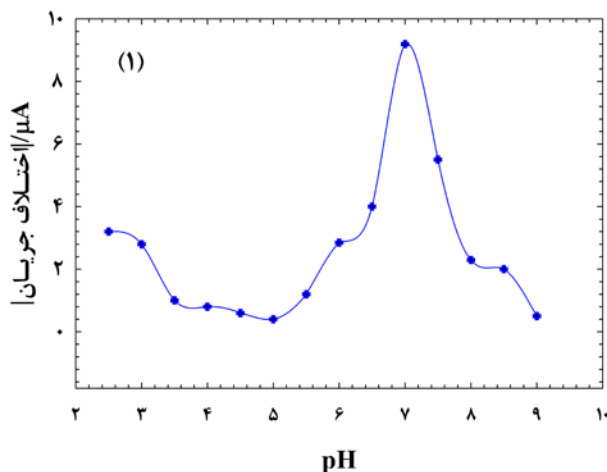
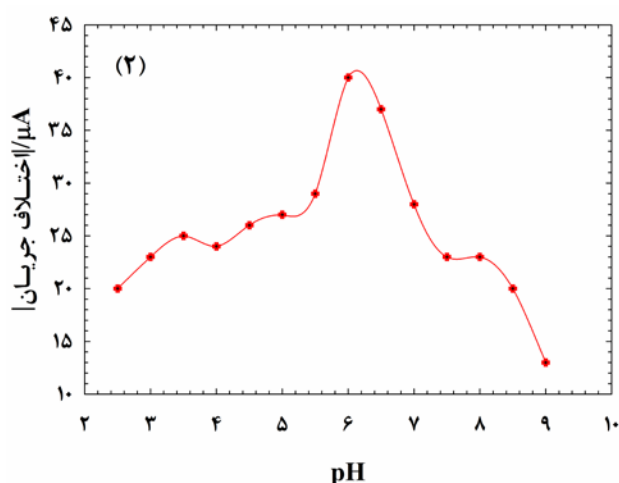
می‌باشیم. بنابراین به علت اثر ممانعت‌کنندگی یون‌های اورانیل در محدوده بررسی شده شاهد کاهش جریان فارادی هستیم. از آنجایی که در بیش‌ترین کاهش جریان، بیش‌ترین مقاومت نیز در منحنی‌های EIS ظاهر می‌شود، بهترین pH انتخابی در حضور ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ برابر با ۷ و در حضور ردیاب PBQ/H₂Q برابر با ۶ انتخاب شد.

۲.۳.۳ بررسی زمان پیش‌تغلیظ

عامل بعدی که پاسخ الکترواد را تحت تأثیر قرار می‌دهد، زمان پیش‌تغلیظ در محلول اورانیل است. پیش‌بینی می‌شد با گذشت زمان، اورانیل بیش‌تری روی سطح الکترواد جمع‌آوری و مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی مربوط به ردیاب‌های $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و PBQ/H₂Q را افزایش دهد. زمان‌های پیش‌تغلیظ برای الکترواد MCPE/MNP/HAP در محلول 2×10^{-3} مولار اورانیل را در دامنه ۰ تا ۳۵ دقیقه تغییر داده و منحنی‌های EIS هر یک از الکتروادها، بعد از جمع‌آوری اورانیل در شرایط pH ذکر شده در مرحله قبل ثبت شد. با افزایش زمان مقدار اورانیل بیش‌تری جذب سطح نانو ذرات می‌شود و در نتیجه افزایش مقاومت انتقال الکترون را به همراه دارد. با رسم تغییرات مقاومت ظاهری بر حسب زمان (شکل‌های ۵-۱) و (۲)، بهترین زمان برای پیش‌تغلیظ در حضور ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، برابر با ۳۰ دقیقه و در حضور ردیاب PBQ/H₂Q، برابر با ۳۵ دقیقه حاصل شد.

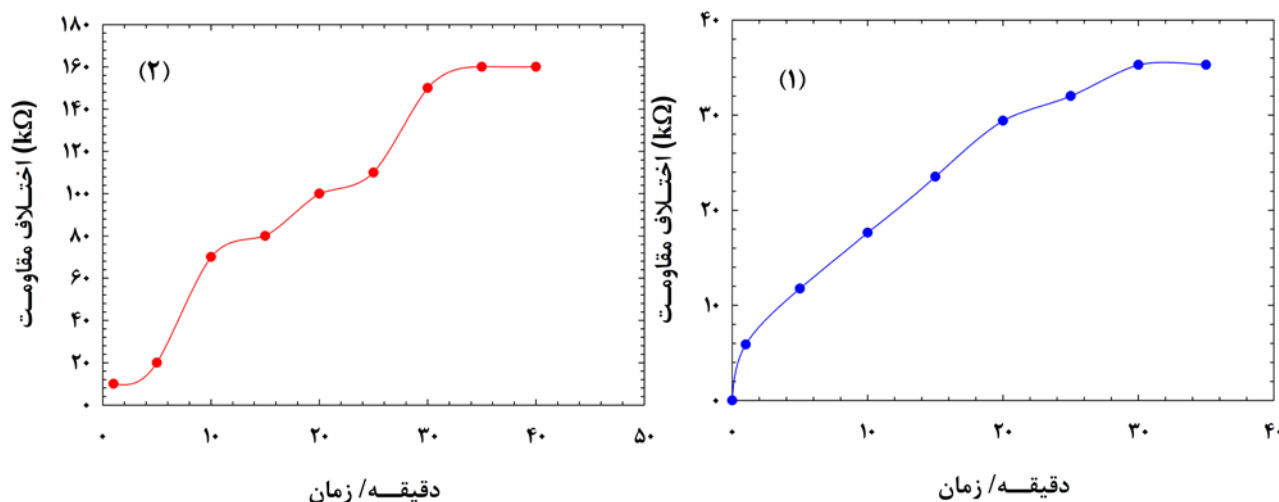
الکترواد، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح الکترواد پیش‌تغلیظ شده و ردیاب به‌وجود خواهد آمد و در نتیجه موجب کاهش جریان فارادی زوج اکسایش/کاهش $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ خواهد شد. سطح نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت از pH ۸ تا ۹ بیش‌تر به فرم شیمیایی PO_4^{3-} و CaOH^+ بوده بنابراین بار سطح هیدروکسی آپاتیت دارای بار منفی می‌باشد. در این محدوده pH فرم شیمیایی اورانیل به طور غالب $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_8^{2-}$ ، $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_7^{-}$ و $\text{UO}_2\text{PO}_4^{-}$ می‌باشد. در این محدوده نیز یون‌های اورانیل تمایل دارند جذب سطحی فسفات‌ها شوند و وقتی الکترواد پیش‌تغلیظ شده در سلول اندازه‌گیری حاوی ردیاب قرار می‌گیرد به علت بار منفی گونه‌های اورانیل دافعه به‌وجود می‌آید. بنابراین در این‌جا نیز ایجاد لایه بر روی سطح نانو ذرات سبب کاهش جریان فارادی می‌شود.

اما در مورد ردیاب PBQ/H₂Q، در نتیجه برهم‌کنش سطح الکترواد با یون‌های اورانیل شدت جریان فارادی الکترواد پس از پیش‌تغلیظ نسبت به قبل از آن در محدوده pH ۲/۵ تا ۹ کاهش می‌یابد. مقدار کاهش شدت جریان فارادی الکترواد از pH ۲/۵ تا ۶ افزایشی بوده و در pH ۶ بیش‌ترین مقدار کاهش جریان فارادی مشاهده می‌شود (شکل ۵-۲). در نتیجه برهم‌کنش یون‌های اورانیل با سطح الکترواد اصلاح شده، یون‌های اورانیل روی سطح الکترواد تجمع پیدا کرده که این تجمع باعث ممانعت‌کنندگی در سطح الکترواد در حضور ردیاب PBQ/H₂Q می‌شود. ردیاب به علت نداشتن بار، با سطح الکترواد برهم‌کنش الکترواستاتیکی ندارد. در نتیجه شاهد کاهش جریان فارادی



شکل ۴. نمودار تغییرات جریان فارادی ردیاب‌های (۱) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و (۲) PBQ/H₂Q پس از پیش‌تغلیظ در محلول 2×10^{-3} مولار از اورانیل در pHهای مختلف و زمان پیش‌تغلیظ ۱۰ دقیقه.





شکل ۵. نمودار تغییرات مقاومت انتقال الکترون ردیاب‌های (۱) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و (۲) $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ پس از پیش‌تغلیظ در محلول 2×10^{-3} مولار از اورانیل به ترتیب در pH های ۷ و ۶ در زمان‌های متفاوت.

۳.۳.۳ بررسی اثر مقدار اصلاح‌کننده

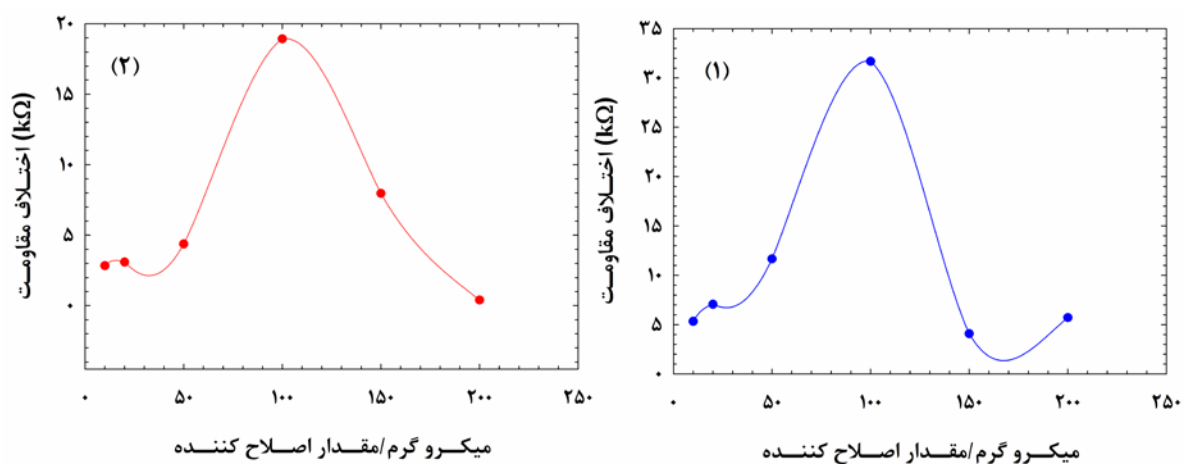
عامل بعدی که پاسخ الکتروود را تحت تأثیر قرار می‌دهد، مقدار اصلاح‌کننده MNP/HAP برای اصلاح الکتروود MCPE بود. به این منظور الکتروود MCPE توسط مقادیر مختلف از MNP/HAP اصلاح شد و پس از ۳۰ دقیقه پیش‌تغلیظ در محلول 2×10^{-3} مولار از اورانیل با pH ۷/۰ در ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ پیگیری و یا پس از پیش‌تغلیظ به مدت ۳۵ دقیقه در pH ۶/۰ با ردیاب $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ منحنی‌های EIS آن ثبت شد. با افزایش میزان اصلاح‌کننده MNP/HAP از ۱۰ تا ۱۰۰ میکروگرم، R_{ct} در حضور ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ از ۵/۳۳ به ۳۱/۶۸ و در حضور ردیاب $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ از ۲/۸۴ به ۱۸/۹۳ کیلو اهم افزایش پیدا کرد. منحنی‌های تغییرات مقاومت استخراج شده از منحنی‌های سطح پیچیده برحسب مقدار اصلاح‌کننده MNP/HAP برای هر ردیاب ترسیم شد (شکل‌های ۶-۱) و (۲)، بر اساس نتایج به‌دست آمده مقدار مناسب برای اصلاح الکتروود مقدار ۱۰۰ میکروگرم از اصلاح‌کننده MNP/HAP برای هر دو ردیاب بود. بنابراین برای ادامه کار از این مقدار برای اصلاح الکتروود استفاده شد.

۴.۳ کاربرد تجزیه‌ای در اندازه‌گیری ایمپدیمتری اورانیل

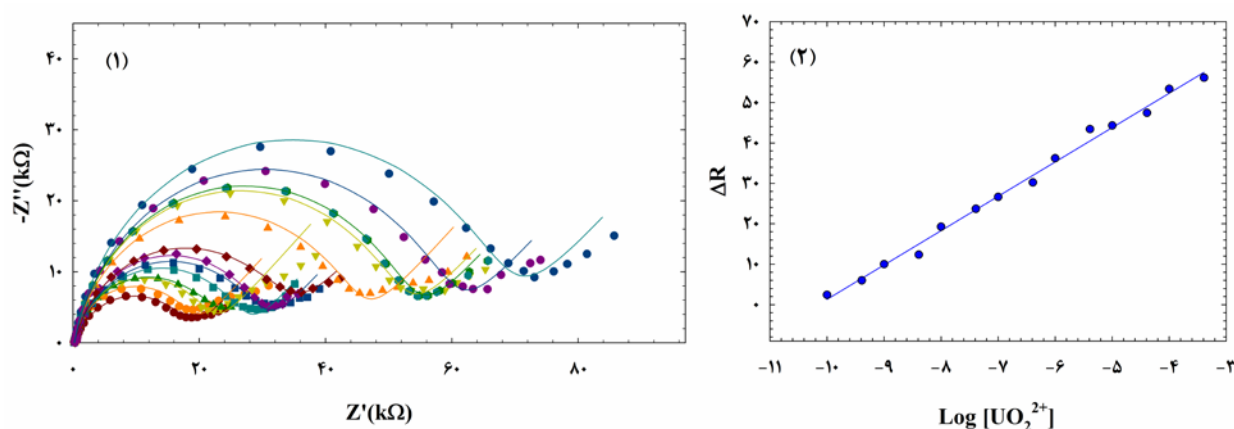
همان‌طور که اشاره گردید، در اثر تجمع یون اورانیل بر روی سطح الکتروود $\text{MCPE}/\text{MNP}/\text{HAP}$ ، مقاومت انتقال بار در حضور هر دو ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ افزایش می‌یابد. از رفتار مشاهده شده استفاده شد تا تغییرات مقاومت سطح الکتروود به صورت تابعی از تغییرات غلظت یون اورانیل (ایمپدیمتری) برای توسعه روشی جدید برای اندازه‌گیری اورانیل

در محلول آبی ارائه شود. منحنی‌های EIS الکتروودها پس از پیش‌تغلیظ در محلول‌های اورانیل از غلظت 1×10^{-9} تا 4×10^{-4} مولار از اورانیل تحت شرایط بهینه ذکر شده در مراحل قبل در حضور ردیاب‌های $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ ثبت شد (شکل‌های ۷ و ۸). این شکل‌ها نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اورانیل در محلول پیش‌تغلیظ، میزان اورانیل تجمع یافته روی سطح الکتروود اصلاح شده بیش‌تر شده و در نتیجه میزان R_{ct} متناسب با افزایش اورانیل بر روی سطح و بالا رفتن میزان ممانعت‌کنندگی آن افزایش یافته است. منحنی‌های تنظیم استخراج شده از منحنی‌های EIS برای هر دو ردیاب ترسیم شد شکل‌های ۷-۲) و ۸-۲) و معادله منحنی خطی آن‌ها نیز در جدول ۱ ارائه شده است. حساسیت تجزیه‌ای برای ردیاب‌های $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ به ترتیب ۸/۴۹ و ۳/۲۸ $\text{k}\Omega$ و نیز ضریب همبستگی ۰/۹۹ و ۰/۹۸ به‌دست آمد. انتخاب یک ردیاب مناسب برای اندازه‌گیری‌های ایمپدیمتری و ردیابی تجمع اورانیل بر روی سطح الکتروود عامل مهمی است که باید در نظر گرفته شود. داشتن بیش‌ترین حساسیت علامت تجزیه‌ای در شرایط ثابت شرط انتخاب یک ردیاب مناسب می‌باشد. با توجه به حساسیت بیش‌تر ردیاب استفاده شده $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ جهت ردیابی و ساخت حسگر تجزیه‌ای با استفاده از $\text{MCPE}/\text{MNP}/\text{HAP}$ این ردیاب نسبت به $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ مناسب‌تر می‌باشد در ادامه ارقام شایستگی مربوط به هر دو ردیاب نیز به‌دست آورده و مقایسه شدند.

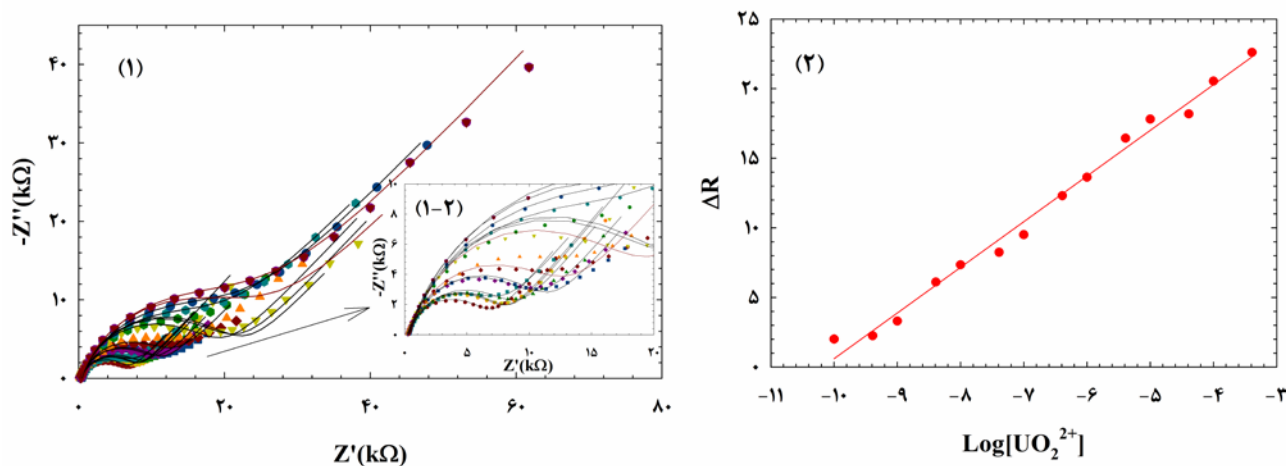




شکل ۶. نمودار تغییرات مقاومت انتقال الکترون ردیاب‌های (۱) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و (۲) $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ پس از پیش‌تغلیظ در محلول 2×10^{-3} مولار از اورانیل به ترتیب در pH های ۷ و ۶ و زمان‌های ۳۰ و ۳۵ دقیقه و مقدار اصلاح‌کننده متفاوت.



شکل ۷. (۱) نمودارهای سطح پیچیده سطح الکترواد $\text{MCPE}/\text{MNP}/\text{HAP}$ در محلول بافر فسفات ۰٫۱ مولار حاوی محلول ۰٫۱ مولار NaClO_4 و ۰٫۵ میلی‌مولار $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ پس از پیش‌تغلیظ به مدت ۳۰ دقیقه در محلول‌های اورانیل با غلظت‌های مختلف در pH ۷٫۰، پتانسیل $\text{DC} = 0.2 \text{ V}$ و (۲) منحنی تنظیم استخراج شده از آن‌ها.



شکل ۸. (۱) نمودارهای سطح پیچیده سطح الکترواد $\text{MCPE}/\text{MNP}/\text{HAP}$ در محلول بافر فسفات ۰٫۱ مولار حاوی محلول ۰٫۱ مولار NaClO_4 و ۵ میلی‌مولار $\text{PBQ}/\text{H}_2\text{Q}$ پس از پیش‌تغلیظ به مدت ۳۵ دقیقه در محلول‌های اورانیل با غلظت‌های مختلف در pH ۶٫۰، پتانسیل $\text{DC} = 0.2 \text{ V}$ و (۲) منحنی تنظیم استخراج شده از آن‌ها. شکل ۲ (۱) منحنی‌های با وضوح بالاتر.



جدول ۱. معادله‌های کالیبراسیون استخراج شده از شکل‌های ۷ و ۸

معادله خط	نوع ردیاب
$\Delta R_{cl}/k\Omega = (8.49(\pm 0.28)/k\Omega) \text{Log}([UO_2^{+2}]/M) + 86.25(\pm 0.4) / k\Omega$	$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$
$\Delta R_{cl}/k\Omega = (3.28(\pm 0.105)/k\Omega) \text{Log}([UO_2^{+2}]/M) + 33.40(\pm 0.35) / k\Omega$	PBQ/H ₂ Q

مورد بررسی S_1 و انحراف استاندارد پاسخ را S و پاسخ الکتروود در حضور غلظت مشخص از گونه مورد بررسی را S_2 بنامیم، در صورتی غلظت به کار رفته از گونه مورد بررسی مزاحم تلقی می‌شد که رابطه $|S_1 - S_2| > 3S$ برقرار باشد. نتیجه این بررسی در جدول ۲ آمده است.

حد تشخیص و رنج غلظت قابل اندازه‌گیری توسط الکتروود MCPE/MNP/HAP به روش پیشنهادی ایمپدیمتری در این کار با سایر الکتروودها گزارش شده در سال‌های اخیر به روش‌های الکتروشیمیایی در جدول ۳ مقایسه شده است. همان‌طور که مشخص است الکتروود و روش پیشنهادی، قابل رقابت و در برخی موارد بسیار بهتر از الکتروودهای گزارش شده می‌باشد و نشان می‌دهد که الکتروود MCPE/MNP/HAP و روش ایمپدیمتری، ابزاری امیدوارکننده برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی اورانیل در محیط‌های آبی می‌باشد.

۷.۳ پایداری الکتروود

پایداری الکتروود اصلاح شده از طریق به‌دست آوردن RSD الکتروود نگهداری شده به مدت ۶۰ روز در محیط آزمایشگاه، ارزیابی شد. نتایج به‌دست آمده نشان‌داد RSD الکتروود برای غلظت 1×10^{-7} مولار اورانیل در ردیاب‌های $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و PBQ/H₂Q به ترتیب برابر با ۱.۴۷٪ و ۱.۹۳٪ می‌باشد. نتایج حاصله نشان از پایداری بالای الکتروود تهیه شده در این کار را دارد.

جدول ۲. گونه‌های مزاحم به همراه حد غلظت نسبی ایجاد مزاحمت آن‌ها، در حضور غلظت 2×10^{-3} مولار یون اورانیل

نسبت غلظت یون مزاحم به غلظت کاتیون اورانیل تا این مقدار مزاحمت محسوب نمی‌شود	گونه مزاحم
۱	Pb ²⁺
۱۰	Cd ²⁺
۱۰	Co ²⁺
۵۰	Cu ²⁺
۵۰	Zn ²⁺
۱	Fe ²⁺
۵۰	NO ₃ ⁻
۱	SO ₄ ²⁻
۱۰	Cl ⁻

۵.۳ ارقام شایستگی

۱.۵.۳ تکرارپذیری

برای بررسی تکرارپذیری، نیاز به محاسبه انحراف استاندارد نسبی (RSD) می‌باشد. به این منظور RSD الکتروود برای غلظت 1×10^{-7} مولار اورانیل پس از ۵ بار اندازه‌گیری ایمپدیمتری در ردیاب‌های $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و PBQ/H₂Q به ترتیب برابر با ۰.۸۲٪ و ۱.۰۵٪ به‌دست آمد. اعداد به‌دست آمده نشان از تکرارپذیری بالای الکتروود مورد نظر برای اندازه‌گیری یون اورانیل در حضور هر دو ردیاب را دارد.

۲.۵.۳ تکثیرپذیری

برای بررسی تکرارپذیری، نیاز به محاسبه RSD می‌باشد. به این منظور RSD الکتروود MCPE/MNP/HAP متفاوت با ترکیب مشابه برای غلظت 1×10^{-7} مولار اورانیل پس از اندازه‌گیری ایمپدیمتری در ردیاب‌های $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و PBQ/H₂Q به ترتیب برابر ۲.۵۹٪ و ۴.۴۵٪ به‌دست آمد. اعداد به‌دست آمده نشان از تکثیرپذیری بالای الکتروود مورد نظر برای اندازه‌گیری یون اورانیل در حضور هر دو ردیاب را دارد.

۳.۵.۳ حد تشخیص

برای تعیین حد تشخیص در اندازه‌گیری ایمپدیمتری اورانیل، از رابطه $LOD = 3S_b/m$ استفاده و طبق این معادله، حد تشخیص برابر با 7.58×10^{-11} و 9.12×10^{-11} مولار به ترتیب در حضور ردیاب‌های $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و PBQ/H₂Q به‌دست آمد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود حد تشخیص با استفاده از ردیاب $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ مقدار کوچک‌تری به‌دست آمد. در این معادله m شیب منحنی تنظیم و S_b انحراف استاندارد شاهد برای ۵ بار تکرار می‌باشد.

۶.۳ بررسی اثر مزاحمت‌ها

اثر مزاحمت برخی کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر روی پاسخ الکتروود بررسی گردید. در حضور غلظت 2×10^{-3} مولار اورانیل، غلظت‌های مشخص از یون‌های مورد بررسی به محلول پیش‌تغلیظ افزوده شد و سپس تأثیر یون افزوده شده بر روی پاسخ الکتروود ثبت گردید. اگر پاسخ الکتروود را در غیاب گونه



جدول ۳. مقایسه حد تشخیص و رنج غلظت قابل اندازه‌گیری به روش‌های الکتروشیمیایی در سال‌های اخیر

نوع الکترواد	روش اندازه‌گیری	رنج غلظت	حد تشخیص	مرجع
الکترواد طلائی پوشیده با لایه‌های فسفات	ولتامتری موج مربعی (SWV)	$10^{-1} \mu\text{M}$	---	[۲۲]
میکروالکترواد لرزان طلا	ولتامتری عاری‌سازی آندی (ASV)	$10^{-1} \mu\text{M}$	$1 \times 10^{-9} \text{ M}$	[۲۳]
الکترواد غشاء PVC	پتانسیومتری	$5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ تا $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$	$3.1 \times 10^{-7} \text{ M}$	[۲۴]
الکترواد کربن شیشه‌ای با فیلم جیوه	ولتامتری پالس تفاضلی (DPV)	10 nM تا $1 \mu\text{M}$	0.15 nM	[۲۵]
نانوذرات طلا و DNA	SWV	10^{-100} pM	8.1 pM	[۲۶]
الکترواد خمیر گرافنی	DPV	$1 \text{ M}\mu$ تا 600	$0.7 \text{ M}\mu$	[۲۷]
الکترواد اصلاح شده با $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	DPV	$1.0 \times 10^{-9} \text{ M}$ تا $2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1.1 \times 10^{-9} \text{ M}$	[۲۸]
الکترواد طلا و DNAzyme	SWV	$20-500 \text{ pM}$	6.2 pM	[۲۹]
الکترواد طلا و DNAzyme	SWV	4 تا 0.5 nM	20 pM	[۳۰]
الکترواد فیلم بیسموت بر روی دیسک چرخان	ASV	9 تا $1 \mu\text{g L}^{-1}$	$0.1 \mu\text{g L}^{-1}$	[۳۱]
الکترواد خمیر کربن اصلاح شده با فیلم ژل	DPV	$3.0 \times 10^{-9} \text{ M}$ تا $3.0 \times 10^{-7} \text{ M}$	$3.1 \times 10^{-10} \text{ M}$	[۳۲]
الکترواد طلائی پوشیده با لایه‌های فسفات	ایمپدیمتری	1×10^{-6} تا $5 \times 10^{-10} \text{ M}$	$8.5 \times 10^{-11} \text{ M}$	[۷]
MCPE/MNP/HAP	ایمپدیمتری	1×10^{-10} تا 4×10^{-4}	$7.6 \times 10^{-11} \text{ M}$	کار حاضر

مراجع

۴. نتیجه‌گیری

ابتدا نانو ذرات مغناطیسی MNP از روش هم‌رسوبی تشکیل و در ادامه توسط ترسیب لایه‌ای از HAP به روش هم‌رسوبی اصلاح شد (MNP-HAP). سپس الکترواد خمیر کربن مغناطیسی با نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت اصلاح شد و الکترواد اصلاح شده پس از مطالعات اولیه الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری اورانیل به روش ایمپدیمتری در حضور دو ردیاب مورد استفاده قرار گرفت. به طور کلی اساس این اندازه‌گیری بر ممانعت ایجاد شده ناشی از تجمع یون‌های اورانیل روی سطح نانو ذرات مغناطیسی استوار است. عوامل مؤثر در پاسخ الکترواد بهینه شد. با بررسی نتایج منحنی تنظیم و مقدار حد تشخیص به‌دست آمده برای ردیاب‌ها، ردیاب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ پاسخ ایمپدیمتری بهتری برای اندازه‌گیری اورانیل نشان داد. در نهایت روشی جدیدی برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی اورانیل بر مبنای روش غیرمخرب، قدرتمند و دقیق ایمپدیمتری توسعه داده شد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای و آزمایشگاه جابربن حیان برای فراهم نمودن انجام آزمایشات تجربی این پروژه، تشکر و قدردانی می‌کنند.

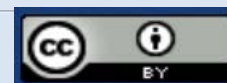
- Stephan, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing Engineers & Scientists. Wisconsin: Pair O Docs Professionals L.L.C. 1994; 1-6.
- Janata J. Electrochemical sensors and their impedances: A tutorial. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2002;32:109-120.
- Shervedani R.K, Mehrjardi A.H, Zamiri N, A novel method for glucose determination based on electrochemical impedance spectroscopy using glucose oxidase self-assembled biosensor. *Biochim-US.* 2006;69:201-208.
- Shervedani R.K, Bagherzadeh M. Electrochemical impedance spectroscopy as a transduction method for electrochemical recognition of zirconium on gold electrode modified with hydroxamated self-assembled monolayer. *Sens. Actuat. B.* 2009;139:657-664.
- Shervedani R.K, Bagherzadeh M, Sabzian H. One-impedance for one-concentration impedimetry as an electrochemical method for determination of the trace zirconium ion. *J. Elctronal. Chem.* 2009;633:259-263.
- Mazloun-Ardakani M, Manshadi A.D, Bagherzadeh M, Kargar H. Impedimetric and Potentiometric Investigation of a Sulfate Anion-Selective Electrode: Experiment and Simulation. *Anal. Chem.* 2012;84:2614-2621.
- Shervedani R.K, Mozaffari S.A, Impedimetric sensing of uranyl ion based on phosphate functionalized cysteamine self-assembled monolayers. *Anal. Chimica. Acta.* 2006;562:223-228.
- Zouridakis N, Ochsenkühn K.M, Savidou A. Determination of uranium and radon in potable water samples. *J. Environ. Radioactiv.* 2002;61:225-232.
- Brina R. Uranium removal from contaminated water by enzymatic reduction with kinetic phosphorimetry detection. *Am. Lab.* 1995;27:43-47.



10. Ejnik J.W, Hamilton M.M, Adams P.R, Carmichael A.J. Optimal sample preparation conditions for the determination of uranium in biological samples by kinetic phosphorescence analysis (KPA). *J. Pharmaceut. Biomed.* 2000;24:227-235.
11. Ethington E.F, Niswonger K.R, Alpha spectrometry measurement reproducibility study for uranium, plutonium, and americium in water at Rocky Flats. *Environ. Technol.* 2000;79:38-40.
12. Salonen L. A rapid method for monitoring of uranium and radium in drinking water. *Sci. Total. Environ.* 1993;130:23-35.
13. Karpas Z, Halicz L, Roiz J, Marko R, Katorza E, Lorber A, Golbart Z. Inductively coupled plasma mass spectrometry as a simple, rapid, and inexpensive method for determination of uranium in urine and fresh water: comparison with LIF. *Health. Phys.* 1996;71:879-885.
14. Xiong W, Peng J, Hu Y. Use of X-ray absorption near edge structure (XANES) to identify physisorption and chemisorption of phosphate onto ferrihydrite-modified diatomite. *J. Colloid Interf. Sci.* 2012;368:528-532.
15. Skwarek E, Gładysz-Płaska A, Choromańska J.B, Broda E. Adsorption of uranium ions on nano-hydroxyapatite and modified by Ca and Ag ions. *Adsorption.* 2019;25(3):639-647.
16. Wu Y, Chen D, Kong L, Tsang D.C, Su M. Rapid and effective removal of uranium(VI) from aqueous solution by facile synthesized hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres. *J. Hazard. Mater.* 2019;371:397-405.
17. Bagherzadeh M, Saberi D. Magnetically assisted uranyl removal by using magnetic hydroxyapatite nanocomposite. *J. Nuclear Sci. Tech.* 2022;101(4):103-112.
18. Bagherzadeh M, Pirmoradian M, Riahi F. Electrochemical detection of Pb and Cu by using DTPA functionalized magnetic nanoparticles. *Electrochim. Acta.* 2014;115:573-580.
19. Wu L, Forsling W, Schindler P.W. Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution. 1. Surface protonation of fluorapatite-water interfaces. *J. Coll. Interface Sci.* 1991;147:178-185.
20. Krestou A, Xenidis A, Panias D. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite. *Minr. Eng.* 2004;17:373-381.
21. Reichert J, Binner J.G.P. An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Mater. Sci.* 1996;31:1231-1241.
22. Becker A, Tobias H, Mandler D. Electrochemical Determination of Uranyl Ions Using a Self-Assembled Monolayer. *Anal. Chem.* 2009;81(20):8627-8631.
23. Peled Y, Krent E, Tal N, Tobias H, Mandler D. Electrochemical Determination of Low Levels of Uranyl by a Vibrating Gold Microelectrode. *Anal. Chem.* 2015;87(1):768-776.
24. Akl Z.F. Electrochemical Selective Determination of Uranyl Ions Using PVC Membrane Sensor. *Electroanalysis.* 2017;29:1459-1468.
25. Shi S, Wu H, Zhang L, Xiong P, Chen D, Chen L, Xu J, Qin Z, Liao J. Cloud point extraction associated with differential pulse voltammetry: preconcentration and determination of trace uranyl in natural water. *Analyst.* 2022;147:645-651.
26. Cao C, Liu J, Tang S, Dai Z, Xiao F, Rang W, Liu L, Chen T, Yuan Y, Li L. Amplified electrochemical determination of UO_2^{2+} based on the cleavage of the DNzyme and DNA-modified gold nanoparticle network structure. *Microchim Acta.* 2020;187:311.
27. Chehreghani M, Najafi M. Electrochemical determination of uranyl ion using a graphene paste electrode. *J. Applied Chem.* 2019;14:239-250.
28. He L.-Q, Wang Z.M, Li Y.J, Yang J, Liao L.F, Xiao X.L, Liu Y. A Novel Electrochemical Sensor Modified with a Computer-Simulative Magnetic Ion-Imprinted Membrane for Identification of Uranyl Ion. *Sensors.* 2022;22:1-19.
29. Chen L, Liu J, Cao C, Tang S, Lv C, Xiao X, Yang S, Liu L, Sun L, Zhu B, Li L. Dual-signal amplification electrochemical sensing for the sensitive detection of uranyl ion based on gold nanoparticles and hybridization chain reaction-assisted synthesis of silver nanoclusters. *Anal. Chimica Acta.* 2021;1184(1):338986.
30. Yun W, Jiang J, Cai D, Wang X, Sang G, Liao J, Lu T, Yan K. Ultrasensitive electrochemical detection of UO_2^{2+} based on DNzyme and isothermal enzyme-free amplification. *RSC Adv.* 2016;6:3960-3966.
31. Kefala G, Economou A, Voulgaropoulos A. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Trace Uranium with a Bismuth-Film Electrode Based on the U(VI)→U(V) Reduction Step of the Uranium-Cupferron Complex. *Electroanalysis.* 2006;18(3):223-230.
32. Güney S, Güney O. A novel electrochemical sensor for selective determination of uranyl ion based on imprinted polymer sol-gel modified carbon paste electrode. *Sens. Actuat. B.* 2016;231:45-53.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

فدایی، پریسا، باقرزاده، مجتبی. (۱۴۰۲)، اندازه‌گیری ایمپدیمتری اورانیل بر مبنای الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت، ۱۱۴-۱۲۵.

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1540.html .DOI: 10.24200/nst.2023.1228.1801

