

ساخت یک پلتفرم الکتروشیمیایی جدید جهت اندازه گیری آلودگی آرسنیک و کادمیوم موجود در محصولات غذایی

مریم آرین

کارشناسی ارشد، گروه صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، سمنان، ایران

چکیده:

در این کار تحقیقاتی، نانو ذرات مس و نیکل به عنوان اصلاح کننده های معدنی و همچنین آلایزین ژل بی و اتیل سیانو آکریلات به عنوان اصلاح کننده های آلی با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای بر سطح الکتروود قلم گرافیت عریان لایه نشانی گردیدند و نانو کامپوزیت های پایدار را تولید نمودند که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید گردیدند. روش ولتامتری موج مربعی به عنوان یک روش حساس الکتروشیمیایی در اندازه گیری و ثبت ولتاموگرام ها به کار برده شد. حسگرهای الکتروشیمیایی جدید با ساختارهای گرافیت/نانو نیکل/اتیل استات برای پاسخ به آرسنیک و گرافیت/نانو مس/آلیزین ژل بی برای پاسخ به کادمیوم طراحی گردید. این حسگرها تحت شرایط بهینه شیمیایی و دستگاهی در pH بهینه ی ۴، میزان آرسنیک و کادمیوم را در سطوح نانو مولار به روش ولتامتری موج مربعی اندازه گیری نمودند. پارامترهای الکتروشیمیایی از قبیل ضریب های انتقال الکترون ۰/۵۱ برای حسگر آرسنیک و ۰/۴۲ برای حسگر کادمیوم، ثابت های سرعت ۳/۴۶ برای حسگر آرسنیک و ۳/۴۴ برای حسگر کادمیوم و همچنین غلظت لایه اکتیو سطح $3/22 \times 10^{-9}$ برای حسگر آرسنیک و $2/80 \times 10^{-9}$ برای حسگر کادمیوم به خوبی فعالیت الکتروکاتالیستی این حسگرها را در تشخیص کادمیوم و آرسنیک تایید نمودند. روش حساس ولتامتری موج مربعی نشان داد که حسگر حساس به آرسنیک بر روی محدوده غلظتی ۴۵ تا ۲۲۵ نانومولار و حسگر حساس به کادمیوم بر روی بازه ی غلظتی ۳۰ تا ۴۲۰ نانومولار رفتار خطی دارد. حدهای تشخیص ۱۴/۹۸ نانومولار برای حسگر حساس به آرسنیک و ۹/۹۳ نانومولار برای حسگر حساس به کادمیوم بدست آمدند. همچنین کارایی حسگرهای جدید معرفی شده در تعیین مقادیر مختلف کادمیوم و آرسنیک بصورت تزریق شده به داخل نمونه های کنسرو ماهی اعتبار سنجی گردیدند. نتایج حاصل نشان داد که این حسگرهای الکتروشیمیایی جدید معرفی شده، قابلیت اندازه گیری آرسنیک و کادمیوم را در نمونه های حقیقی حاوی آن بدون تاثیر پذیری از هرگونه مزاحمت های جانبی را دارا می باشد.

واژه های کلیدی: آرسنیک، کادمیوم، الکتروودهای اصلاح شده، الکتروشیمی، ولتامتری، ولتامتری موج مربعی.

مقدمه

یونهای فلزات سنگین (HMI) یکی از میکروآلاینده هایی هستند که نمایانگر یک مشکل زیست محیطی در حال رشد هستند و بر روی اجزای مختلف محیط شامل وضعیت زمین های زیستی و همچنین زیست آبری تاثیر می گذارند. منابع اصلی این یون های فلزات سنگین عبارتند از لوازم آرایشی و محصولات جانبی، کودهای شیمیایی و سایر مواد شیمیایی تولید شده از ضایعات صنعتی یا خانگی این HMI تجزیه نمی شود و تمایل به تجمع در موجودات زنده دارد و باعث بیماری ها و اختلالات مختلفی در سیستم های عصبی، ایمنی، تولید مثل و دستگاه گوارش می شود. (کوی^۱، ۲۰۲۳). پس از رها کردن در محیط، این HMI همچنان برای چندین دهه یا حتی قرن ها به عنوان عمل زیست تجزیه ناپذیر وجود دارند (گونج^۲، ۲۰۱۶) در میان فلزات سنگین، سرب (Pb)، کادمیوم (Cd)، جیوه (Hg)، کرومیوم (Cr) و آرسنیک (As) بسیار سمی هستند (تاج^۳، ۲۰۲۲). حتی دوزهای کم و کوچک این فلزات بسیار سمی می توانند منجر به مشکلات جدی در محیط و سلامت انسان شوند. انسان ها اساسا در معرض این یون های فلزی از هوا، آب و غذا با ماهی هستند که منبع اصلی جیوه هستند. فلزات سنگین نیز به عنوان یکی از خطرناک ترین آلاینده های آب محسوب می شوند، که برای طبیعت بسیار مخرب و به سلامت انسان آسیب می رسانند (گائو و همکاران، ۲۰۱۶). تشخیص این یون های فلزات سنگین در آب طبیعی و آشامیدنی و تعیین مقادیر آن ها اهمیت اساسی برخوردار است. چندین سازمان بین المللی نظیر سازمان بهداشت جهانی (WHO)، سازمان خواروبار و کشاورزی (FAO)^۴، آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا^۵ (EPA)، مرکز کنترل بیماری^۶ (CDC) و اتحادیه اروپا، فلزات سنگین را به عنوان مواد اولیوی برای کنترل در نظر گرفته و محدودیت خاصی را برای غلظت آنها در آب بر اساس استانداردهای کیفیت محیطی^۷ (EQS)، ایجاد و تعیین می کنند. این نیاز به توسعه روش های بسیار حساس و گزینش پذیر برای تعیین و تشخیص سطوح بسیار ناچیز زیر واحد هر میلیون (ppb) از این یون های سمی فلزات سنگین در ماتریس های پیچیده مختلف مانند نمونه های زیست شناختی (خون، سرم، بزاق و غیره)، آب طبیعی و آب فاضلاب، غذا، هوا و خاک دارد. روش های طیف نمایی با حساسیت بالا مانند طیف سنجی جذب اتمی (AAS)، طیف سنجی جرمی پلازما جفت شده القایی^۸ (ICP-MS)، طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس^۹ (XRF) [۱۳]، آنالیز فعال سازی نوترون (NAA) و طیف سنجی انتشار جفت شده پلازما-نوری القایی^{۱۰} (ICP-OES) برای تشخیص فلزات سنگین در ماتریس های پیچیده، مورد استفاده قرار می گیرند. این روش ها از لحاظ تعیین و تشخیص همزمان غلظت یون های فلزات سنگین برای طیف وسیعی از عناصر متنوع و گوناگون هستند. این روش ها همچنین حدود تشخیص بسیار کم در دامنه فموتومولی را ارائه می دهند (وانگ و همکاران^{۱۱}، ۲۰۲۳). با این حال، این روش های طیف نمایی بسیار گران هستند و به پرسنل آموزش دیده برای کار بر روی تجهیزات پیچیده نیاز دارند و نیاز به آماده سازی چندین نمونه با استفاده از روش های تجزیه ای دشوار دارد. همچنین، این روش ها فقط برای آنالیز کمی مناسب

¹ Cui

² Gong

³ Tag

FAO^۴

EPO^۵

CDC^۶

EQS^۷

ICP-MS^۸

XRF^۹

ICP-OES^{۱۰}

¹¹ Wang

است و نیاز به ترکیب با سایر روش های کروماتوگرافی برای انجام و اجرای گونه زایی یون های فلزی می باشد (فیلدمن و همکاران^{۱۲}، ۲۰۲۳). این می تواند منجر به ریسک تغییرات نمونه در هنگام ذخیره و جا به جایی شود. روش های نوری مانند اندازه گیری های طیف نورسنجی نیز برای تشخیص یون های فلزات سنگین مورد استفاده قرار می گیرند. این روش های نوری نیز شامل تجهیزات پر هزینه و پیچیده با لیزر، آشکارسازهای عکس و غیره هستند که نیازمند عملیات با دقت و قدرت بالا هستند و دوباره برای کاربردهای هم میدان مناسب نیستند. بنابراین، توسعه روش های سریع و کم هزینه، ساده و قابل اطمینان برای اندازه گیری ها در محل و در زمان یون های فلزات سنگین مناسب است که یک حوزه پژوهشی در حال انجام است (فن و همکاران، ۲۰۱۹). روش های الکتروشیمیایی بر خلاف تصور اقتصادی تر، کاربر پسند، قابل اعتماد و مناسب برای کاربردهای هم میدان هستند. این روش های الکتروشیمیایی اجازه می دهد که رویه های ساده و مناسب برای ساخت در مدار های کوچک به شکل دستگاه های قابل حمل برای نظارت در محل نمونه های آلوده است. این روش ها نیز از لحاظ زمان کوتاه تجزیه در مقایسه با سایر روش های طیف سنجی که امکان نظارت برخط نمونه های آب را فراهم می کند، سریع است. با این حال، این روش های الکتروشیمیایی دارای حساسیت پایین بوده و حدود تشخیص^{۱۳} (LOD) را در مقایسه با سایر روش های طیف نمایی و نوری ارائه می دهد و نیاز به توسعه طراحی برای بهبود عملکرد آن ها در تشخیص یون های فلزات سنگین دارد. روش های الکتروشیمیایی مختلف با استفاده از الکترودهای مختلف حسگری زیستی برای افزایش حساسیت و حدود تشخیص با اصلاح مواد الکتروده همراه هستند.

حسگرهای الکتروشیمیایی

حسگری الکتروشیمیایی HMI شامل استفاده از الکترودهای حسگری زیستی است که با هدف انتقال جریان به محلول آبی به کار برده می شود و سیگنال الکتریکی مفید و قابل اندازه گیری را در ارتباط با واکنش های الکتروشیمیایی درون محلول به دلیل حضور یون های فلزی تولید می کند. با توجه به کوچک بودن این الکترودها و تغییرات و اصلاحات آسان الکترودها، تنظیم دستگاه الکتروشیمیایی به طور کلی فشرده و به هم پیوسته، ساده و قابل حمل است و این روش برای تشخیص HMI بسیار موثر و مفید است (لوکاتیلی^{۱۴}، ۲۰۲۳). این روش های الکتروشیمیایی معمولاً از سه الکتروده، الکتروده در حال کار^{۱۵} (WE)، الکتروده شمار^{۱۶} (CE) و الکتروده مرجع^{۱۷} (RE) (شکل ۱) استفاده می کنند. WE می تواند با مواد مختلف برای تعیین خاصیت یون های فلزات سنگین اصلاح شود. این مواد واسط در تعیین حساسیت و گزینش پذیری HMI نقش حیاتی دارند. قبلاً جیوه و کربن بیشتر به عنوان مواد واسط برای ساخت این الکترودها مورد استفاده قرار گرفتند. با این حال، اخیراً به علت بی ثباتی مکانیکی و سمیت، حذف الکترودهای جیوه و آویختن الکترودهای رها شده جیوه برای تجزیه خودکار HMI مناسب نیست. تحقیقات زیادی در زمینه طراحی الکترودهای شیمیایی اصلاح شده انجام شده است که از مواد رابط و واسط مختلفی از جمله بیوحسگرهای الکتروشیمیایی، نانومواد، پلیمرها و یا بسپارها، اکسیدهای فلزی، نانولوله های کربنی و بسیاری دیگر استفاده می شود.

¹² Feldmann

LOD^{۱۳}

¹⁴ Locatelli

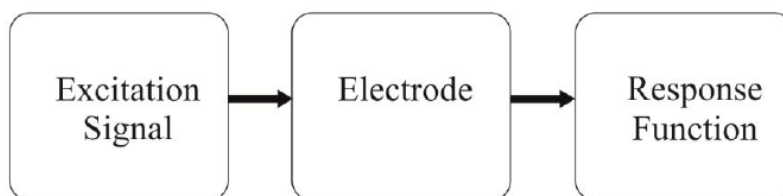
WE^{۱۵}

CE^{۱۶}

RE^{۱۷}

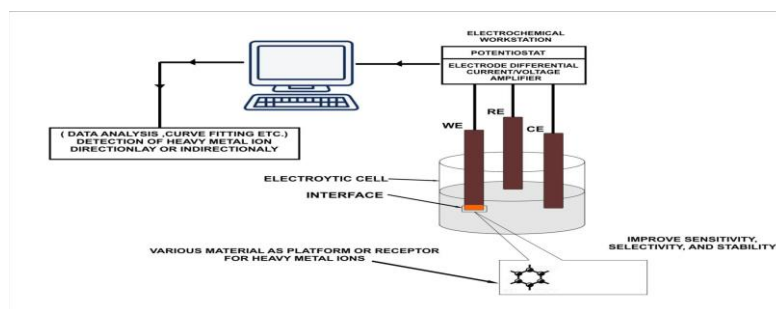
تنظیم عمومی آزمایشی برای تشخیص الکتروشیمیایی HMI

تنظیم عمومی آزمایشی برای تشخیص الکتروشیمیایی HMI معمولاً شامل یک سلول الکترولیتی متشکل از یک رسانای یونی (یک الکترولیت) و یک رسانای الکترونیکی (الکتروود) است (بارد، ۲۰۲۲). در این مورد، یک محلول آبی که شامل HMI است به عنوان الکترولیت عمل می کند. پتانسیل سلولی در رابط الکتروودها و محلول الکترولیت اندازه گیری می شود. نیم واکنش های مختلف در سلول الکترولیتی صورت می گیرد و یکی از نیم واکنش های مورد علاقه است، معمولاً در الکتروود در حال کار است (WE). الکتروود دیگری که نسبت به آن پتانسیل سلول مورد اندازه گیری قرار می گیرد، به عنوان الکتروود مرجع (RE) نامیده می شود. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، یک آزمایش الکتروشیمیایی عمومی با استفاده از یک منبع تغذیه خارجی برای فراهم کردن یک سیگنال برانگیختگی و اندازه گیری عملکرد پاسخ در محلول شیمیایی با توجه به متغیرهای مختلف سیستم که بایستی ثابت باشد، انجام گرفت.



شکل ۱. مفهوم عام برای اجرای آزمایش الکتروشیمیایی

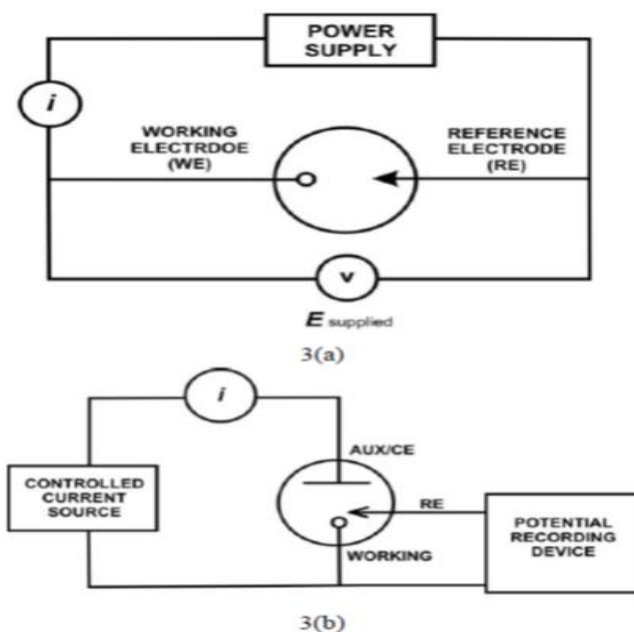
برای آرایش و ترکیب سه سلول الکتروود، سومین الکتروود به الکتروود شمارنده (CE) برمی گردد. جریان معمولاً بین WE و CE منتقل می شود. به طور کلی تنظیم سه سلول الکتروود برای تشخیص الکتروشیمیایی یون های فلزات سنگین در محلول آبی در شکل ۲ نشان داده شده است



شکل ۲. تنظیم عمومی برای تشخیص الکتروشیمیایی HMI

این تنظیم دارای سه الکتروود است که در بالا ذکر شده و در یک سلول الکترولیتی با WE اصلاح شده با مواد وسط و رابط مختلف به عنوان پلتفرمی برای یون های فلزات سنگین قرار داده شده است. در این تنظیمات الکتروشیمیایی، جریان به طور کلی بین WE و CE منتقل می شود. CE در بخش جداگانه ای از WE توسط برخی از تفکیک کننده های شیشه ای قرار داده شده است و مواد

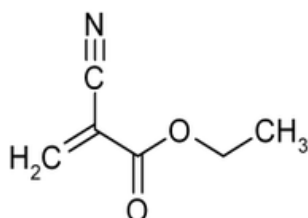
آن انتخاب شده است به طوری که آن تحت تاثیر WE قرار نمی گیرد. پتانسیل بین WE و RE با برخی از دستگاه های جلوگیری و یا امپدانس با ورودی بالا به منظور جلوگیری از هر گونه جریان طراحی شده از RE اندازه گیری می شود. این الکترودها به صورت الکتریکی به یک ایستگاه کاری الکتروشیمیایی متصل می شوند که اساسا تجهیزات آزمایشگاهی یا دستگاه های قابل حمل هم میدان با منبع برق داخلی هستند که برای فراهم کردن سیگنال های برانگیختگی به تنظیمات الکتروود و واحد های اندازه گیری برای دریافت و اندازه گیری سیگنال های پاسخ، می باشند. ایستگاه کاری الکتروشیمیایی به یک کامپیوتر که برای تفسیر و تجزیه و تحلیل داده های دریافت شده از آزمایش به پلتفرم نرم افزاری نیاز دارد، متصل است. برای محلول با مقاومت کم محلولی، تنظیم دو سلول الکتروود با WE و RE برای اندازه گیری پتانسیل الکتروود استفاده می شود. تنظیم دو سلول الکتروود در شکل ۳ (a) نشان داده شده است. با این حال، برای آزمایشات الکتروشیمیایی با داشتن مقاومت بیشتر محلولی شامل محلول های غیر آبی با رسانایی پایین، تنظیم سه سلول الکتروودی با WE، RE و CE به شکل ۳ (b) نشان داده شده است.



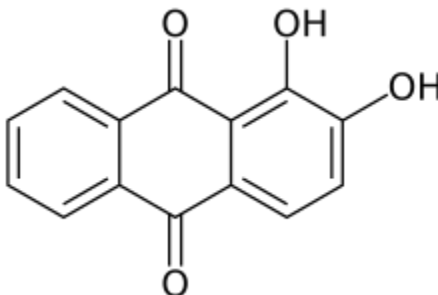
شکل ۳: (a) تنظیم دو سلول الکتروود (b) تنظیم سه سلول الکتروود

ساختار

مواد مصرفی به کار برده شده در این آزمایشات از فبیل نیترات یونهای فلزی، نیترات مس، نیترات نقره، قندها، پروتئین ها، آلیزارین ژل بی و اتیل-سیانو آکریلات (شکل ۴)، از شرکت های (Merck) یا سیگما آلدریج خریداری گردیدند. محلول های استوک ۵۰۰ میکرومولار از این معرف ها در بالن های حجم سنجی ۵۰ میلی لیتری تهیه گردیدند. برای محلول اتیل-سیانو آکریلات عمل به حجم رساندن نمونه در الکل و برای دیگر معرف ها توسط آب مقطر دو بار تقطیر انجام گرفت.



(ب)



(الف)

شکل ۴ (الف) ساختار آلزارین ژل بی و (ب) ساختار اتیل - سیانو آکریلات

تهیه بافرها

در این مطالعه تحقیقاتی محلول‌های مختلف بافری شده از بافر بریتون - رابینسون در رنج pH برابر با ۳ تا ۱۲، استفاده شده است. بافرهای بریتون-رابینسون مورد نظر با افزودن مقادیر مناسب از محلول سدیم هیدروکسید ۰/۲ مولار به داخل محلول‌هایی شامل محلول ۰/۰۴ مولار از بوریک اسید، استیک اسید و فسفریک اسید با ایجاد درجه pH مناسب مورد نظر تهیه گردیدند.

آماده سازی نمونه حقیقی

۱۰۰ گرم از نمونه کنسرو ماهی به عنوان نمونه انتخابی در بین مواد غذایی توزین گردید. سپس نمونه حاصله تا حد ممکن خرد گردید و به داخل یک بوته چینی انتقال داده شد. سپس نمونه ماهی کنسرو شده در داخل یک کوره الکتریکی با دمای برنامه ریزی شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت بصورت خاکستر در آمد. سپس کل نمونه خاکستر تولیدی بعد از سرد شدن به داخل یک بالن ۲۵۰ میلی لیتر انتقال داده شد و توسط آب دو بار تقطیر شده یون زدایی شده به حجم نهایی ۲۵۰ میلی لیتر رسید. سپس ۵۰۰ میکرولیتر از محلول رقیق شده به داخل سل اتولب انتقال داده شده و تحت شرایط بهینه به روش افزایش استاندارد و با استفاده از تکنیک ولتامتری موج مربعی مقدار کادمیم و آرسنیک تزریق شده به داخل آن در حضور حسگرهای طراحی شده اندازه گیری گردید.

دستگاه وری و تجهیزات آزمایشگاهی

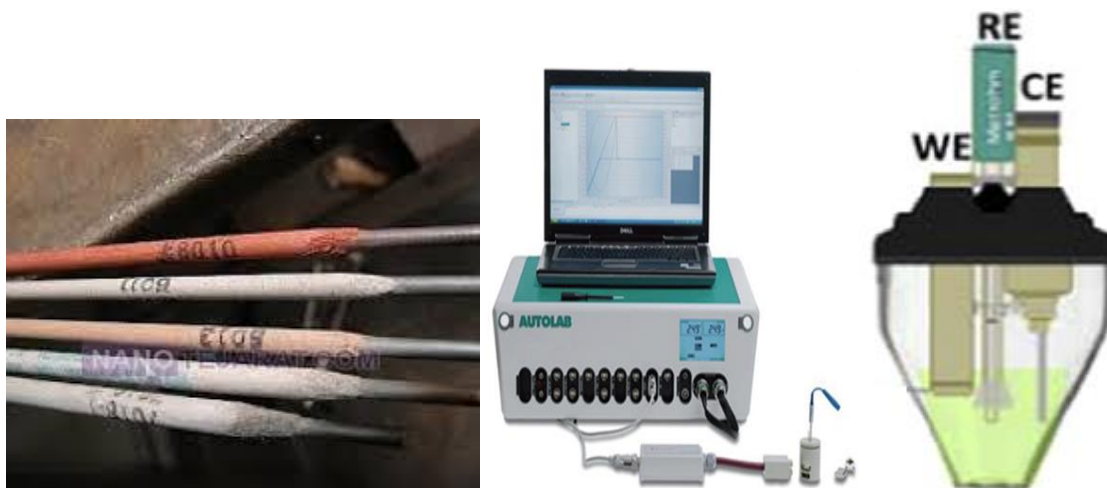
جدول ۱ لیست دستگاه ها و تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در کار تحقیقاتی

ردیف	نام دستگاه	مارک دستگاه	مدل	نرم افزار
۱	پتانسیو استات	Auto lab	302N	Nova 1.10

۲	Eurosonic	Eurond	4D	-
۳	آب مقطر گیر	GF	2002	-
۴	میکرو پیپت ۱۰-۰.۵ μ	Dragon Lab	2002	-
۵	میکرو پیپت ۱۰۰-۱۰ μ	Dragon Lab	2002	-
۶	میکرو پیپت ۱۰۰۰-۱۰۰ μ	Dragon Lab	2002	-
۷	pH متر	Metrohom	781	-
۸	میکروسکوپ الکترونی روبشی	MIRA3 TESCAN	-	-

پیکر بندی دستگاه اتولب NOVA 1.10

دستگاه *PEGSTAT 302 N* از شرکت متروهم، مجهز به نرم افزار کامپیوتری *NOVA 1.10* برای اندازه گیری های الکتروشیمیایی استفاده گردید. یک سل الکتروشیمیایی (شکل ۵) شامل الکترود "نقره/نقره کلرید" به عنوان الکترود مرجع و الکترود کمکی پلاتین و یک الکترود کار که در واقع الکترود اصلاح شده می باشد در طول آزمایش ها به کار گرفته شد. همه پتانسیل های اندازه گیری شده به کمک الکترود شناساگر نسبت به الکترود مرجع "نقره/نقره کلرید" سنجیده شده اند.



شکل ۵) الف) شماتیک دستگاه *PEGSTAT* مدل 302 N ب) طرحی از سل الکتروشیمیایی دستگاه *PEGSTAT* مدل 302 N ج) طرحی از الکترود قلم گرافیتی

نرم افزارهای مورد استفاده

برای رسم نمودارهای ولتاموگرام و غیره از نرم افزار Excel استفاده شد ولی قبل از استفاده از این نرم افزار، خود دستگاه اتولب شامل یک نرم افزار نصب شده از نوع (NOVA1.10) می باشد

آماده سازی سطح الکترود قلم گرافیتی GPE

گرافیت، ترکیب اصلی قلم گرافیتی و الکترود کربن شیشه، در زغال سنگ، سنگ معدن و سایر مواد معدنی طبیعی، پایدارترین شکل کربن است. در گرافیت، تمام کربن ها هیبریداسیون sp^2 دارد که مسئول هدایت بالا و جذب آسان آنالیت بر روی الکترودهای کربن شیشه و قلم گرافیتی است. علاوه بر این، PGE به دلیل در دسترس بودن گسترده آن، تکنولوژی ساده و کم هزینه، استحکام مکانیکی بالا، نفوذ شیمیایی و خواص الکتروشیمیایی مناسب، جریان ضعیف پس زمینه، گسترده پتانسیل وسیع، جذب بالا آنالیت، سهولت اصلاح سازی و مینیاتوره کردن، مهمتر از همه یک سطح تجدید پذیر که نسبت به روش های صیقل دادن و پرداخت های معمول به سطح الکترودهای حالت جامد از جمله الکترود کربن شیشه ساده تر و سریع تر برای باز تولید آماده شده و نتایج با تکرار پذیری بالا را فراهم می کند. برای تولید الکترود قبل از شروع آزمایشات الکتروشیمیایی، سطح یک قلم گرافیتی عریان بطور کامل و محکم با نوار تفلون پوشش داده شد. سپس، نوک قلم گرافیتی بر روی یک کاغذ صاف صیقل داده شد. در ادامه نوک قلم گرافیت توسط یک نگهدارنده فلزی الکترود کار به وسیله لحیم کاری به سیم مسی وصل شد. پیش آماده سازی الکتروشیمیایی سطح الکترود عریان قلم گرافیتی با اعمال روبش پتانسیل-دینامیکی بین ۱/۵ ولت منفی تا ۱/۵ ولت مثبت در مقابل الکترود مرجع نقره-نقره کلرید با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۲۰ دور متوالی در محلول ۱۰ میلی لیتر بافر بریتون-رابینسون با pH برابر با ۱۱ انجام گردید.

ساخت الکترود اصلاح شده قلم گرافیت / نانومس / آلایزاین ژل بی و الکترود گرافیت / نانو نیکل / اتیل -سیانو آکریلات

ابتدا الکترود عریان قلم گرافیتی پولیش داده شده که عاری از هر گونه آلودگی های شیمیایی و محیطی بوده، در داخل ۲۵ میلی لیتر محلول نیترات مس ۳۰ میلی مولار که در داخل سل دستگاه اتولب ریخته شده بود غوطه ور گردید. سپس با اعمال ۱۸ روبش متوالی ولتامتری چرخه ای و سرعت ۳۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده ۱/۲- تا ۰/۳+ ولت، نانو ذرات مس بر روی سطح الکترود گرافیت عریان قرار داده شد. در مرحله بعد، الکترود با ساختار الکترود (قلم گرافیت/نانو ذرات مس) در داخل محلول ۳۰ میلی مولار محلول آلایزاین ژل بی که با آب مقطر دوبار به حجم ۲۵ میلی لیتر رسیده است قرار داده شد و با اعمال ۱۶ دور روبش ولتامتری چرخه ای در محدوده ۱/۲- تا ۱/۲ ولت با سرعت ۳۰ میلی ولت بر ثانیه، این لایه نشانی کامل گردید تا الکترود با ساختار (قلم گرافیت/نانو ذرات مس / آلایزاین ژل بی) که همان حسگر نهایی حاصل گردد. در خصوص الکترود با ساختار گرافیت/نانو نیکل/ اتیل -سیانو آکریلات؛ ابتدا الکترود قلم گرافیت عریان در داخل ۵۰ میلی مولار محلول نیترات نیکل در حجم ۲۵ میلی لیتر غوطه ور گردید و با اعمال ۱۶ دور با سرعت ۳۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده ۰/۸- ولت منفی تا ۰/۴+ ولت مثبت، لایه نشانی نانو ذرات نیکل انجام گردید. در ادامه الکترود گرافیت/نانو نیکل در داخل محلول ۳۰ میلی مولار اتیل -سیانو آکریلات در حجم ۲۵

میلی لیتر الکل وارد گردید و با اعمال ۱۴ دور در سرعت ۳۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده ی ۱.۲ ولت منفی تا ۱.۲ ولت مثبت روبش های متوالی ولتامتری چرخه ای اعمال و حسگر نهایی با ساختار گرافیت / نانو نیکل / اتیل -سیانو آکریلات ساخته شد.

بهینه سازی پارامترهای شیمیایی

جهت افزایش حساسیت، صحت ودقت در مطالعات الکترو شیمیایی، بهینه سازی پارامترهای شیمیایی، از مهمترین فاکتور های موثر بر رفتار حسگر الکترو شیمیایی حساس به کادمیم و آرسنیک می باشد که در این مطالعه ی تحقیقاتی پارامترهای اثر pH، اثر نمک و اثر مزاحمت به عنوان الکترولیت پشتیبان بررسی گردیدند.

تعیین روش انجام کار

دوروش ولتامتری پالس تفاضلی و موج مربعی به عنوان روشهای پیشنهادی برای انجام بخش کمی آزمایشات و ترسیم منحنی های استاندارد کالبراسیون خطی غلظت های آرسنیک و کادمیم آزمایش گردیدند. با بررسی این دو روش درحضور ۱۵ میلی لیتر از بافر بریتون-رابینسون با pH برابر با ۴ برای آرسنیک و کادمیم، یک میلی لیتر از نمک یک میلی مولار پتاسیم کلرید به همراه ۱۵۰ میکرومولار از کادمیم و ۲۷۰ میکرومولار از آرسنیک، دو ولتاموگرام پالس تفاضلی و موج مربعی در محدوده ۱/۲- تا ۱/۲ پویش داده شدند. نتایج نشان داد که بیشینه حساسیت مربوط به ولتاموگرام ها زمانی است که از تکنیک ولتامتری موج مربعی استفاده می گردد. در خصوص هر یک از اندازه گیری ها محلول های آرسنیک و کادمیم در نمونه های مجزا بررسی گردیدند.

اثر پارامترهای دستگاهی

پارامترهای دستگاهی از مهمترین فاکتورهایی هستند که حین بهینه سازی سطح الکتروود، باید مطالعه و بررسی گردند. در زیر به برخی از آنها که در این آزمایشات کنترل شده اند، اشاره می نمایم.

الف) فرکانس

برای بررسی تاثیر فرکانس بر میزان شدت ولتاموگرام های موج مربعی؛ میزان فرکانس تحت شرایط بهینه شیمیایی و دستگاهی ضمن ثابت ماندن شرایط pH و غلظت نمک در مورد حسگرهای حساس به کادمیم و آرسنیک، مقدار فرکانس از ۱۰ هرتز تا ۹۰ هرتز تغییر داده شد که در خصوص حسگر حساس به آرسنیک مقدار ۶۰ هرتز و در خصوص حسگر حساس به کادمیم مقدار ۵۰ هرتز به عنوان بهینه پارامتر دستگاهی حاصل گردید.

ب) شدت پتانسیل

برای بررسی تاثیر شدت پتانسیل بر میزان شدت ولتاموگرام های موج مربعی؛ میزان شدت پتانسیل تحت شرایط بهینه شیمیایی و دستگاهی ضمن ثابت ماندن شرایط pH و غلظت نمک در مورد حسگرهای حساس به کادمیم و آرسنیک، مقدار فرکانس از ۱۰ میلی ولت تا ۹۰ میلی ولت تغییر داده شد که در خصوص حسگر حساس به آرسنیک و کادمیم مقدار یکسان ۵۵ میلی ولت به عنوان بهینه حاصل گردید. در مقدار بهینه مقدار جریان دریافتی ولتاموگرام ها بیشینه می باشد.

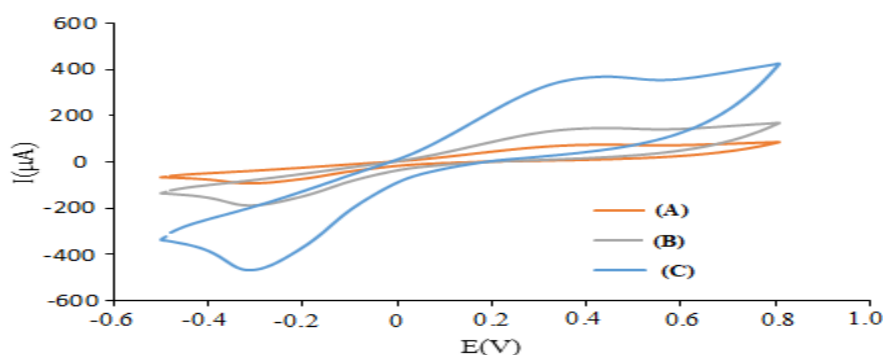
ج) پله پتانسیل

تحت شرایط بهینه شیمیایی، مقدار پله پتانسیل از ۱۰ تا ۹۰ میلی ولت تغییر داده شد و برای حسگر حساس به آرسنیک مقدار ۵۵ میلی ولت و برای حسگر حساس به کادمیم مقدار ۴۵ میلی ولت بر ثانیه به عنوان مقادیر بهینه حاصل گردیدند

ساخت و اصلاح سطح الکتروود

بررسی رفتار الکتروشیمیایی آرسنیک بر سطح الکتروود قلم گرافیتی/نانو ذرات نیکل/اتیل سیانو آکریلات

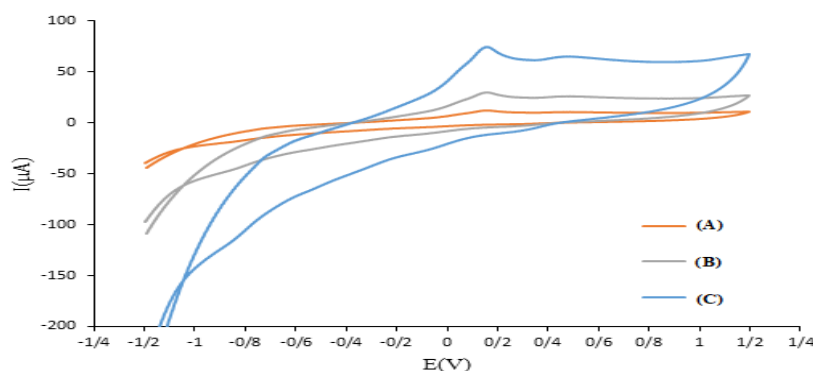
از ولتامتری چرخه ای در خصوص بررسی رفتار پاسخ الکتروشیمیایی آرسنیک بر سطح الکتروود اصلاح شده ی گرافیت عریان، الکتروود گرافیت اصلاح شده با نانو ذرات مس و الکتروود اصلاح شده با ساختار قلم گرافیتی/نانو ذرات نیکل/اتیل سیانو آکریلات در محلول های بافری شده بریتون-رابینسون با pH برابر با ۴ و حاوی ۱۵۰ میکرومولار از آرسنیک با اعمال پیمایش پتانسیل در محدوده ۰/۵ ولت منفی تا ۰/۸ ولت مثبت در برابر الکتروود مرجع نقره-نقره کلرید، استفاده گردید. نتایج در شکل (۶) آورده شده است. همانطور که مشخص است، یک پیک اکسایش در نزدیکی های ۰/۴ ولت مثبت در برابر الکتروود مرجع Ag/AgCl مربوط به رفتار اکسایش الکتروشیمیایی آرسنیک بر سطح الکتروود اصلاح شده با ساختار گرافیت/نانو ذرات نیکل/اتیل سیانو آکریلات قابل رویت است. در خصوص الکتروود گرافیت عریان و الکتروود گرافیت/نانو ذرات نیکل مقادیر شدت جریان و حساس الکتروودها به مراتب بسیار کمتر بوده و این نشان می دهد اصلاح سازی سطح الکتروود گرافیت توسط نانو ذرات نیکل و اتیل سیانو آکریلات ضروری می باشد. بیشینه سیگنال دریافتی زمانی مشاهده شده است که هر دو عامل نانو ذرات نیکل و اتیل سیانو آکریلات بر سطح الکتروود نشانده شده باشند. نانو ذرات نیکل با رفتار هدایت الکتریکی بالا نقش مهمی در انتقال الکترون و به عنوان یک واسطه و انتقال دهنده بین سطح گرافیت و اتیل سیانو آکریلات عمل می کنند و از طرفی اتیل سیانو آکریلات به دلیل گروه های سیانو موجود در ساختار آن تمایل انتخاب پذیری بالایی در پاسخ الکتروشیمیایی به آرسنیک دارند.



شکل ۶) ولتاموگرام چرخه ای پاسخ ۱۵۰ میکرو مولار آرسنیک بر سطح الکتروودها

بررسی رفتار الکتروشیمیایی کادمیم بر سطح الکترواقلم گرافیت/نانو مس /آلیزارین ژل بی

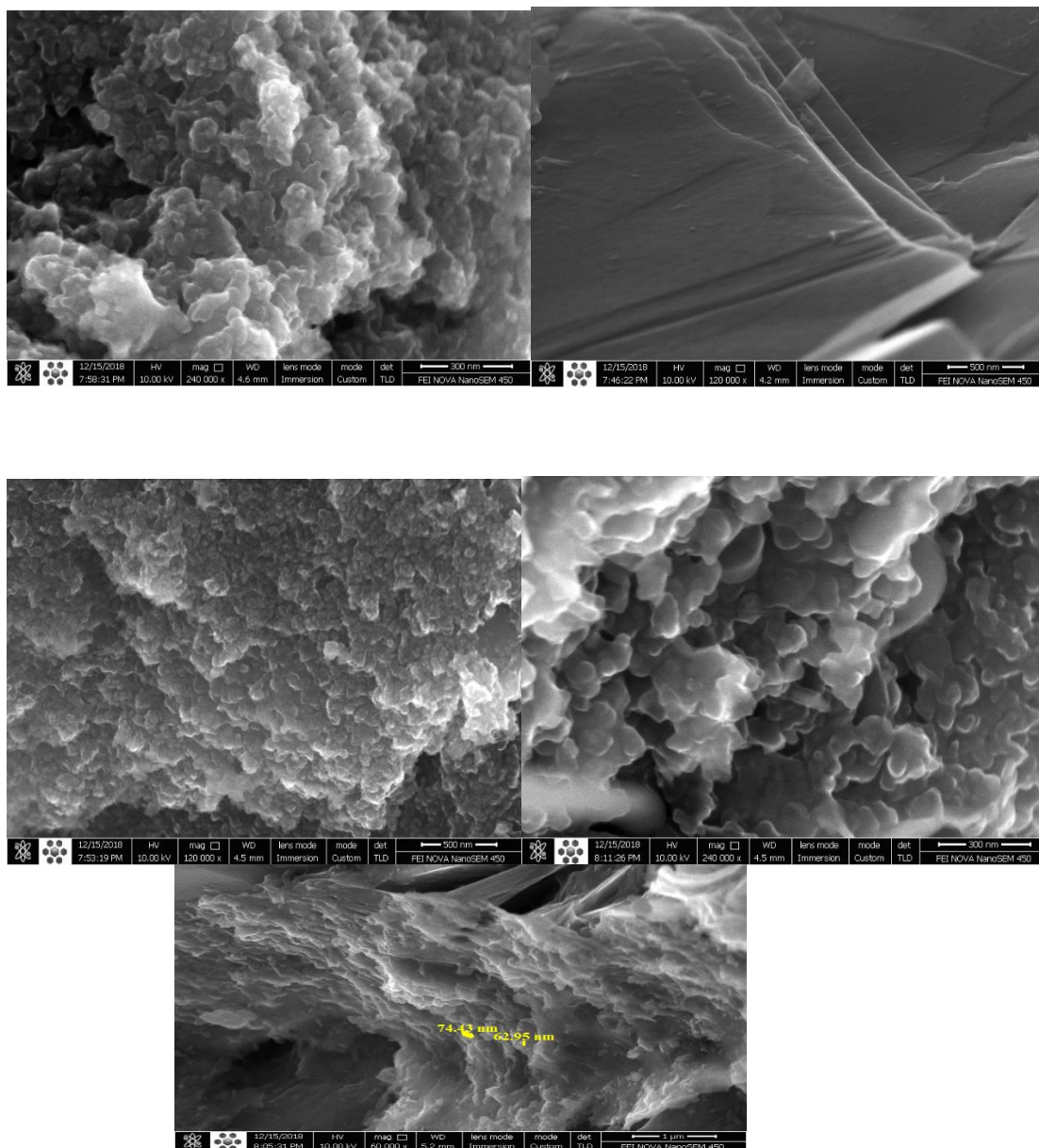
در خصوص رفتار الکتروشیمیایی کادمیم بر سطح الکترواقلم های گرافیت عریان ، گرافیت/نانومس و گرافیت عریان/نانو مس /آلیزارین ژل بی ، ولتاموگرام های چرخه ای ۲۷۰ میکرومولار از کادمیم در محدوده ۱.۲ ولت منفی تا ۱.۲ ولت مثبت ثبت گردیدند (شکل ۷) . همانطور که مشخص است کادمیوم قادر است بیشینه سیگنال جریان دریافتی را زمانی داشته باشد که الکترواقلم با ساختار گرافیت/نانومس /آلیزارین ژل بی به کار برده شود. با اعمال پوشش پتانسیل ولتامتری چرخه ای در جهت منفی به سمت مثبت ، یون های کادمیم جذب سطح حسگر شده و یک کمپلکس با سطح فلز تشکیل داده و امکان اکسایش کادمیم را در حوالی ۰.۲ ولت منفی فراهم میکنند. آلیزارین ژل بی نقش مهمی در گزینش پذیری پاسخ الکتروشیمیایی حسگر جدید به کادمیم ایفا می کند . لذا الکترواقلم با ساختار نهایی گرافیت/نانو مس/آلیزارین ژل بی به عنوان ساختار بهینه جهت اندازه گیری کادمیم معرفی می گردد.



شکل ۷) ولتاموگرام چرخه ای پاسخ ۲۷۰ میکرومولار از کادمیم بر سطح الکترواقلم های (A) گرافیت عریان (B) گرافیت/نانومس (C) گرافیت/نانومس/آلیزارین ژل بی .

مطالعه تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از سطح الکترواقلم های اصلاح شده

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی ، یک تکنیک قدرتمند در جهت بررسی مورفولوژی سطوح و تایید لایه نشانی موفق ساختار الکترواقلم ها می باشد . لذا ، در این خصوص از سطح الکترواقلم های قلم گرافیت عریان،الکترواقلم گرافیت لایه نشانی شده با نانو ذرات مس و نیکل و حسگرهای نهایی با ساختار قلم گرافیتی/نانو ذرات نیکل/اتیل سیانو آکريلات و گرافیت/نانومس /آلیزارین ژل بی ، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گرفته شدند. نتایج در شکل (۸) آورده شده است. در خصوص الکترواقلم گرافیت عریان یک سطح نسبتاً صاف و اصلاح نشده قابل رویت است .

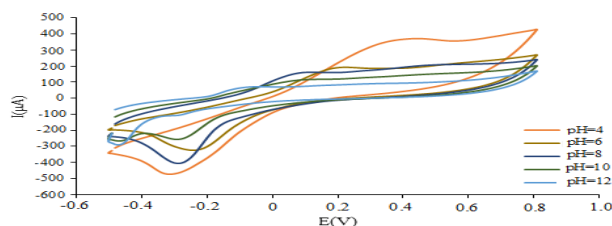


شکل ۸) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح الف) الکتروگرافیت عریان ب) گرافیت/نانو مس ج) گرافیت/نانو مس / اتیل سیانو آکریلات د) گرافیت/نانومس ی) گرافیت/نانومس/آلیزارین ژل بی

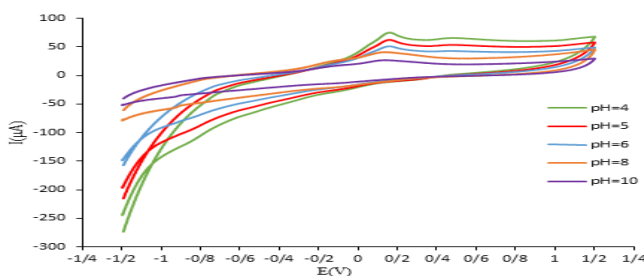
اثر pH

بسیاری از حلال‌ها مشکل‌تر از آب اکسیده شده و بنابراین گستره ی پتانسیلی مورد استفاده وسیع می‌شود. حلال انتخاب شده برای محیط واکنش الکتروشیمیایی باید مواد اولیه را علاوه بر حل نمودن الکترولیت در خود نیز حل کند. همچنین ضریب دی‌الکتریک آن به اندازه‌ی کافی بالا باشد تا یونیزه شدن به خوبی صورت گرفته و کل محیط به صورت یک رسانا در بیاید. بنابراین با توجه به وابستگی سیستم مورد مطالعه به خواص حلال مانند قابلیت نگهدارندگی پروتون و داشتن ظرفیت بافری مناسب باید حلال مناسبی

استفاده شود به همین منظور در بسیاری از روش های الکتروشیمیایی از بافرها استفاده می شود که هم نقش حلال مناسب و هم نقش الکترولیت حامل را به عهده می گیرند. اثر pH محلول آنالیت بر روی جریان پیک های کاهش مربوط به موج های ولتاموگرام چرخه ای غلظت ۱۵۰ میکرومولار از آرسنیکبر روی حسگر با ساختار گرافیت/نانو نیکل/اتیل سیانو آکریلات، در دامنه ی pH بین ۲ تا ۱۲، در محیط بافر بریتون-رابینسون بررسی گردیدند. نتایج در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است بیشینه حساسیت و سیگنال دریافتی زمانی است که الکتروود در محلول با pH برابر با ۴ قرار دارد. در خصوص افزایش pH و خصوصا در محیط های بسیار قلیایی، حمله یون هیدروکسید به عنوان عامل مزاحم مانع از جذب سطحی آرسنیک بر سطح حسگر معرفی شده می گردد. لذا محلول با pH برابر با ۴ و تثبیت شده توسط بافر بریتون-رابینسون به عنوان مقدار بهینه ی pH، معرفی گردید. در خصوص الکتروود با ساختار گرافیت/نانومس/آلیزارین ژل بی، پاسخ این حسگر به مقدار ثابت ۲۷۰ میکرومولار در مقادیر متغیر pH بین ۲ تا ۱۲ بررسی گردید. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است که در این خصوص بیشینه جریان دریافتی نیز در pH برابر با ۴ حاصل گردید.



شکل ۹) ولتاموگرام چرخه ای پاسخ ۱۵۰ میکرومولار آرسنیک بر سطح الکتروود اصلاح شده ی گرافیت عریان /نانومس / ۲-کلروآنیلین ۳-سیانو آکریلات، در مقادیر متفاوت pH.

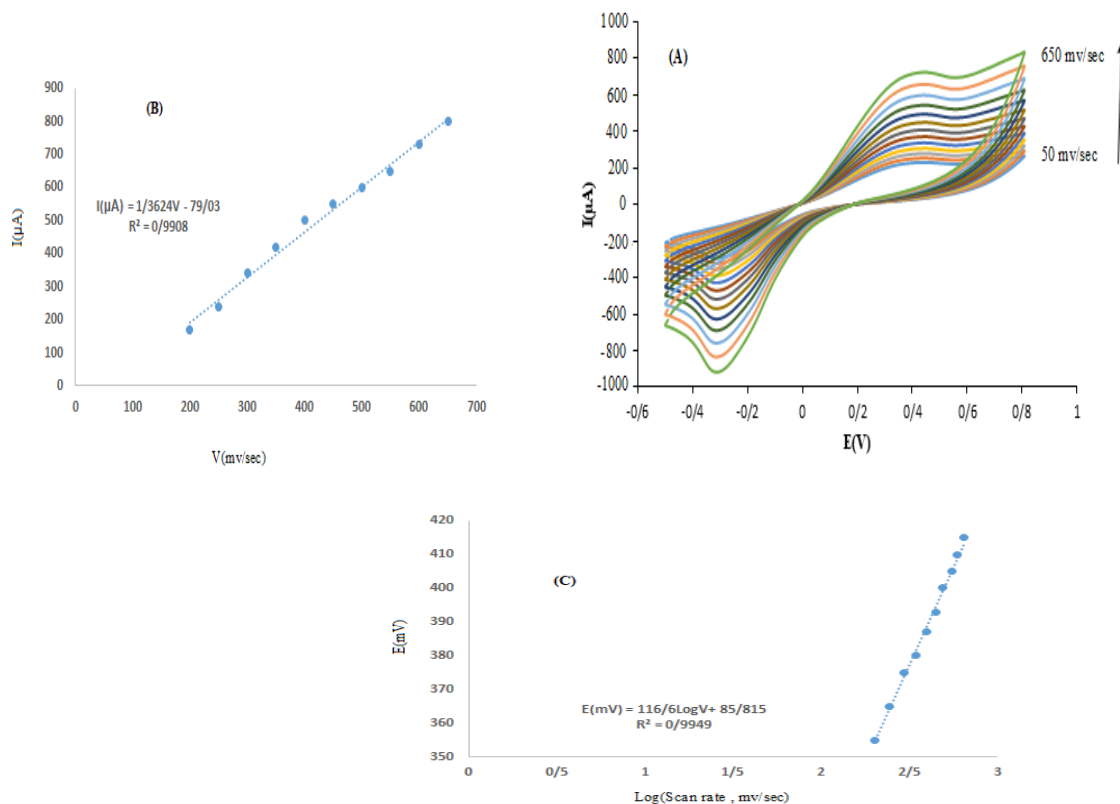


شکل ۱۰) ولتاموگرام چرخه ای پاسخ ۲۷۰ میکرومولار از کادمیم بر سطح الکتروود اصلاح شده

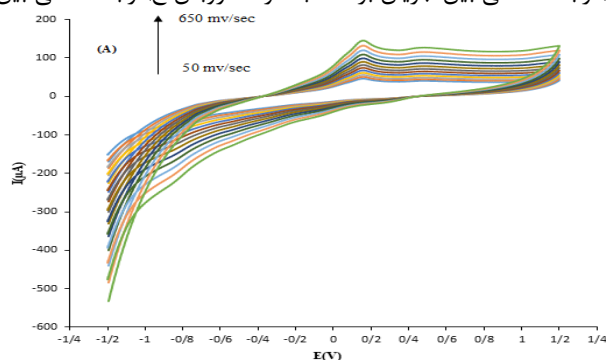
اثر سرعت روبش

در حضور حسگرهای جدید حساس به آرسنیک و کادمیم، اثر سرعت روبش پتانسیل در محدوده ۵۰ تا ۶۵۰ میلی ولت بر ثانیه و تحت شرایط بهینه شده شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. از محلول های مجرای بافری شده در pH معادل با ۴ به همراه ۱۵۰ میکرومولار از آرسنیک در حضور حسگر جدید، در محدوده پتانسیل ۰/۵ منفی تا ۰/۸ ولت مثبت، طیف های ولتامتری چرخه ای

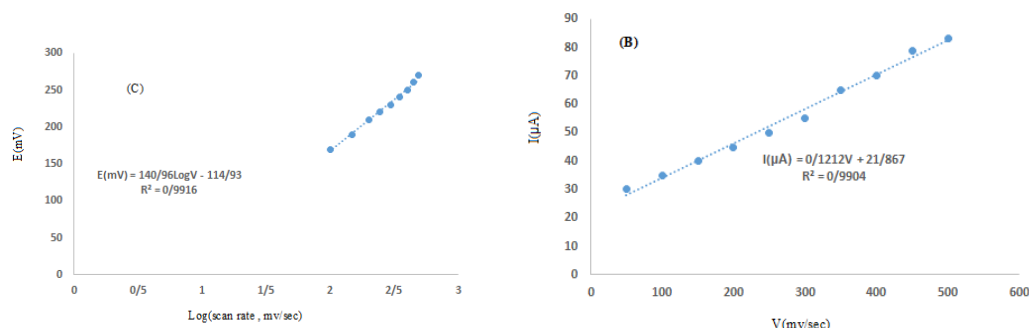
گرفته شد که نتایج در شکل ۱۱ الف تا ج آورده شده است. در خصوص حسگر حساس به کادمیم نیز، اثر سرعت روبش پتانسیل در محدوده ۵۰ تا ۶۵۰ میلی ولت بر ثانیه و تحت شرایط بهینه شده شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۱۱ الف تا ج ثبت شده است. در هردو مورد با افزایش سرعت روبش، افزایش سیگنال جریان دریافتی و جابجایی پتانسیل قابل رویت است.



شکل (۱۱) ولتاموگرام چرخه ای پاسخ ۱۵۰ میکرو مولار آرسنیک بر سطح الکتروود اصلاح شده ی گرافیت عریان /نانومس / ۲-کلروآنیلین ۳- سیانو آکریلات، در سرعت های روبش متفاوت (ب) رابطه خطی بین جریان بر حسب سرعت روبش (ج) رابطه خطی بین پتانسیل بر حسب



لگاریتم سرعت روبش.



شکل ۱۲) ولتاموگرام چرخه ای پاسخ ۲۷۰ میکرومولار از کادمیم بر سطح الکترود از تغییرات جریان بر حسب سرعت روبش در خصوص هردو حسگر، یک رفتار خطی به دست آمد که بیانگر آن است که رفتار الکتروشیمیایی آرسنیک و کادمیم بر سطح الکترود های اصلاح شده جدید، مکانسیم کنترل شونده از طریق سطح را دارد (شکل ۱۱-۱۲). همچنین بر اساس معادلات لاورن مقدار ضریب انتقال الکترون (Error! Bookmark not defined.α) برابر ۰/۵۱ برای حسگر حساس به آرسنیک و (Error! Bookmark not defined.α) برابر ۰/۴۲ برای حسگر حساس به کادمیم از روی شیب منحنی تغییرات پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش بدست آمد (شکل ۱۱-۱۲).

$$E_p = K - 2.3030(RT/(\alpha nF) \log(v))$$

(معادله ۱)

علاوه بر آن مقدار لگاریتم ثابت سرعت برابر با ۳/۴۶ برای حسگر حساس به آرسنیک و لگاریتم ثابت سرعت برابر با ۳/۴۴ برای حسگر حساس به کادمیم بدست آمدند. غلظت لایه الکترواکتیو نشانه شده بر سطح الکترود برای حسگر حساس به آرسنیک برابر با $3/22 \times 10^{-9}$ و برای حسگر حساس به کادمیم برابر با $2/8 \times 10^{-9}$ حاصل گردید که از شیب منحنی جریان بر حسب سرعت (شکل ۱۱ و ۱۲ الف) محاسبه گردیدند [۱۶۸].

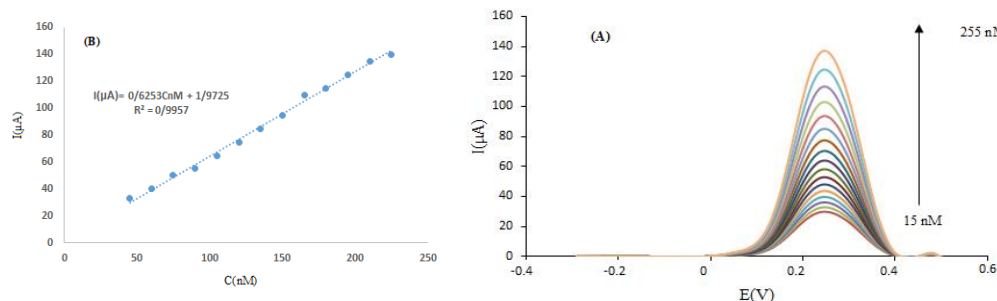
$$\log K_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \left(\frac{RT}{\alpha nF} \right) - \alpha(1 - \alpha) \frac{nFE}{RT}$$

$$I_n = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma_c}{RT} = \frac{n F Q v}{RT}$$

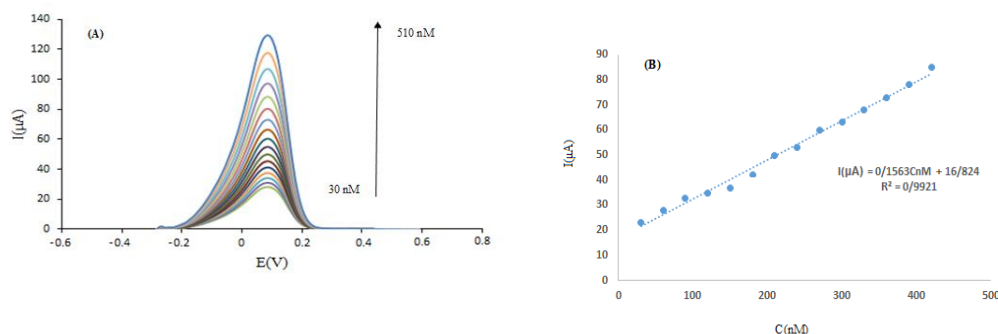
پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده حاکی از نرخ مناسب انتقال الکترون، ثابت سرعت سنتیک بالا و خواص برجسته الکتروکاتالیستی این حسگرهای جدید در اندازه گیری آرسنیک و کادمیم را دارند.

منحنی کالیبراسیون، دقت و صحت روش برای اندازه گیری آرسنیک و کادمیم

تحت شرایط بهینه شده شیمیایی و دستگاهی، محلول‌های مجزا، از آرسنیک در دامنه ی غلظت های متفاوت ۱۵ تا ۲۲۵ نانومولار و برای کادمیم در محدوده ی ۳۰ تا ۵۱۰ نانومولار تهیه گردیدند. با اعمال روبش پتانسیل پیش برنده در محدوده ۱/۲ ولت منفی تا ۱/۲ ولت مثبت تحت شرایط بهینه شیمیایی و دستگاهی، طیف های ولتامتری موج مربعی ثبت گردیدند. نتایج در شکل ۱۳ الف نشان داده شده است. ملاحظه شد که این ولتاموگرام ها دارای یک رفتار خطی بر روی محدوده غلظت ۴۵ تا ۲۲۵ نانومولار برای آرسنیک و ۳۰ تا ۴۲۰ نانومولار برای کادمیم می باشند. نتایج در شکل ۴-۷ ب و ۴-۸ آورده شده است. این منحنی ها به عنوان منحنی های کالیبراسیون در ارزیابی آرسنیک و کادمیم در نمونه های حقیقی حاوی آن به کار برده می شوند. ضمناً مقادیر حد تشخیص برای حسگر حساس به آرسنیک ۱۴/۹۸ نانومولار و برای حسگر حساس به کادمیم برابر با ۹/۹۳ بدست آمدند.



شکل ۱۳) ولتاموگرام موج مربعی پاسخ الکتروود اصلاح شده ی گرافیت عریان /نانومس / ۲-کلروآنیلین ۳- سیانو آکریلات ، به غلظت های متفاوت آرسنیک (B) رابطه خطی بین جریان (آمپر) بر حسب غلظت (نانومولار).



شکل ۱۴) ولتاموگرام موج مربعی پاسخ الکتروود اصلاح شده ی گرافیت/نانومس/آلیزارین ژل بی در مقادیر مختلف غلظتی کادمیم (B) رابطه خطی بین جریان (میکروآمپر) بر حسب غلظت (نانومولار).

بررسی اثر مزاحمت

یکی از مهمترین پارامترهای کنترل شونده در آزمایشات تجزیه‌ای، بررسی اثر مزاحمت گونه‌های همزیست با گونه‌های آنالیت در یک آزمایش می‌باشد. در این بررسی اثر مزاحمت غلظت های مختلفی از مواد آلی و معدنی شامل کاتیون‌ها، آنیون‌ها، ویتامین‌ها، اسیدهای آمینه، بطور جداگانه، بر روی رفتار پاسخ الکتروشیمیایی حسگر جدید نسبت به ۱۵۰ میکرومولار از آرسنیک و ۲۷۰ میکرومولار از کادمیم با روش ولتامتری موج مربعی بررسی گردیدند. نتایج در جدول ۴-۱ آورده شده است. ایجاد خطای ۵

درصد در سیگنال مربوطه به عنوان حد مرزی مزاحمت معرفی گردید. نتایج نشان می دهند که مواد مذکور تست شده مندرج در جدول ۱-۴ و ۲-۴، مزاحمت خاصی برای رفتار حسگرهای جدید حساس به آرسنیک و کادمیم نداشتند. لذا، با این بررسی می توان اطمینان حاصل کرد که الکترودهای اصلاح شده مذکور، توانایی شناسایی آرسنیک و کادمیم را در نمونه های حقیقی آن از جمله کنسرو ماهی آلوده را دارا می باشند.

جدول ۲ بررسی اثر مزاحمت مواد مختلف آلی و معدنی بر پاسخ الکتروشیمیایی ۱۵۰ میکرومولار از آرسنیک بر سطح الکترودهای اصلاح شده جدید به روش ولتامتری موج مربعی (تکرار سه تایی)

Interfering substances	Tolerated Ratio [Interference]/[As]	Interfering substances	Tolerated Ratio [Interference]/[As]
Pb ²⁺	67	Mn ²⁺	86
Cu ²⁺	53	Fe ³⁺	38
Co ²⁺	61	Fe ²⁺	44
K ⁺	142	Glucose	69
Zn ²⁺	74	Vitamin E	110
CTAB, thiourea, urea	≥ 149	Vitamin B9	125

جدول ۳ بررسی اثر مزاحمت مواد مختلف آلی و معدنی بر پاسخ الکتروشیمیایی ۲۷۰ میکرومولار از کادمیم بر سطح الکترودهای اصلاح شده جدید به روش ولتامتری موج مربعی (تکرار سه تایی)

Interfering substances	Tolerated Ratio [Interference]/[Cd ²⁺]	Interfering substances	Tolerated Ratio [Interference]/[Cd ²⁺]
Pb ²⁺	56	Mn ²⁺	71
Cu ²⁺	48	Fe ³⁺	36
Co ²⁺	59	Fe ²⁺	38
K ⁺	136	Glucose	55
Zn ²⁺	67	Vitamin E	91
CTAB, thiourea, urea	≥ 133	Vitamin B9	97

کاربرد حسگر در نمونه های حقیقی

به منظور بررسی عملکرد عملی روش پیشنهادی برای تعیین آرسنیک و کادمیم در نمونه های واقعی کنسرو ماهی آلوده به این دو فلز، الکترودهای اصلاح شده جدید برای تجزیه و تحلیل غلظت و محتوای آرسنیک و کادمیم در نمونه آماده شده کنسرو ماهی به روش

خاکسترسازی به روش شرح داده شده در فصل سوم انجام پذیرفت. نمونه آماده شده به طریق تزریق مقادیر مختلف آرسنیک و کادمیم به داخل نمونه آماده شده تحت شرایط بهینه شیمیایی و دستگاهی به روش افزایش استاندارد در حضور حسگر معرفی شده اعتبار سنجی گردید. نتایج در جدول ۴-۳ و ۴-۴ آورده شده است. همانطور که مشخص است، با توجه به نتایج و انحراف های استاندارد نسبی به دست آمده کمتر از پنج درصد، خطای مورد نظرضایتبخش بوده و حسگر های معرفی شده قابلیت اندازه گیری آرسنیک و کادمیم را در نمونه های حقیقی حاوی آن از جمله کنسروهای غذایی آلوده به آرسنیک و کادمیم را با دقت و صحت تجزیه ای بالا دارا می باشد.

جدول ۴ بررسی کارایی حسگر پیشنهادی در تشخیص آرسنیک در نمونه خاکستر شده کنسرو ماهی به روش ولتامتری موج مربعی (تکرار پنج تایی آنالیز)

Sample	Spiked value As (nM)	Found value by the sensor As (nM)
===	70	66.75±3.13 (RSD%=4.68)
====	140	144.32±4.66 (RSD%=3.22)

جدول ۵ بررسی کارایی حسگر پیشنهادی در تشخیص کادمیم در نمونه خاکستر شده کنسرو ماهی به روش ولتامتری موج مربعی (تکرار پنج تایی آنالیز)

Sample	Spiked value Cd ²⁺ (nM)	Found value by the sensor Cd ²⁺ (nM)
===	۲۵۰	261.33±11.63 (RSD%=4.45)
====	۳۵۰	337.42±12.43 (RSD%=3.68)
====	۴۵۰	463.35±13.44 (RSD%=2.90)

نتیجه گیری

در این مطالعه تحقیقاتی، تکنیک ولتامتری موج مربعی به عنوان یک روش تجزیه‌ای حساس برای اندازه‌گیری آرسنیک و کادمیم در نمونه کنسروهای ماهی آلوده به این دو فلز معرفی شده است. با لایه نشانی نانو ذرات مس و نیکل و همچنین اصلاح کننده های آلیزارین ژل بی و اتیل سیانو آکریلات، بر روی سطح الکترود قلم گرافیتی عریان، حسگرهای جدیدی با ساختار گرافیت/نانومس/آلیزارین ژل بی برای پاسخ الکتروشیمیایی نسبت به کادمیم و الکترود گرافیت/نانو نیکل/اتیل سیانو آکریلات برای پاسخ به آرسنیک طراحی گردیدند. الکترودهای مورد نظر، دارای حد تشخیص بسیار پایین، صحت و دقت مناسب جهت اندازه‌گیری آرسنیک و کادمیم در نمونه های غذایی آلوده به آنها را دارند که با موفقیت در خصوص کنسروهای ماهی آلوده شده مورد ارزیابی قرار گرفته است. از مزیت مهم این روش، یک سطح فعال جدید الکتروشیمیایی است که برای اندازه‌گیری کادمیم و آرسنیک معرفی شده است. با اصلاح نمودن سطح الکترود قلم گرافیتی، قابلیت رسانایی و خاصیت الکتروشیمیایی سطح الکترود مورد نظر و حساسیت این الکترود نسبت به کادمیم و آرسنیک، به مراتب افزایش می‌یابد. در این روش، مواد اولیه تشکیل دهنده ساختار الکترودهای اصلاح شده همگی به راحتی در آب و یا اتانول حل شده و بر روی سطح الکترود، به طریق روبش الکتروشیمیایی، لایه نشانی می‌گردند. در بررسی اندازه‌گیری کادمیم و آرسنیک توسط حسگر جدید، از روش ولتامتری موج مربعی در پتانسیلی خاص، به دلیل حساسیت بالای روش، و امکان اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم از مواد فراهم شده و همچنین به دلیل کار در پتانسیلی خاص و ماهیت سطح الکترود مورد نظر، عاری از هرگونه مزاحمت‌های جانبی می‌باشد و با دقت و صحت بالا جهت اندازه‌گیری کادمیم و آرسنیک در نمونه های کنسرو ماهی خاکستر شده، استفاده گردیدند. نتایج بدست آمده از داده های مطالعات ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری موج مربعی و تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، حاکی از اصلاح نمودن موفق سطح الکترود را دارد که در این کار تحقیقاتی، به طور دقیق مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است. پایداری و مقاومت لایه نشاندۀ شده در سطح الکترود مذکور بسیار بالا است طوری که حداقل به مدت حدود چهار ماه از این الکترود میتوان بدون افت قابل توجه در سیگنال ها استفاده نمود. در صورت افت در سیگنال میتوان به سادگی و مجدد حسگر مورد نظر را ساخت و استفاده نمود. این روش اصلاح‌سازی سطح الکترود، ارزان قیمت است و در ساخت آن از مواد کم خطر استفاده شده است و ساختن آن به راحتی و سهولت امکان‌پذیر است. مدت زمان پاسخ دهی این الکترود کوتاه است. این الکترود قدرت انتخاب‌پذیری بالایی در حضور سایر مواد آلی و معدنی موجود در نمونه های مورد بررسی را دارد.

منابع:

1. L. Cui, J. Wu, H. Ju, Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials, *Biosensors and Bioelectronics* 63(2023) 276 - 286.
2. T. Gong, J. Liu, X. Liu, Jie Liu, J. Xiang, Y. Wu, A sensitive and selective platform based on CdTe QDs in the presence of L-cysteine for detection of silver, mercury and copper ions in water and various drinks, *Food Chemistry* 213 (2016) 306 - 312.
3. K. Tag, K. Riedel, H-J Bauer, G. Hanke, K.H.R. Baronian, G. Kunze, Amperometric detection of Cu²⁺ by yeast biosensors using flow injection analysis (FRA), *Sensors and Actuators B: Chem.* 122 (2022) 403 - 409.
4. Z. Guo, M-L. Seol, C. Gao, M-S. Gim, J.H. Ahn, Y-K. Choi, X-J. Huang, Functionalized porous Si nanowires for selective and simultaneous electrochemical detection of Cd(II) and Pb(II) ions, *Electrochimica Acta* 211 (2016) 998–1005.
5. Wang, H., Wu, Z. K., Chen, B. B., He, M., & Hu, B., Chip-based array magnetic solid phase micro extraction on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace heavy metals in cells, *Analyst* 140 (2023) 5619–5626.
6. Feldmann, J., Salaun, P., and Lombi, E., Critical review perspective: elemental speciation analysis methods in environmental chemistry -moving towards methodological integration, *Environ. Chem.* 6 (2019) 275–289.
7. Fan L, Chen J, Zhu S, Wang M, Xu G, Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts, *Electrochem Commun.* 11 (2019) 1823–1825
8. C. Locatelli, D. Melucci, Voltammetric method for ultra-trace determination of total mercury and toxic metals in vegetables: Comparison with spectroscopy, *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (2023) 790–800
9. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., (2022) 1-39.
10. J. Mehran, D. Faten, B. Alireza, M.R. Ganjali, N. Parviz, G.M. Ziarani, C. Marzieh, A.A. Jahangir, Potentiometric detection of mercury (II) ions using a carbon paste electrode modified with substituted thiourea-functionalized highly ordered nanoporous silica, *Anal. Sci.* 25 (2019) 789–794.
11. R. Kong, X. Zhang, L. Zhang, X. Jin, S. Huan, G. Shen, R. Yu, An ultrasensitive electrochemical “turn-on” label-free biosensor for Hg²⁺ with AuNP - functionalized reporter DNA as a signal amplifier, *Chemical Communications* (2019) 5633 - 5635.