

## تهیه و تشخیص ساختار گرافن اکسید عامل دار شده با ۶-آمینو-۲،۲'-بی‌پیریدین و کاربرد آن برای تعیین مقدار سریع و حساس سرب در آب

مریم عباسی اشنلقی<sup>۱</sup>، بهروز اکبری آدرگانی<sup>۲\*</sup>، علی احسانی<sup>۳</sup>، الهه کوثری<sup>۴\*</sup> و ملک حکمتی<sup>۵</sup>

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، ایران.
۲. استاد مرکز تحقیقات آزمایشگاهی غذا و دارو، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، تهران، ایران.
۳. استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه قم، قم، ایران.
۴. استاد دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.
۵. دانشیار گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۱ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1945657.1990



20.1001.1.17359937.1401.16.2.2.6

### چکیده

اصلاح سطح گرافن اکسید با ایجاد یک پیوند کوالانسی می‌تواند ویژگی‌های این ماده را بهبود ببخشد. در پژوهش حاضر، سطح گرافن اکسید تهیه شده با مولکول ۶-آمینو-۲،۲'-بی‌پیریدین و تشکیل یک پیوند کوالانسی بین گروه‌های آمینی لیگاند و گروه‌های کربوکسیلیک اسید سطح گرافن اکسید، اصلاح و به صورت ABP-GO نام‌گذاری شد. با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجدی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، طیف‌سنجدی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجدی تفکیک انرژی (EDS) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) ساختار و ریخت ترکیب اصلاح شده با لیگاندهای پیریدینی، تأیید شدند. ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با روش‌های طیف‌سنجدی رهیندی الکتروشیمیایی (EIS)، ولت‌آمپرسنجدی چرخه‌ای (CV) و ولت‌آمپرسنجدی عاری‌سازی آندی تپی تفاضلی (DPASV) بررسی شد. مساحت سطح زیاد و توانایی جذب سرب با رسانایی مناسب الکترود اصلاح شده حاکی از عملکرد مناسب حسگر Pb(II) با حد تشخیص ۳ نانومولار بود. این الکترود به‌آسانی پیوند بین گروه  $\text{NH}_2$ - و سرب (II) را مهیا می‌سازد و قابلیت به کارگیری دوباره و تکرار پذیری خوب (۵ بار و در حدود ۹۰ درصد) را به ترتیب فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: گرافن، ولت‌آمپرسنجدی، حسگر، پیریدین

## مقدمه

واکنش گرافن (و مشتق‌های آن) با مولکول‌های آلی و معدنی، اصلاح شیمیایی سطح ویژه بزرگ گرافن و همچنین، ارایه و بررسی برهمنکش‌های کووالانسی و غیرکووالانسی با گرافن، گزارش شده است [۱۱ تا ۹]. عامل دارکردن ورقه‌های گرافن با گروه‌های عاملی آلتی برای چندین هدف توسعه یافته است. هدف اصلی، پراکنده‌گرافن در حاللهای آلتی رایج است که به طور معمول پس از پیوند گروه‌های آلتی ویژه به دست می‌آید. در بیشتر موارد، زمانی که مولکول‌های آلتی به صورت کووالانسی با سطح گرافن پیوند برقرار می‌کنند، ویژگی آروماتیک گستردگی آن مختل می‌شود و امکان واپاش ویژگی الکترونیکی آن را فراهم می‌کند. ایجاد شکاف نواری از راه دوپینگ شیمیایی یک روش قدرتمند برای به کارگیری گرافن در دستگاه‌های نانوالکترونیکی است [۱۴ تا ۱۶].

واکنش‌های عامل‌سازی کووالانسی آلتی گرافن شامل دو مسیر کلی است: (الف) تشکیل پیوندهای کووالانسی بین رادیکال‌های آزاد یا دی‌انوفیل‌ها و پیوندهای  $C=C$  از گرافن و (ب) تشکیل پیوندهای کووالانسی بین گروه‌های عاملی آلتی و گروه‌های اکسیژن از GO. برایه تجربه‌های عملی و نظری قبلی با فولرن و نانوللهای کربنی، جذاب‌ترین گونه‌های آلتی برای واکنش با کربن‌های  $sp^2$  گرافن، رادیکال‌های آزاد آلتی و دی‌انوفیل‌ها هستند. به طور معمول هر دو اجزای واکنشی میانی هستند که تحت شرایط ویژه‌ای در حضور گرافن تولید می‌شوند. در پژوهش حاضر، بر تهیه و فراوری مشتق جدیدی از گرافن اکسید تمرکز شده است. برایه نتیجه‌های گزارش شده در مورد استفاده از گرافن اکسید عامل دارشده و کاربردهای آن، بر تهیه یک گرافن اکسید عامل دارشده حاوی نیتروژن با ایجاد پیوندهای کووالانسی آمیدی و اصلاح سطح، کار شد. در اینجا، گرافن اکسید از پیش آماده شده در حضور برミد ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم (مایع یونی)، با ۶-آمینو-۲،۲'-بی‌پیریدین با پیوند کووالانسی عامل دارشد XPS، XRD، FTIR، (ABP-GO).

گرافن، کربن دو بعدی هیبرید شده با هیبریداسیون<sup>2</sup> در حال حاضر، بدون هیچ شکی، گسترده‌ترین ماده مورد مطالعه است. این ماده با ساختار ورقه‌ای از اتم‌های کربن با ضخامت تک اتم که به شکل لانه زنبوری چیده شده است، نازک‌ترین، قوی‌ترین و محکم‌ترین ماده جهان است و همچنین، دارای رسانایی بالا گرما و الکتریسیته است. جای تعجب نیست که این ماده دو بعدی، از نظر کاربردی، حتی امیدوارتر از سایر آلتوروب‌های کربن نانوساختار، یعنی نانوللهای یک بعدی و فولرن‌های صفر بعدی، در نظر گرفته شود [۱ تا ۳]. از زمان دستیابی نخستین شواهد تجربی مربوط به ویژگی الکترونیکی گرافن در سال ۲۰۰۴، تمرکز عمده پژوهش‌های تجربی بر توسعه مسیرهای مصنوعی جدید متمرکز شده است که امکان تولید موثر ورقه‌های به طور کامل مشخص را فراهم می‌کند. روش‌های متداول به کارگرفته شده شامل لایه‌برداری میکرومکانیکی یا شیمیایی گرافیت، رشد نهشت بخار شیمیایی (CVD)، کاهش شیمیایی، الکتروشیمیایی، گرمایی یا فوتوكاتالیستی گرافن اکسید است [۳ تا ۵].

روش‌های توسعه یافته برای آماده‌سازی گرافن امکان مشاهده ویژگی‌های بی‌همتا از جمله اثر هال کوانتمی نیم صحیح<sup>1</sup> را برای الکترون‌ها و حفره‌ها حتی در دمای اتاق، تحرک بسیار بالا و تشخیص تک‌مولکولی<sup>۲</sup> فراهم می‌کند. گرافن همچنین، ویژگی‌های برتر دیگری را از نظر ماهیت الکترونیکی، مکانیکی، نوری و حمل و نقل نشان می‌دهد. با این ویژگی‌های بی‌همتا و برتر، گرافن قابلیت کاربردهای زیادی را در صفحه‌های لمسی، خازن‌ها، سلول‌های سوختی، باتری‌ها، حسگرهای حذف مواد سمی و دستگاه‌های الکترونیکی اعطاف پذیر، نشان داده است [۶ تا ۸]. پژوهش‌های زیادی در باره عامل دارکردن گرافن شامل

1. Half-integer quantum Hall effect

2. Single-molecule detection

تهیه گرافن اکسید با ع-آمینو-۲'،۲'-بی پیریدین<sup>۱</sup>  
در مرحله بعد، پودر GO تهیه شده (۲ گرم) به مایع یونی  
برمید ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم (BMI-Br) و تری فنیل  
فسفیت

TPP<sup>۲</sup>) افزوده شد و در دمای ۸۰°C همزده شد. BMI-  
به عنوان یک عامل متراکم عمل می کند و مایع یونی Br  
هم به عنوان کاتالیست و هم به عنوان حلال برای  
پلی تراکم مستقیم به سمت فعال کردن سطح گرافن اکسید  
عمل می کند. سپس، آمینو-۲'،۲'-بی پیریدین به محلول  
به دست آمده افزوده و ۲ ساعت هم زده شد تا گرافن اکسید  
عامل دار شده با ع-آمینو-۲'،۲'-بی پیریدین (ABP-GO) تولید  
شود.

#### مواد و دستگاهها

همه مواد اولیه با درصد خلوص بالا، از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. گرافن اکسید تهیه شده و گرافن اکسید عامل دار شده (ع-آمینو-۲'،۲'-بی پیریدین (GO)) برای تایید ساختار متخلخل موردارزیابی قرار گرفتند. برای این کار روش های طیف سنجی فتو الکترونی پرتو ایکس Thermo Scientific Multilab 2000 (XPS) با دستگاه 2000 (Al K $\alpha$  X-ray (1486.6 eV) ساخت امریکا با به کار گیری (FTIR) با سامانه JACSO- FTIR) فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با سامانه 410 ساخت آلمان، تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) با سامانه NETZSCH TG 209F3 X Pert-MPD پرتو ایکس (XRD) با به کار گیری دستگاه S4160 ساخت هلند، میکروسکوپ الکترونی روشنی (Hitachi) ساخت ژاپن، میکروسکوپ الکترونی عبوری (Zeiss Leo) 912 AB(120KV) ساخت آلمان به کار گرفته شدن. درصد اتم ها در گرافن اکسید و ABP با نقشه برداری

FESEM و EDS و TEM شناسایی شدند. ماده تهیه شده در این کار، به دلیل حضور گروه های عاملی جدید، توانایی کاربرد در سامانه های متفاوت، مانند فرایندهای الکتروشیمیایی، جاذب ها، حسگرهای غیره را دارد.

#### بخش تجربی

##### آماده سازی گرافن اکسید

گرافن اکسید شامل ورقه های گرافن است که دارای گروه های هیدروکسیل و اپوکسید است. آماده سازی پودر گرافن اکسید برایه روش هامر همان طور که در مقاله های منتشر شده پیشین توضیح داده شده است، انجام شد [۲۰ تا ۱۷]. به طور مرتقب، پودرهای NaNO<sub>3</sub> (۲ گرم) و گرافیت (۲ گرم) به تدریج در محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (۵۰ میلی لیتر) ۹۸٪ در یک فلاسک حجمی (۱ لیتر) با هم زدن مداوم در حمام بخ (۵۰°C) برای ۲ ساعت مخلوط شدند. سپس، KMnO<sub>4</sub> (۶ میلی گرم) به عنوان یک عامل اکسید کننده قوی، به آرامی به تعليقه افزوده و دما در حدود ۱۵°C متعادل شد. پس از آن، حمام بخ برداشته شد و تعليقه به طور متوسط در دمای ۳۰°C هم زده شد تا به لجن خمیری قهقهه ای تبدیل شود. هم زدن ۴۸ ساعت ادامه داشت. سپس، مخلوط با ۱۰۰ میلی لیتر آب قطر رقيق شد (به آهستگی افزوده شد) و تعليقه قهقهه ای رنگ همراه با جوشش و افزایش دما تا ۹۸°C تولید شد. این مخلوط به طور پیوسته هم زده و با افزودن آب اضافی (۲۰۰ میلی لیتر) رقيق شد. واکنش با افزودن آرام ۲۰ میلی لیتر H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۳۰ درصد) پایان یافت. پس از آن، مخلوط به مدت ۲ ساعت دیگر هم زده شد. برای بدست آوردن یک مخلوط خالص، لجن به دست آمده با ۱۰ (درصد) و آب یون زدوده (DI) پانزده بار شسته شد و سپس با گریزانه جدا سازی انجام شد. در نهایت، پودر قهقهه ای گرافن اکسید پس از صاف و خشک شدن در خلا در دمای اتاق به دست آمد.

1. 6-amino-2,2'-bypyridine

2. 1-buthyl-3-methyl-imidazolium

ریختشناصی و تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش‌های SEM و TEM و EDS

با قراردادن ع-آمینو-۲'-بی‌پیریدین به عنوان یک پیش‌برنده<sup>۳</sup> عامل‌دار، ریخت تک لایه به طور نسبی متمایز شد، که به روشنی از پیکربندی اولیه، قابل تشخیص است. تصاویر SEM (شکل ۱-الف و ب) و TEM (شکل ۱-ج و د) یک ساختار چند لایه از گرافن اکسید و ABP-GO را با لبه‌های تیز کمی چروک نشان می‌دهد. ساختار کم اصلاح شده، ولی لا یه‌لایه بیشتر با سطح ناهموار ناشی از پیوند ع-آمینو-۲'-بی‌پیریدین، تجمع کمتری را نشان می‌دهد. این عامل‌دارشدن، روش اصلاح را در جلوگیری از جمع‌شدن دوباره لایه‌های گرافن اکسید نشان می‌دهد. افزون براین، تصاویر ABP-GO TEM هم برای گرافن اکسید و هم برای ABP-GO چهت‌گیری لایه‌ای کمرنگ از مولکول‌های مهمان ع-آمینو-۲'-بی‌پیریدین را در ریخت ورقه‌مانند ABP-GO نشان می‌دهند.

نتیجه‌های نقشه‌برداری EDS گرافن اکسید خالص در برابر گرافن اکسید ع-آمینو-۲'-بی‌پیریدین (ABP-GO) نشان داد که نسبت اتم‌های ارایشده در ABP-GO با قرارگرفتن گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن در ساختار GO تغییر کرد. نقشه‌برداری EDS همچنین، حضور اتم‌های N، O و C و توزیع شده را نشان داد. مقادیر آن‌ها در ABP-GO نسبت به گرافن اکسید متفاوت بود. ریختشناصی-ABP-GO برایه تصویرهای SEM و TEM و توزیع اتم‌های ارایشده در نقشه‌برداری EDS، پیوند موفقیت‌آمیز ع-آمینو-۲'-بی‌پیریدین در سطح GO را تایید کردند [۲۱ تا ۲۷].

EDS بررسی شد. برای انجام آزمایش‌های ولت‌امپرسنجی دستگاه ایویوم (IviumSoft) به کار گرفته شد. الکترود کربن، میله گرافیت و الکترود Ag/AgCl، به ترتیب به عنوان الکترودهای کار، مقابل و مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. ولت‌امپرسنجی چرخه‌ای (CV) و طیف‌سنجدی رهیبدی الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از پتانسیوواستات / گالوانوستات (Vertex Ivium V21508) انجام شد.

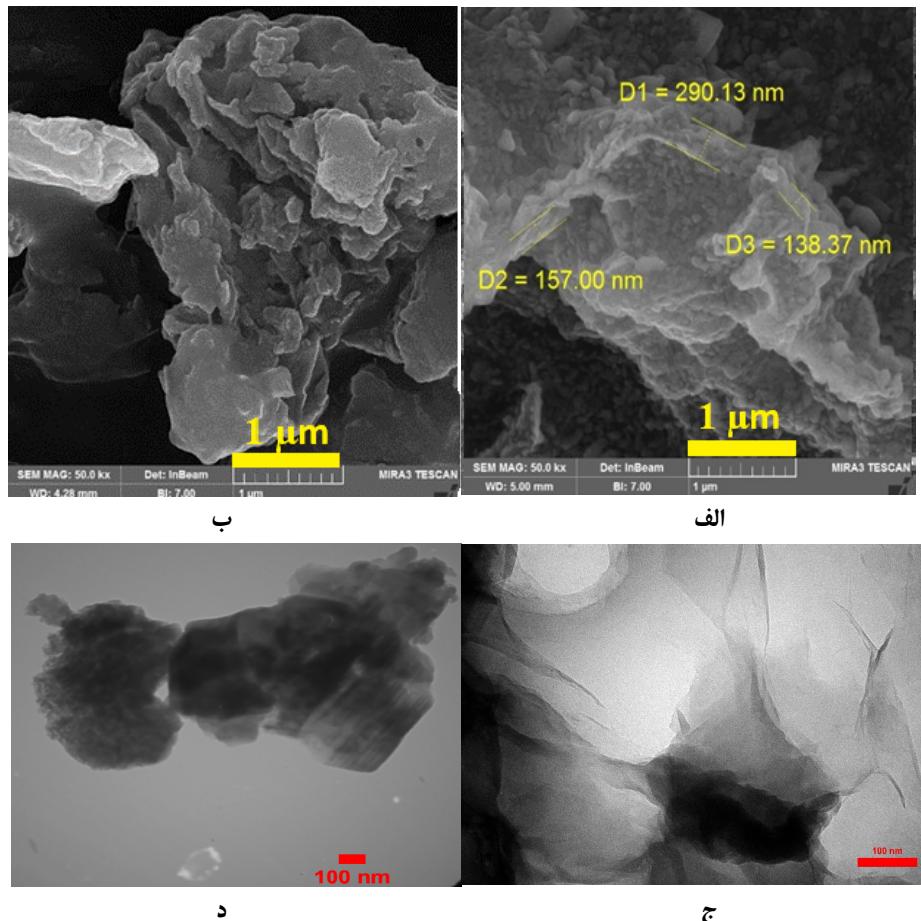
#### طیف‌های FTIR

با طیف‌های FTIR پیوندهای هر دو نمونه گرافن اکسید و ABP-GO شناسایی شدند. برای نمونه گرافن اکسید، پیک ناحیه  $3409\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H (-COOH) است. همچنین، پیک‌های ناحیه‌های  $1729\text{ cm}^{-1}$ ،  $1629\text{ cm}^{-1}$ ،  $1072\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای C-O، C=C و C=O هستند. برای نمونه ABP-GO پیک‌های ناحیه‌های  $1114\text{ cm}^{-1}$  و  $1285\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O و (حلقه C-H) هستند. همچنین، پیک ناحیه  $1385\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=C و پیک ناحیه  $1629\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N در حلقه پیریدین است. وجود پیک‌هایی در ناحیه‌های  $1717\text{ cm}^{-1}$ ،  $2928\text{ cm}^{-1}$  و  $3422\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای گروه کربنیل، C-H و OH- هستند. حضور پیوندهای متفاوت و بهویژه مشاهده پیک مربوط به گروه کربنیل در ساختار، نشانگر موفقیت‌آمیزی‌بودن تشکیل پیوند کوالانسی با ایجاد یک گروه آمیدی است.

1. Cyclic voltammetry (CV)

2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

3. Promoter



شکل ۱ تصاویر SEM برای نمونه گرافن اکسید خالص (الف) و ABP-GO (ب) و تصاویر TEM برای نمونه گرافن اکسید خالص (ج) و ABP-GO (د)

منجر به افزایش آبدوستی گرافن اکسید شده است. در نمودار گرمایی گرافن اکسید خالص، دومین کاهش وزن بین  $175^{\circ}$  تا  $250^{\circ}$  (حدود ۱۳ درصد کاهش وزن) ناشی از تجزیه گرمایی گروههای عاملی اکسیژن بر نانوذرهای گرافن اکسید است [۲۹]. پس از عامل دارشدن سطح نانوصفحه‌های گرافن اکسید با مولکول‌های ۶-آمینو-۲، ۳-پیریدین، بیشینه نقطه پیک گرمایگر به دماهای پایین‌تر منتقل شد که نشان‌دهنده پایداری گرمایی کمتر نانوصفحه‌ها پس از فرایند عامل دارشدن است.

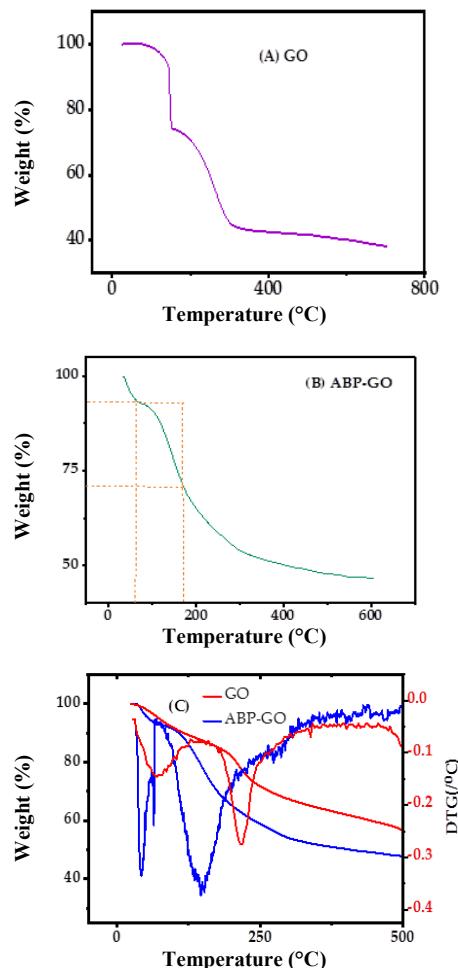
تجزیه وزن‌سنگی گرمایی (TGA) نمودارهای TGA و DTG از گرافن اکسید خالص و عامل دار، کاهش جرم را در دو منطقه دمایی مختلف در شکل ۲ نشان می‌دهد. در نمودار DTG گرافن خالص، نخستین پیک گرمایگر بین  $25^{\circ}$  تا  $25^{\circ}$  به حذف مولکول‌های آب جذب شده نسبت داده می‌شود [۲۸]. در این منطقه، پیک گرمایگر تیزتر در نمودار DTG مربوط به گرافن اکسید عامل دارشده نشان داد که وجود مولکول‌های ۶-آمینو-۲، ۳-پیریدین روی نانوصفحه‌ها

پراش پرتوایکس (XRD) لایه‌های خالص گرافن اکسید یک پیک واضح را در  $2\theta = 11.6^\circ$  با درجه به عنوان معیار ساختار نشان می‌دهد. در مقایسه با ساختار گرافن اکسید، ABP-GO یک پیک جایه‌جا شده را در  $2\theta = 23.6^\circ$  درجه نشان می‌دهد. پیک جایه‌جا شده نشانه آن است که ABP-GO با  $\text{--}\text{Ami}\text{n}o$ - $\text{--}\text{C}_2\text{H}_5$ -بی‌پیریدین به عنوان یک مولکول کاربردی اصلاح شده است [۳۰ تا ۳۴].

#### طیف‌های XPS

طیف‌ستجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، گسترده‌ترین روش برای زمینه‌های پژوهشی متفاوت است که در آن امکان جمع‌آوری داده‌های دقیق در مورد ساختار پیوند، شیمی سطح، و ترکیب سطح وجود دارد [۳۵ تا ۳۹]. با توجه به عملکرد سطح گرافن اکسید، انتظار می‌رود که چند پیک در داده‌های XPS پدیدار شود که نشانه‌ای از پیوندهای ایجاد شده است. تجزیه و تحلیل طیف XPS در شکل ۳ نشان داده شده است. برپایه داده‌ها و واهم‌آمیخت<sup>۱</sup> طیف‌های XPS گرافن اکسید و GO، پیک‌های C-C/C=C (284.7 eV)، C=O (287.6 eV)، C-O-C و C-OH (286.1 eV)، O=C-O (288.4 eV) ABP-GO (286.8 eV) برای گرافن اکسید مشخص شد. برای C=C/C-C، C=N (283.6، 38.6%) تهیه شده، پیک‌های N-C=O، C-N (285.36، 16.1%) (284.36، 36.7%) (287.57، 25%) و (286.42، 6.1%) پدیدار شدند. پیک‌های پدیدار شده جدید، نشانه عامل دار کردن موفق گرافن اکسید برای تهیه نمونه ABP-GO است [۴۰ تا ۴۲].

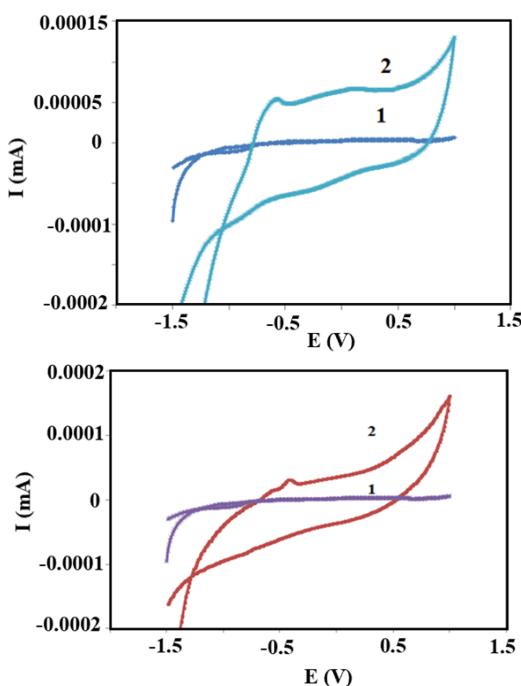
کاهش وزن بیشتر در ناحیه دوم نمودار گرمایی گرافن اکسید عامل دار (حدود ۲۸ درصد) در مقایسه با گرافن اکسید خالص، به تجزیه گرمایی مولکول‌های جذب شده بر سطح نانوصفحه‌های گرافن اکسید مربوط می‌شود. این نتیجه‌ها بیانگر عامل دار کردن موفق نانوصفحه‌های گرافن اکسید با مولکول‌های  $\text{--}\text{Ami}\text{n}o$ - $\text{--}\text{C}_2\text{H}_5$ -بی‌پیریدین است.



شکل ۲ وزن‌ستجی گرمایی (TGA) برای گرافن اکسید (A) و نمونه (B) و نمودار DTG برای هر دو نمونه در بازه دمایی صفر تا  $500^\circ\text{C}$

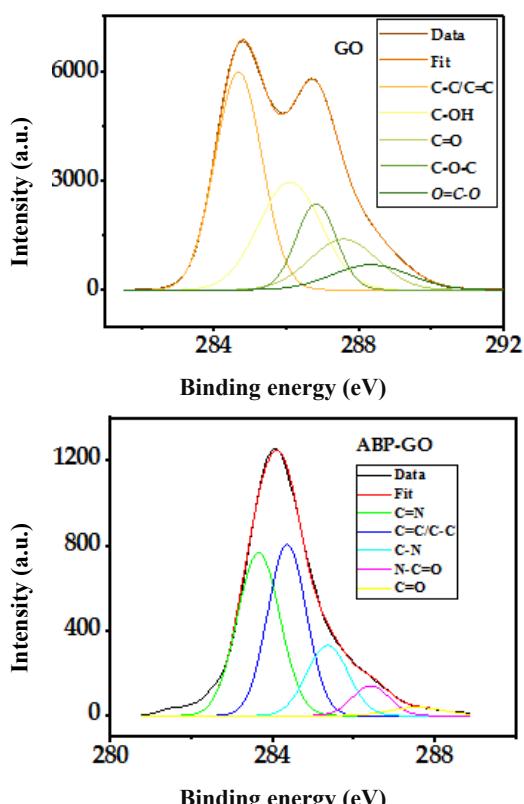
1. Deconvolution

عملکرد خازنی الکترودهای CPE را بهبود بخشیده‌اند. یکی از مهم‌ترین عامل‌های الکترود بررسی سنتیک انتقال بار در سرعت روش متفاوت است. منحنی‌های CV از الکترودهای اصلاح شده عملکرد خازنی ایده‌آل را در سرعت روش بالا نشان داد و شکل مستطیلی آن حفظ شد. با سرعت روش، مقدار انحراف از مستطیل، به روشنی مشخص شد که می‌توان به مقاومت الکترود و الکتروولیت نسبت داد.



شکل ۴ نمودارهای ولت‌امپرسنجی چرخه‌ای به دست آمده برای ABP-GO-CPE و GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-CPE با CPE در مقایسه با CV در سرعت روش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول بافر

اندازه‌گیری ولت‌امپرسنجی چرخه‌ای (CV) برای درنظر گرفتن رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده در محیط [Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>] 5 mM در الکتروولیت حامل KCl ۰/۱ مولار انجام شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، یک جفت پیک اکسایش-کاهش برای CPE پدیدار شده است. با اصلاح



شکل ۳ طیف‌های XPS و واهم‌آمیخت آن‌ها برای گرافن ABP-GO اکسید خالص و نمونه

#### بررسی الکتروشیمیایی

نمودار ولت‌امپرسنجی چرخه‌ای (CV) در یک الکتروولیت حامل برای دو الکترود GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-CPE و ABP-GO-CPE در مقایسه با CPE در شکل ۴ نشان داده شده است. هیچ پیک اکسایش-کاهش در طی چرخه‌ها در گستره پتانسیل اعمال شده، ثبت نشده است (۰ تا ۱/۵ ولت). نمودار CV الکترود اولیه و اصلاح شده با شکل‌های دگرگون شده، نشان‌دهنده توانایی اصلاح سطح خمیر کربن است. افزون براین، الکترودهای اصلاح شده عملکرد خازنی ایده‌آل را نشان می‌دهند. ABP-GO-CPE و GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> دیگر، ABP-GO-CPE بهیان

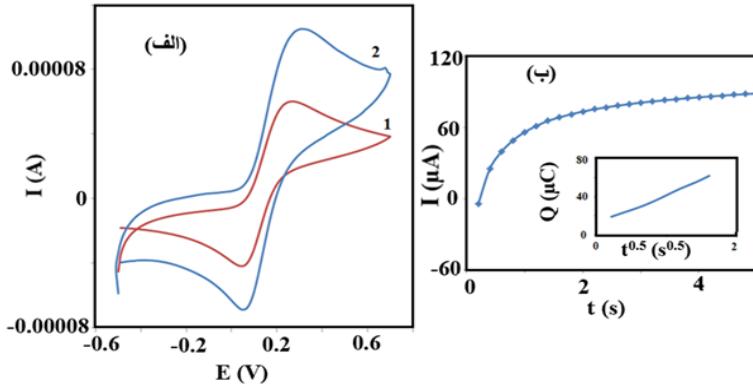
1. Carbon paste electrode (CPE)

سال شانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱

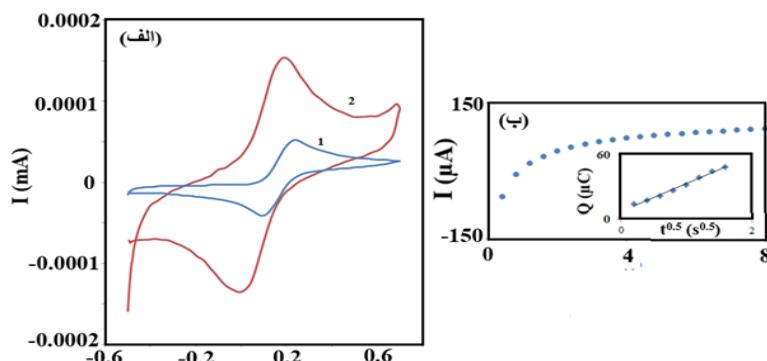
$$Q(t) = \frac{2nFACD^{0.5}t^{0.5}}{\pi^{0.5}} + Qdl + Qads \quad (1)$$

همان طور که در داخل شکل ۵ ب نشان داده است، شبیب بدست آمده از نمودار  $Q-t^{1/2}$  برای CPE (۱) و GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/CPE (۲) به ترتیب  $0/12$  و  $0/34$  به دست آمد. این شبیب برای ABP-GO-CPE و CPE به ترتیب  $0/35$  و  $0/12$  است (شکل ۶). در مقایسه با الکترود CPE، الکترود GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/CPE (۲) نیز سطح موثر بیشتری را به دلیل داشتن مکان فعال الکتروشیمیایی نشان می‌دهند.

الکترود با گرافن عامل دار شده، هر دو جریان پیک کاتدی و آندی به علت رسانایی الکتریکی بسیار GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> و آمینو-2، ۲-بی پیریدین افزایش یافته‌اند. این نشان می‌دهد که ترکیبی از GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> با تسهیل انتقال الکترون، فعالیت زوج اکسایش-کاهش را در سطح الکترود تقویت می‌کند. از فن کرونوکولومتری مبتنی بر  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  استفاده شد تا سطح الکتروشیمیایی فعال (A) با توجه به معادله آنسون به دست آید. بار لایه دو گانه الکتریکی و بار فارادیک به ترتیب با  $Q_{dl}$  و  $Q_{ads}$  نشان داده شده‌اند و عامل‌های  $n$  و  $F$  به ترتیب، به تعداد الکترون رد و بدل شده، غلظت گونه، ضریب انتشار  $KCl$  در  $[0/1\text{ M}]$  و  $cm^2s^{-1}$  ( $7.6 \times 10^{-6}$ ) ثابت فارادی ( $96/485\text{ Cmol}^{-1}$ ) نسبت داده می‌شوند.



شکل ۵ نمودارهای ولت‌امپرسنجی چرخه‌ای CPE (۱) و GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (۲) (الف) و نمودار I-t نمونه اصلاح شده GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-CPE (ب) در  $0/005\text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  مولار (نمودار داخل شکل ب: نمودار  $Q-t^{0.5}$  ( $s^{0.5}$ ) مولار) (JARC)



شکل ۶ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (الف) و نمودار  $I-t$  نمونه ABP-GO-CPE اصلاح شده در  $[0.005 \text{ M} \text{ K}_3\text{[Fe(CN)]}_6]$  مولار (ب)  
(نمودار داخل: نمودار  $Q-t^{0.5}$  ( $\text{s}^{0.5}$ ) نمونه ABP-GO-CPE در  $[0.005 \text{ M} \text{ K}_3\text{[Fe(CN)]}_6]$  مولار)

انتقال الکترون برای  $\text{ABP-} + \text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2 - \text{CP} \rightarrow \text{ABP-} + \text{GO-CP}$  به  $236/21$  و  $258/49$  به دست آمد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد فیلم  $\text{ABP-} + \text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2-\text{CPE}$  و  $\text{ABP-} + \text{GO-CPE}$  یک بستر مناسب برای انتقال الکترون بین الکتروولیت و الکترود فراهم می‌کند.

در حضور بافر استات (pH برابر با  $5/0$ )، عملکرد الکتروشیمیایی  $1/01$  مولار و  $200$  نانومولار سرب (II) در  $\text{ABP-GO-CPE}$  و  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2-\text{CPE}$  با روش‌های CV و ولت‌آمپرسنجی عاری‌سازی آندی تپی تفاضلی (DPASV) بررسی شد. در نمودار CV (برای  $1/01$  مولار) و DPASV (برای  $200$  نانومولار پس از فرایند رسوب)، پیک نواری به صورت جزئی برای CPE خالص پدیدار شد، درحالی‌که جریان پیک بالاتر برای GO-CPE نشانکهای تقویت شده از  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2-\text{CPE}$  و  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2/\text{CPE}$  نه تنها انتقال الکترونی آسان با رسانایی بسیار از مولکول‌های  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2$  را تایید

سیستمک الکترود و مقاومت الکتریکی چندسازه  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2-\text{CPE}$  و  $\text{ABP-GO-CPE}$  با روش طیفسنجی رهبندي الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد. برپایه نمودارهای نایکوییست الکتروودها در  $[0.005 \text{ M} \text{ K}_3\text{[Fe(CN)]}_6]$  مولار که قطر نیم دایره نشان‌دهنده مقاومت در برابر انتقال بار ( $R_{ct}$ ) است، با قراردادن  $\text{ABP-GO}$  و  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2$  بر CPE با  $R_{ct}$  می‌باشد. برپایه اندازه‌گیری EIS، ثابت سرعت انتقال الکترون ( $k_{et}$ ) پیش‌بینی شده برای  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2-\text{CPE}$  با معادله  $2$  به دست می‌آید. در معادله ذکرشده "CPE" با معادله  $"R_{ct}"$  به ترتیب عنصر فاز ثابت  $^2$  و مقاومت انتقال بار را توصیف می‌کنند.

$$k_{et} = 1/2(R_{ct})(\text{CPE}) \quad (2)$$

با نرمافزار Z-View مقدار  $R_{ct}$  برای  $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{NH}_2-\text{CPE}$  به ترتیب برابر با  $2/16 \mu\text{Fs}^{-1}$  و  $2/85 \mu\text{Fs}^{-1}$  برای  $\text{ABP-GO-CPE}$  برابر با  $980 \Omega$  و  $820 \Omega$  محاسبه شد. بنابراین، برپایه معادله  $2$ ، مقدار ثابت

1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

2. Constant phase element

3. Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV)

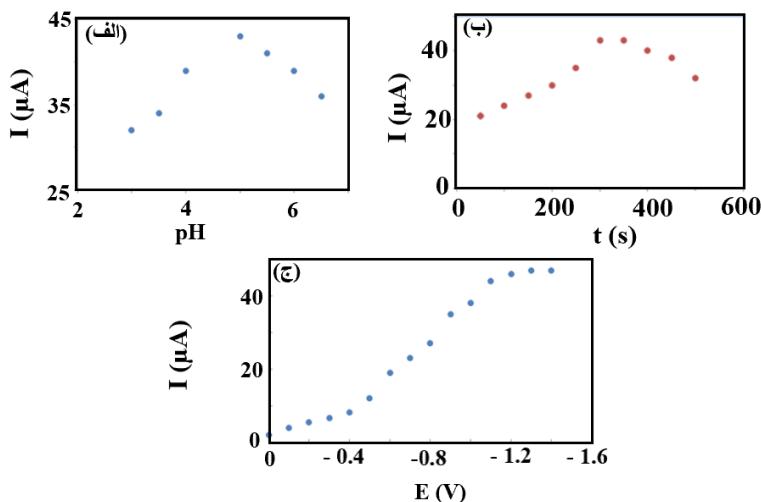
در حالی که گاهی جریان پیک ممکن است از تشکیل مشتق‌های  $Pb(OH)_x$  به وجود آید. برپایه مشاهده‌های آزمایشی، pH برابر با ۵ بهینه‌شده برای آزمون‌های الکتروشیمیایی با پتانسیل  $-1/1$  ولت مورداستفاده قرار داده شد. با پتانسیل  $-1/1$  ولت، روش رسوب گذاری در بازه زمانی در  $500\text{ s}$  تا  $50\text{ s}$  ثانیه در بافر استات (pH برابر با ۵) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷-ب مشاهده می‌شود، از آغاز فرایند جریان پیک پیش از رسیدن به  $100\text{ s}$  ثانیه به‌آرامی بالا می‌رود و سپس به سرعت افزایش می‌یابد تا به بالاترین نقطه در  $300\text{ s}$  ثانیه برسد. افزون‌براین، به دلیل اهمیت زیاد پتانسیل ترسیب مناسب برای اندازه گیری‌ها، جریان پیک در پتانسیل‌های ترسیب متفاوت در شکل ۷-ج در زمان ایده‌آل ( $300\text{ s}$  ثانیه) و پتانسیل  $(-1/6\text{ V} - \text{Ta})$  ولت ثبت شد. برپایه نمودار I-V نشان داده شده در شکل ۷-ج جریان در گستره  $(-1/6\text{ V} - \text{Ta})$  ولت روند صعودی را طی می‌کند و به سرعت افزایش می‌یابد تا پتانسیل به اندازه  $-1/1$  ولت برسد. اگرچه با افزایش پتانسیل جریان پیک در پتانسیل  $-1/3$  ولت مشاهده می‌شود به‌منظور محدودکردن تولید  $H_2$  و همچنین، محدودکردن رسوب گذاری یون‌های فلزی پتانسیل  $-1/1$  ولت بهتر خواهد بود و به عنوان پتانسیل کارآمدتر تعیین می‌شود.

GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-در / CPE و نیز مولکول‌های ۶-آمینو-۲'-بی‌پیریدین در ABP-GO-CPE به سادگی می‌تواند با سرب (II) پیوند تشکیل دهد و منجر به افزایش تجمع سرب در سطح الکترود در طی فرایند رسوب شود.

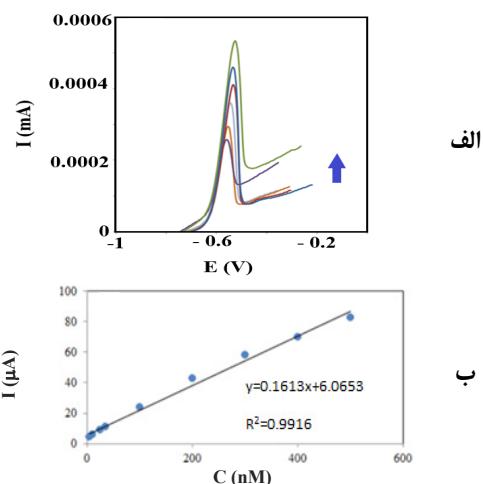
برپایه نمودار ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای یون‌های سرب در محلول بافر استات، جریان پیک اکسایش در سطح الکترود اصلاح شده GO-imi-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> / CPE بیشتر بود که نشان می‌دهد الکترود سطح فعال بیشتری برای واکنش سرب دارد. برای بررسی رفتار الکتروشیمی غلظت‌های پایین سرب، روش DPASV به کاربرده شد.

برای تعیین سرب (II) به کمک حسگر الکتروشیمیایی در محلول  $300\text{ }\mu\text{M}$  نانومولار ابتدا با اعمال پتانسیل  $-1/1\text{ V}$  یون‌های سرب در سطح الکترود رسوب داده شد ( $300\text{ s}$  ثانیه) و سپس با روش پالس ولت‌آمپرسنجی، اکسایش آن‌ها بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود، با افزایش تدریجی pH محلول، جریان افزایش می‌یابد تا زمانی که بیشترین جریان در pH برابر با  $5/0$  مشاهده می‌شود. فرض بر این است که در شرایط اسیدی و بازی مزاحمت یون‌های  $H^+$  می‌تواند جریان گونه موردنظر را کاهش دهد

[۷۱، ۷۳ و ۷۴].



شکل ۷ تاثیر pH زمان ترسیب (الف)، پتانسیل ترسیب (ب) و پاسخ DPASV ماده (پ) ۳۰۰ نانومولار (ج) حاوی  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{NH}_2/\text{CPE}$   $\text{GO}-\text{imi}-(\text{CH}_2)_2$



شکل ۸ پاسخ DPASV ماده (پ)  $\text{GO}-\text{imi}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2/\text{CPE}$  با غلظت متفاوت از  $\text{Pb}^{2+}$  در بفر استات (پ) (pH = ۵) (الف) و نمودار واسنجی خطی مربوط به جریان‌های پیک برای سرب (ب)

روش DPASV ارتباط جریان پیک و غلظت سرب (II) برای نمونه  $\text{GO}-\text{imi}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$  بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۸-الف نشان داده شده است پیک‌های به طور کامل مشخص  $\text{Pb}^{2+}$  در پتانسیل  $-0.58$  پدیدار می‌شوند. افزون بر این، در غلظت‌های متفاوت از  $\text{Pb}^{2+}$  (۵) تا ۳۰۰ نانومولار (ج) رابطه خطی بین غلظت با جریان پیک وجود دارد. در مورد تشخیص  $\text{Pb}^{2+}$  با نسبت نشانک به نویله (S/N) برابر با ۳، مقدار LOD برابر با  $0.3$  میلی‌مولار تخمین زده می‌شود و نمودار واسنجی مربوط، به صورت خط مستقیم با ضریب تعیین  $0.9916$  بدست آمد (شکل ۸-ب). با توجه به نتیجه‌های بدست آمده، حد تشخیص در حسگر ذکر شده با مواد سنجش شده پیشین گزارش شده، قابل مقایسه است.

۴/۵ درصد مناسب است. جریان پیک ( $\text{Pb}^{(II)}$ ) پس از افزودن  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  و  $\text{Co}(\text{II})$  در داخل بافر آماده شده را می‌توان به رفتار رقابتی یون‌های مداخله کننده افزوده شده نسبت داد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد حسگر ساخته شده در حضور یون‌های مزاحم دیگر فعالیت منطقی نشان می‌دهد. برای تعیین نمونه‌های واقعی ۲ گرم سبزیجات خردشده در ۲ میلی‌لیتر  $\text{HNO}_3$  غلیظ و ۰/۵ میلی‌لیتر  $\text{H}_2\text{O}_2$  حل شد. سپس فراورده زیر صافی به دست آمده با بافر استات به نسبت ۱:۱ مخلوط شد. امکان سنجش در نمونه‌های واقعی پس از افزودن  $\text{Pb}(\text{II})$  با غلظت‌های متفاوت به نمونه‌ها با آزمون ریکاوری بررسی شد. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، میانگین ریکاوری در گستره ۹۵ تا ۱۰۲ درصد در نمونه‌های حقیقی شده به دست آمد که نشان‌دهنده صحت خوب این روش پیشنهادی است.

جدول ۱ نتیجه‌های تعیین سرب (II) در نمونه‌های گیاهی برای ۳ اندازه‌گیری متواالی

درصد بازیابی	یافت شده $\text{Pb}(\text{II})$ (نانومولار)	افزوده شده $\text{Pb}(\text{II})$ (نانومولار)	نمونه
۱۰۲	۱۰/۲	۱۰/۰	۱
۹۸	۱۴/۷	۱۵/۰	۲
۹۵	۱۹/۱	۲۰/۰	۳

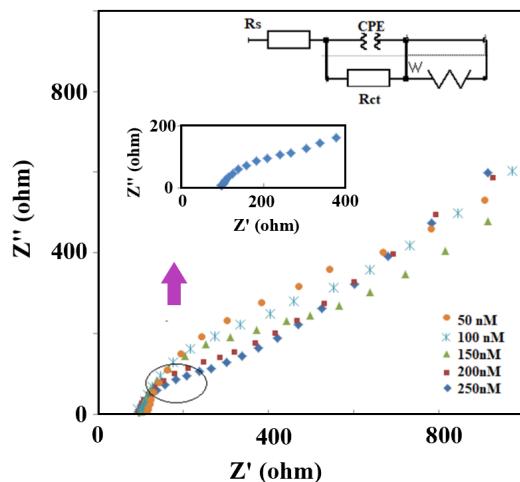
### نتیجه‌گیری

در این کار با توجه به ویژگی‌های بی‌همتای گرافن اکسید، سعی در تهیه و معرفی عاملی برای اصلاح سطح گرافن اکسید بود. در این کار، سطح گرافن اکسید با مولکول‌های ۶-آمینو-۲'-بی‌پریدین به صورت کوالانسی عامل‌دار شد. مقایسه تعییر درصد اتم‌ها در ABP-GO نسبت به گرافن اکسید خالص، تصاویر SEM و TEM تعییر شکل ساختار و ریخت را در اثر حضور مولکول‌های جدید

1. DC-offset

سال شانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱

شکل ۹ نمودارهای نایکوپیست الکترود- $(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2/\text{CPE}$  دی‌سی-افست<sup>۱</sup> مربوط به چندین غلظت از  $\text{Pb}^{2+}$  نشان داده شده است. مدار معادل متناسب با نمودار نایکوپیست در حضور  $\text{Pb}(\text{II})$  در شکل ۹ ارایه شده است. در مدار معادل، خازن (C) برای دستیابی به یک رهیاندی شبیه‌سازی شده معقول، لازم است که با یک عنصر فاز ثابت (CPE) جایگزین شود. در مدار معادل الکتریکی، مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ), عنصر فاز ثابت (CPE<sub>dl</sub>) و مقاومت محلول ( $R_s$ ) برای درنظر گرفتن عامل‌های مرتبط ارایه شده است. افون‌براین، فرایند انتشار توسط واربرگ به عنوان عنصر الکتریکی توصیف شده است. برایه شکل ۹ افزایش غلظت  $\text{Pb}^{2+}$  قطر نیم‌دایره را کاهش می‌دهد.



شکل ۹ نمودار نایکوپیست  $(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2/\text{CPE}$  با غلظت‌های متفاوت از  $\text{Pb}(\text{II})$  در بافر استات ( $\text{pH} = 5$ )

برایه آزمون تداخل سنجی، غلظت ۴۰ برابری یون‌های فلزی به بافر استات با غلظت ۳۰۰ نانومولار از  $\text{Pb}^{2+}$  برای GO-imidocholine/CPE خذ تداخل ارزیابی توانایی وارد شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد ارایه تعییرات خطی حدود

پیوند بین گروه  $\text{NH}_2$  و سرب (II) را مهیا ساخت و با قابلیت استفاده دوباره و تکرارپذیری خوب (۵ بار و در حدود ۹۰ درصد) را به ترتیب فراهم کرد. الکترودهای اصلاح شده پس از هر مرتبه اندازه گیری به انجام مراحل پاک سازی الکترود مانند پویش های پتانسیلی و یا استفاده از محلول های ویژه و به طور کلی انجام مراحل وقت گیر نیاز ندارد و همین موضوع موجب می شود که زمان یک آزمون تا حد زیادی کاهش یابد. این الکترود نیازی به آماده سازی اولیه ندارد و هر بار پس از تهیه می تواند به طور آنی استفاده شود. از ویژگی های این الکترود می توان به سادگی فرایند تهیه آن، هزینه پایین ساخت، سطح قابل تجدید، پایداری زیاد و سمیت کم مواد مورد نیاز در ساخت اشاره کرد. این روش، مسیر خوبی را برای توسعه گرافن های عامل دار شده در بسیاری از کاربردها هموار خواهد کرد.

نشان دادند. تهیه این ماده جدید به دلیل حضور ناجورات ها و ساختار اصلاح شده، به احتمال زیاد عملکرد خوبی در فرایندهای الکتروشیمیایی و جذب و نیز به کارگیری در کاتالیست ها، و حسگرها خواهد داشت. الکترود خمیر کربن GO-imi-ABP-GO اصلاح شده با دو ترکیب  $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  برای اندازه گیری سرب به کار گرفته شد. بررسی الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده با روش های طیف سنجی رهبندي الکتروشیمیایی (EIS)، ولت آمپرسنجی چرخه ای (CV) و ولت آمپرسنجی عاری سازی آندی پالس تفاضلی (DPASV) انجام شد.

مساحت سطحی زیاد و توانایی جذب سرب با رسانایی مناسب الکترود اصلاح شده حاکی از عملکرد مناسب حسگر  $\text{pb}(\text{II})$  با حد تشخیص ۳ نانومولار بود. این الکترود به آسانی

## مراجع

- Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A.B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K.C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K.S.; Chem. Rev. 112, 6156–6214, 2012.
- Ahirrao, D.J.; Mohanapriya, K.; Jha, N.; Mater. Res. Bull. 108, 73–82, 2018.
- Chen, D.; Feng, H.; Li, J.; Chem. Rev. 112, 6027–6053, 2012.
- Yu, W.; Sisi, L.; Haiyan, Y.; Jie, L.; RSC Adv. 2020, 10, 15328–15345, 2007.
- Yu, W.; Sisi, L.; Haiyan, Y.; Jie, L.; RSC Adv. 10, 15328–15345, 2020.
- Rabchinskii, M.K.; Ryzhkov, S.A.; Kirilenko, D.A.; Ulin, N.V.; Baidakova, M. V; Shnitov, V. V; Pavlov, S.I.; Chumakov, R.G.; Stolyarova, D.Y.; Besedina, N.A.; Sci. Rep. 10, 1–12, 2020.
- Huang, X.-M.; Liu, L.-Z.; Zhou, S.; Zhao, J.-J. P.; Front. Phys. 15, 1–70, 2020.
- Marlinda, A.R.; Yusoff, N.; Sagadevan, S.; Johan, M.R.; Int. Hydrogen Energy. 45, 11976–11994, 2020.
- Tewatia, K.; Sharma, A.; Sharma, M.; Kumar, A.; Mater. Today Proc. 44, 3933–3938, 2021.
- Radsar, T.; Khalesi, H.; Ghods, V.; Opt. Quantum Electron. 53, 1–38, 2021.
- Lingamdinne, L.P.; Lee, S.; Choi, J.-S.; Lebaka, V.R.; Durbaka, V.R.P.; Koduru, J.R.; Hazard. Mater. 402, 123882, 2021.
- Hamilton, C.E.; Lomeda, J.R.; Sun, Z.; Tour, J.M.; Barron, A.R.; Nano Lett. 9, 3460–3462, 2009.
- Bourlinos, A.B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T.A.; Stubos, A.K.; small, 5, 1841–1845, 2009.
- Lu, B.-Y.; Zhu, G.-Y.; Yu, C.-H.; Chen, G.-Y.; Zhang, C.-L.; Zeng, X.; Chen, Q.-M.; Peng, Q.; Nano Res. 14, 185–190, 2021.
- Ghouri, Z.K.; Elsaied, K.; Badreldin, A.; Nasef, M.M.; Jusoh, N.W.C.; Abdel-Wahab, A.; Mol. Catal. 516, 111960, 2021.
- Song, H.; Wang, Z.; Yang, J.; Jia, X.; Zhang, Z.; Chem. Eng. j. 324, 51–62, 2017.
- Ajdari, F.B.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; Schorowski, M.; Ameri, T.; Electrochim. Acta. 292, 789–804, 2018.
- Boorboor Ajdari, F.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; Chepyga, L.; Schirowski, M.; Jäger, S.;

- Kasian, O.; Hauke, F.; Ameri, T.; *Appl. Surf. Sci.* 459, 874-883, 2018.
19. Ajdari, F.B.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; *Solid State Chem.* 265, 155–166, 2018.
20. Ehsani, A.; Kowsari, E.; Ajdari, F.B.; Safari, R.; Shiri, H.M.; *Colloid Interface Sci.* 497, 258–265, 2017.
21. Azarifar, D.; Khaleghi-Abbasabadi, M.; *Res. Chem. Intermed.* 45, 199–222, 2019.
22. Hanoon, H.D.; Kowsari, E.; Abdouss, M.; Ghasemi, M.H.; Zandi, H.; *Res. Chem. Intermed.* 43, 4023–4041, 2017.
23. Ehsani, A.; Mohammad Shiri, H.; Kowsari, E.; Safari, R.; Torabian, J.; Kazemi, S.; *Colloid Interface Sci.* 478, 181–187, 2016.
24. Beydaghi, H.; Javanbakht, M.; Kowsari, E.; *Polymer (Guildf)* 87, 26–37. 2016.
25. Mombeshora, E.T.; Nyamori, V.O.; *Mater. Sci. Mater. Electron.* 28, 18715–18734, 2017.
26. Khaleghi Abbasabadi, M.; Khodabakhshi, S.; Esmaili Zand, H.R.; Rashidi, A.; Gholami, P.; Sherafati, Z.; *Res. Chem. Intermed.* 46 (10), 4447-4463, 2020.
27. Zeng, X.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Hu, H.; Wu, X.; Long, Z.; Hou, X.; *Microchem. J.* 134, 140–145, 2017.
28. Javid Parvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezan-zadeh, B.; *Corr. Sci.* 165, 108379, 2020.
29. Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezan-zadeh, B.; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 602, 125061, 2020.
30. Imani, R.; Emami, S.H.; Faghihi,S.; *Phys. Chem.Chem.Phys.*, 17, 6328-6339, 2015.
31. Boorboor Ajdari, F.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; *Colloid Interface Sci.* 509, 189–194, 2018.
32. Ehsani, A.; Kowsari, E.; Boorboor Ajdari, F.; Safari, R.; Mohammad Shiri, H.; *Colloid Interface Sci.* 505, 1158–1164, 2017.
33. Beryani, A.; Moghaddam, M.R.A.; Tosco, T.; Bianco, C.; Hosseini, S.M.; Kowsari, E.; Sethi, R.; *Sci. Total Environ.* 698, 134224, 2020.
34. Zhu, Q.; Bao, X.; Yu, J.; Yang, R.; Dong, L.; *Org. Electron.* 27, 143–150. 2015,
35. Torrisi, L.; Silipigni, L.; Cutroneo, M.; Torrisi, A.; *Vacuum* 173, 109175, 2020.
36. Azman, N.H.N.; Mamat, M.S.; Lim, H.N.; Sulaiman, Y.; *Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, 6916–6923, 2018.
37. Yan, J.; Huang, Y.; Zhou, S.; Han, X.; Liu, P.; *Mater. Sci. Mater. Electron.* 30, 5273–5283, 2019.
38. Lai, X.; Guo, R.; Lan, J.; Geng, L.; Lin, S.; Jiang, S.; Zhang, Y.; Xiao, H.; Xiang, C.F.; *Mater. Sci. Mater. Electron.* 30, 1984–1992, 2019.
39. Chang, Y.; Xia, S.; Han, G.; Zhou, H.; Fu, D.; Song, H.; Xiao, Y.; Zhang, Y. F.; *Mater. Sci. Mater. Electron.* 30, 7216–7225, 2019.
40. Pozveh, A.A.; Kowsari, E.; Hashemi, M.M.; Mirjafari, Z.; *Res. Chem. Intermed.* 46, 1329–1351, 2020..
41. Mahyari, M.; Nasrollah Gavgani, J.; *Res. Chem. Intermed.* 44, 3641–3657, 2018.
42. Hanoon, H.D.; Kowsari, E.; Abdouss, M.; Zandi, H.; Ghasemi, M.H.; *Res. Chem. Intermed.* 43, 1751–1766, 2017.

**Synthesis of graphene oxide with 6-amino-2,2'-bipyridine for designing a nanosensor to determine the heavy metal ions****M. Abassi Ashlai<sup>1</sup>, B. Akbari Adergani<sup>2,\*</sup>, A. Ehsani<sup>3</sup>, E. Kowsari<sup>4,\*</sup>, M. Hekmati<sup>5</sup>**

1. Ph.D student of Department of Organic Chemistry, Faculty of Medical Science, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Food and Drug Laboratory Research Center, Food and Drug Administration, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran.
3. Professor of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran.
4. Professor of Faculty of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
5. Associate Prof. of Department of Organic Chemistry, Faculty of Medical Science, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** Modification of the graphene oxide surface by improving a covalent bond can improve the properties of this material. In the present study, the surface of the prepared graphene oxide was functionalized with 6-amino-2,2'-bipyridine molecules to form a covalent bond between amino groups of the ligand and carboxylic acid groups on the surface. The modified material was termed ABP-GO. The new structure and morphology of the modified compound by pyridine ligands were confirmed with X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy-dispersive spectroscopy (EDS), and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical properties of the modified electrode were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and differential pulse anodic discharge voltammetry (DPASV) methods. The large surface area and the ability to absorb lead with proper guidance of the modified electrode indicate the proper performance of the Pb (II) sensor, with a detection limit of 3 nM. This electrode quickly provides the bond between the -NH<sub>2</sub> group and lead (II) and provides good reusability and reproducibility 5 times and about 90%, respectively.

**Keywords:** Graphene, Voltammetry, Sensor, Pyridine

\* Corresponding author Email: b.akbari@fda.gov.ir

**Journal of Applied Research in Chemistry**