

سنتز نانو ذرات پلیمری قالب دار شده با La^{3+} و کاربرد آن برای اندازه گیری یون لانتانیم با استفاده از ولتامتری غیرمستقیم ادغام شده با استخراج رقابتی لانتانیم در الکتروود اصلاح شده با پلیمر قالب دار شده

طاهر علیزاده^{۱*}، سمانه گودرزی^۲

^۱ گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۰۱

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۶/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۰۲

چکیده

در کار پیش رو، روشی غیر مستقیم به منظور اندازه گیری ولتامتری یون $La(III)$ شرح داده شده است. این اندازه گیری، بر اساس استخراج رقابتی یون های $La(III)$ توسط پلیمر قالب زنی شده یونی قرار گرفته در سطح الکتروود خمیر کربنی می باشد. در تهیه پلیمر قالب یونی (IIP) برای یون لانتانیم از مونومر وینیل پیریدین و متاکریلیک اسید، شبکه ساز دی وینیل بنزن، آغازگر آزو-بیس-ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و از حلال استونیتریل استفاده شد. نانوذرات پلیمر قالب یونی، از طریق پلیمریزاسیون به روش سوسپانسیون در روغن سیلیکون، تهیه گردید و با الکتروود خمیر کربنی ادغام شد. سپس الکتروود اصلاح شده با نانوذرات پلیمری، درون محلولی از یون Cu^{2+} و محلولی متشکل از یون های Cu^{2+} و $La(III)$ غوطه ور شد. سیگنال ولتامتری برهنه سازی آندی پالسی تفاضلی یون Cu^{2+} ، برای تعیین مقدار $La(III)$ که بصورت رقابتی استخراج گردیده بود، مورد استفاده قرار گرفت. حضور $La(III)$ موجب کاهش مقدار یون های الکتروفعال Cu^{2+} در پلیمر قرار گرفته شده در سطح الکتروود می شود. این چنین اثری در مورد الکتروود اصلاح شده با پلیمر قالب زنی نشده به هیچ وجه دیده نشد. تاثیر پارامترهای مختلف روی پاسخ حسگر، مورد بررسی قرار گرفته و بهینه سازی شد. کاهش مشاهده شده در سیگنال Cu^{2+} در نتیجه افزایش $La(III)$ متناسب با غلظت $La(III)$ می باشد. پاسخ ولتامتری در محدوده ۰/۵ تا ۷۰ میکرومولار، با حد تشخیص معادل ۰/۱ میکرومولار، به صورت خطی با غلظت $La(III)$ متناسب می باشد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری تکراری، برابر ۳/۰۸٪ می باشد. الکتروود حتی در حضور یون های لانتانید دیگر، نسبت به $La(III)$ گزینش پذیر است.

واژگان کلیدی: پلیمر قالب یونی، ولتامتری، حسگر، یون لانتانیم، الکتروود خمیر کربنی.

۱- مقدمه

لانتانیم یکی از واکنش پذیرترین فلزات کمیاب است و دو حالت اکسیداسیون ۲+ و ۳+ را نشان می دهد (حالت اکسیداسیون ۳+ پایدار است) [۱ و ۲]. لانتانیم بعنوان کاتالیزور کراگینگ بنزین، کاتالیزور تقسیم هیدروکربنهای زنجیره ای طولانی به گونه کوتاه تر زنجیر مورد استفاده قرار می گیرد. ترکیبات لانتانیم همچنین در برخی از استخراج برای کاهش سطح مواد مغذی فسفات که

خوراک جلبک‌ها است استفاده می‌شود. لانتانیم در وسایل خانه مانند تلویزیون رنگی، لامپهای فلورسنت، لامپهای ذخیره انرژی، حافظه‌های کامپیوتری و شیشه به کار می‌رود. [۴-۲]. لانتانیم عمدتاً در اثر صنایع تولید کننده نفت، در محیط پراکنده می‌شود. به علاوه وقتی لوازم منزل دور ریخته می‌شوند، لانتانیم وارد محیط زیست می‌شود. این عنصر به تدریج در خاک تجمع می‌یابد و در نهایت غلظت آن در بدن انسان، جانوران و ذرات خاک افزایش می‌یابد. در جانوران آبی لانتانیم باعث آسیب غشای سلولی می‌شود که روی تولید مثل و عملکرد سیستم عصبی اثر منفی دارد [۲ و ۵ و ۶]. هیچ نقش بیولوژی برای لانتانیم شناسایی نشده است. وجود لانتانیم در محیط کار خطرناک است زیرا گاز آن با هوا استنشاق می‌شود و باعث انسداد ریه می‌شود. استنشاق لانتانیم احتمال بروز سرطان را افزایش می‌دهد و وقتی در بدن انسان تجمع یابد، برای کبد خطرناک است. [۷].

روش‌های دستگاهی متنوعی مانند اسپکتروفتومتری مرئی-ماوراء بنفش [۸]، پلاسمای کوپل شده القایی-اسپکتروفتومتری نشر اتمی (ICP-AES) [۹] و کوره گرافیتی-اسپکتروفتومتری جذب اتمی (GF-AAS) [۱۱ و ۱۰] برای تعیین لانتانیم گزارش شده است. این روش‌ها وقت‌گیر و گران بوده و دستگاه‌های مورد استفاده در اکثر آزمایشگاه‌ها وجود نداشته و کار با آنها نیاز به اپراتور مخصوص دارد.

از آنجا که یون لانتانیم الکتروفعال نبوده و در سطح الکتودهای مرسوم قابل الکترولیز نیست، نمی‌توان برای اندازه‌گیری آن از روش‌های ولتامتری مستقیم استفاده نمود. بنابراین در محدود مواردی که روش‌های ولتامتری برای اندازه‌گیری لانتانیم پیشنهاد شده است از روش ولتامتری غیر مستقیم استفاده شده است. بدین ترتیب که تغییر سیگنال ولتامتری یک لیگاند الکترواکتیو که قابلیت ایجاد ترکیب کمپلکس با یون لانتانیم را دارد در حضور یون‌های لانتانیم به عنوان یک مبنا برای اندازه‌گیری این یون استفاده می‌کنند [۱۲]. با وجود حساسیت بالا این گونه روش‌ها از تکرر پذیری بالا برخوردار نیستند. یک روش جایگزین روش پتانسیومتری می‌باشد که میتوان به طور مستقیم برای اندازه‌گیری یون‌های لانتانیم از آن استفاده کرد. چندین مورد گزارش از الکترودهای پتانسیومتری لانتانیوم گزین را میتوان در مجلات پیدا کرد [۱۵-۱۳].

قالب زنی مولکولی یا یونی یک سنتز شیمیایی برای دستیابی به موادی با قابلیت تشخیص مولکول یا یون می‌باشد. در این فرآیند یک یا چند نوع مونومر عاملی ۲ در اطراف مولکول هدف (مولکول الگو)^۳ توسط برهمکنش‌های بین مولکولی تجمع می‌یابند. سپس مونومر شبکه ساز^۴، ماده آغازگر^۵ و حلال مناسب به محیط واکنش افزوده شده و در نهایت با تابش امواج فرابنفش و یا اعمال حرارت، واکنش کوپلیمریزاسیون آغاز می‌شود. بعد از اتمام واکنش و تشکیل پلیمر، مولکول الگو (یا یون الگو) با استفاده از حلال‌های مناسب از درون پلیمر خارج می‌گردد. با خروج مولکول الگو از درون پلیمر، حفره یا جایگاه‌های پیوندی^۶ در پیکره

¹functional monomer
²template(target molecule)
³ cross-linker monomer
⁴ initiator
⁵binding site

پلیمر ایجاد می‌شوند که از لحاظ ساختار شیمیایی و شکل سه بعدی، مکمل مولکول الگو می‌باشند. قالب گیری یون های فلزی نیز در بسترهای پلیمری قابل اجرا می‌باشد. مونومرهای عامل دار مورد استفاده در قالب زنی با این روش، شامل لیگاندهای قابل پلیمریزه شدن می‌باشند که می‌توانند با یون فلزی (عموماً یون فلزات واسطه) تشکیل کمپلکس دهند.

تلاش ها برای ادغام پلیمرهای قالب دار شده با مبدل الکتروشیمیایی منجر به ابداع نسل جدیدی از حسگرهای ولتامتری گشته است. به طور خلاصه، برای ساخت چنین حسگرهایی پلیمرهای قالب دار شده با پودر گرافیت به طور یکنواخت مخلوط شده و سپس مقدار معینی از ماده n-آیکوسان (به عنوان ماده اتصال دهنده و خمیر ساز) اضافه می‌شود. مخلوط حاصل هم زده می‌شود که نتیجه آن ماده ای خمیری شکل است که در انتهای خالی بدنه الکتروود پر می‌گردد. از این روش برای طراحی و ساخت حسگر های ولتامتری حساس و گزینش پذیر برای طیف وسیعی از مولکول ها مانند پاراتیون [۱۶]، تری-نیترو تولوئن (TNT) [۱۷]، کلر آمفنیکول [۱۸] و سالیتامول [۱۹] استفاده گردیده است. همچنین برای تعدادی از کاتیون های فلزی مانند سرب [۲۰]، کروم [۲۱]، سربیم [۲۲]، اورپیوم [۲۳] و گادولونیوم [۲۴] حسگرهای ولتامتری بر پایه پلیمر های قالب دار شده ارائه شده است.

در این کار سعی شد که یک پلیمر قالب یونی مناسب برای یون La^{3+} تهیه شده و سپس از آن به عنوان عنصر تشخیص دهنده یک سنسور ولتامتری بر پایه الکتروود خمیر کربن اطلاع شده با پلیمر قالب یونی استفاده شود. از آنجا که یون La^{3+} به هیچ وجه در سطح الکتروود کربنی فعال نبود و قادر به ایجاد سیگنال الکتروشیمیایی نیست، در اینجا برای طراحی حسگر IIP-CP که بتواند این یون را در مقادیر اندک اندازه گیری کند، از روش اندازه گیری غیر مستقیم رقابتی استفاده شد. بدین منظور ابتدا یک پلیمر قالب دار شده مناسب که دارای حفره های هم اندازه با یون لانتانیم باشد، تهیه شد. سپس ذرات پلیمری حاصل در داخل یک الکتروود خمیر کربنی جاسازی شده و برای اندازه گیری غیر مستقیم یون لانتانیم استفاده گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاهوری و مواد مورد استفاده

داده های الکتروشیمیایی با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات مدل (PGSTAT302, Metrohm) بدست آمدند. الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با پلیمر قالب زنی شده (IIP) یا نشده (NIP)، بعنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفتند. الکتروود نقره/ کلرید نقره و سیم پلاتین به ترتیب بعنوان الکتروود مرجع و کمکی مورد استفاده قرار گرفتند. متاآکریلیک اسید از شرکت مرک خریداری شد و وینیل پیریدین و دی وینیل بنزن (آلدریج) از طریق تقطیر تحت فشار کاهش یافته خالص سازی شدند. آغازگر ۲،۲-(۲-متیل پروپیونیتریل) از Geel، Acros Organic تهیه شده بود. لانتانیم نترات و نمک های سایر لانتانیدها از شرکت مرک خریداری شدند. علاوه بر این، مابقی مواد شیمیایی هم از شرکت مرک خریداری شده بودند.

۲-۲- تهیه ی نانوذرات پلیمری قالب یونی با پلیمریزاسیون به روش سوسپانسیون در روغن سیلیکون

۰/۳ میلی مول لانتانیم نیترات بعنوان یون الگو، ۱/۸ میلی مول وینیل پیریدین، ۰/۶ میلی مول متاآکریلیک اسید و ۱۲ میلی مول دی وینیل بنزن در ۵ میلی لیتر استونیتریل حل شد. بعد از یک ساعت، ۰/۰۵ گرم آغازگر به مخلوط فوق اضافه گردید. مخلوط بدست آمده به ۱۰۰ میلی لیتر روغن سیلیکون منتقل شده و به مدت ۱۵ دقیقه با گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی گردید. مخلوط حاصله با یک همزن مکانیکی (با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه) برای ۱۰ دقیقه بشدت هم زده شد. سپس به مدت زمان ۲۲ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. واکنش پلیمریزاسیون در حمام آب با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت صورت پذیرفت. پودر پلیمری بدست آمده با پترولیوم اتر و سپس با تولوئن شستشو داده شد. سپس ذرات پلیمری با بکارگیری سانتریفوژ دور بالا، از حلال جدا شدند. به منظور استخراج مونومرهای عمل نکرده از پلیمر، ذرات پلیمری با متانول و استونیتریل شسته شدند. سپس یون های La(III) ، از طریق شستشو با محلول سدیم استات و EDTA برای مدت زمان ۲ ساعت، از شبکه پلیمری خارج شدند. نهایتاً پلیمر چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و تحت خلاء در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در طول شب، کاملاً خشک گردید. تهیه ی NIP، دقیقاً مطابق روش شرح داده شده در بالا، ولی در غیاب یون La(III) ، انجام گرفت.

۲-۳- تهیه ی الکترودهای اصلاح شده

جهت تهیه الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با IIP، ۰/۰۵ گرم پودر گرافیت با ۰/۰۴ گرم نانوذرات IIP برای ۱۰ دقیقه، بخوبی با هم مخلوط می شوند. مخلوط حاصل، به ان-آیکوسان (۰/۰۱ گرم) که قبلاً در دمای ۴۰-۴۵ درجه سانتی گراد ذوب شده، افزوده شده و بخوبی با هم مخلوط شد. خمیر حاصل در داخل یک حفره (به عمق ۳ میلی متر و قطر ۲ میلی متر) در انتهای بدنه ی الکتروود وارد شد. سپس سطح الکتروود به کمک یک ورقه کاغذی، صاف و صیقلی گردید.

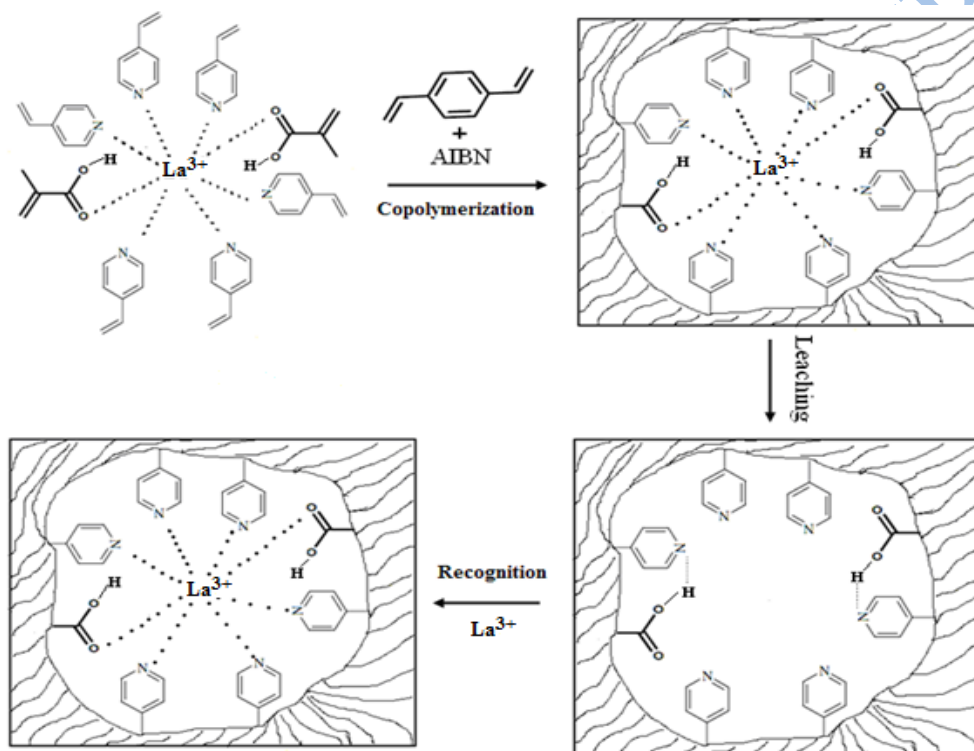
۲-۴- اندازه گیری یون لانتانیم با ولتامتری غیرمستقیم

الکترودهای اصلاح شده با نانوذرات پلیمری، وارد محلولی شامل یون های La(III) (با غلظت های مختلف) و Cu^{2+} ، ۵ میکرو مولار) شد در حالیکه این محلول با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده می شد. سپس الکتروود، در داخل سل آنالیز الکتروشیمیایی که شامل ۱۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۱ مولار بود، قرار گرفت. برای ثبت پاسخ الکتروشیمیایی، پیش پتانسیلی معادل ۰/۸- ولت به مدت زمان ۲۰ ثانیه، به سطح الکتروود اعمال گردید، تا یون های Cu^{2+} کاهشده شوند، سپس ولتامتری برهنه سازی پالس تفاضلی اجرا شده و سیگنال الکتروشیمیایی ثبت شد. استخراج و سپس اندازه گیری الکتروشیمیایی یک بار دیگر در محلولی شامل یون مس تنها انجام شد. سیگنال الکتروشیمیایی بدست آمده در این مرحله نیز ثبت شده و سپس با سیگنال قبلی مقایسه گردید. اختلاف دو سیگنال یاد شده برای اندازه گیری یون لانتانیم (با توجه به منحنی کالیبراسیون ثبت شده) به کار رفت.

۳- نتایج و بحث

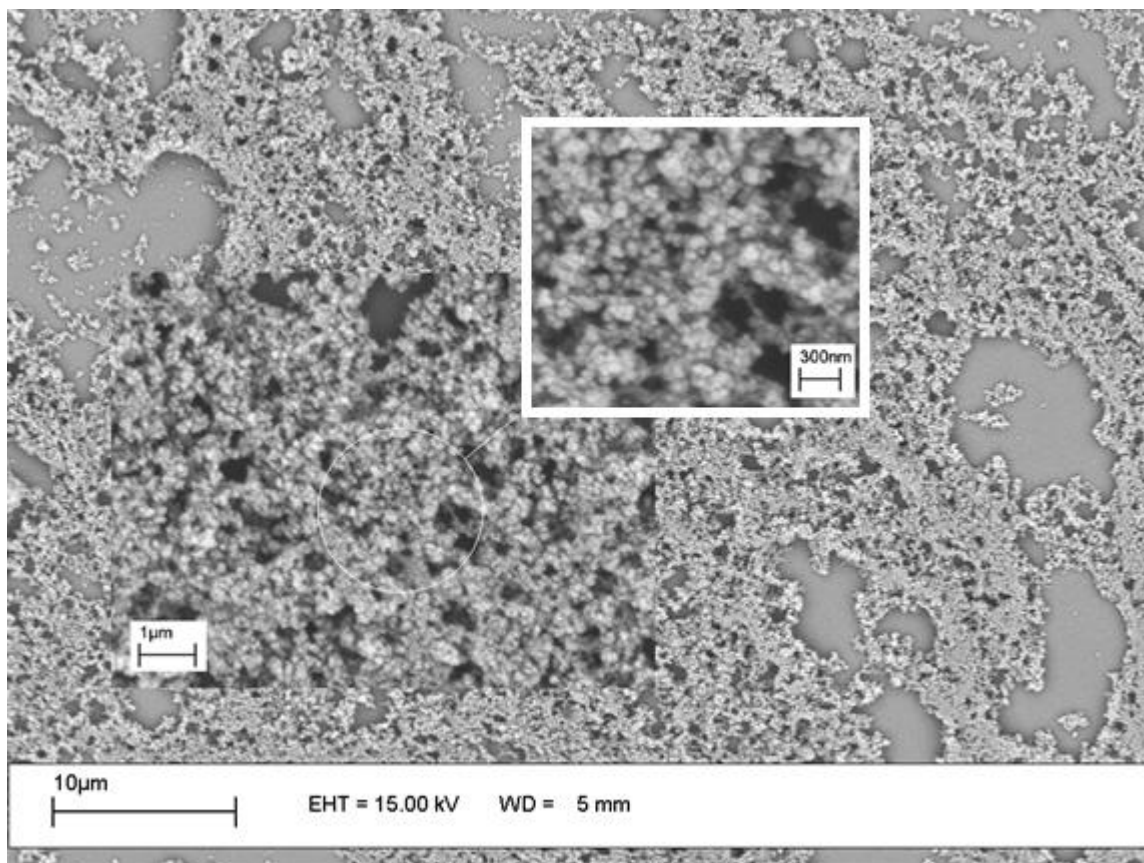
۳-۱- سنتز و بررسی پلیمرهای قالب‌زنی شده یونی

در شکل ۱ شماتیکی از نحوه سنتز پلیمر قالب یونی برای یون لانتانیم نمایش داده شده است. در این طرح از دو نوع مونومر عاملی شامل متاکریلیک اسید و وینیل پیریدین با نسبت ۶:۲ استفاده شده است. این نسبت به طور تجربی بدست آمد زیرا در سایر نسبت های آزمایش شده کمپلکس ایجاد شده بین مونومرها و یون لانتانیم در حلال استونیتریل قابل حل نبوده و رسوب می یافت.



شکل (۱) شماتیکی از مکانیزم و مراحل تهیه پلیمر قالب یونی برای یون لانتانیم

همانگونه که اشاره شد برای تهیه پلیمر قالب‌زنی شده یونی برای یون لانتانیم از روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی در روغن سیلیکون استفاده شد. این روش این امکان را می دهد که بتوان پلیمرهای قالب دار شده یونی را در ابعاد بسیار کوچک نانومتری سنتز نمود. همانگونه که در تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مشاهده می شود پلیمر سنتز شده دارای ابعاد بسیار کوچک و یکنواخت در حدود ۴۰-۵۰ نانومتر می باشد. هر چه اندازه ذرات ریزتر باشد سطح تماس ذرات افزایش یافته و حفره های گزینشی در سطح پلیمر قرار گرفته و در دسترس پذیری سایت های پیوندی نیز بیشتر می شود.

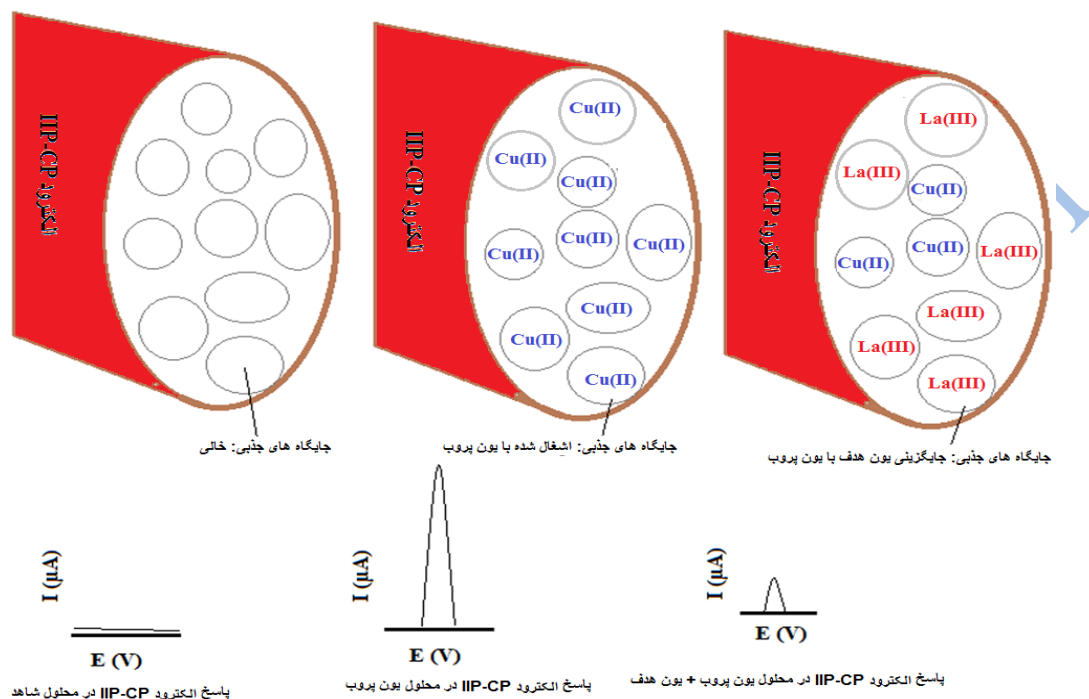


شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پلیمر قالب یونی سنتز شده برای یون لانتانیم

۲-۳- انتخاب روش مناسب الکتروشیمیایی مناسب برای اندازه‌گیری یون لانتانیم

یون La^{3+} جزء گونه‌های غیرالکترواکتیو می‌باشد. بنابراین در این کار برای تعیین یون لانتانیم، سعی شد از روش غیر مستقیم استفاده شود. شماتیک شکل ۳ به طور خلاصه مکانیسم اندازه‌گیری غیر مستقیم یون لانتانیم را توسط اکتروکدکسیمی کربنی اصلاح شده با IIP را بیان می‌کند. زمانی که الکتروکدکس در داخل محلول شاهد (در غیاب یون پروب و یون هدف) قرار گرفته و سپس وارد محلول آنالیز الکتروشیمیایی می‌شود هیچ گونه پیک ولتامتری ظاهر نمی‌شود. زمانی که الکتروکدکس در داخل محلول حاوی یون پروب الکتروفعال قرار می‌گیرد این یون‌ها وارد جایگاه‌های اختصاصی IIP موجود در سطح الکتروکدکس می‌شوند و به طور نسبتاً ضعیف با آن جایگاه‌ها پیوند برقرار می‌کنند. وقتی این الکتروکدکس در داخل محلول آنالیز قرار گرفته و تکنیک DPV اجرا می‌شود، پیک ولتامتری مربوط به الکتروکدکس یون‌های مس جذب شده مشاهده می‌شود. در صورتی که الکتروکدکس IIP-CP در محلول حاوی یون‌های پروب الکتروفعال مس و یون‌های لانتانیم غیر الکتروفعال قرار گیرد یک رقابت بین این یون‌ها برای اشغال جایگاه‌های اختصاصی IIP در می‌گیرد و از آنجا که جایگاه‌های IIP، اصولاً برای یون‌های لانتانیم طراحی شده‌اند، در این رقابت یون‌های لانتانیم برنده می‌شوند و اکثر جایگاه‌ها با یون‌های لانتانیم اشغال می‌شوند. نتیجه این عمل کاهش بسیار زیاد یون‌های مس جذب شده در سطح الکتروکدکس نسبت به حالت قبل می‌شود. در نتیجه زمانی که این الکتروکدکس در محلول آنالیز

برده شده و سیگنال DPV ثبت می شود کاهش قابل ملاحظه ای در سیگنال (نسبت به حالت قبل) مشاهده می شود. مقدار افت پاسخ الکتروود ارتباط مستقیمی با غلظت یون لانتانیم موجود در محیط آزمایش خواهد داشت. پر واضح است که برای این هدف آنالیزی لازم است که غلظت یون مس در هر دو حالت یکسان باشند.

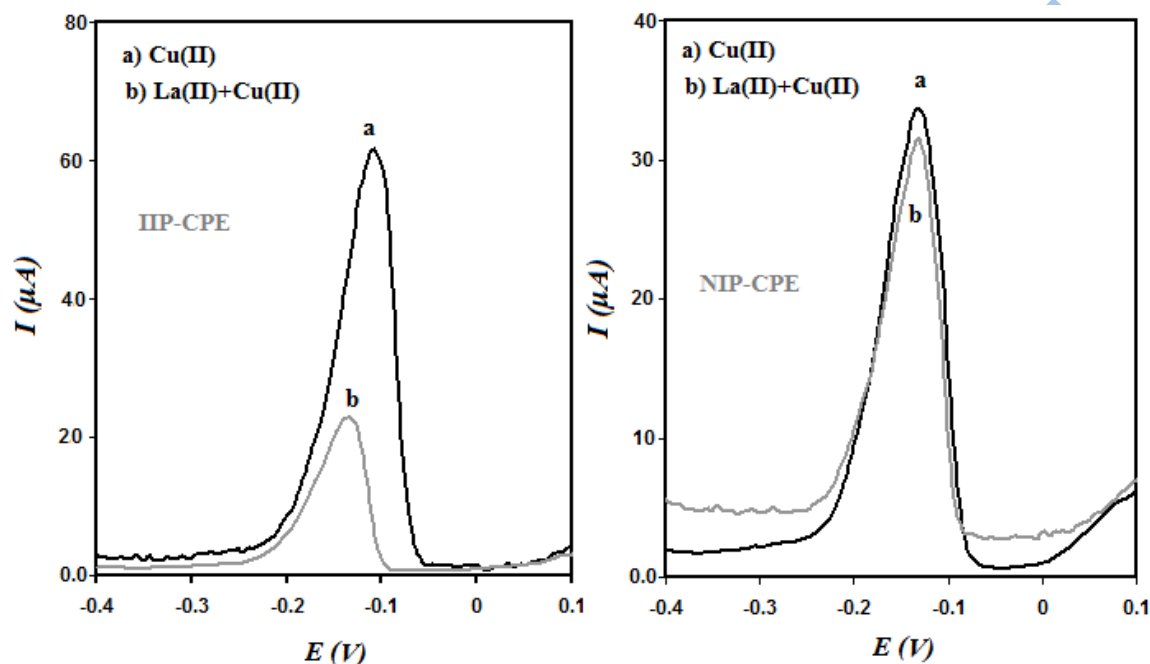


شکل (۳) شماتیکی از مکانیسم اندازه گیری الکتروشیمیایی یون لانتانیم با استفاده از الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با IIP (IIP-CPE) و تکنیک الکتروشیمیایی DPV

۳-۳- بررسی و مقایسه رفتار الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلیمر IIP و NIP

در شکل ۴ پاسخ های ولتامتری پالسدیفرانسیلی الکتروود های IIP-CP و NIP-CP برای یون پروب الکترواکتیو Cu^{2+} و همچنین یون الکترواکتیو Cu^{2+} به همراه La^{3+} به نمایش گذاشته شده است. همچنان که مشاهده می شود الکتروود IIP-CP سیگنالی در حدود ۶۷ میکروآمپر برای یون پروب الکترواکتیو Cu^{2+} ایجاد می کند. زمانی که این الکتروود در داخل محلولی از یون های مس ولانتانیم قرار داده می شود سیگنال الکتروود افت کرده و در حدود ۲۷ میکروآمپر تثبیت می شود. چنانکه مشخص است در مورد الکتروود IIP-CP با اضافه کردن یون لانتانیم به محیط حاوی یون پروب الکترواکتیو Cu^{2+} ، موجب کاهش حدود ۴۰ میکروآمپر در پاسخ الکتروود می شود. این مشاهده را می توان به وجود سایت های گزینش پذیر در الکتروود اصلاح شده با IIP ارتباط داد و می توان چنین نتیجه گیری کرد که سایت های گزینش پذیر در پلیمر قالب زنی شده تمایل زیادی به یون های لانتانیم داشته و بنابراین یون های لانتانیم در سایت ها وارد شده و اجازه ورود به یون مس را نمی دهند. در نتیجه سیگنال مربوط به مس کاهش می یابد. از طرف دیگر می توان ملاحظه نمود که زمانی که الکتروود شاهد NIP-CP در داخل محلول یون پروب قرار گرفته و سپس آنالیز می شود پاسخ الکتروشیمیایی بدست آمده نسبت به مورد مشابه الکتروود IIP-CP بسیار کمتر است. این امر نشان دهنده تمایل

ذاتی کم NIP به یون پروب مس می باشد. همچنین زمانی که الکتروود NIP-CP در محلول حاوی یون مس و یون لانتانیم قرار می گیرد افت قابل توجهی در سیگنال پایه بوجود نمی آید. از آنجا که پلیمر شاهد یا NIP فاقد هر گونه جایگاه اختصاصی برای یون های لانتانیم می باشد می توان با اطمینان گفت که سهم اصلی جذب یون های مس و همچنین یون های لانتانیم در سطح الکتروود حاوی IIP مربوط به حضور جایگاه های اختصاصی ایجاد شده در طی فرایند سنتز می باشد.



شکل (۴) پاسخ پالس ولتامتری تفاضلی (DVP) مربوط به الکتروود IIP-CP و NIP-CP برای اندازه گیری یون لانتانیم شرایط استخراج: ۲۰ میلی لیتر محلول مس 5×10^{-6} و محلول لانتانیم 1×10^{-6} مولار، زمان استخراج = ۱۵ دقیقه، سرعت چرخش = ۴۰۰ دور در دقیقه. شرایط آنالیز: ۱۶ میلی لیتر 0.1 HCl مولار

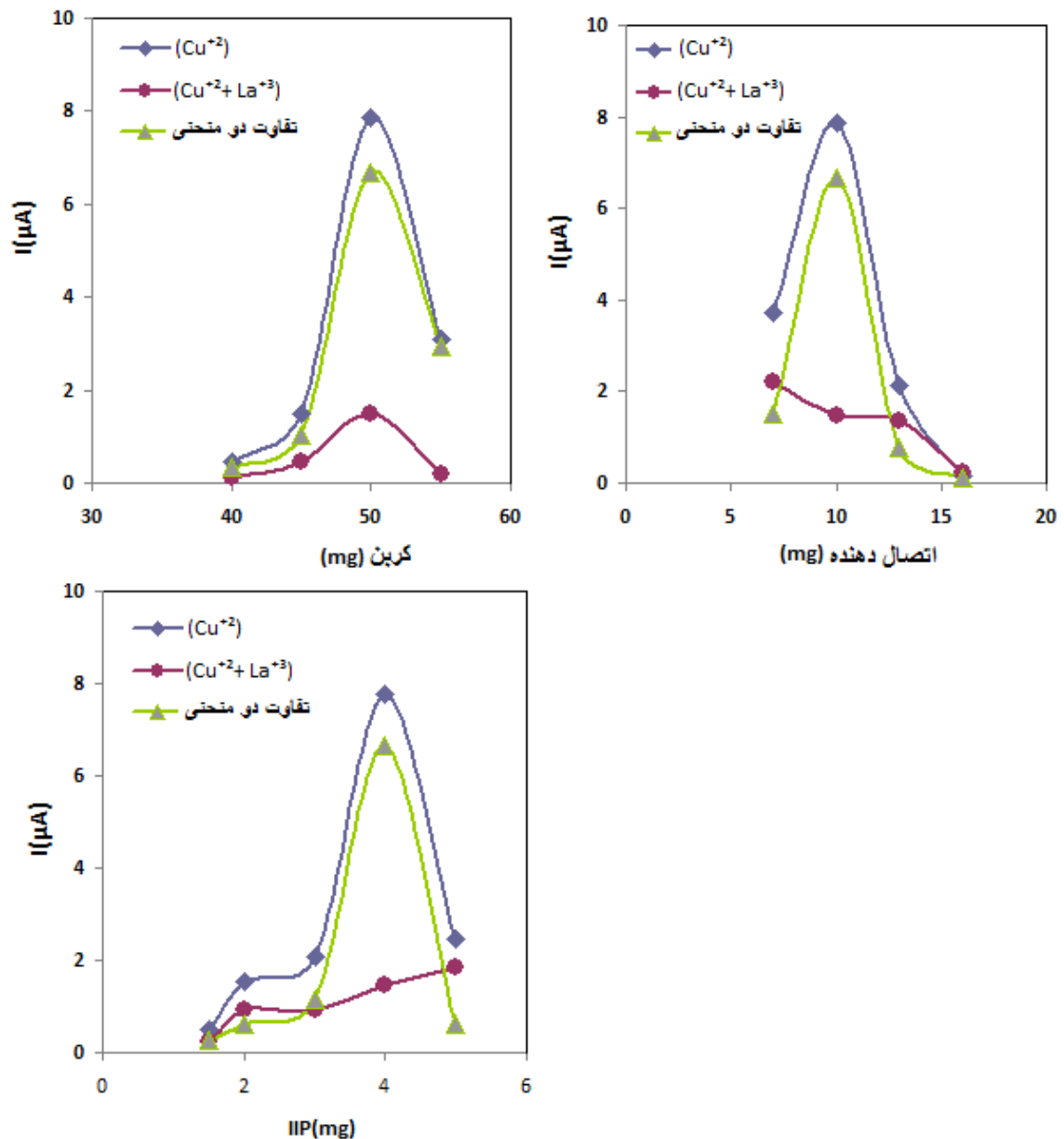
۳-۴- بهینه سازی ترکیب الکتروود IIP-CP

برای بهینه سازی ترکیب الکتروود IIP-CP اثر هر کدام از اجزاء سازنده الکتروود شامل مقدار IIP، اتصال دهنده و کربن به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش ها تاثیر این پارامترها بر روی استخراج و آنالیز یون مس به تنهایی و یون مس به همراه یون لانتانیم به طور جداگانه بررسی شده و نتایج بدست آمده نقطه به نقطه از همدیگر کسر شد تا منحنی های مربوطه که نشان دهنده تاثیر پارامترهای ترکیب الکتروود بر استخراج رقابتی La^{3+} در الکتروود IIP-CP می باشد، بدست آید. نتایج کار در شکل ۵ آورده شده است. در شکل ۵(a) می توان ملاحظه نمود که افزایش مقدار کربن در الکتروود در هر دو حالت (استخراج یون پروب و استخراج همزمان یون پروب و یون هدف) موجب افزایش شدت سیگنال الکتروود مربوطه می شود و لی بعد از یک مقدار بهینه، افزایش بیشتر کربن موجب کاهش در سیگنال الکتروود می گردد. افزایش اولیه را می توان به افزایش هدایت و در نتیجه تسهیل روند الکترولیز یون های مس در طی الکترولیز در سطح الکتروود نسبت داد که این روند ارتباط مستقیمی با درصد کربن

الکتروود به عنوان جزء رسانای الکتروود دارد. به هر حال افزایش بیش از حد مقدار کربن موجب کاهش سهم IIP در سطح الکتروود شده و میزان جذب یون های مس را در سطح الکتروود کاهش می دهد که این امر به نوبه خود موجب کاهش پاسخ الکتروود در مقادیر بالای کربن در ترکیب الکتروود می شود. پرواضح است که منحنی نشان دهنده تفاوت دو منحنی گفته شده نیز یک مقدار بهینه را نشان می دهد که معادل ۵۰ میلی گرم کربن در ساختار الکتروود می باشد.

شکل ۵(b) نشان دهنده بهینه سازی مقدار اتصال دهنده یا عامل خمیر ساز الکتروود خمیر کربنی می باشد. همچنان که در شکل دیده می شود با افزایش مقدار ان-آیکوسان از مقدار ۷ میلی گرم تا ۱۰ میلی گرم سیگنال الکتروود برای محلول یون مس تنها افزایش یافته و در همان حال برای محلول حاوی یون مس و لانتانیم کاهش می یابد. لیکن افزایش مقدار اتصال دهنده به بیشتر از ۱۰ میلی گرم موجب کاهش سیگنال الکتروود در هر دو حالت مذکور می شود. این نتایج نشان می دهد که اگر چه افزایش در مقدار اتصال دهنده موجب بهتر شدن رقابت لانتانیم با یون مس برای اشغال جایگاه های جذبی می شود و لی در مقادیر بالای اتصال دهنده به دلیل کاهش سیگنال پایه، این حسن به یک اشکال تبدیل می شود. کاهش سیگنال پایه یون مس را می توان عایق شدن سطح الکتروود در نتیجه ی مقدار بالای اتصال دهنده و در نتیجه اختلال در الکتروولیز یون مس نسبت داد. به هر حال با توجه به منحنی سوم در این شکل که تفاوت دو منحنی مذکور را به نمایش می گذارد می توان مقدار ۱۰ میلی گرم از اتصال دهنده را در ساخت الکتروود به عنوان یک نقطه بهینه برای این پارامتر انتخاب کرد.

چنانچه در شکل ۵ (c) مشاهده می شود، جریان مربوط به الکتروود در محلول مس تنها با افزایش مقدار IIP در ترکیب الکتروود افزایش یافته و به یک حد بهینه می رسد. ولی با افزایش بیشتر از این مقدار کاهش جریان مشاهده می شود، با افزایش مقدار IIP در ترکیب الکتروود، مقدار جایگاه های پیوندی در سطح الکتروود افزایش یافته و به طبع آن جریان مشاهده شده نیز افزایش می یابد، از طرف دیگر کاهش جریان در مقدارهای بیشتر از حد بهینه را می توان به عایق شدن سطح الکتروود نسبت داد. اما در مورد جریان های مشاهده شده برای الکتروود در محلول یون مس حاوی یون لانتانیم، با افزایش خیلی زیاد مقدار IIP، کاهش جریان مشاهده شده برای یون مس توسط لانتانیم تاحدی بی اثر می شود که این را می توان این گونه توجیه کرد که با افزایش خیلی زیاد مقدار IIP تعداد سایت های پیوندی در سطح الکتروود به قدری زیاد می شود که علاوه بر سایت های اشغال شده توسط یون هدف لانتانیم، سایت های خالی دیگر در سطح الکتروود وجود دارند که یونهای مس می توانند بدون مزاحمت و رقابت با یون های لانتانیم، در آنها قرار بگیرند. به این ترتیب کاهش جریان توسط یون های رقیب لانتانیم تا حدی کمتر می باشد.



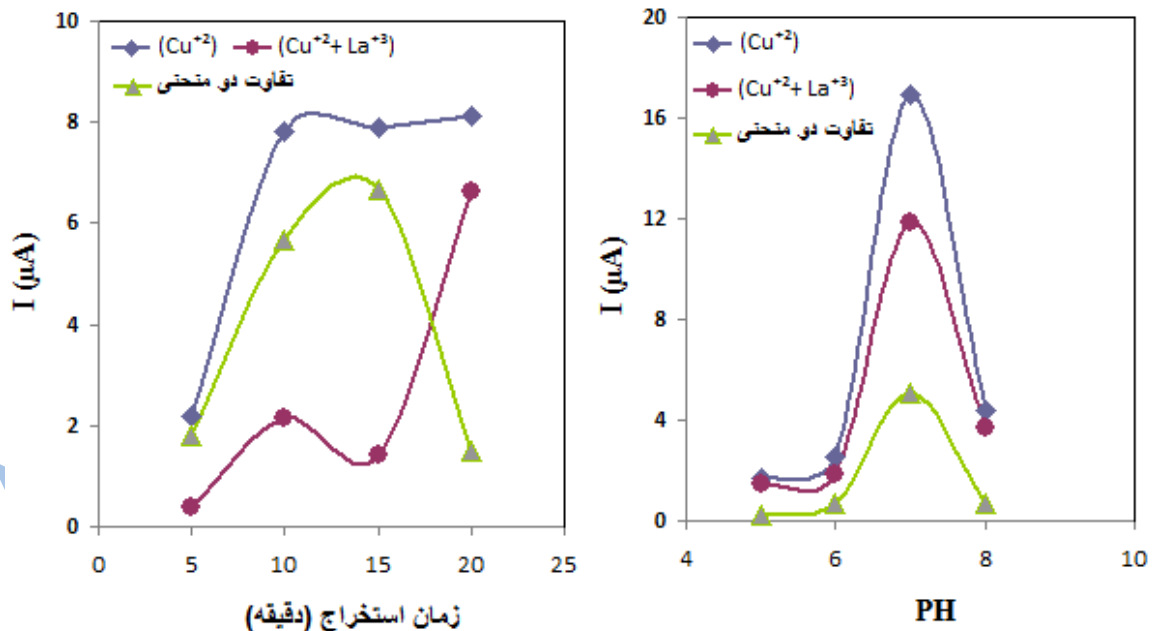
شکل (۵) بهینه سازی مقادیر کربن (a)، ان-آیکوسان (b) و پلیمر قالب دار شده IIP (c) برای ساخت الکتروود IIP-CP بهینه

۳-۵ بهینه سازی شرایط استخراج رقابتی در الکتروود IIP-CP

در شکل ۶ (a) می توان ملاحظه نمود که با افزایش زمان استخراج در محلول یون مس تنها، سیگنال الکتروود تا حدود ۱۰ دقیقه افزایش یافته و سپس در یک مقدار مشخص ثابت می گردد. بنابراین می توان گفت که بعد از ۱۰ دقیقه جایگاه های IIP موجود در سطح الکتروود از یون های مس اشیاء شده و امکان استخراج بیشتر برای یون های مس فراهم نیست. لیکن رفتار الکتروود در محلول یون مس به همراه یون لانتانیم بسیار عجیب است. همانگونه که از منحنی مربوطه در این شکل مشخص است رفتار جذب/زمان در این مورد بسیار پیچیده می باشد. به نظر می رسد که افزایش زمان به ضرر استخراج رقابتی لانتانیم در سطح الکتروود می باشد. زیرا با افزایش زمان استخراج، کاهش در سیگنال پایه در حضور لانتانیم کمتر می شود. این پدیده را می توان

به این واقعیت نسبت داد که با افزایش زمان فرصت لازم برای دسترسی یون های لانتانیم به جایگاه های اختصاصی تر موجود در فضاهای درونی تر ماده IIP (در سطح الکتروود) بیشتر می شود و بنابراین یون های لانتانیم بدون درگیر شدن با جایگاه های اشغال شده توسط یون های مس، به جایگاه های درونی تر پلیمر قالب دار شده نفوذ می کنند. در نتیجه در زمان های بیشتر تاثیر یون های لانتانیم در سیگنال یون مس کمتر می شود. به هر حال با توجه به منحنی سوم در این شکل (منحنی تفاوت دو منحنی دیگر) به نظر می رسد که زمان استخراج حدود ۱۵ دقیقه یک زمان استخراج بهینه باشد.

تاثیر pH محیط بر سیگنال الکتروود نیز از فاکتورهای مهمی بود که در این کار مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۶(b) مشاهده می شود با تغییر pH از شرایط اسیدی به خنثی میزان جذب یون مس تنها در سطح الکتروود IIP-CP افزایش قابل ملاحظه یافته و با افزایش pH به سمت مناطق قلیایی، کاهش در استخراج یون مس مشهود است. افزایش اولیه را می توان به دی پروتونه شدن گروه های کربوکسیلیک و گروه های نیتروژنی حلقه های پیریدینی در ساختار IIP و در نتیجه ایجاد شرایط مناسب تر برای کمپلکس شدن جایگاه های اختصاصی IIP با یون های مس ارتباط داد. در pH های بالاتر البته پلیمر IIP متورم شده و کارایی جایگاه های جذبی کمتر می شود و بنابراین همانگونه که در شکل واضح است میزان استخراج کمتر می شود. در این جا نیز با توجه به منحنی های نشان داده شده در شکل، یک نقطه بهینه pH را می توان برای استخراج رقابتی یون لانتانیم انتخاب کرد که معادل ۷ می باشد.



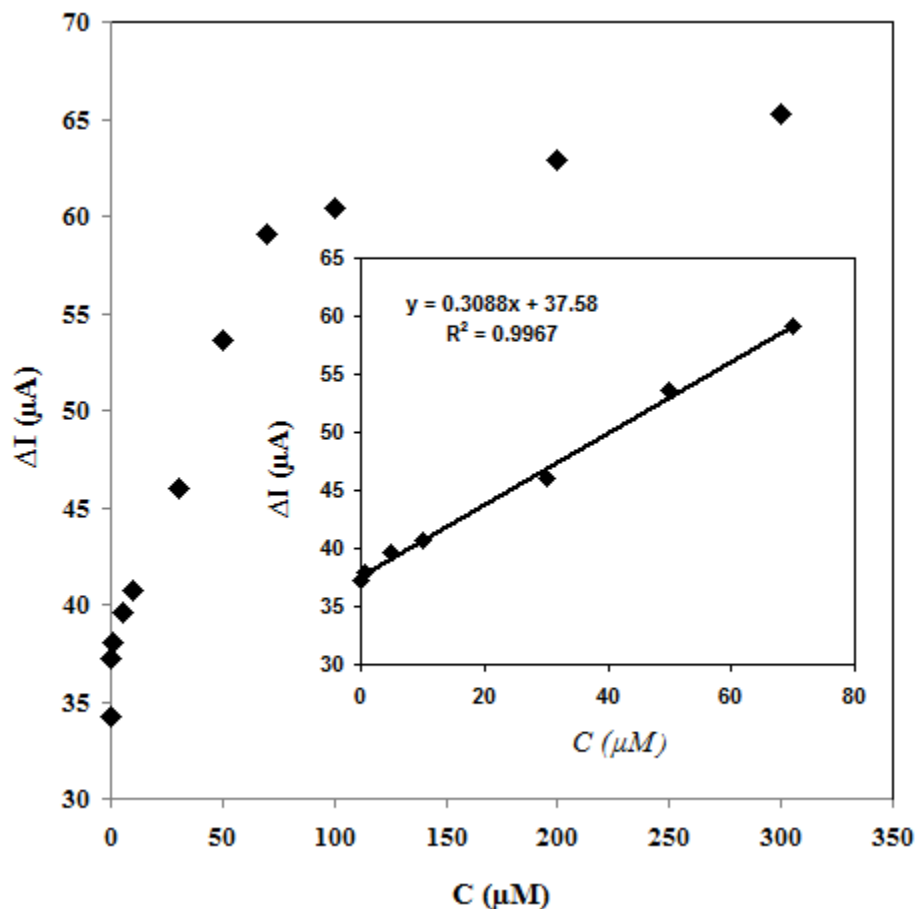
شکل (۶) بهینه سازی شرایط استخراج رقابتی یون لانتانیم شامل زمان استخراج (a) و pH (b) در الکتروود IIP-CP

۳-۶- بررسی مزاحمت ها

در اکثر کارهای گزارش شده برای اندازه‌گیری لانتانیم، یون‌های عناصر لانتانیدی و برخی از کاتیون‌ها حتی در غلظت‌های برابر با یون لانتانیم مزاحم می‌باشند. ولی در این کار میزان مزاحمت بعضی از لانتانیدها تا ۵ برابر و بعضی از کاتیون‌ها تا ۱۰ برابر کاهش یافت. برای این منظور کاهش جریان مس با غلظت مشخص ($5 \times 10^{-6} \text{M}$) بوسیله غلظت مشخصی از لانتانیم ($5 \times 10^{-6} \text{M}$) بدون هیچ عامل مزاحمی با سیگنال مربوط به همین غلظت یون لانتانیم در حضور یون‌های مختلف مقایسه شد. معیار این مزاحمت‌ها، ایجاد خطای بیشتر از ۵ درصد در اندازه‌گیری یون لانتانیم بود. نتایج حاصل نشان دهنده آن بود که یون‌هایی مانند Ag^+ و Cd^{2+} تا ۱۰ برابر یون لانتانیم و یون‌هایی مانند Pb^{2+} ، Fe^{3+} ، Gd^{3+} ، Er^{3+} ، Dy^{3+} و Sm^{3+} تا حدود ۵ برابر غلظت یون La^{3+} مزاحمتی نشان ندادند.

۳-۷- رسم منحنی کالیبراسیون و بررسی پارامترهای تجزیه ای

برای رسم منحنی کالیبراسیون ابتدا غلظت مشخصی از رقابت‌کننده الکترواکتیو انتخاب شد و سپس الکتروود IIP-CP تهیه شده، در شرایط بهینه بدست آمده در این غلظت ثابت استخراج شد و به سل الکتروشیمیایی انتقال یافت و جریان مربوط به ماده الکترواکتیو ثبت شد. در مرحله‌ی بعدی همین مراحل با افزودن غلظت‌های مشخص و متفاوتی از یون لانتانیم به محلول حاوی ماده الکترواکتیو تکرار و جریان مربوط به هر کدام ثبت شد. در غلظت‌های مختلف یون لانتانیم، کاهش بوجود آمده توسط یون لانتانیم، در سیگنال یون مس بدست آمد. با رسم این کاهش‌ها در مقابل غلظت‌های مختلف مربوط به هر یون لانتانیم، منحنی کالیبراسیون رسم شد. کاهش جریان مربوط به ماده الکترواکتیو مس در غلظت (5×10^{-6} مولار) توسط غلظت‌های مختلف یون لانتانیم به عنوان سیگنال تجزیه ای ثبت و برای رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت که در شکل ۷ آورده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود حسگر پیشنهادی بهینه شده در یک محدوده غلظتی از ۰/۱ تا ۷۰ میکرومولار رفتار خطی نشان می‌دهد.



شکل (۷) منحنی کالیبراسیون رسم شده برای اندازه گیری یون لانتانیم با استفاده از حسگر یون لانتانیم توسعه یافته

حد تشخیص حسگر اصلاح شده با استفاده از رابطه $3 = \text{نویز} / \text{سیگنال}$ ، تعیین گردید. طبق این رابطه حد تشخیص بدست آمده، 0.05 میکرومولار بود. به منظور برآورد تکرارپذیری و تعیین انحراف استاندارد نسبی (%RSD) پنج بار اندازه گیری در محلول یون مس حاوی یون لانتانیم با غلظت $1 \times 10^{-6} \text{M}$ انجام گرفت. در صد انحراف استاندارد نسبی برای حسگر پیشنهادی معادل $3/0.8$ درصد تعیین شد که نشان دهنده تکرارپذیری حسگر می باشد.

۳-۸ کاربرد در نمونه های حقیقی

حسگر ساخته شده در چند نمونه حقیقی مورد استفاده قرار گرفت تا کارایی آن برای نمونه های واقعی محک زده شود. این نمونه ها شامل نمونه سنتزی حاوی مقادیر متفاوتی از یون لانتانیم، نمونه آب شهر و نمونه آب رودخانه بود. از آنجا که در نمونه های واقعی نام برده شده هیچ اثری از یون لانتانیم یافت نشد، مقادیر مشخصی از یون لانتانیم در این نمونه ها اضافه شده و سپس توسط روش مورد نظر اندازه گیری شد. همچنین روش استاندارد ICP-OES نیز برای تایید نتایج آنالیز به کار برده شد. نتایج در جدول (۱) آورده شده است. همانگونه که مشاهده می شود نتایج قابل قبولی از به کارگیری روش نوین توسعه یافته برای آنالیز

یون لانتانیم در نمونه های واقعی بدست آمده است. مقایسه نتایج روش حاضر با روش ICP (در سطح اطمینان ۰.۹۵٪) نیز حاکی از اعتبار تجزیه ای روش بود.

جدول (۱) نتایج حاصل از کاربرد حسگر ولتامتری ساخته شده برای اندازه گیری یون لانتانیم در نمونه های حقیقی و مقایسه نتایج با نتایج روش استاندارد

| نمونه | افزوده شده (μM) | اندازه گیری شده (μM) | بازیابی (%) | ICP-OES |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------|
| | ۱۰/۰ | ۱۰/۷ | ۱۰۷ ($\pm 1/8$) | ۹/۵ |
| محلول سنتزی ^(a) | ۵/۰ | ۵/۳ | ۱۰۳/۰ ($\pm 3/9$) | - |
| | ۲۰/۰ | ۲۰/۲ | ۱۰۲/۲ ($\pm 4/4$) | ۱۹/۴ |
| آب شیر | ۵/۰ | ۴/۸ | ۹۶/۶ ($\pm 5/1$) | - |
| | ۱۰/۰ | ۹/۷ | ۹۷/۰ ($\pm 5/5$) | ۱۰/۳ |
| | ۱۵/۰ | ۱۵/۷ | ۱۰۴/۶ ($\pm 4/3$) | - |
| آب رودخانه | ۳۰/۰ | ۲۸/۳ | ۹۴/۳ ($\pm 5/0$) | ۲۸/۸ |

^a(شامل: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^-)

۴- نتیجه گیری

نانوذرات پلیمری حاوی قالب های یونی برای یون لانتانیم طراحی و ساخته شد. پلیمر ساخته شده به عنوان عنصر تشخیص دهنده یک الکتروود حساس به یون لانتانیم مورد استفاده قرار گرفت. از آنجا که یون لانتانیم در سطح الکتروود به لحاظ الکتروشیمیایی فعال نبود، از روش ولتامتری غیر مستقیم برای اندازه گیری الکتروشیمیایی آن استفاده شد که یون های مس در آن به عنوان پروب الکترواکتیو عمل کردند. بدین منظور الکتروود اصلاح شده با پلیمر قالب یونی در محلولی از یون لانتانیم و یون مس وارد شده و استخراج رقابتی یون مس و یون لانتانیم در سطح الکتروود انجام شد. مقدار یون مس استخراج شده در سطح الکتروود به طور معکوس با غلظت یون لانتانیم در محلول متناسب بود. یون های مس استخراج شده در سطح الکتروود در ابتدا احیا شده (با اعمال پتانسیل احیایی ثابت) سپس سیگنال اکسیداسیونی ولتامتری پالس تفاضلی مس ثبت گردید. اختلاف سیگنال ثبت شده در این حالت با سیگنال همان الکتروود زمانی که در محلول حاوی یون مس تنها با همان شرایط آنالیزی قبل قرار گرفته، به عنوان سیگنال آنالیزی برای اندازه گیری یون لانتانیم مورد استفاده قرار گرفت. ذرات IIP به کار رفته در ساخت

حسگر، هم به عنوان یک عامل پیش‌تغلیظ‌کننده و هم به عنوان یک عنصر تشخیصی در تعیین آنالیت مورد نظر به طور گزینش- پذیر عمل کردند. بدلیل شباهت زیاد لانتانیدها در اکثر کارهای گزارش شده برای تعیین لانتانیم، لانتانیدها و برخی از کاتیون‌ها در غلظت‌های مساوی ایجاد مزاحمت می‌کنند ولی حسگر تهیه شده برای تعیین لانتانیم در این پروژه، می‌تواند گزینش‌پذیر عمل کرده و در حضور سایر لانتانیدها قادر به اندازه‌گیری یون لانتانیم می‌باشد.

مراجع

- [1] A.M. Mandhara, M. A. Anuse, S. S. Kolekar, *Ind. J. Chem. Tech.* **18**(2010)475.
- [2] H.C. Aspinall, *Adv. Chem.* **5**(2001) 10.
- [3] ناظمیان، مرضیه؛ ثانوی خشنود، داود؛ ثانوی خشنود، راضیه؛ مجله شیمی کاربردی سمنان، شماره ۳۴(۱۳۹۴) ص ۸۳.
- [4] K. Kim, *Mater. Charact.* **50**(2003)31.
- [5] P. Bauerlein, C. Antonius, J. Loffler, J. Kumpers, *J. Power Sources* **176**(2008) 547.
- [6] M. Tliha, H. Mathlouthi, J. Lamloumi, A. Percheronguegan, *J. Alloys Compd.* **436**(2007) 221.
- [7] A. A. Boldyreva, *Bull. Exp. Biol. Med.* **140**(2005)403.
- [8] P. G. Chowdary, V.K. Reddy, P.R. Reddy, *Indian J. Chem.* **47** (2008) 1381.
- [9] B. Cai, B. Hu, H. Xiong, Z. Liao, L. Mao, Z. Jiang, *Talanta* **55**(2001)85.
- [10] V. K. Jain, A. Handa, S. S. Saite, P. Shrivastav, Y. K. Agrawal, *Anal. Chim. Acta.* **429**(2001)237.
- [11] S. Suyanta, S. I. Rahaya, B. Buchari, I. Noviandri, *J. Matematika Sains* **11** (2006) 32.
- [12] W. Cleslelski, S. Skrzypek, *Chem. anal.* **42**(1997)267.
- [13] M. R. Ganjali, A. Daftari, M. Rezapour, T. Puorsaberi, S. Haghgoo, *Talanta*. **59** (2003) 613.
- [14] M. R. Ganjali, P. Norouzi, N. Yousefian, F. Faridbod, U. Adib, *Bull. Korean Chem. Soc.* **27**(2006) 1581.
- [15] V.K. Gupta, S. Jain, S. Chandra, *Anal. Chim. Acta* **486**(2003) 199.
- [16] T. Alizadeh, *Electroanalysis* **21**(2009) 1490 .
- [17] T. Alizadeh, M. Zare, M. R. Ganjali, P. Norouzi, B. Tavana, *Biosens Bioelectron* **25** (2010) 1166.
- [18] T. Alizadeh, M. R. Ganjali, M. Zare, P. Norouzi, *Food Chemistry* **130** (2012) 1108.
- [19] T. Alizadeh, L. Abolghasemi-Fard, *Anal Chim Acta* **769** (2013) 100.
- [20] T. Alizadeh, S. Amjadi, *J Hazard Mater* **190** (2011)451.
- [21] T. Alizadeh, F. Rafie, N. Hamidi, M. R. Ganjali, *Electrochim. Acta* **247** (2017)812.
- [22] T. Alizadeh, M. R. Ganjali, M. Akhoundian, P. Norouzi, *Microchim. Acta* **183** (2016) 1123.
- [23] T. Alizadeh, S. Amjadi, *Talanta* **106** (2013) 431.
- [24] T. Alizadeh, M.R. Ganjali, H. Alizadeh, *Microchim Acta* **182**(2015)1205.

