Research Paper

Design a sensor to monitor copper ion in cooling tower of thermal power plant

Mohsen Esmaeilpour, Majid Ghahraman Afshar*, Ashakan Zolriasatein, Ehsan Niknam

Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran



Citation: Mohammad Razazi Boroujeni, Zahraa Salah Hadi Aljassar, Farhad Azimifar, Evaluation of tribological behavior of PEO composite coating containing SiO2 particles on 7075 aluminum alloy, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (49): 72-85

*Corresponding author: Majid Ghahraman Afshar

Address: Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran Tell: +989121611961

Email: mghahramanafshar@nri.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Chemical control and monitoring of cooling tower have become a very important and necessary matter in the thermal power plant. One of the most important issues in all thermal power plants is to ensure the purity of the water in the cooling tower. For this purpose, the concentration of anions, cations, amines and silica in the row water, cooling water cycle and power plant waste water should be controlled continuously and regularly.

The most important harmful effects of water impurities in the power plant industry include damage to thermal devices, equipment, steam boilers, production of low-quality steam, corrosion in boilers and other heating systems and pipes.

The parameters affecting the water quality of the cooling cycle are divided into two groups of control parameters (pH, electrical conductivity, dissolved oxygen, sodium, chloride and silica) and diagnostic parameters (iron, copper and oil). Control parameters include those parameters which are considered to be the cause of corrosion, and their identification helps to control and prevent corrosion.

Diagnostic parameters are considered as products of the harmful process of corrosion which identify the amount of corrosion. The corrosion control processes are performed by determining the value of diagnostic parameters. Identification and measurement of ionic impurities in the cooling water cycle of power plants is a fundamental key in controlling the corrosion of power plant equipment. The measurement of anions and cations determines the main source of cooling water pollution.

Among the mentioned diagnostic parameters, the monitoring of copper ions in cooling tower is very important. Copper ion is an essential element in systems and processes control in raw water and cooling tower. On the other hand, the presence of copper ions in the cooling tower of thermal power plant leads to the creation of electrochemical cells and ultimately corrosion damage to equipment. Therefore, the monitoring of copper ions is one of the greatest research topics in the electricity industry.

Experimental

In the first step, a novel solution is proposed here for the synthesis of magnetic nanosilica functionalized with anthraquinone molecules as a copper recognition element. In order to carry out this synthesis, magnetite nanoparticles are synthesized using the co-precipitation method. Afterwards, the silica layer is formed on these nanoparticles using tetraethoxysilane. In the next step, magnetic nanosilica are functionalized with triethoxysilylpropylamine molecules and subsequently with 1,4dihydroxyanthraquinone molecules.

Finally, the synthetic nanoparticles are placed in the presence of copper ions to synthesis a recognition element. The properties and characteristics of the identification agent of the synthetic sensor are evaluated by using FTIR, XRD, FE-SEM, TEM, DLS, VSM, TGA, XPS, BET and ICP analysis techniques.

In the second step, the synthesized copper ion recognition element is added to the structure of the carbon paste electrode. The accuracy of the designed sensor is determined bv electrochemical functional and tests. Electrochemical tests including CV, DPV, impedance and potentiometry methods are performed in electrochemical environments similar to power plant conditions. In this step, copper ion calibration is performed in standard and real samples. Finally, the proposed method is evaluated. At the end, the technical-economic justifications of the designed sensor are presented in comparison with other commercial sensors.

Findings and Discussion

In this section, the ratio of CPE electrode components including graphite, paraffin, synthetic compound and MWCNTs are optimized. Optimization is based on examining the response in the CV and DPV responses based on increasing the intensity of the copper ion oxidation peak.

The optimal amount of graphite for the copper detector electrode is around 0.24 g. Increasing the amount of graphite up to 0.24 g leads to an increase in the response. However, the response decreases by increasing more than this certain value. The initial increase is due to the ability to transfer electrons. Moreover, large amounts of graphite reduce the amount of the synthetic compound of the detector on the surface of the electrode. As a result, the response decreases of the with reducing the active sites.

In this research, the amount of 0.1 g of the recognition element is chosen as the optimal amount. Higher amounts of recognition element of about 0.1 g increase the sensor response. The reason for this phenomenon is the presence of more selective sites and more cavities to trap copper ions. Lower amounts of the recognition element of the detector mean a reduction of cavities on the surface of the electrode and a reduction of the signal.

The conductivity of the electrode decreases with increasing the amount of recognition element more than 0.1 g. This fact is predictable because the polymer is a non-conductive material. As a result, high concentration of recognition element in the composite reduces the conductivity of the sensor and result in a decrease in response.

A minimum amount of paraffine in the composite is 0.08 g and this value provide a suitable chemical and physical properties. It is very difficult to prepare carbon paste in small amounts of paraffin since low amount of binder make the electrode very fragile. High concentration of binder has a very negative effect on the efficiency of the electrode and lead to a decrease in response because the binder is non-conductive and reduces the conductivity of the electrode.

The electrode response increases by 0.5 units by increasing the amount of MWCNT from 0-0.02 g in the CPE composite. As previously reported, MWCNT increase the performance of the sensor due to increasing the conductivity of the composite and optimizing the charge transport properties. By increasing the amount of MWCNT from 0.02 g to 0.06 g, the response of the electrode decreases.

Since the response of the electrode is influenced by two factors, the electrode mass conductivity and the availability of active sites on the electrode surface. Therefore, large amounts of MWCNT reduce the selective sites on the electrode surface. Therefore, as an optimal intermediate condition with 0.02 g of MWCNT is selected. coating.

Conclusion

In this research, a proposed synthetic compound is used as a copper ion recognition element in the CPE structure. The MWCNT is used to improve the conductivity properties of the electrode. The designed electrode has a detection limit of 10⁻⁷ M and the linearity range of 10⁻⁶ to 10⁻² M. Finally, the designed electrode of copper ion is applied in cooling tower of thermal power plant samples. The obtained results from the proposed method are in well agreement with the reference method. The results indicate that the measurement of copper in complex samples such as cooling tower is completely successful and may be implemented on an operational scale. The prepared electrode has high sensitivity, acceptable selectivity, long-term stability and good efficiency. Moreover, this method is easy, fast and cheap. From the technical and economic point of view, the cost of designing and manufacturing the Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu (II) synthetic sensor is very low compared to the commercial sensor.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Ghahraman Afshar, writing draft: Esmaeilpour, Performing experiments: Niknam & Zolriasatein

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

طراحی سنسور پایش یون مس در چرخه خنککن نیروگاههای حرارتی

محسن اسماعيل پور، مجيد قهرمان افشار*، اشكان ذوالرياستين، احسان نيكنام

گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱٤+۲/۰۲/۱٤	چکیدہ
تاریخ داوری: ۲۸/۰۰/۲۰ ۱٤۰	مقدمه : در این مقاله هدف بر ان است یک سنسور پایش مس با بکارگیری فناوری الکترود خمیر
تاریخ پذیرش: ۲۹/۰۰/۲۹	کربن و استفاده از ترکیب شناساگر سنتزی طراحی شود. بدین منظور در ابتدا ترکیب شناساگر مس با
	اتصال مولکول های آنتراکوئینونین که بسیار نسبت به مس انتخابگر هستند بر روی ذرات هسته
از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید	نانومغناطیس صورت می پذیرد. در ادامه ترکیب انتخابگر سنتز شده به عنوان عامل شناساگر در ساختار
	الکترود خمیر کربن قرار گرفته و برای پایش یون مس در نمونههای نیروگاهی مورد ارزیابی قرار می -
	گیرد.
A CONTRACTOR OF A CONTRACTOR O	روشی : برای ساخت ترکیب شناساگر یون مس، در ابتدا نانودرات هسته-پوسته مغناطیسی مربق
	Fe ₃ O ₄ (@SiO ₂ با بکارگیری روشهای همرسوبی اشتوبر سنتز شدند و پس از عاملدار شدن با بند است آستا
DOI	مولکول های انتراکوئینونی و کئوردینه شدن با یون مس دو ظرفیتی به عنوان عامل شناساگر در ساختار کماری از میران از می
<u>10.30495/jnm.2023.31857.1995</u>	سنسور مس بحار کرفته می شود. بررسی حصوصیات ساختاری تر دیب شناسا کر یون مس با استفاده از سری می از RET XDS TCA VSM DIS TEM EE SEM XDD ETID
واژههای کلیدی: منابع مناقع می مع	و TOT مورد ارزیابی قرار می دیرد. همچنین الکترود حمیر دربن ساخته شده به روش های ۷۰، VDDT
نانودرات SIU2@Fe3U4، سنسور، یون مس، : بگار ما ترجمه نه ننگ ک	UPV و پتانسیومتری مورد بررسی فرار می کیرد.
نیرونه خرارنی، چرخه خنگ ن	یافتهها: سنسور مورد نظر دارای حد تشخیص در حدود ۱۷ ٬ 10 و بازه خطی روش برابر –° 10 مدد ۵۰ م
	۲۷۱ ⁻ ۱۷ است. در نهایت به عنوان نمونه حقیقی اب چرخه خنک کن نیروگاه منتظر قائم مورد استفاده
	فرار می گیرد که راندمان بازیابی در حدود ۹۸٪ برای این نمونه مشاهده می کردد. همچنین با توجه در کار در از کار سال در از میارد.
	به کاربردهای کلیدی این سنسور در پایش های نیروکاهی توجیهات فنی⊣قتصادی ساخت این سنسور
	نیز در بخش جمع بندی ارائه کردیده است.
	نتیجه گیری : در این تحقیق یک ترکیب سنتزی پیشنهادی به عنوان عنصر شناساگر یون مس در مدینه CDE در این تحقیق یک ترکیب MIV/CNIT
	ساختار CPE استفاده می شود و MW CIN I برای بهبود خواص هدایت در الکترود به کار گرفته
	می شود در نهایت از الکترود طراحی شده برای پایش یون مس در نمونههای نیرو کاهی استفاده کردید می تعالیم می آن سالیم شده مدارسا به شده برای پایش یون مس در نمونه های نیرو کاهی استفاده کردید
<u>.</u>	که نتایج بدست امده از روش پیشنهادی با روش مرجع در تطابق فرار دارد.

* نویسنده مسئول: مجید قهرمان افشار

نشانی: گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران تلفن: ۹۹۲۲۱۶۱۱۹۰

يست الكترونيكى: mghahramanafshar@nri.ac.ir

در سالیان اخیر، روشهای تجزیهای مختلفی مانند الکتروشیمیایی،

کروماتوگرافی و جذب اتمی و غیره برای اندازهگیری و تشخیص یون

مس ارائه شدهاند. از میان این روشها، سنسورهای شیمیایی به دلیل

هزینه پایین، حساسیت بالا، غیرمخرب بودن مورد توجه ویژهای قرار

گرفته است. اما عمده این سنسورها انتخابگری بسیار پایینی نسبت به

یون هدف دارند. در این تحقیق هدف بر آن است که اصلاح انتخابگری

نانوسنسور با سنتز مولكول انتخابكر أنتراكوئينونى و استفاده از اين

ترکیب در پایش یون مس بهره گیری گردد طی دو مرحله به شرح ذیل

در مرحله اول، راهکاری نوین سنتز نانوسیلیکا مغناطیسی عاملدار شده

با مولکولهای انتراکوئینون به عنوان عامل شناساگر حسگر صورت

می گیرد. به منظور انجام این سنتز، در ابتدا نانوذرات مگنتیت با

بكار گیري روش همرسوبي سنتز ميشوند و سپس لايه سيليكا با استفاده

از تترااتوکسی سیلان بروی این نانوذرات تشکیل میشود، سپس

نانوسيليكا مغناطيسي با مولكولهاي تري اتوكسي سايليل پروپيل آمين

و متعاقباً با مولكول ۱و۴-دى هيدروكسي أنتراكوئينون عاملدار مي-

شوند. نهایتاً نانوذرات سنتزی در حضور یون مس قرار میگیرند و به

این ترتیب عامل شناسایی سنسور شیمیایی مورد نظر سنتز می شود.

خصوصیات و ویژگی عامل شناسایی سنسور سنتزی با بکارگیری

آنالیزهای تکنیکهای 'FTIR' ،FE-SEM' ،XRD' ،FTIR' آنالیزهای تکنیکهای

ه BET¹ ،XPS⁴ ،TGA^v ،VSM⁵ ،DLS⁴ و ICP^v

در مرحله دوم، عامل شناسایی انتخابگر یون مس سنتز شده به ساختار

الكترود خمير كربن افزوده مى گردد. ميزان دقت و صحت عملكرد

سنسور طراحی شده با آزمونهای الکتروشیمیایی و عملکردی تعیین

میگردد. آزمونهای الکتروشیمیایی سنجش شامل به روشهای CV، DPV، امپدانس و پتانسیومتری در محیطهای الکتروشیمیایی مشابه

شرایط نیروگاهی انجام گردد. در این مرحله کالیبراسیون یون مس در

نمونههای استاندارد و حقیقی و در نهایت ارزیابی روش پیشنهادی

صورت مي پذيرد. در انتها توجيهات فني-اقتصادي سنسور طراحي شده

در عمده سنسورهای الکتروشیمیایی یون هدف در ساختار الکترود وجود

ندارد. در راستای تشخیص یون هدف بوسیله الکترود، الکترود در محلول

یون هدف به مدت ۴۸-۲۴ ساعت کاندیشن می گردد. در این روش،

پيوند يون هدف به ساختار الكترود يک فرايند برگشت پذير و ناپايدار

است. در این تحقیق برای اینکه این نانوجاذب انتخابی در تشخیص

يون مس عملكرد ايدهآل و پايدار داشته باشد، يون مس بر روى

نانوجاذب سنتزی کئوردینه شده است. در نهایت نانوجاذب سنتزی به

عنوان عامل شناساگر یون هدف در ساختار الکترود خمیر کربن برای

تشخیص یون بکار گرفته شده است. چنین ساز و کار تا کنون در مقالات

در قیاس با سایر سنسورهای تجاری ارائه می گردد (۲۴–۳۲).

صورت پذيرد (١۶–١٩).

قرار می گیرد (۲۰–۲۳).

۱. مقدمه

سازماندهی و بهینه سازی انرژی و جلوگیری از هدر رفت منابع آب از سیاستهای اصلی آب و انرژی است. از سوی دیگر، کاهش خسارات ناشی از هدر رفت منابع آبی در دستور کار تمامی صنایع و بطور ویژه صنعت برق بوده است. تصفیه آب خام کاربردی به عنوان آب سیکل آب-بخار و آب چرخه خنککن نیروگاهها هزینههای کلان اقتصادی را به همراه دارد. از سوی دیگر در صورتی که فرایندهای تصفیه کارایی لازم را نداشته باشند، معضلات خوردگی در نیروگاهها هزینههای سنگین را همراه دارد (۱–۴).

از این رو کنترل و پایش آب به امری بسیار مهم و ضروری در صنعت برق تبدیل شده است. یکی از مهمترین مسائل در تمام نیروگاههای حرارتی اطمینان از خلوص آب چرخه خنک کن نیروگاه میباشد. برای این منظور میبایست به صورت پیوسته و منظم میزان آنیونها، کاتیون-ها، آمینها و سیلیکای آب ورودی، چرخه آب خنک کن و پساب نیروگاهی کنترل شود. مهمترین اثرات زیان بخش وجود ناخالصیهای آب در صنعت نیروگاهی شامل آسیب زدن به دستگاهها و تجهیزات حرارتی و دیگهای بخار، تولید بخار با کیفیت نامطلوب و پاین، ایجاد خوردگی در بویلرها و سایر سیستمهای حرارتی، اتصالات لولهها، اتلاف مواد شیمیایی و آلودگی بیولوژیکی است (۵–۹).

پارامترهای مؤثر بر کیفیت آب چرخه خنک کن به دو دسته پارامترهای کنترلی (pH، هدایت الکتریکی، اکسیژن محلول، سدیم، کلرید و سیلیکا) و پارامترهای عیبیابی (آهن، مس و روغن) تقسیم میشوند. پارامترهای کنترلی شامل آن دسته از پارامترهایی هستند که عامل خوردگی محسوب میگردند و شناسایی آنها به کنترل و بازداری فرآیند زیانبار خوردگی محسوب میگردند که شناسایی و تعیین مقدار پارامترهای عیبیابی میبایستی فرآیندهای ممانعت و کنترل خوردگی در دستور کار قرار گیرد. شناسایی و اندازهگیری ناخالصیهای یونی در چرخه آب خنک کن نیروگاهها نقش اساسی و کلیدی در کنترل خوردگی تجهیزات نیروگاهی داشته و اندازهگیری آنیونها و کاتیونها منشاء اصلی آلودگی آب خنک کن را معین میکند (۱–۱۵).

در میان پارامترهای عیب یابی نام برده شده، پایش یون مس در آب چرخه خنک کن یون از درجه اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. مس یک عنصر اساسی در سیستمها و فرآیندهای و پایش آن در آب خام، آب جرخه خنک کن و پساب خروجی حائز اهمیت است. از طرف دیگر حضور یون مس در سیکل گردشی آب در صنایع منجر به ایجاد پیلهای الکتروشیمیایی و نهایتاً خوردگی و آسیب به تجهیزات می شود. بنابراین پایش یونهای مس از موضوعات پژوهشی در صنعت برق است.

⁶ Vibrating Sample Magnetometry

- ⁷ Thermogravimetric Analysis
- ⁸ X-Ray Photoelectron Spectroscopy
- ⁹ Brunauer-Emmett-Teller
- ¹⁰ Inductivity coupled Plasma
- مجله مواد نوین. ۱ ۱٤٠؛ ۱۳ (٤٩): ٨٥-٧٢

- ¹ Fourier Transform infrared spectroscopy
- ² X-Ray Diffraction
- ³ Field Emission Scanning Electron Microscopy
- ⁴ Transmission Electron Microscopy
- ⁵ Dynamic Light Scattering



الکتروشیمی بکارگرفته نشده است. مزیت هایی نظیر پایداری شیمیایی نانوساختار ارائه شده و کئوردینانسیون یون هدف به ساختار نانوجاذب از نوین بودن این روش تحقیقاتی محسوب می گردد.

۲- بخش تجربی ۲-۱- مواد شیمیایی و معرفها

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکتهای مواد شیمیایی مرک و آلدریچ خریداری شدند که به طور مبسوط در جدول ۱ ارائه شده اند. همه مواد دیگر در درجه تجزیهای هستند و بدون نیاز به خالصسازی مورد استفاده قرار گرفتند.

شركت توليد	خلوص	فرمول شيميايي	نام مادہ
کننده	(%)		
مرک	> ११	FeCl ₂ .4H ₂ O	آهن (II) کلرید
مرک	$> q\gamma$	FeCl ₃ .6H ₂ O	آهن (III) کلرید
سيگما ألدريچ	> 99	Si(OC ₂ H ₅) ₄	تترااتوكسي سيلان
مرک	٩۶	C ₂ H ₆ O	اتانول
مرک	१٩	NaOH	سديم هيدروكسيد
سيگما ألدريچ	> 99	$C_6H_{12}N_4$	هگزامتيلن تترا
			آمين
سيگما ألدريچ	१९	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si	-٣
			آمينوپروپيل(تري-
			اتوكسى)سيلان
سيگما آلدريچ	٩۶	$C_{14}H_8O_4$	۱و۴–دی-
			ھيدرو کس <i>ي</i>
			أنتراكوئينون
سيگما ألدريچ	٩٨	BrC ₄ H ₇ O ₂	اتیل ۲–
			برومواستات
سيگما ألدريچ	٩٧	C ₄ H ₉ KO	پتاسیم
			ترشيوبوتوكسيد
مرک	> ११	C ₃ H ₇ NO	دی متیل فرمامید
سيگما آلدريچ	٩٨	$C_2H_3CuO_2$	استات مس
سيگما ألدريچ	٩٨	C_6H_{14}	هگزان
سيگما ألدريچ	٩٩	$C_4H_8\overline{O_2}$	اتیل استات
سيگما ألدريچ	१٩	С	گرافیت
سيگما ألدريچ	٩٨	MWCNTs	نانولوله كربني
		(Carbon)	چند ديواره
-	-	H ₂ O	آب مقطر

جهت انجام آزمونهای امپدانس، ولتامتری چرخهای و ولتامتری پالس

تفاضلی از دستگاه اندازه گیری پتانسیو استات /گالوانواستات از شرکت

Palmsens هلند مدل PS4 استفاده شده است. الکترودهای مورد

استفاده نيز الكترود Ag/AgCl به عنوان الكترود مرجع

(Reference) و الكترود پلاتين به عنوان الكترود شمارشگر

(Counter) مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین به منظور تنظیم

جدول ۱: مواد شیمیایی مورد استفاده

pH محلولهای بافری از دستگاه pH متر مدل HANA HI98100 استفاده شد. همچنین پیش از استفاده از pH متر، دستگاه به کمک دو بافر با pH ۴ و ۷ کالیبره گردید.

طيف FTIR از نمونه ها با استفاده از دستگاه طيف سنج Shimadzu FT-IR 8300 انجام شد و قرصها از نمونههای مورد آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. آزمایش XRD توسط دستگاه Bruker AXS D8 با تابش AXS D8 (المعند) ثبت شد. آزمون TEM در ميكروسكوپ انتقال الكتروني فيليپس EM208 با افزايش ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت بهدست آمد. آزمایش DLS با دستگاه HORIBA-LB550 بدست آمد. نانوذرات سنتزى با استفاده از ارتعاش فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطره از این امولوسیون جهت اُنالیز TEM بر روی شبکه مس پوشش داده شده با کربن قرار گرفت. مورفولوژی نانوذرات سنتزی با بکارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Hitachi S-4160 instrument مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. طیف سنجی فوتوالكترون يرتو ايكس با استفاده از دستگاه XR3E2 (VG Al mono Ka با یک منبع Microtech) spectrometer ۱۴۸۶,۶ eV) X-ray) انجام گرفت. خواص مغناطیسی ذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش -VSM; BHV) (55 اندازه گیری شد. ترموگرامهای TGA در دستگاه Perkin $^{\circ}\mathrm{C}$ و با استفاده از گاز حامل N_2 و سرعت تغییر دمایی Elmer r min-1 مورد بررسی قرار گرفتند. سطح BET و تخلخل کاتالیزور از جذب-واجذب ايزوترم نيتروژن بوسيله روش-Brunauer Emmett-Teller (BET) مشخص شد و تعیین اندازه حفره توزيع بوسيلهى روش (BJH) توزيع بوسيلهى روش بدست آمد. مقدار مس ساپورت شده بروی نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-DAQ با دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP:Varian, Vista-pro) اندازه گیری شد. طیفهای NMR نمونه ها با استفاده از دستگاه طيف سنجى NMR avance DPX 500 MHz در حلال کلروفرم و در حضور تری-متیلسیلان (TMS) به عنوان یک مرجع داخلی ثبت گردید. آنالیز عنصری H،N،C، و S با استفاده از دستگاه تحلیل گر CHNSO مدل Thermofinigan Flash EA-1112 انجام شد. نقطه ذوب نمونهها با دستگاه Buchi 510 و در لولههای موئین اندازه گیری شد. تعیین خلوص مواد و کنترل واکنش بوسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بر روى صفحات سيليكا ژل SILG/UV 254 انجام شد.

۲-۲- روش انجام کار

در این مرحله روش انجام کار به شرح دو مرحله اصلی شرح داده می شود. در مرحله اول، عامل شناسایی پیشنهادی کاربردی در سنسور مطابق دستورالعملها سنتز و تعیین مشخصه گردیده است. در مرحله دوم، الکترود خمیر کربن با افزودن عامل شناساگر پایش یون مس طراحی می گردد. در نهایت سنسور پیشنهادی کالیبره می گردد و در یک نمونه آب نیروگاه تأمین شده از نیروگاه منتظر قائم مورد ارزیابی قرار می گیرد. ۲-۲- دستگاهها و تجهیزات

-۱-۳-۲ سنتز ساختار هسته-پوستهی Fe₃O4@SiO₂

در یک روش معمولی، مخلوطی از FeCl₃.6H₂O (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلیمول) در ۱۵ میلی لیتر آب به پلی وینیل الکل (PVA15000) به عنوان یک فعال کننده سطحی و FeCl2.4H2O (۰/۹ گرم، ۴٫۵ میلی مول) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت 30 دقیقه در 80 درجه سانتی گراد همزده شد. سپس، هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) (۱ مول/ليتر) قطره قطره با همزدن شديد براى توليد محصول جامد سياه تا زمانی که pH= 10 برسد، اضافه شد. مخلوط حاصل در حمام آب به مدت 2 ساعت در 60 درجه سانتی گراد گرم شد و محصول جامد سیاه فیلتر شد و با اتانول سه بار شسته شده و پس از آن در 80 درجه سانتی گراد برای 10 ساعت خشک شد. سپس، نانوذرات سنتزی Fe3O4 (۵۰ گرم، ۲/۱ میلیمول) در مخلوطی از اتانول (۵۰ میلی ليتر)، آب مقطر (۵ ميلي ليتر) و تترااتو كسي سيلان (TEOS) NaOH میلیلیتر) پراکنده شد و به دنبال آن 5 میلیلیتر NaOH (۱۰ درصدوزنی) قطره قطره به آن اضافه شد. این محلول به مدت 30دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس محصول Fe₃O₄@SiO₂ توسط آهنربا خارجي از هم جدا شد و با آب مقطر

و اتانول برای سه بار شسته شد و در 80 درجه سانتی گراد برای 10 ساعت خشک شد (طرح ۱) (۳۳–۳۵).

Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ MNPs التز نانوذرات مناطیسی Fe₃O₄@SiO₂ (۱ گرم) سنتز شده در مرحله قبل در ۱۰ میلیلیتر اتانول با بکارگیری امواج فراصوت پراکنده شدند و سپس ۲٫۵۰ میلیلیتر ۳–آمینوپروپیل(تریاتوکسی)سیلان (ا میلیمول) به آن اضافه شد. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط رفلاکس به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت تا نانوذرات داتودرات سنتزی با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شدند و به منظور حذف گونههای واکنش نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شد. نهایتاً نانوذرات سنتزی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک شد (طرح ۱) (۳۶, ۳۳).

۲-۳-۳ سنتز (٤-هیدروکسی ۹و۱۰-دی اکسو-۹و۱۰-دی هیدروآنتراسن-۱-ایلوکسی)-استیک اسید اتیل استر (۲)

یک مخلوطی از ۱و۴-دی هیدروکسی آنتراکوئینون (۱ میلیمول)، اتیل ۲-برومواستات (۰٫۵ میلیمول)، پتاسیم ترشیوبوتوکسی (t-BuOK

۲۸

۰٫۵ میلیمول) در ۱۰ میلیلیتر حلال DMF در دمای محیط به مدت ۱۸ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفتند. بعد از کامل شدن واکنش (مانیتور شده با TLC)، ۲۰ میلیلیتر آب اضافه و مخلوط حاصل فیلتر و خشک شد. محصول ناخالص سنتزی (۲) از طریق ستون کروماتوگرافی با بکارگیری حلال شستشوی هگزان/اتیل استات (1:1/v:v) خالصسازی شد (طرح ۱).



Fe₃O₄@SiO₂-DAQ سنتز نانوذرات -٤-٣-٢

تغییرات سطحی Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ با ۴-هیدروکسی-۹و۰۱-دی اکسو-۹و ۱۰ دی هیدروآنتراسن-۱-ایلوکسی)-استیک اسید اتیل استر (۲) از طریق تشکیل پیوند بین گروه آمینی و گروه کربونیل استر همانگونه که در طرح زیر نشان داده شده است انجام گرفت. بدین منظور، ۵٫۰ گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ و ۱ میلی مول -منظور، ۵٫۰ گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ و ۱ میلی مول -ایلوکسی-۹و۱۰-دی اکسو-۹و ۱۰ دی هیدروآنتراسن-۱-اتانول مخلوط شدند و به منظور تهیه یک سوسپانسیون هموژن تحت اتانول مخلوط شدند و به منظور تهیه یک سوسپانسیون هموژن تحت شرایط رفالکس قرار گرفتند. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط رفالکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی جداسازی، چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شدند و نهایتاً در یک آون خلا در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد خشک شدند (طرح ۱) (۳۸).

Fe₃O₄@SiO₂-DAQ- سنتز نانوذرات -٥-٣-۲ Cu(II)

به مخلوط ۵. گرم Fe₃O₄@SiO₂-DAQ و ۲۰,۸۷ گرم استات مس (Cu(OAc) (۱ میلی مول)، ۱۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی (Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) با بکارگیری یک مگنت خارجی جداسازی و سه مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته و نهایتاً در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت در یک آون خلا خشک شد (شکل ۱).



شكل ۱: فرآيند سنتزى نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ عاملدار شده با ۱و۴-دى هيدروكسى أنتراكوئينون-مس.

۲-٤- الکترود کار ۲-٤-۲- تهیه الکترود کار

به منظور تهیه ی الکترود خمیر کربن، مقدار g 0.24 گرافیت، 0.1 g ترکیب سنتزی پیشنهادی و g 0.08 ترکیب نانولوله کربنی چند دیواره در یک هاون مخلوط گردید. بعد از آن پارافین در یک ظرف در دمای ²⁰ 50–45 ذوب شد. مخلوط ترکیب انتخابگر پیشنهادی، گرافیت و MWCNT به پارافین مذاب اضافه شد و خمیری هموژن تهیه شد. این خمیر برای پر کردن یک لوله شیشهای (به قطر mm 5 mm داین دمیر لوله شیشهای وارد گردید و در آخر سطح الکترود با یک کاغذ روغنی پولیش داده شد.

۲-٤-۲- آزمون پاسخ الکترود به روش الکتروشیمیایی

هر الکترود تازه تهیه شده را در محلول $M = 10^{-4}$ یون مس حاوی M می الکترود تازه تهیه شده را در محلول M وراد داده، محلول با یک سرعت 0.05 M بافر استات در p برابر با ۵ قرار داده، محلول با یک سرعت ثابت به مدت ۲۰ دقیقه هم زده می شود. در طول این مدت استخراج خود به خودی (جریان یون مس از محلول به ساختار الکترود و بالعکس) انجام می گیرد.

نمونههای الکترود کار ساخته شده در محلول حاوی عامل یون مس در pH در حدود ۵ بافر استات 0.05 قرار داده می شوند. الکترودهای مرجع و الکترود شمارش گر در ظرف نمونه قرار داده می شود. دستگاه (PStrace 5.2) پتانسیواستات با استفاده از نرمافزار مربوط به دستگاه (PStrace 5.2) نمودارهای ولتامتری چرخهای، تست تافل و امپدانس که در نرم افزار رسم می شود را به همراه اطلاعات مربوطه به آزمایش از قبیل شیب آندی و شیب کاتدی، جریان پلاریزاسیون و سایر اطلاعات مورد نیاز به منظور پایش مس را در اختیار قرار می دهد.

۳- بحث و نتايج

بحث ها و نتایج در این تحقیق شامل دو بخش اصلی است. بخش اول پیرامون تعیین مشخصه ترکیب سنتز شده انتخابگر یون مس است.

بخش دوم پیرامون انجام آزمونهای الکتروشیمیایی، عملکردی و ارزیابی سنسور طراحی شده است.

۳-۱- تعیین مشخصه ترکیب سنتزی ۳-۱-۱- نتایج FTIR ترکیب سنتزی

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه جهت آنالیز و تحلیل شیمیایی مواد با دقت زیاد مورد استفاده قرار گرفته است. با گسترش روش های تبدیل فوریه امروز امکان آنالیز، تحلیل و بررسی مواد جامد بوسیلهی این روش ها فراهم شده است. بنابراین بررسی مرحله به مرحله سنتز نانوحسگر با بکارگیری این آنالیز مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف مادون نانوحسگر با بکارگیری این آنالیز مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف مادون قرمز نانوذرات و ترکیبات سنتزی Fe₃O4@SiO₂-Fe₃O4 (۲)، Fe₃O4@SiO₂-DAQ و -Fe₃O4@SiO₂-DAQ (1)، Cu(II) در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل (1-a) پیکهایی در ناحیه ۲۴۰۰ و ۱۶۲۰ ۲۶۲۰ مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی H-O برای نانوذرات مغناطیسی مشاهده می شود و پیک در ناحیه ¹-ON به پیوند O-Fe ترکیب Fe₃O4 مربوط می شود (شکل ۲۵). سطح نانوذرات Fe₃O4 با لایههای سیلیکا پوشش داده شده است (۹).

طيف مادون قرمز مربوط به Fe₃O₄@SiO₂ ، پیکهایی را در ناحیه ¹⁻O-Si (Fe-O) ۵۷۶ cm⁻¹ ، (ارتعاشات کششی متقارن (Si-O-Si) و¹⁻N۰۸ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و O-H (ارتعاشات کششی نامتقارن TT-IR ترکیب O-H و Fe₃O₄@SiO₂-NH₂، یکهایی در نواحی ۵۷۷، ۱۱۵۰۰-۱۱۰۰۰ (Si-O-۱۹۰۰، ۱۵۶۶ و Fe₃O₄ cm⁻¹ ظاهر شدند که بهترتیب N-۲۹۸۶ cm⁻¹ ماهر شدند که بهترتیب O-Si درتعاشات کششی O-Si، ارتعاشات کششی نامتقارن -N۰، و ارتعاشات کششی N-H هستند. همچنین پیک در ناحیه ¹⁻ (۲۹۰ -۳۹۹۰ به ارتعاشات کششی M-H مربوط می شود (شکل ۲۲).

حضور پیکهای جذبی در ناحیه ۳۰۳۱–۲۷۸۸، ۱۷۳۴، ۱۶۶۵، ۱۹۴۷ و و ¹⁻C=O، C-H که اختصاص به ارتعاشات کششی CHO دارند مؤید (استر)، C=O (کتون)، ارتعاشات خمشی CH2 و CH3 دارند مؤید سنتز ترکیب استری (۲) میباشد. همچنین پیکها در ناحیههای ۱۰۳۸ و ¹⁻Ch۹ Cm مرتبط با گروههای کربونیلی میباشسند که از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسی مولکول آنتراکوئینون ایجاد شده است (شکل ۲۵).

پیکهای جذبی در ۱۶۴۵ و ^{۱۰} ۱۵۴۴ متعلق به ارتعاشات کششی C=O (آمید و آنتراکوئینون) و C=O (پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسی حلقه) و همچنین ۱۱۵۰–۱۰۰۰ (ارتعاشات کششی Si-OSi) و ¹⁻ ۵۷۸ (ارتعاشات کششی Fe-O) نشان می دهد که نانوذرات ۵۷۸ Cm⁻¹ (ارتعاشات کششی Fe-O) نشان می دهد که است (شکل ۲۹). علاوه بر این حضور پیکهای ارتعاشی در ۳۴۰۰ (کششی O-H)، ۹۰۰۰–۲۸۸۰ (کششی C-H)، ۱۵۸۰ (کششی آمید O=O)، ۱۵۳۱ (C=O کششی می کئوردینه نشده با مس)، ۱۹۰۰ (ارتعاشات

نامتقارن Si-O-Si) و Sva Cm⁻¹) و Cu-O) نشان میدهد که نابوذرات Fe₃O4@SiO2 به خوبی با مولکولهای ۱و۴-دیهیدروکسی آنتراکوئینون مس(II) عاملدار شدهاند (شکل ۲f). (۴۳).



(b) ,Fe₃O₄ (a) شکل ۲: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (c) استر (r) استر (r) (d) ,Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ (c) ,Fe₃O₄@SiO₂
 Fe₃O₄@SiO₂-DAQ (e) و ,DAQ-Cu(II).

۲-۱-۳-نتایج XRD ترکیب سنتزی

بررسی ساختارهای کریستالی نانوذرات سنتزی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) اشعه ایکس (XRD) و Fe₃O₄@SiO₂ و Fe₃O₄@SiO₂ و Fe₃O₄@SiO₂ (Te₃O₄@SiO₂) بنانوذرات DAQ-Cu(II) در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳۵، ۳۵/۴^۵ ، ۳۵/۴^۵، ۳۵/۴^۰، ۳۵/۴^۰، ۳۵/۴^۰، ۳۵/۴^۰ ، ۲ θ =۳۰/۱⁰ ، (۴۰۰), (۲۰۱)، (۴۰۰), (۴۰۲) اختصاص داده شدهاند که به خوبی حضور هسته Fe₃O₄ با ساختارهای کریستالی را تأیید می کنند.

در شکل (۳b,c) الگوهای پراش اشعه ایکس Fe₃O₄@SiO₂ و Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) چندین پیک پراش در ناحیه Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) می دهند که کاملاً مشابه با نانوذرات Fe₃O₄ می باشد. بنابراین این موضوع نشان می دهد که تغییرات سطحی نانوذرات Fe₃O₄ منجر به تغییر فاز نمی شود. بعد از پوشش نانوذرات Fe₃O₄ با سیلیکا و عامل دار شدن سطحی، شدت پیکها به طور

مجله مواد نوین. ۱٤+۱؛ ۱۳ (٤٩): ۸٥-۷۲

واضح کاهش مییابد و یک پیک پهن مربوط به سیلیکات بی شکل در ناحیه ۲۰۰–۱۰ در طیف دیده می شود (شکل ۳۵). برای نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II)، بخاطر اثر تداخلی سیلیکات بی شکل و ترکیبات آلی پیک پهن به زاویه های پایین تر منتقل می شود (شکل ۳۵).

همچنین اندازه ذرات کریستالی میانگین Fe₃O₄ از طریق معادله شرر و از طریق پیک (۳۱۱) قابل محاسبه میباشد. بر این اساس اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شده از طریق معادله شرر برای نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ -DAQ- و Fe₃O₄@SiO₂ ،Fe₃O₄ (II) به ترتیب برابر با ۱۲,۶۴، ۲۶٫۶۴ و ۱۴٫۵۳ نانومتر میباشد (۴۹, ۴۹).



(b) ${}_{6}Fe_{3}O_{4}$ (a) شىكل ٣: طرح پراش اشعه ايكس براى نانوذرات (b) ${}_{6}Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}-DAQ-Cu(II)$ (c) ${}_{6}Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}$

TEM ،SEM و DLS و DLS ترکیب سنتز شده $Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}(b)$ و $Fe_{3}O_{4}(a)$ مورفولوژی نانوذرات سنتزی $Fe_{3}O_{4}(a)$ با بکارگیری میکرسـکوپ الکترونی روبشـی همانگونه که در شـکل FE- قابل مشاهده میباشد مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر ۴a,b SEM نشان می دهد که نانوذرات Fe₃O4 به طور موفقیت آمیزی با لایه سیلیکا پوشش داده شدهاند و این نانوذرات دارای مورفولوژی تقریباً کروی میباشــند یکی از راههای تشــخیص دقیق اندازه مواد نانویی، استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) می باشد. بنابراین مورفولوژی و ساختارهای نانوذرات سنتزی در مراحل مختلف با بكارگیری میكرسـکوپ الكترونی عبوری مورد بررسـی قرار گرفت (شـکل ۴c-e). تصویر TEM آشـکار میسازد که قطر نانوذرات Fe₃O4 حدود ۱۰ نانومتر و به صورت یکدست و یکنواخت میباشند (شــكـل ۴C). بعد از پوشــش بـا لـايـه ســيليكـا قطر نـانوذرات افزایش و حدود ۲۰ نانومتر خواهد شد که ضخامت Fe $_3O_4@SiO_2$ لایه سیلیکا تقریباً برابر با ۱۰ نانومتر میباشد (شکل ۴d). همچنین تصوير TEM نشان مىدهد كه نانوذرات - Fe₃O₄@SiO₂ DAQ-Cu(II) به شکل کروی با قطر تقریبی ۵۰ نانومتر میباشند (شکل ۴е).

همچنین توزیع اندازه ذرات برای نانوذرات سنتزی Fe₃O₄ ، Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) و Fe₃O₄@SiO₂ مطابق با شکل f-h شکل ۴ مورد بررسی قرار گرفت. این توزیع اندازه ذرات به ترتیب در مقادیر ۱۲، ۲۰ و ۵۰ نانومتر متمرکز میباشند که در توافق خوبی با اندازه ذرات مشاهده شده در تصاویر TEM میباشند.



(e) Fe₃O₄@SiO₂ (d) ،Fe₃O₄ (c) TEM شكل ۴: تصاویر Fe₃O₄@SiO₂ (b) ،Fe₃O₄ (a) نانوذرات (Fe₃O₄@SiO₂ (b) ،Fe₃O₄@SiO₂ -DAQ-Cu(II) (h) و تصاویر Fe₃O₄@SiO₂ (g) ،Fe₃O₄ (f) و توزیع اندازه ذرات (Fe₃O₄@SiO₂ -DAQ-Cu(II) (h) و Fe₃O₄@SiO₂ (b) ،Fe₃O₄@SiO₂ (c) + Fe₃O₄@SiO₂ -DAQ-Cu(II) (h) و Fe₃O₄@SiO₂ (f) + Fe₃O₄@SiO₂ (f) + Fe₃O₄@SiO₂ - DAQ-Cu(II) (h) (h) و Fe₃O₄@SiO₂ (f) + Fe₃O₄@SiO₂ (f) + Fe₃O₄@SiO₂ - Fe₃O₄@SiO₂ - DAQ-Cu(II) (h) (h) و Fe₃O₄@SiO₂ (f) + Fe₃O₄@SiO₂ (f) + Fe₃O₄@SiO₂ - Fe₃O₄ = Fe₃O₄@SiO₂ - Fe₃O₄@SiO₂ - Fe₃O₄@SiO₂ - Fe₃O₄ = Fe₃O₄ - Fe₃O₄ = Fe₃O₄ = Fe₃O₄ - Fe₃O₄ = Fe₃O₄ = Fe₃O₄ - Fe₃O₄ = Fe

خواص مغناطيسي نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ ،Fe₃O₄ و Fe₃O₄ و Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) استفاده از مغناطيس ۲−۱−٤ نتایج VSM ترکیب سنتزی

نمونه مرتعش (VSM) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵۹۸). نتایج نشان میدهد که مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذرات Fe3O4@SiO2-DAQ و Fe3O4@SiO2@Fe3O4 (II) به ترتیب برابر با ۶۴۸٬ ۶۴۸ و ۴۰۹۳ میباشد. آن واضح است که مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات Fe3O4 با افزایش سیلیکا و لیگاند کمپلکس تدریجاً کاهش مییابد. این نانوذرات سوپرپارامغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای ممانهای مغناطیسی دائمی نمیباشند اما در حضور میدان مغناطیسی مسئولیت مغناطیسی خود را بروز میدهند (شکل ۵۵).

۵–۱–۳ نتایج TGA ترکیب سنتزی

بررسی آنالیز حرارتی-وزنی (TGA) نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ و -۷۰۰ جرارتی Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) در یک دامنه حرارتی ۵۰۰ ۵۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت (شکل ۵C). این نانوذرات دو مرحله کاهش وزنی را در این دامنه دمایی از خود نشان میدهند که کاهش

زیر دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد مربوط به حذف حلال یا آب می باشد درحالیک ه مرحله کاهش وزنی ثانویه در دمای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد مربوط به تجزیه ترکیبات آلی روی بستر مغناطیسی می باشد. مطابق با شکل ۵۵۲۵ کاهش وزنی در دامنه ۲۰۰–۵۰ درجه سانتی گراد مربوط به نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ بخاطر تبخیر آب و اتانول جذب سطحی می باشد در حالیکه کاهش وزنی بین دمای ۵۶۰– ۲۰۰ درجه سانتی گراد بدلیل آزاد شدن آب ساختاری از نانوذرات می باشد (۴۶).

منحنی TGA برای نانوذرات (II) Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu یک کاهش وزن اولیه ۵٫۱ درصد در زیر دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد نشان میدهد که بخاطر حذف مولکول های آب از گروه های هیدروکسی سطحی میباشد. همچنین کاهش وزنی حدود ۲۴٫۸ درصد در دامنه ۲۰۰–۲۰۰ درجه سانتی گراد بدلیل تجزیه ترکیبات آلی بروی سطح نانوذرات میباشد (شکل ۵Cb).



شکل ۵: منحنیهای مغناطیسی در ۲۶ درجه سانتیگراد برای نانوذرات (Ee₃O₄@SiO₂ (b) ،Fe₃O₄ (a) و Fe₃O₄@SiO₂-DAQ - (c) و (c) -Fe₃O₄@SiO₂ (a) (a) فرآیند جداسازی (E) فرآیند جداسازی (E) فرآیند جداسازی (Ee₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) (b) و Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) (b) جو₃O₄@SiO₂

۲-۱-۳ نتایج XPS ترکیب سنتزی

به منظور بررسـی حالت اکسایش مس در نانوذرات سـنتزی Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) فوتوالکترونی پرتو ایکس استفاده شد و انرژی پیوندی (Binding بدسـت آمده از نانوذرات سـنتزی با موقعیت پیکها در Cu²⁺ 2p_{3/2} و Cu²⁺ 2p_{1/2} و Cu²⁺ 2p_{3/2} که پیکهای اصلی Cu 2p_{3/2} و cu 2p_{1/2} و Cu که پیکهای اصلی Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II) (II) میباشد که نشاندهنده آن است که Cu 2 به حالت مس دوظرفیتی وجود دارد (۴۷).



ICP -۱−۷ نتایج ICP ترکیب سنتزی

به منظور تعیین مقدار مس در ساختار نانوذرات -Fe₃O₄@SiO₂ مندر DAQ-Cu(II) از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی استفاده شد. نتایج حاصل نشان میدهد که مقدار یون مس ساپورت شده بروی نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-DAQ برابر با ۲۳ mmol/g می باشد.

BET -۱−۳- نتایج BET ترکیب سنتزی

بطور تجربی می توان مساحت سطح نانو ذرات را بوسیله آنالیز ایزوترمهای جذب نیتروژن یا دیگر گازها و با استفاده از معادله BET بدست آورد. ناحیه سطح ویژه و قطر منافذ نانوذرات سنتزی با بکارگیری روشهای BET و BJH محاسبه شدند و نتایج نشان بکارگیری روشهای BET و Fe₃O4 محاسبه شدند و نتایج نشان Fe₃O4@SiO₂-DAQ-Cu(II) به ترتیب برابر با ۴۸۰، ۴۸۰ و gr m²/g می باشد (جدول ۱).

جـدول۱: نـتايج BET نـانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ ،Fe₃O₄@SiO₂ و Fe₃O₄@SiO₂-DAQ-Cu(II).

رديف	نمونه	ناحيه	حجم منافذ	میانگین
		سطح	(cm ³ /g)	قطر
		ويژه		منافذ
		(m ² /g)		(nm)
١	Fe ₃ O ₄	۴۸۰	۰,۸۰۳	1,784
۲	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	۴۳۰	۰,۷۵۵	١,٧٨٧
٣	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -	388	۰,۷۳۰	۱,۸۳۳
	DAQ-Cu(II)			

Elemental Analysis و NMR و -۱-۳- نتايج تركيب سنتزى

(۴–هیدروکسی ۹و۱۰–دی اکسو–۹و۱۰–دی هیدروآنتراسن–۱– ایلوکسی)–استیک اسید اتیل استر (۲)

M.p. 155 °C; ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (t, *J*= 7.1 Hz, 3H), 4.15-4.26 (q, 2H), 4.71 (s, 2H), 7.16 (d, *J*= 9.3 Hz, 1H), 7.30 (d, *J*= 9.3 Hz, 1H), 7.65-7.70 (m, 2H), 8.13-8.16 (m, 2H), 12.91 (s, 1H); ¹³C NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (C₂₄), 61.4 (C₂₀), 68.1 (C₁₇), 126.0 (C₈), 126.3 (C₉), 127.3 (C₁₂), 128.2 (C₃), 132.1 (C₆), 133.4 (C₁₃), 134.6 (C₁,C₂), 134.7 (C₄,C₅), 152.1 (C₁₄), 158.7 (C₁₁), 168.7 (C₁₈), 181.2 (C₁₀), 188.6 (C₇); FT-IR (KBr, Cm⁻¹): 583, 730, 786, 1023, 1054, 1105, 1165, 1205, 1356, 1427, 1592, 1636, 1666, 1734, 2995, 3439; Anal. Calcd for C₁₈H₁₄O₆: C, 66.26; H, 4.32%; Found: C, 66.11; H, 4.43%.



شکل ۸: طیف C-NMR ترکیب (۲)

۳-۲- طراحي الكترود شناسايي يون مس

۲-۱- بهینه سازی درصد ترکیبات الکترود خمیر کربن شناسا گر یون مس

در این بخش نسبت ترکیبات سازنده الکترود CPE شامل گرافیت، پارافین، ترکیب سنتزی و MWCNTs بهینه می گردد. بهینه سازی بر اساس بررسی پاسخ در منحنی CV و DPV بر اساس افزایش شدت پیک اکسیداسیون یون مس بررسی می گردد.

بهینه مقدار گرافیت برای الکترود شناساگر مس در حدود g 0.24 میباشد. افزایش مقدار گرافیت تا g 0.24 منجر به افزایش پاسخ می شود. اما با افزایش بیشتر از g 0.24 معین پاسخ کاهش می یابد. افزایش اولیه به خاطر توانایی انتقال الکترون میباشد. به هر حال، مقادیر زیاد گرافیت باعث کاهش مقدار ترکیب سنتزی شناساگر در سطح الکترود شده و در نتیجه کاهش سایتهای فعال و کاهش پاسخ سنسور می باشد.

در این تحقیق مقدار g 0.1 ترکیب سنتزی به عنوان مقدار بهینه انتخاب میگردد. مقادیر بالاتر از g 0.1 از ترکیب شناساگر مس در حدود بیشتر از g 0.1 پاسخ سنسور را ۲۰٪ کاهش خواهد داد. زمانیکه مقدار ترکیب انتخابگر سنتزی از g 0.1 بیشتر میشود هدایت الکترود کاهش می یابد زیرا پلیمر یک ماده نارسانا است. در نتیجه مقادیر زیاد

ترکیب سنتزی در کامپوزیت هدایت سنسور را کاهش داده و کاهش پاسخ را به دنبال دارد. این در حالی است که سایتهای شناسایی یون مس افزون می گردد.

حداقل مقدار g 0.08 از کامپوزیت باید پارافین پیوند دهنده باشد تا خواص شیمیایی و فیزیکی الکترود مناسب باشد. کمتر از این مقدار پارافین، تهیه ی خمیر کربن بسیار سخت می باشد زیرا در مقادیر ناچیز پارافین خمیر کربنی به سختی تهیه می شود و بسیار شکننده است. مقادیر بسیار زیاد پیونددهنده، اثر بسیار منفی بر کارایی الکترود دارد و منجر به کاهش پاسخ می شود زیرا پیونددهنده نارسانا است و هدایت الکترود را کاهش می دهد.

با افزایش مقدار MWCNT از مقدار g 0.0-0 در کامپوزیت CPE پاسخ الکترود به اندازه ی 0.5 واحد افزایش پیدا می کند. همانطور که قبلاً گزارش شده است MWCNT می تواند کارایی سنسور را به دو دلیل افزایش هدایت کامپوزیت و بهینه کردن خواص انتقال بار افزایش دهد. با افزایش مقدار MWCNT از g 0.02 تا 2000 پاسخ الکترود کاهش پیدا می کند. از آنجایی که پاسخ الکترود تحت تاثیر دو فاکتور قرار هدایت توده الکترود و در دسترس بودن مکانهای فعال در سطح الکترود است. لذا مقادیر زیاد MWCNT سایتهای انتخابگر را در سطح الکترود کاهش می دهد. از این رو در اینجا، یک شرایط بینابین بهینه با میزان g 0.02 از MWCNT انتخاب می گردد.

رفتار الکتروشیمیایی یون مس توسط یک الکترود بهینه شده CPE با ترکیب شناساگر سنتزی بررسی میگردد. برای این هدف، الکترود PE وارد سل الکتروشیمیایی حاوی M 0.05 بافر استات با PE در سل الکتروشیمیایی حاوی M 0.05 بافر استات با برابر با ۵ و محلول mM 1 یون مس میشود و سپس روش VV انجام میگردد. مکانیسم اکسیداسیون یون مس در شکل ۹ زیر نشان انجام میگردد. مکانیسم احتمالی در مقالات نیز پیشنهاد شده است. بر اساس شکل ۹ یون مس در یک مرحله به صورت کامل به است. بر اساس شکل ۹ یون مس در یک مرحله به صورت کامل به مس (II) در ناحیه حدود V 0.2 اکسید می گردد. در برگشت یون مس (II) به فلز مس در ناحیه V 0.2- احیاء می گردد. پیک اکسیداسیون و احیاء مس بطور کامل برگشت پذیر است و هر دو پیک اکسیداسیون و احیاء در نمودار CV مشخص است.

همانطور که در شکل ۹ مشاهده میگردد پس از بهینهسازی درصد ترکیب الکترود ساخته شده روش DPV برای یک نمونه یون مس به غلظت 1 mM در بافر استات به غلظت M 0.05 در pH برابر ۵ مورد آنالیز و بررسی قرار میگیرد. همانطوری که در شکل ۹ مشاهده میگردد پیک شارپ یون مس در بازه حدود V 0.25 مشاهده می-گردد. همچنین لازم به ذکر است که پیک زمینه در ناحیه ولتاژ مورد نظر فاقد پیک و سطح جریان پایینی را دارا میباشد. همچنین نتایج UPV الکترود CPE بهینه از نقطه نظر پتانسیل اکسیداسیون نتایج CV نمونه را نیز تایید می کند. موارد نشان دهنده پیک اکسیداسیون مس در بازه V 0.20 است.

۳-۲-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی مس با روشهای DPV و CV



شکل ۹: a) منحنی رفتار الکتروشیمیایی الکترود پیشنهادی در ساختار بهینه شده الکترود خمیر کربن در محلول 1 mM یون مس و منحنی DPV الکترود بهینه شده حاوی ترکیب سنتزی پیشنهادی در محلول ۱ mM یون مس.

۳-۲-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی یون مس با روش پتانسیومتری

برای انجام تمام اندازه گیریهای پتانسیومتری در نمونههای استاندارد از الکترود با بهینه (g 0.1 ترکیب انتخابگر ، g 0.24 گرافیت، 0.08 g پارافین و MWCNT (0.02 g MWCNT) استفاده شده است. منحنی کالیبراسیون از محلولهای استاندارد و با به کارگیری روش الکتروشیمیایی پتانسیومتری به دست میآید. گستره خطی روش، معادله

خط، میزان انحراف از خطی بودن و مزاحمت ها در روش پتانسیومتری مورد محاسبه قرار میگیرد. حد تشخیص روش و ضریب تغییرات روش به ترتیب نیز مورد بررسی قرار میگیرد.

همانطوری که در منحنی کالیبراسیون مشاهده میگردد، زمانی که پتانسیل به صورت تابعی از لگاریتم غلظت رسم میگردد مطابق رابطه نرنست منحنی کالیبراسیون از یک تابع خطی پیروی میکند. بر اساس داده های منحنی کالیبراسیون حد تشخیص روش ${
m M}~^{70}{
m M}$ و بازه خطی روش برابر ${
m M}~^{10}{
m -10}{
m I}$ است.



و b) شکل ۵۰: a) پاسخ پتانسیومتری سنسور پیشنهادی در پله های غلظتی در بازه M $^{2} - 10^{-8} - 10$ در بافر زمینه استات با pH 5 و b) منحنی (a) باسخ پتانسیومتری سنسور پیشنهادی در پله های غلظتی $^{2} - 10^{-8} - 10^{-8}$ در بافر استات.

بر اساس دادههای بدست آمده در آزمون انتخابگری پاسخ سنسور به یون مس در قیاس با سایر یونهای مزاحم شامل سرب، روی و کادمیوم، الکترود طراحی شده انتخابگری مناسبی را از خود نشان می دهد. بر اساس شکل ۱۱ پاسخ الکترود به یون هدف و تمامی یونهای مزاحم از تابع نرنست پیروی می کند و شیبی در حدود RV/dec یونهای مزاحم از همانطوری که مشاهده می گردد عرض از مبدا یون مس نسبت به سایر یونهای مزاحم ها در حدود T00 بیشتر است که حکایت از انتخابگری یون مس نسبت به یونهای سرب، روی و کادمیوم دارد.



شکل ۱۱: پاسخ انتخابگری سنسور پیشنهادی الکترود مس بر اساس مزاحم های یون سرب، روی و کادمیوم

بر اساس نتایج جدول زیر الکترود طراحی شده با توجه به ضریب Kij بالای بدست آمده برای یون مس نسبت به سایر یونهای مزاحم سرب، روی و کادمیوم پاسخ بسیار ایده آلی در نمونههای حقیقی و بطور ویژه در نمونههای نیروگاهی داشته باشد. بر اساس نتایج جدول میزان Kij در حدود ۲، ۳ و ۵ برای یونهای سرب، روی و کادمیوم بدست آمده است.

جدول۲: جدول محاسبه ضریب انتخاب گزینی Kij برای فلزات یون فلزات مزاحم سرب، روی، کادمیوم، سدیم و پتاسیم.

Interference				
Ion	Cu	Pb	Zn	Cd
Slope	28.37	27.9	28.1	27.24
Intercept	218.10	174.04	141.023	104.20
r ²	0.999	0.999	0.999	0.998
Kij	-	-2.87	-3.99	-5.26

۳-۳- کاربرد سنسور در نمونههای آب چرخه خنککن نیروگاهی

برای اندازه گیری مس در نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاه، نمونه آب چرخه خنک کن نیروگاه منتظر قائم با اضافه کردن 1 ml بافر استات به غلظت 1 M در 5=pH به pH بهینه رسانده شده است. سپس پلههای غلظتی مس به آن اضافه می شود. الکترودهای بهینه در نمونه حقیقی فرو برده می شود و پس از ثبات پاسخ سنسور در حدود ۲ تا ۳ دقیق پتانسیل خوانده و بر اساس منحنی کالیبراسیون غلظت محاسبه می گردد.

در ادامه غلظت مس در نمونه آب نیروگاهی به روش استاندارد دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. نتایج دستگاه جذب اتمی مقدار مس نمونه آب نیروگاهی را حدود 0.238 ppm نشان میدهند و نتایج روش مرجع مقدار آن را 0.24 ppm نشان میدهد. روش سنجش مطرح شده نیاز به مرحله آمادهسازی نمونه ندارد. این روش قادر به اندازه گیری مقادیر بسیار ناچیز مس در نمونههای آب چرخه خنک کن می باشد.

جدول ۳: نتایج عملکرد سنسور پیشنهادی در نمونه آب چرخه خنککن نیروگاه

			-
Sampla	Cu/ppm -	Cu/ ppm	RSD
Sample	Sensor	– Ref.	(%)
	0.23	0.24	1.2
Cooling	0.25	0.23	0.8
Tower	0.22	0.24	0.7
Sample	0.24	0.25	0.7
	0.25	0.24	0.6

٤- نتيجه گيرى

Analysis of Microbial Influenced Corrosion in Cooling Tower of Shahid Mofateh Power Plant. journal of New Materials. 2023;13(50):46-59.

^V. Esmaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Ghaseminejad H. Investigation of water consumption in Shahid Montazer Ghaem steam Power Plant and technical-economic evaluation of the boilers' blowdown recycling solutions. Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran. 2024;42(4):177-89.

^A. Ghahraman Afshar M, Ghaseminejad H, Esmaeilpour M. Microbial Corrosion in Cooling Water of Lushan Shahid Beheshti Power Plant. journal of New Materials. 2022;13(49):26-15.

⁴. Ghahraman Afshar M, Rajabi M, Payehghadr M, Bahrami Panah N. Fe3O4@ SiO2 Magnetic Core-Shell Nanoparticles Functionalized with 1, 4dihydroxyanthraquinone as an Effective and Recyclable Adsorbent for Removal of Copper Ion from Aqueous Solutions. Applied Chemistry Today. 2024;19(73):123-38.

••. Afshar MG, Tercier-Waeber M, Wehrli B, Bakker E. Direct sensing of total alkalinity profile in a stratified lake. Geochem Perspect Lett. 2017;3(1):85-93.

1). Pankratova N, Ghahraman Afshar M, Yuan D, Crespo GA, Bakker E. Local acidification of membrane surfaces for potentiometric sensing of anions in environmental samples. ACS sensors. 2016;1(1):48-54.

17. Layeghi A, Payehghadr M, Afshar MG, Panah Fe^rO4@ NB. SiO2 magnetic core-shell nanoparticles functionalized with-1. 4dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent cadmium from aqueous solutions. Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering. 20. V-T:(T)V; TT

۱۳. Ghahraman Afshar M, Zarabadi M, Soleimani M. Dendrimer Polymer Functionalized Fe3o4@ Sio2 Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application as an Adsorbent for Heavy Metal Removal. Characterization and Application as an Adsorbent for Heavy Metal Removal.

1 £. Esmaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Kazemnejadi M. Removal of Lead Metal Ion from Aqueous Solution with Fe3O4@ SiO2 Core-Shell Magnetic Nanoadsorbent Functionalized with Polyvinyl Alcohol. Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering. 2024;8(1):12-25.

Yo. Esmaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Noroozi Tisseh Z, Ghahremanzadeh R. Evaluation of the Performance of MnFe2O4 Nanoparticles Functionalized with N-Phosphonomethyl Amino Diacetic Acid as an Effective Magnetic Nanosorbent for the Removal of Ni (II), Pb (II), V (V) Ions from Aqueous Solutions. Iranian Chemical Engineering Journal. 2023;22(130):90-104. در این تحقیق یک ترکیب سنتزی پیشنهادی به عنوان عنصر شناساگر یون مس در ساختار CPE استفاده می شود و MWCNT برای بهبود خواص هدایت در الکترود به کار گرفته می شود. الکترود طراحی شده دارای حد تشخیص در حدود M 7 10 و بازه خطی روش برابر یون مس در نمونههای نیروگاهی استفاده گردید که نتایج بدست آمده از روش پیشنهادی با روش مرجع در تطابق قرار دارد. نتایج حاکی از آن است که اندازه گیری مس در نمونههای پیچیده نظیر آب چرخه زرد. الکترود تهیه شده حساسیت بالا، انتخابگری قابل قبول، پایداری دارد. الکترود تهیه شده حساسیت بالا، انتخابگری قابل قبول، پایداری ارزان است. از نقطه نظر فنی–اقتصادی هزینه طراحی و ساخت حسگر ارزان است. از نقطه نظر فنی–اقتصادی هزینه طراحی و ساخت حسگر موجود در بازار بسیار پایین می باشد.

٥- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی و ایجاد بستر مناسب علمی از گروه شیمی و فرآیند پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می آورند.

٦- مراجع

¹. Afshar MG, Esmaeilpour M, Ghaseminejad H. Microbial corrosion affected by environmental factors in cooling tower of Bandar Abbas power plant. Journal of Environmental Studies. 2024;49.(1)

^Y. Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Namaki Shooshtari N. Microbial corrosion in cooling tower of ramin power plant: determination and corrective solution. Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian). 2023;34(4):97-108.

^w. Ghahraman Afshar M, Azimi M, Habibi N, Esmaeilpour M. Providing Operational Solution to Reduce Water Consumption of Cooling Water Cycle in Montazer Ghaem Power Plant by Chemical Modification of Clarifier Water. Iranian Chemical Engineering Journal. 2023.

 ξ . Esamaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Faghihi M, Rafiei M. Investigation of Water Consumption in Loshan Power Plant and Technical-Economic Evaluation of the Suggested Solutions to Modify the Consumption Pattern. Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian). 2023;34(3):1-20.

•. Afshar MG, Azimi M, Habibi N, Masihi H, Esameilpour M. Batch and continuous bleaching regimen in the cooling tower of Montazer Ghaem power plant. Journal of Hazardous Materials Advances. 2023;11:100339.

¹. Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Ghaseminejad H, Esmaeili N. Detection and

YA. Soleimani M, Afshar MG. Potentiometric sensor for trace level analysis of copper based on carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. International Journal of Electrochemical Science. 2013;8(6):8719-29.

^{Y ¶}. Soleimani M, Afshar MG, Ganjali MR. High selective methadone sensor based on molecularly imprinted polymer carbon paste electrode modified with carbon nanotubes. Sensor Letters. 2013;11(10):1983-91.

 r •. Soleimani M, Afshar MG. Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminum potentiometric sensor based on carbon paste electrode. Russian Journal of Electrochemistry. 2014;50:554-60.

^(*). Chong SY, Lee J-R, Yun C-Y, Sohn H. Design of copper/carbon-coated fiber Bragg grating acoustic sensor net for integrated health monitoring of nuclear power plant. Nuclear Engineering and design. 2011;241(5):1889-98.

^{γγ}. Hashemian H, Bean WC. Sensors for nextgeneration nuclear plants: Fiber-optic and wireless. Nuclear science and Engineering. 2011;169(3):262-78.

۳۳. Esmaeilpour M, Javidi J. Fe3O4@ SiO2-imid-PMAn Magnetic Porous Nanosphere as Reusable Catalyst for Synthesis of Polysubstituted Quinolines under Solvent-free Conditions. Journal of the Chinese Chemical Society. 2015;62(4):328-34.

^ψ ٤. Sardarian AR, Eslahi H, Esmaeilpour M. Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe3O4@ SiO2 by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst. Applied Organometallic Chemistry. 2019;33(7):e4856.

^{ro}. Dindarloo Inaloo I, Esmaeilpour M, Majnooni S, Reza Oveisi A. Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride. ChemCatChem. 2020;12(21):54. 9 - 7

***7.** Dindarloo Inaloo I, Majnooni S, Eslahi H, Esmaeilpour M. Air-Stable Fe3O4@ SiO2-EDTA-Ni (0) as an Efficient Recyclable Magnetic Nanocatalyst for Effective Suzuki-Miyaura and Heck Cross-Coupling via Aryl Sulfamates and Carbamates. Applied Organometallic Chemistry. 2020;34(8):e5662.

^{rv}. Esmaeilpour M, Zahmatkesh S, Fahimi N, Nosratabadi M. Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe3O4@ SiO2 nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira crosscoupling reactions. Applied Organometallic Chemistry. 2018;32(4):e4302.

^r^A. Esmaeilpour M, Javidi J, Zahmatkesh S. Onepot synthesis of 1-and 5-substituted 1H-tetrazoles using 1, 4-dihydroxyanthraquinone–copper (II) Schätz A, Hager M, Reiser O. Cu (II)-Azabis (oxazoline)-Complexes Immobilized on Superparamagnetic Magnetite @Silica-Nanoparticles: A Highly Selective and Recyclable Catalyst for the Kinetic Resolution of 1, 2-Diols. Advanced Functional Materials. 2009;19(13):2109-15.

¹V. Zhang F, Wu X, Liang C, Li X, Wang Z, Li H. Highly active, water-compatible and easily separable magnetic mesoporous Lewis acid catalyst for the Mukaiyama–Aldol reaction in water. Green Chemistry. 2014;16(8):3768-77.

¹^A. Xu C, Xu K, Gu H, Zheng R, Liu H, Zhang X, et al. Dopamine as a robust anchor to immobilize functional molecules on the iron oxide shell of magnetic nanoparticles. Journal of the American Chemical Society. 2004;126(32):9938-9.

¹⁹. Zhao Y-N, Yu B, Yang Z-Z, He L-N. Magnetic base catalysts for the chemical fixation of carbon dioxide to quinazoline-2, 4 (1 H, 3 H)-diones. RSC Advances. 2014;4(55):28941-6.

Y. Gu J, Zhang W, Yang X. Preparation of a superparamagnetic MRI contrast agent with a tumor targeting function. Materials Letters. 2013;94:8-10.

⁽¹⁾. Wu S-H, Hung Y, Mou C-Y. Mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers. Chemical Communications. 2011;47(36):9972-85.

^{YY}. Sardarian AR, Mohammadi F, Esmaeilpour M. Dendrimer-encapsulated copper (II) immobilized on Fe 3 O 4@ SiO 2 NPs: a robust recoverable catalyst for click synthesis of 1, 2, 3-triazole derivatives in water under mild conditions. Research on Chemical Intermediates. 2019;45:1437-56.

۲۳. Fan F-L, Qin Z, Bai J, Rong W-D, Fan F-Y, Tian W, et al. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe3O4@ SiO2 composite particles. Journal of environmental radioactivity. 2012;106:40-6.

 $7 \pm$. Safir I, Ngo KX, Abraham JN, Afshar MG, Pavlova E, Nardin C. Synthesis and structure formation in dilute aqueous solution of a chitosan-DNA hybrid. Polymer. 2015;79:29-36.

Yo. Afshar MG, Crespo GA, Bakker E. Thin-layer chemical modulations by a combined selective proton pump and ph probe for direct alkalinity detection. Angewandte Chemie. 2015;127(28):8228-31.

^{Y7}. Crespo GA, Afshar MG, Bakker E. Reversible sensing of the anticoagulant heparin with protamine permselective membranes. Angewandte Chemie. 2012;124(50):12743-6.

۲۷. Soleimani M, Afshar MG, Shafaat A, Crespo GA. High-Selective Tramadol Sensor Based on Modified Molecularly Imprinted Polymer Carbon Paste Electrode with Multiwalled Carbon Nanotubes. Electroanalysis-۱۱۰۹:(°)۲۰;۲۰۱۳ multi-walled carbon nanotubes and a study of its catalytic activity as an efficient heterogeneous catalyst for a click approach to the three-component synthesis of 1, 2, 3-triazoles in water. Advanced Synthesis & Catalysis. 2009;351(14-15):2391-410.

 $\xi \xi$. Inaloo ID, Majnooni S, Eslahi H, Esmaeilpour M. N-Arylation of (hetero) arylamines using aryl sulfamates and carbamates via C–O bond activation enabled by a reusable and durable nickel (0) catalyst. New Journal of Chemistry. 2020;44(31):13266-78.

[¢]°. Li W, Zhang B, Li X, Zhang H, Zhang Q. Preparation and characterization of novel immobilized Fe3O4@ SiO2@ mSiO2–Pd (0) catalyst with large pore-size mesoporous for Suzuki coupling reaction. Applied Catalysis A: General. 2013;4.^Y^γ-^ο¹.⁷^ο

 ξ ¹. Kazemnejadi M, Mahmoudi B, Sharafi Z, Nasseri MA, Allahresani A, Esmaeilpour M. Copper coordinated-poly (α -amino acid) decorated on magnetite graphene oxide as an efficient heterogeneous magnetically recoverable catalyst for the selective synthesis of 5-and 1-substituted tetrazoles from various sources: A comparative study. Applied Organometallic Chemistry. 2020;34(2):e5273.

 ξV . Rathore PS, Patidar R, Thakore S. Nanoparticlesupported and magnetically recoverable organic– inorganic hybrid copper (II) nanocatalyst: a selective and sustainable oxidation protocol with a high turnover number. RSC Advances. 2014;4(77):41111-21. supported on superparamagnetic Fe3O4 @SiO2 magnetic porous nanospheres as a recyclable catalyst. Applied Organometallic Chemistry. 2016;30(11):897-904.

^{**r**9}. Inaloo ID, Majnooni S, Esmaeilpour M. Superparamagnetic Fe3O4 nanoparticles in a deep eutectic solvent: An efficient and recyclable catalytic system for the synthesis of primary carbamates and monosubstituted ureas. European Journal of Organic Chemistry. 2018;2018(26):3481-8.

 \mathfrak{t} . Zhao L, Yu X, Yu J, Zhou Y, Ehrlich SN, Hu YS, et al. Remarkably improved electrode performance of bulk MnS by forming a solid solution with FeS–understanding the Li storage mechanism. Advanced Functional Materials. 2014;24(35):5557-66.

ε). Esmaeilpour M, Sardarian AR, Jarrahpour A, Ebrahimi E, Javidi J. Synthesis and characterization of β-lactam functionalized superparamagnetic Fe 3 O 4@ SiO 2 nanoparticles as an approach for improvement of antibacterial activity of β-lactams. RSC Advances. 2016;6(49):43376-87.

 ξ ^Y. Esmaeilpour M, Sardarian AR, Firouzabadi H. Theophylline supported on modified silica-coated magnetite nanoparticles as a novel, efficient, reusable catalyst in green one-Pot synthesis of spirooxindoles and phenazines. ChemistrySelect. 2018;3(32):9236-48.

 ξ ^{π}. Sharghi H, Beyzavi MH, Safavi A, Doroodmand MM, Khalifeh R. Immobilization of porphyrinatocopper nanoparticles onto activated