

کاربرد نانوذره‌های استرانسیم فرریت برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح نانومولار

محمدعلی شیخ‌محسنی^{۱*} و قاسم مرندی^۲

۱- استادیار مرکز آموزش عالی شهید باکری میان‌دوآب، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- استادیار دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۶، بازنگری: تیر ۱۳۹۷، پذیرش: شهریور ۱۳۹۷

چکیده: با توجه به اهمیت مقدار هیدرازین در نمونه‌های آبی متفاوت از نقطه نظرات زیست‌محیطی و همچنین، کاربرد فراوان این ماده، نیاز است که غلظت آن در نمونه‌های متفاوت اندازه‌گیری شود. در این پژوهش، سعی شده است یک الکتروود جدید و درعین‌حال ساده و ارزان برای اندازه‌گیری هیدرازین پیشنهاد و ارائه شود. این الکتروود، یک الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فرریت است. این الکتروود به دلیل وجود نانوذره‌ها در ساختمان خود حساسیت و انتخاب‌گری خوبی در الکتروآنالیز هیدرازین دارد. نتایج روش‌های ولتاستجی چرخه‌ای و زمان-آمپرسنجی به خوبی اکسایش کاتالیستی هیدرازین در سطح الکتروود پیشنهادی را نشان دادند. حسگر ساخته‌شده دارای دو گستره خطی، یکی در گستره ۰/۵ تا ۲۰ میکرومولار و دیگری در گستره ۲۰ تا ۶۰۰ میکرومولار برای هیدرازین است. این الکتروود گزینش‌پذیری مناسبی در اندازه‌گیری هیدرازین از خود نشان داد. بررسی تکرارپذیری، تجدیدپذیری و طول عمر الکتروود نیز انجام گرفت و نتایج قابل قبولی به دست آمد. اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه‌های آبی متفاوت مانند آب شهر و آب چاه انجام گرفت. درصد‌های بازیابی محاسبه‌شده در نمونه‌های حقیقی نشان داد که توانایی الکتروود ساخته‌شده در اندازه‌گیری نمونه‌های واقعی خوب و قابل اطمینان است.

واژه‌های کلیدی: نانومواد، استرانسیم فرریت، ولتاستجی پالس تفاضلی، نانومولار، هیدرازین

مقدمه

است. همچنین، این ماده در بسیاری از فرایندهای شیمیایی مانند کاتالیست واکنش‌های بسپارش، کنترل خوردگی در دیگ‌های بخار، واکنشگر برای تولید رنگ‌ها، ظاهرکننده فیلم عکاسی و ساخت سل‌های سوختی کاربرد دارد [۱]. هیدرازین به‌عنوان یک ماده پرانرژی در سوخت موشک و فضاپیما نیز استفاده می‌شود [۳ و ۴]. در کنار کاربردهای فراوانی که هیدرازین دارد، این ماده

هیدرازین (N_2H_4) که برای نخستین بار در سال ۱۸۸۷ از ترکیب‌های آلی جداسازی شد، مایعی آتش‌گیر، بدون رنگ و دارای بوی شبیه به آمونیاک است [۱]. هیدرازین کاربردهای فراوانی دارد و یکی از کاربردهای اصلی آن استفاده به‌عنوان پیش‌ماده برای تولید و تهیه مواد بادکننده [۱]، آفت‌کش‌ها و حتی مواد دارویی [۲]

1. Blowing agent

ویژگی الکتروکاتالیستی بالا مانند نانوذره‌های فلزی و اکسید فلزی [۱۶]، بسپارها [۱۷] و نانولوله‌های کربنی یا گرافن [۱۸] برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی هیدرازین معرفی شده‌اند. در این پژوهش، با توجه به اهمیت بالای اندازه‌گیری هیدرازین از نقطه نظرات صنعتی و زیست‌محیطی، الکترواد اصلاح‌شده جدیدی ساخته شد تا بتواند هیدرازین را به‌طور ساده، حساس، دقیق و درعین‌حال ارزان اندازه‌گیری کند. همچنین، برای ساخت الکترواد اصلاح‌شده برای نخستین بار از نانوذره‌های استرانسیم فریت ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ یا $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) استفاده شد. نتایج خوبی برای حد تشخیص، حساسیت و توانایی اندازه‌گیری در نمونه‌های حقیقی حاوی هیدرازین به‌دست آمد. ساختارها و موادی بر پایه استرانسیم فریت به دلیل ویژگی‌های خاص آن‌ها، کاربردهای گسترده‌ای در صنعت برق و رادیو، رایانه و پزشکی دارند [۱۹]. همچنین، در ساختمان الکترودها، سل‌های سوختی و باتری‌های نوع دوم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۰ و ۲۱].

بخش تجربی

دستگاه‌ها

همه روش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه الکتروآنالیزر سما^۲ ساخت ایران متصل به یک کامپیوتر شخصی انجام گرفت. در اندازه‌گیری‌ها از سل الکتروشیمیایی ساخت شرکت آذر الکترواد ایران مجهز به سامانه سه الکترودی شامل الکترواد کالومل اشباع^۳ به‌عنوان الکترواد مرجع، الکترواد سیمی پلاتین به‌عنوان الکترواد کمکی و الکترواد خمیر کربن (اصلاح‌شده یا اصلاح‌نشده) به‌عنوان الکترواد کار استفاده شد. توزین مواد با ترازوی تجزیه‌ای رادواگ^۴ با دقت $0.1 \text{ mg} \pm$ صورت گرفت.

مواد شیمیایی

همه محلول‌ها با به‌کارگیری آب یون‌زودوده ساخته شدند. روغن پارافین (0.88 g cm^{-3} ، DC ۳۵۰) و پودر گرافیت با درجه

بسیار سمی، مایعی خورنده و خطرناک است. هیدرازین می‌تواند به کبد، کلیه‌ها و سامانه عصبی مرکزی آسیب برساند و در صورت تماس با پوست ایجاد تورم می‌کند. گزارش شده است که استنشاق این ماده در حیوانات بر ریه‌ها، کبد، طحال، و تیروئید اثر می‌گذارد. همچنین، هیدرازین به‌عنوان یک ماده سرطان‌زا شناخته شده است [۵ و ۶]. بنابراین، اندازه‌گیری هیدرازین هم از لحاظ کاربرد بودن این ماده و هم از لحاظ سمی بودن آن اهمیت دارد. تاکنون روش‌های زیادی برای اندازه‌گیری هیدرازین گزارش شده است. تعدادی از روش‌هایی که با به‌کارگیری آن‌ها مقادیر کم هیدرازین را اندازه‌گیری کرده‌اند عبارتند از: تیتراژ و پتانسیومتری [۷ و ۸]، طیف‌سنجی [۹]، سوانگاری^۱ [۱۰]، فلوتوریمتری [۱۱] و لومینسانس شیمیایی [۱۲]. با توجه به اینکه هیدرازین می‌تواند به‌صورت الکتروشیمیایی اکسید شود، از روش‌های الکتروشیمیایی هم برای اندازه‌گیری آن استفاده می‌کنند. از مزایای این روش‌ها برای اندازه‌گیری هیدرازین، می‌توان به سادگی، ارزان قیمت بودن، سرعت عمل، آماده‌سازی سریع و آسان نمونه و قابل حمل بودن اشاره کرد. با وجود مزایای زیاد روش‌های الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری موادی مانند هیدرازین، به دلیل اکسایش سخت این مواد در سطح الکترودهای معمولی، به‌کارگیری این روش‌ها با مشکل‌هایی همراه است. برای مثال، اکسایش هیدرازین در سطح این الکترودها نیاز به اضافه ولتاژ بالایی دارد [۱۳]. بنابراین، اندازه‌گیری هیدرازین در سطح الکترودهای معمولی دارای حساسیت پائین و مزاحمت زیاد است [۱۴]. با اصلاح الکترودهای معمولی با مواد مناسب که توانایی کاتالیست اکسایش هیدرازین را دارند، می‌توان اضافه ولتاژ اکسایش هیدرازین را کاهش داد که به دنبال آن حساسیت اندازه‌گیری هیدرازین افزایش یافته و مزاحمت‌ها در اندازه‌گیری آن کمتر می‌شود [۱۳ و ۱۴]. اصلاحگرهای اکسایش-کاهش آلی و معدنی از جمله موادی هستند که به‌تنهایی و یا همراه با یک سری مواد دیگر در ساخت الکترودهای اصلاح‌شده برای اندازه‌گیری هیدرازین به‌کار گرفته شده‌اند [۱۳ تا ۱۵]. در سال‌های اخیر، استفاده از نانومواد با

1. Chromatography 2. SAMA 500 Electroanalyzer system 3. Saturated calomel electrode (SCE) 4. Radwag

رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکتروکاتالیست پیشنهادی مطالعه و توانایی الکتروکاتالیست اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین با روش‌های متفاوت بررسی شد. سپس، منحنی واسنجی^۲ و عامل‌های تجزیه‌ای روشی برای اندازه‌گیری هیدرازین و همچنین توانایی اندازه‌گیری در نمونه‌های حقیقی بررسی شد.

سطح فعال الکتروکاتالیست اصلاح‌شده

شکل ۱ نمودارهای ولتاسنجی^۳ چرخه‌ای الکتروکاتالیست اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده را در محلول حاوی پتاسیم هگزا سیانوفریک ($K_4Fe(CN)_6$) در سرعت‌های روبش پتانسیل متفاوت نشان می‌دهد. قله‌های آندی و کاتدی به‌طور کامل مشخص که مربوط به زوج Fe^{2+}/Fe^{3+} است در سطح هر دو نوع الکتروکاتالیست دیده می‌شود با این تفاوت که مقدار جریان‌ها در سطح الکتروکاتالیست اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت بیشتر است. با به‌کارگیری معادله راندلز-سویک^۴ و شیب نمودارهای جریان آندی نسبت به مجذور سرعت روبش پتانسیل، مساحت سطح فعال هر کدام از الکتروکاتالیست‌ها محاسبه شدند. این مقدار برای الکتروکاتالیست اصلاح‌شده با نانوذره‌ها برابر با 0.19 cm^2 به‌دست آمد که به‌طور تقریبی دو برابر مقدار الکتروکاتالیست اصلاح‌نشده (یعنی 0.10 cm^2) است. لازم به یادآوری است که مساحت هندسی سطح هر دو الکتروکاتالیست تقریباً برابر با 0.09 cm^2 است. نکته دیگری هم از نمودارهای ولتاسنجی نشان داده‌شده در شکل ۱ قابل نتیجه‌گیری است. تفاوت پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی (ΔE_p) در سطح الکتروکاتالیست اصلاح‌شده کمتر از الکتروکاتالیست اصلاح‌نشده است زیرا سرعت انتقال الکترون در سطح الکتروکاتالیست اصلاح‌شده بیشتر است. با توجه به مقاله نیکلسون مقدار ΔE_p یک زوج اکسایش-کاهش با ثابت سرعت انتقال الکترون در سطح الکتروکاتالیست رابطه‌ای معکوس دارد و هر چه ثابت سرعت بیشتر باشد مقدار ΔE_p کمتر است [۲۲]. بنابراین، حضور نانوذرات استرانسیم فریت در سطح الکتروکاتالیست هم‌سطح فعال الکتروکاتالیست را افزایش می‌دهد و هم در بهبود سرعت انتقال الکترون تاثیرگذار است.

خلوص بالا از شرکت مرک آلمان خریداری و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند. هیدرازین، استرانسیم فریت و سایر مواد شیمیایی از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند. نانوپودر استرانسیم فریت با اندازه ذره‌های کمتر از 100 nm (به‌دست آمده با روش BET) دارای ساختار بلوری با فاز شش‌گوشه‌ای^۱ است.

ساخت الکتروکاتالیست کار

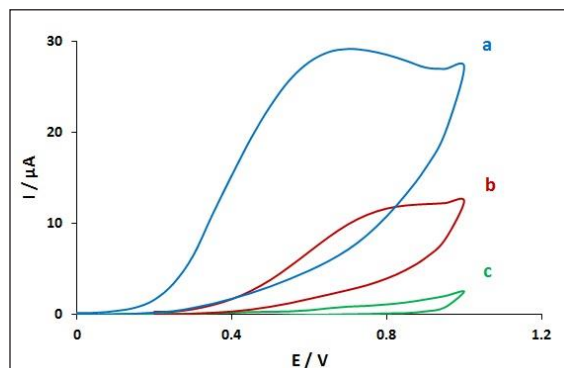
ساخت الکتروکاتالیست خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت به صورت زیر انجام گرفت. ابتدا، مقدار 0.950 گرم پودر گرافیت و 0.050 گرم از نانوذره‌ها در یک هاون ریخته و به خوبی ساییده شد. سپس، به این مخلوط چند قطره روغن پارافین افزوده و حدود سی دقیقه عمل ساییدن را تکرار کرده تا یک خمیر کربن همگن تهیه شود. خمیر به دست آمده را در انتهای یک لوله پلاستیکی با قطر داخلی $3/5 \text{ mm}$ و طول 10 cm وارد کرده و با قراردادن سطح آن بر یک صفحه کاغذ به خوبی فشرده شد. برای برقراری ارتباط الکتریکی از یک سیم نازک مسی استفاده شد. این سیم وارد لوله شیشه‌ای شده به طوری که از یک طرف با خمیر کربن اتصال دارد و از طرف دیگر با یک رابط به دستگاه الکتروشیمیایی وصل می‌شود. برای به دست آوردن سطح تازه‌ای از الکتروکاتالیست، با فشار دادن سیم مسی، خمیر کربن به راحتی از لوله خارج شده و سطح آن بر یک کاغذ صیقل داده شد. برای ساخت الکتروکاتالیست خمیر کربن اصلاح‌نشده (شامل فقط پودر گرافیت و روغن پارافین) به همین روش عمل شد، با این تفاوت که در خمیر کربن اصلاح‌نشده نانوصفحه‌های گرافن به خمیر کربن افزوده نشد.

نتیجه‌ها و بحث

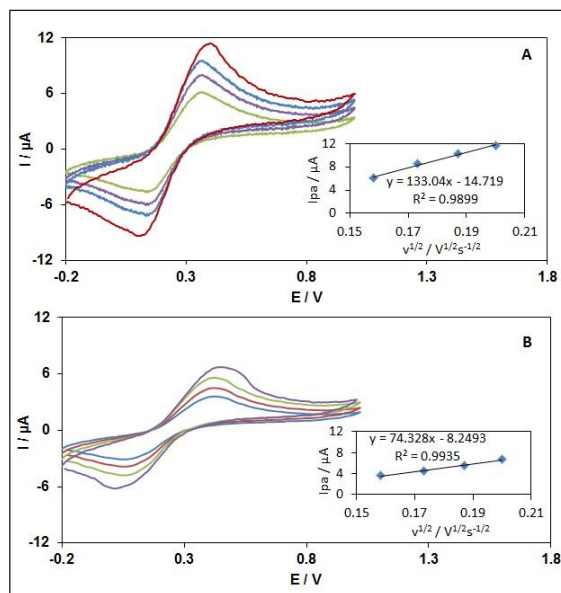
همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، هدف اصلی این پژوهش ساخت الکتروکاتالیست اصلاح‌شده و معرفی روشی بود که بتواند هیدرازین را با حساسیت و دقت خوب اندازه‌گیری کند و در عین حال روشی سریع، ساده و کم‌هزینه باشد. بنابراین، ابتدا

1. Crystalline (hexagonal phase) 2. Calibration 3. Randles-Seveik

الکترواد اصلاح‌شده، افزایش محسوسی در جریان آندی (هم از دید ارتفاع پیک و هم از دید مساحت سطح زیر پیک) این‌گونه در سطح الکترواد ساخته‌شده، دیده می‌شود. به‌طوری که قله جریان آندی در سطح الکترواد اصلاح‌شده در حدود سه برابر نسبت به قله جریان آندی در سطح الکترواد معمولی افزایش یافته است. یعنی اکسایش هیدرازین در سطح الکترواد اصلاح‌شده به دلیل حضور نانوذره‌های استرانسیم فریت هم در پتانسیل کمتری اتفاق می‌افتد و هم دارای جریان الکتریکی بیشتری است. پیش از این دیده شد که نانوذره‌های استرانسیم فریت اثر مثبتی در بهبود سرعت انتقال الکترون در فرایند اکسایش $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ دارد. بنابراین، این نانوذره‌ها می‌توانند با بهبود و افزایش سرعت انتقال الکترون در اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین نقش الکتروکاتالیست را ایفا کرده و پتانسیل اکسایش هیدرازین را کاهش دهند. همچنین، نتیجه‌گیری شد که نانوذره‌های استرانسیم فریت سطح فعال الکترواد را افزایش می‌دهند که این موضوع سبب افزایش جریان الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکترواد اصلاح‌شده می‌شود. کاهش پتانسیل و افزایش جریان نشان می‌دهد که الکترواد خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت سیگنال اکسایش الکتروشیمیایی این‌گونه را بهبود می‌بخشد. بنابراین، به دلیل افزایش جریان، حساسیت اندازه‌گیری بیشتر شده و به دلیل کاهش پتانسیل گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد.



شکل ۲ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای هیدرازین (با غلظت ۱/۱۰ میلی‌مولار در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۸) در سطح الکترواد خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوذرات استرانسیم فریت نمودار (a)؛ در سطح الکترواد خمیر کربن اصلاح‌نشده نمودار (b)؛ نمودار (c) پاسخ الکترواد اصلاح‌شده در محلول بافر را نشان می‌دهد.



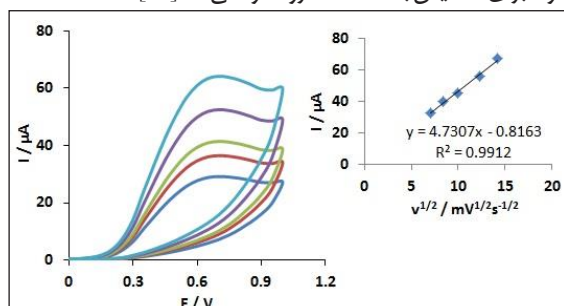
شکل ۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (با غلظت ۱/۱۰ میلی‌مولار در محلول ۰/۱ مولار KCl) در سرعت‌های روبش پتانسیل متفاوت (از داخل به خارج: ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ میلی‌ولت بر ثانیه) در سطح الکترواد خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوذرات استرانسیم فریت (A) و در سطح الکترواد خمیر کربن اصلاح‌نشده (B)؛ نمودارهای زمینه، تغییرات جریان پیک آندی نسبت به مجذور سرعت روبش پتانسیل را نشان می‌دهند.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکترواد اصلاح‌شده رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکترواد اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت با روش ولتاسنجی چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ پاسخ‌های ولتاسنجی چرخه‌ای برای اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین را در سطح الکترواد اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در محلول بافر فسفاتی با pH برابر با ۸/۰ و در سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پتانسیل پیک اکسایش هیدرازین در سطح الکترواد اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت به‌طور تقریبی ۶۵۰ میلی‌ولت است (منحنی a در شکل ۲). در حالی که اکسایش این ماده در سطح الکترواد اصلاح‌نشده بالاتر از ۸۵۰ میلی‌ولت اتفاق می‌افتد (منحنی b در شکل ۲). نمودار c در شکل ۲، پاسخ الکترواد اصلاح‌شده در محلول بافر را نشان می‌دهد. افزون بر کاهش پتانسیل اکسایش هیدرازین در سطح

بهبودسازی درصد اجزای الکترود خمیر کربن اصلاح‌شده از آنجاکه ترکیب درصد اجزای الکترود بر پاسخ الکتروشیمیایی آن مؤثر است، تأثیر نسبت اجزای الکترود اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت و بهینه‌سازی شد. برای این کار نمودارهای ولتانسجی چرخه‌ای الکترودهایی با درصدهای متفاوت از نانوذره‌های استرانسیم فریت در محلول بافر فسفات (pH = ۸) حاوی غلظت ۱٫۰ میلی‌مولار از هیدرازین ثبت و جریان پیک آندی یادداشت شد. نتایج نشان دادند که الکترودی با مقدار ۵ درصد وزنی از نانوذره‌های استرانسیم فریت بیش‌ترین جریان را دارد. این الکترودها به‌عنوان الکترودها در درصد بهینه در ادامه کار مورد استفاده قرار گرفت. با افزایش مقدار نانوذره‌ها در الکترودها، مساحت سطح الکترودها افزایش یافته و سرعت انتقال الکترون نیز زیاد می‌شود. در نتیجه مقدار بیشتری از هیدرازین در سطح الکترودها و با سرعت بهتری می‌تواند اکسید شود. افزایش درصد نانوذره‌های استرانسیم فریت تأثیر محسوسی در پاسخ الکتروشیمیایی نشان نداد.

تأثیر سرعت رویش پتانسیل بر اکسایش هیدرازین

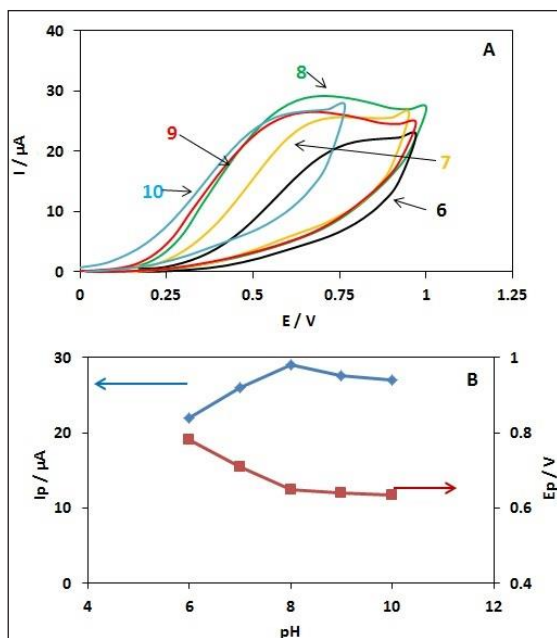
شکل ۴ نمودارهای ولتانسجی چرخه‌ای الکترودها خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت را در محلول بافر فسفات (۰٫۱ مولار با pH برابر با ۸، شامل ۱٫۰ میلی‌مولار از هیدرازین در سرعت‌های رویش پتانسیل متفاوت نشان می‌دهد. نمودار پیوسته در این شکل نشان می‌دهد که جریان پیک آندی مربوط به اکسایش هیدرازین به‌طور خطی متناسب با ریشه دوم سرعت رویش پتانسیل ($v^{1/2}$) است. برپایه معادله راندلز-سویک، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین در سطح الکترودها اصلاح‌شده تحت کنترل انتقال جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکترودها نفوذ می‌کند [۲۳].



فسفات ۰٫۱ مولار با pH برابر با ۸ حاوی ۱٫۰ میلی‌مولار هیدرازین در سرعت‌های رویش پتانسیل متفاوت. از پایین به بالا ۷۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه (نمودار پیوسته تغییرات جریان قله (I) بر حسب جذر سرعت رویش پتانسیل ($v^{1/2}$) را نشان می‌دهد.)

برای مطالعه بیشتر اکسایش هیدرازین در سطح الکترودها اصلاح‌شده و تشخیص سازوکار الکتروشیمیایی آن، نمودارهای ولتانسجی چرخه‌ای محلول‌هایی با غلظت ۱٫۰ میلی‌مولار هیدرازین و با pH های متفاوت ثبت شدند (شکل ۳-۸).

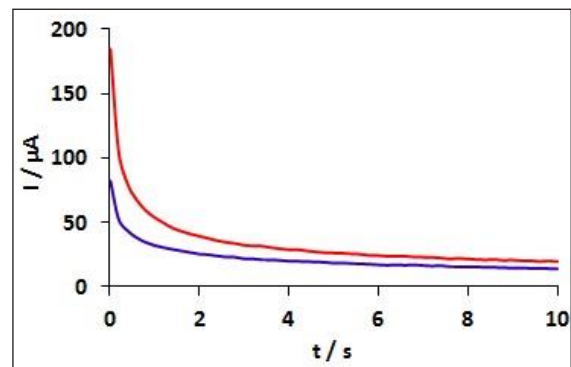
همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش pH از ۶ تا ۸، پتانسیل پیک اکسایش هیدرازین به سمت مقادیر منفی جابه‌جا شده و جریان آندی تا حدودی افزایش می‌یابد، در صورتی که اکسایش هیدرازین در pH های ۸ تا ۱۰، به‌طور تقریبی ثابت است. در شکل ۳-B، تغییرات جریان پیک و پتانسیل پیک آندی هیدرازین نسبت به تغییر pH نشان داده شده است. بیش‌ترین جریان پیک در pH برابر با ۸ ثبت شده است. پتانسیل پیک آندی هیدرازین در pH های ۶ تا ۸ با شیب حدود -0.06 V/pH تغییر می‌یابد و در pH های بالاتر از ۸ به‌طور تقریبی ثابت است. این رفتار نشان می‌دهد که اکسایش هیدرازین در گستره pH ۶ تا ۸ برپایه سازوکار زیر با



شکل ۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای هیدرازین با غلظت ۱٫۰ میلی‌مولار در محلول بافر فسفات با pH های متفاوت (۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰) در سطح الکترودها خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوذرات استرانسیم فریت (A)، تغییرات جریان پیک (Ip) و پتانسیل پیک (Ep) نسبت به pH (B)

مطالعه اکسایش هیدرازین با روش زمان-آمپرسنجی

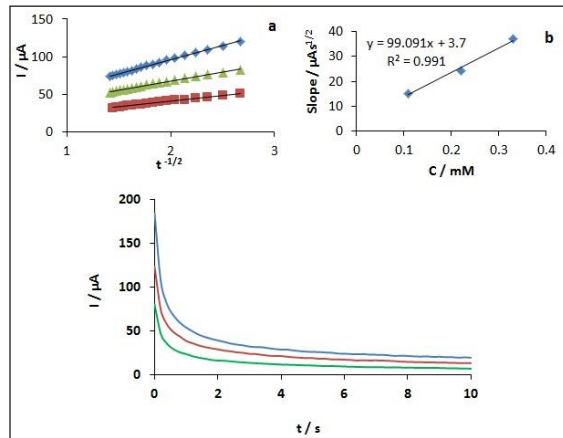
اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین در سطح الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده با روش زمان-آمپرسنجی^۱ نیز مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۵ نمودار زمان-آمپرسنجی به دست آمده از اعمال پله پتانسیل ۷۰۰ میلی‌ولت به الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت و الکتروکد اصلاح نشده (خیمیر کربن معمولی) در حضور هیدرازین را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود الکتروکد اصلاح شده جریان حالت پایای بیشتری از الکتروکد معمولی دارد. زیرا هیدرازین در حضور نانوذره‌های استرانسیم فریت در سطح الکتروکد اصلاح شده در این پتانسیل اعمالی راحت‌تر اکسایش می‌یابد [۲۴]. بنابراین، اثر الکتروکاتالیستی نانوذره‌های استرانسیم فریت در اکسایش هیدرازین یک‌بار دیگر تأیید می‌شود.



شکل ۵ نمودارهای زمان-آمپرسنجی در پله پتانسیل ۷۰۰ میلی‌ولت برای ۱٫۰ میلی‌مولار هیدرازین در سطح الکتروکد اصلاح شده (نمودار بالا) و الکتروکد اصلاح نشده معمولی (نمودار پایین)

در شکل ۶ برای محاسبه ضریب نفوذ هیدرازین (D)، نمودارهای زمان-آمپرسنجی در غلظت‌های متفاوت هیدرازین ثبت شدند. برپایه معادله کوترل، نمودار تغییرات جریان بر حسب معکوس جذر زمان ($t^{-1/2}$) در گستره زمانی ویژه‌ای از نمودارهای زمان-آمپرسنجی برای سه غلظت متفاوت از هیدرازین رسم شد (شکل ۶-ا). تحت شرایط کنترل شده بانفوذ، این نمودار خطی است و از شیب آن میتوان مقدار ضریب نفوذ را تعیین کرد. در شکل ۶-ب تغییرات شیب خطوط $I-t^{-1/2}$ بر حسب غلظت هیدرازین رسم شده

است. از روی شیب این نمودار، مقدار ضریب نفوذ هیدرازین برابر با $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ به دست آمد.



شکل ۶ نمودارهای زمان-آمپرسنجی الکتروکد خیمیر کربن اصلاح شده در محلول بافر با pH = ۷ در حضور غلظت‌های متفاوت از هیدرازین از پایین به بالا: ۰٫۱۱، ۰٫۲۲ و ۰٫۳۳ mM؛ نمودار تغییرات $I-t^{-1/2}$ به دست آمده از نمودارهای زمان-آمپرسنجی مربوط (a) و نمودار شیب خطوط $I-t^{-1/2}$ بر حسب غلظت هیدرازین (b)

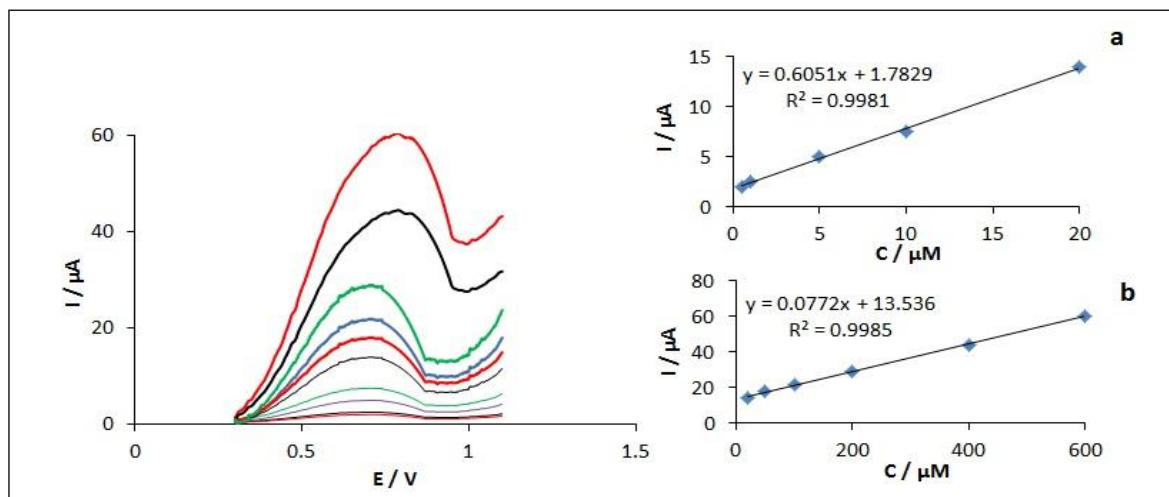
منحنی واسنجی و حد تشخیص برای هیدرازین

از آنجایی که روش ولتاسنجی پالس تفاضلی^۲ حساسیت جریان بالایی دارد، برای به دست آوردن منحنی واسنجی و محاسبه حد تشخیص هیدرازین، از این روش استفاده شد. نمودارهای ولتاسنجی به دست آمده از غلظت‌های متفاوت هیدرازین در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. منحنی‌های واسنجی هیدرازین در دو گستره متفاوت، با رسم جریان پیک نمودارهای ولتاسنجی پالس تفاضلی نسبت به غلظت هیدرازین به دست آمد (شکل‌های ۷-ا و ۷-ب). این منحنی نشان می‌دهد که منحنی‌های واسنجی هیدرازین در دو گستره غلظتی خطی هستند. گستره غلظتی اول، ۰٫۵ تا ۲۰ میکرومولار با حساسیت $0.6051 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ و گستره غلظتی دوم، ۲۰ تا $600 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ با حساسیت $0.0772 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ هستند. در غلظت‌های بالای هیدرازین، تولید گاز نیتروژن در سطح الکتروکد زیاد شده و نفوذ هیدرازین را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، شیب منحنی واسنجی در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد. تولید گاز

1. Chronoamperometry 2. Differential pulse voltammetry

در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، الکتروده حاضر از سایر الکترودها به جز مرجع ۲۹ حد تشخیص پایین‌تری داشته و به غیر از مرجع ۲۷ گستره خطی وسیع‌تری دارد. همچنین، حساسیت الکتروده معرفی شده در این کار از الکترودهای کارهای دیگران به غیر از مراجع ۲۸ و ۲۹ بالاتر است.

در غلظت‌های پایین‌تر به قدری نیست که نفوذ هیدرازین به سمت الکتروده را مختل کند [۱۳، ۲۵ و ۲۶]. از شیب منحنی واسنجی در گستره اول، حد تشخیص حسگر ساخته شده برای هیدرازین برابر با ۷۵ نانومولار در سطح ۳۵ محاسبه شد. ارقام شایستگی این الکتروده با بعضی از الکترودهای دیگر برای اندازه‌گیری هیدرازین



شکل ۷ نمودارهای ولتاسنجی پالس تفاضلی در حضور غلظت‌های متفاوت از هیدرازین (از پایین به بالا: ۰٫۵، ۱، ۰٫۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میکرو مولار) در سطح الکتروده خمیر کربن اصلاح شده در محلول بافر فسفات با pH برابر با ۸: منحنی‌های واسنجی در گستره ۰٫۵ تا ۲۰ میکرومولار (a)، و گستره ۲۰ تا ۶۰۰ میکرومولار (b)

جدول ۱ مقایسه ارقام شایستگی الکتروده پیشنهادی با برخی از الکترودهای گزارش شده برای اندازه‌گیری هیدرازین

الکتروده	اصلاحگر	حساسیت (μA/μM)	گستره خطی (μM)	حد تشخیص (μM)	مرجع
فیلم کربن پیرولیتیک	-	۰٫۰۹	۵ - ۴۰۰۰	۱٫۱	۲۷
کربن سرامیک	نانوذره‌های نیکل هگزاسیانوفرات	۳٫۱۶	۲٫۵ - ۱۰۰۰	۰٫۴	۲۸
خمیر کربن	Fe ₃ O ₄ NP/DPB ^a	۴٫۴	۰٫۱ - ۱۲	۰٫۰۱۸	۲۹
طلا	Ni ₃ ^b	۰٫۱۳۶	۰٫۲ - ۵۰	۰٫۰۷	۳۰
کربن شیشه‌ای	NiHCF@TiO ₂ NPs	۰٫۱۵۸	۰٫۲ - ۱	۰٫۱۱	۳۱
کربن شیشه‌ای	Au@Pd core-shell/rGO	۰٫۲۷	۲ - ۴۰	۰٫۰۸	۳۲
خمیر کربن	نانوذره‌های استرانسیم فریت	۰٫۶۰۵۱	۰٫۵ - ۶۰۰	۰٫۰۷۵	این کار

^a Fe₃O₄NP/DPB: ۲-(۳-دی‌هیدروکسی فنیل) بنزوتیازول / نانوذرات Fe₃O₄

^b Ni₃: کمپلکس [Ni₃(C₃H₆N₄S)₆(OH)₆]

انتخاب‌گری

انتخاب‌گری برای هر روش تجزیه‌ای یعنی توانایی آن روش برای اندازه‌گیری گونه موردنظر در حضور مواد مزاحم است. هرچقدر که الکتروود اصلاح‌شده (حسگر) در غلظت‌های بالاتری از مواد مزاحم بتواند غلظت گونه موردنظر را اندازه‌گیری کند، انتخاب‌گری آن الکتروود بیشتر است. این ویژگی الکتروود در اندازه‌گیری صحیح گونه در نمونه‌های حقیقی اهمیت بالایی دارد. انتخاب‌پذیری الکتروود ساخته‌شده در این کار برای اندازه‌گیری هیدرازین نسبت به مواد مزاحمی که در نمونه‌های حقیقی می‌توانند حضور داشته باشند، بررسی شد. نتایج نشان دادند که یون‌هایی مانند Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، NH_4^+ ، F^- ، Cl^- ، CO_3^{2-} ، NO_3^- ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و CH_3COO^- در غلظت ۱۰۰ برابری تأثیر محسوسی بر اندازه‌گیری هیدرازین ندارند.

اندازه‌گیری در نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کاربرد تجزیه‌ای الکتروود ساخته‌شده و توانایی آن در اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی، اندازه‌گیری در محیط‌های آبی متفاوت و با افزایش مقدار مشخصی از هیدرازین انجام گرفت. در جدول شماره ۲، نتایج این اندازه‌گیری‌ها با روش الکتروشیمیایی پیشنهادشده در این کار و روش استاندارد نشان داده شده است. با استفاده از میانگین و انحراف استاندارد نتایج به دست آمده با هر کدام از روش‌ها و انجام آزمون t مشخص شد که اختلاف معنی‌داری بین نتایج دو روش وجود ندارد. بنابراین، الکتروود اصلاح‌شده با نانوذره‌های استرانسیم فریت می‌تواند به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری قابل اطمینان هیدرازین استفاده شود.

تکرارپذیری، تجدیدپذیری و طول عمر الکتروود

تکرارپذیری اندازه‌گیری با الکتروود ساخته‌شده موردبررسی قرار گرفت. برای این کار، محلولی با غلظت مشخصی از هیدرازین (۱۰ میکرومولار) به تعداد ۱۰ مرتبه با روش ولتاسنجی پالس تفاضلی مورد آزمایش قرار گرفت و جریان پیک در هر مرتبه آزمایش ثبت شد. انحراف استاندارد نسبی برای جریان پیک برابر با ۲٫۲٪ محاسبه شد. تجدیدپذیری ساخت الکتروود نیز موردبررسی قرار گرفت. بدین منظور ۵ الکتروود اصلاح‌شده به‌طور جداگانه ساخته‌شده و اندازه‌گیری با روش ولتاسنجی پالس تفاضلی به وسیله هر یک از آن‌ها در محلولی با غلظت مشخصی از هیدرازین (۱۰ میکرومولار) انجام گرفت و جریان پیک آندی ثبت شد. انحراف استاندارد نسبی برای جریان پیک با این پنج حسگر برابر با ۳٫۱٪ به‌دست آمد. طول عمر الکتروود ساخته‌شده در طول یک دوره ۶ ماهه موردبررسی قرار گرفت. در طول این مدت جریان و پتانسیل پیک ولتاسنجی تفاضلی اکسایش هیدرازین تغییر محسوسی نسبت به پاسخ اولیه نداشت. بنابراین، تکرارپذیری، تجدیدپذیری و طول عمر الکتروود اصلاح‌شده مناسب و قابل قبول است.

جدول ۲ نتایج اندازه‌گیری غلظت هیدرازین در نمونه‌های آبی متفاوت به وسیله حسگر ساخته‌شده در این کار و روش استاندارد، برای هر نمونه پنج مرتبه اندازه‌گیری تکراری انجام شده است.

هیدرازین یافت شده (μM)		هیدرازین افزوده‌شده (μM)	نمونه‌ها
روش استاندارد [۳۳]	روش پیشنهادی		
-	-	۰	آب مقطر
۵٫۰	۴٫۸	۵	
-	-	۰	آب مقطر همراه با یون‌های Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cl^- ، CO_3^{2-} ، NO_3^- ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} با غلظت ۱۰۰ میکرومولار
۲۰٫۷	۲۰٫۹	۲۰	
-	-	۰	آب لوله‌کشی شهر
۵۰٫۵	۴۸٫۱	۵۰	
-	-	۰	آب چاه
۲۰۳	۲۰۵	۲۰۰	

نتیجه‌گیری

با نانوذره‌های استرانسیم فریت را تأیید کردند. منحنی واسنجی به‌دست آمده با روش ولتاسنجی پالس تفاضلی برای هیدرازین نشان داد که الکتروکاتالیست ساخته‌شده در گستره غلظتی به‌تقریب وسیع (۰/۵ تا ۶۰۰ میکرومولار) آن هم با حساسیت مناسب، می‌تواند هیدرازین را اندازه‌گیری کند. دقت، تجدیدپذیری ساخت، طول عمر و انتخاب‌گری الکتروکاتالیست ساخته‌شده نیز از دیگر عامل‌های بررسی‌شده در این پژوهش، همگی در حد قابل قبول و مناسبی بودند.

نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذره‌های استرانسیم فریت توانایی الکتروکاتالیستی دارند. الکتروکاتالیست اصلاح‌شده با این نانوذره‌ها به‌راحتی و بدون نیاز به افزودن هرگونه ماده پر هزینه و یا پیچیده دیگر می‌تواند به‌عنوان کاتالیست فرایند اکسایش هیدرازین به‌کار گرفته شود. مطالعه این فرایند با روش‌های متفاوت الکتروشیمیایی مانند ولتاسنجی چرخه‌ای و زمان-آمپرسنجی، اکسایش هیدرازین در سطح الکتروکاتالیست اصلاح‌شده

مراجع

- [1] Schirmann, J.P.; Bourdauducq, P.; "Hydrazine in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] Rothgery, E.F.; "Hydrazine and Its Derivatives", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [3] Badgular, D.M.; Talawar, M.B.; Asthana, S.N.; Mahulikar, P.P.; Journal of Hazardous Materials 151, 289-305, 2008.
- [4] Gholamian, F.; Sheikh-Mohseni, M.A.; Naeimi, H.; Materials Science and Engineering C 32, 2344-2348, 2012.
- [5] Sinha, B.K.; Mason, R.P.; Journal of Drug Metabolism and Toxicology 5, 168-171, 2014.
- [6] Matsumoto, M.; Kano, H.; Suzuki, M.; Katagiri, T.; Umeda, Y.; Fukushima, S.; Regulatory Toxicology and Pharmacology 76, 63-73, 2016.
- [7] Ganesh, S.; Khan, F.; Ahmed, M.K.; Pandey, S.K.; Talanta 85 (2), 958-963, 2011.
- [8] Sahoo, P.; Malathi, N.; Ananthanarayanan, R.; Praveen, K.; Murali, N.; Review of Scientific Instruments 82 (11), 114102, 2011.
- [9] George, M.; Nagaraja, K.S.; Balasubramanian, N.; Talanta 75, 27-31, 2008.
- [10] Oh, J.A.; Park, J.H.; Shin, H.S.; Analytica Chimica Acta 769, 79-83, 2013.
- [11] Liu, B.; Liu, Q.; Shah, M.; Wang, J.; Zhang, G.; Pang, Y.; Sensors and Actuators B: Chemical 202, 194-200, 2014.
- [12] Safavi, A.; Karimi, M.A.; Talanta 58, 785-792, 2002.
- [13] Golabi, S.M.; Zare, H.R.; Hamzehloo, M.; Microchemical Journal 69, 13-23, 2001.
- [14] Mazloun-Ardakani, M.; Khoshroo, A.; Electrochimica Acta 103, 77-84, 2013.
- [15] Salimi, A.; Abdi, K.; Talanta 63, 475-483, 2004.
- [16] Aziz, M.A.; Kawde, A.N.; Talanta 115, 214-221, 2013.
- [17] Kazemi, S.H.; Hosseinzadeh, B.; Zakavi, S.; Sensors and Actuators B: Chemical 210, 343-348, 2015.
- [18] Devasenathipathy, R.; Mani, V.; Chen, S.M.; Talanta 124, 43-51, 2014.
- [19] Ketov, S.V.; Yagodkin, Y.D.; Menushenkov, V.P.; Journal of Alloys and Compounds 509, 1065-1068, 2011.
- [20] Augustin, C.O.; Selvan, R.K.; Nagaraj, R.; Berchmans, L.J.; Materials Chemistry and

- Physics 89, 406-411, 2005.
- [21] Singh, M.; Yadav, B.C.; Ranjan, A.; Sonker, R.K.; Kaur, M.; Sensors and Actuators B: Chemical 249, 96-104, 2017.
- [22] Nicholson, R.S.; Analytical Chemistry 37, 1351-1355, 1965.
- [23] Bard, A.J.; and Faulkner, L.R.; "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [24] Sheikh-Mohseni, M.A.; Pirsa, S.; Electroanalysis 28, 2075-2080, 2016.
- [25] Golabi, S. M.; Zare, H.R.; Journal of Electroanalytical Chemistry 465, 168-176, 1999.
- [26] Golabi, S.M.; and Jalil, M.; Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 22, 43-54, 2003.
- [27] Hadi, M.; Rouhollahi, A.; Yousefi, M.; Sensors and Actuators B: Chemical 160, 121-128, 2011.
- [28] Abbaspour, A.; Khajehzadeh, A.; Ghafarfarinejad, A.; Journal of Electroanalytical Chemistry 631, 52-57, 2009.
- [29] Benvidi, A.; Jahanbani, S.; Mirjalili, B.F.; Zare, R.; Chinese Journal of Catalysis 37, 549-560, 2016.
- [30] Gu, X.; Li, X.; Wu, S.; Shi, J.; Jiang, G.; Jiang, G.; Tian, S.; RSC Advances 6, 8070-8, 2016.
- [31] Sophia, S.J.; Devi, S.; Pandian, K.; International Journal of Electrochemical Science 7, 6580-6598, 2012.
- [32] Pal, T.; Dutta, S.; Ray, C.; Mallick, S.; Sarkar, S.; Roy, A.; RSC Advances, 5, 51690- 51700, 2015.
- [33] ASTM D 1385: The Test Method For Hydrazin in Water, 1997.

Application of strontium ferrite nanoparticles for electrochemical determination of hydrazine at nanomolar level

Mohammad Aali Sheikh-Mohseni^{1*}, Ghasem Marandi²

1. Assistant Prof., Shahid Bakeri high education center of Miandoab, Urmia University, Urmia, Iran

2. Assistant Prof., Department of organic chemistry, Faculty of chemistry, Urmia University, Urmia, Iran.

Received: August 2017, Revised: June 2018, Accepted: August 2018

Abstract: Due to the importance of the amount of hydrazine in water samples from the environmental point of view as well as frequent usage of this matter, the concentrations of this substance were to be measured in different samples. In this study, a new and simple electrode was fabricated for measuring hydrazine. The electrode was a carbon paste electrode modified by strontium ferrite nanoparticles. The electrode showed good sensitivity and selectivity for the electroanalysis of hydrazine due to the presence of nanoparticles. Voltammetric and chronoamperometric techniques proposed a good catalytic oxidation of hydrazine at the electrode surface. The hydrazine sensor was showed two linear calibration range which covers 0.5 to 20 micromolar and 20 to 600 micromolar. The selectivity of the electrode for measuring the hydrazine was good. Also the repeatability, reproducibility, and lifetime of the electrodes were acceptable. Determination of hydrazine in aqueous samples such as tap water and well water were performed. The obtained recovery percentages showed that the ability of the electrode in determination of real samples is reliable.

Keywords: Nanomaterials, Strontium ferrite, Differential pulse voltammetry, Nanomolar, Hydrazine