

# توسعه یک حسگر ولتامتری برای اندازه گیری هیدرازین با استفاده از الکترو اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم

زهرا دوراندیش، ایران شیخ شعاعی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

**چکیده:** در این کار، ابتدا نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم با موفقیت سنتز شد. نانو کامپوزیت سنتز شده با روش های مختلفی از جمله تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDS) و الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) مورد بررسی و تایید قرار گرفت. سپس یک حسگر الکتروشیمیایی بر پایه الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم جهت اندازه گیری هیدرازین طراحی و ساخته شد. مساحت سطح بالا و مکان های انتقال الکترون از چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت و رسانایی نانوذرات پالادیوم یک حسگر الکتروشیمیایی حساس برای آنالیز هیدرازین فراهم کرد. روش های ولتامتری چرخه ای، ولتامتری پالس تفاضلی و کروئومپرومتری برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکتروکود ساخته شده استفاده شد. در شرایط آزمایشگاهی، حسگر طراحی شده محدوده غلظتی خطی از ۰/۰۴ تا ۵۶۰/۰ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۰۱ میکرومولار را برای تشخیص هیدرازین نشان داد. کاربرد حسگر پیشنهادی برای تشخیص هیدرازین در نمونه های آب آشامیدنی و آب رودخانه با نتایج رضایت بخشی مورد ارزیابی قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** هیدرازین، الکتروکود اصلاح شده، نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم، ولتامتری.

\*shoaie@uk.ac.ir

داشته و از طریق ریه، پوست و دستگاه گوارش جذب و در سراسر بدن پخش می شود. قرار گرفتن در معرض هیدرازین به مدت زیاد باعث تحریک گلو، سوزش چشم و بینی، سردرد، آسیب های کلیوی، ریوی و مجاری تنفسی می شود [۳ و ۲]. این ترکیب به عنوان ماده جلوگیری کننده خوردگی در آب راکتورها و در آبکاری الکترولیتیکی فلزات، شیشه و پلاستیک ها به کار می رود. از مهمترین موارد استفاده هیدرازین به عنوان پیشران موشک ها، واکنش گرهای سلول های سوختی و به عنوان اکسیژن زدا در دیگ های بخار است [۴]. هیدرازین با وجود سمی بودن، به عنوان ماده اولیه در تهیه مواد دارویی نظیر هیدرازالین و

## ۱- مقدمه

هیدرازین با فرمول  $N_2H_4$ ، ماده ای احیاء کننده، غیر قابل تجزیه، بازی و دو عاملی است. این ترکیب سمی است و باید در کاربرد آن دقت کرد. این ترکیب برای اولین بار در سال ۱۸۸۷ از ترکیبات آلی جداسازی شده است [۱]. این ماده در معرض گرما و شعله و در واکنش با فلزات قلیایی آتش گیر است. احتراق هیدرازین گرمازا است و در اثر سوختن و تجزیه شدن ترکیبات سمی نیتروژن دار تولید می کند. این ماده اثرات سمی زیادی

ایزونیازید و غلف‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب به عنوان ماده اولیه در سنتز مواد مورد استفاده در جوشکاری و همچنین سنتز عوامل دمنده (که در تولید پلاستیک‌های اسفنجی به کار می‌رود) کاربرد قابل ملاحظه‌ایی دارد. در کنار کاربردهای فراوانی که هیدرازین دارد، این ماده بسیار سمی، خورنده و خطرناک است [۷-۵]. بنابراین، اندازه‌گیری هیدرازین هم از لحاظ پرکاربرد بودن این ماده و هم از لحاظ سمی بودن آن اهمیت دارد.

روش‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا [۸]، کروماتوگرافی گازی [۹]، الکتروفورز [۱۰] و لومینسانس شیمیایی [۱۱] از جمله روش‌هایی هستند که تاکنون برای سنجش هیدرازین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها اگرچه از دقت، حساسیت و گزینش‌پذیری بالایی برخوردار هستند، اما از معایبی نظیر گران-قیمت بودن دستگاه‌ها، پیچیدگی، وقت‌گیر بودن و مصرف بالای حلال‌ها و مواد شیمیایی برخوردار هستند. در مقایسه با این روش‌ها، حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل دقت بالا، پاسخ سریع، تجهیزات ارزان قیمت، عملکرد ساده، صرفه‌جویی در زمان، حساسیت بالا و گزینش‌پذیری مناسب، مطلوب هستند [۱۵-۱۲]. از مزایای انجام آنالیز در روش‌های الکتروشیمیایی، استفاده از الکترودها می‌باشد که واکنش‌های الکتروشیمیایی در حضور آن‌ها و در یک محلول الکترولیت مناسب انجام می‌شود. اکسایش گونه‌های آنالیت در سطح الکترودهای معمول اضافه ولتاژ نسبتاً بالایی داشته که سبب افزایش تداخل در اکسایش شده و در نهایت به گزینش‌پذیری و حساسیت کم منجر می‌شود. با توجه به این مسائل، اندازه‌گیری گونه‌های الکتروفعال به روش الکتروشیمیایی اغلب در سطح الکترودهای اصلاح شده انجام می‌شود. بنابراین، یافتن مواد اصلاح‌کننده‌ی مناسب جهت ساخت الکترودهایی با پایداری بالا، فعالیت کاتالیزوری خوب و هدایت الکتریکی عالی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۸-۱۶].

چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان طبقه جدیدی از نانومواد متخلخل در بسیاری از کاربردها به مواد بالقوه و امیدوارکننده‌ای تبدیل شده‌اند. این ترکیبات دسته جدیدی از مواد هیبریدی آلی-معدنی با ساختار کریستالی و فضاهای خالی در ابعاد نانومتری

هستند که از کنوردینه شدن کلاسترها یا یون‌های فلزی با لیگاندهای آلی تشکیل شده‌اند [۲۰ و ۱۹].

تا به امروز بیش از ۲۰۰۰۰ چارچوب آلی-فلزی طراحی شده است که می‌توان آن‌ها را با توجه به ساختار و مورفولوژی هر کدام، به صورت نانوذرات صفر بعدی، نانوسیم، نانولوله‌ها و نانو میله‌های یک بعدی، نانو صفحات دوبعدی و ساختارهای سه‌بعدی طبقه بندی کرد. ساختار جذاب و خواص غیر معمول چارچوب‌های آلی-فلزی مانند تخلخل نانومقیاس دائمی، مساحت سطح بالا، ساختار و توپولوژی متنوع، معماری قابل کنترل، پایداری دمایی خوب و حفره‌های ساختاری یکنواخت، پتانسیل کاربردی متنوعی مانند ذخیره هیدروژن، جداسازی گاز، کاتالیز، حسگر، انتقال دارو و تصویربرداری را به این ساختارها بخشیده است [۲۲ و ۲۱].

از طرفی توسعه چارچوب‌های آلی-فلزی دوبعدی برای ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی یک زمینه پویا است که بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. ماهیت فوق‌العاده نازک این ساختارها همراه با مساحت سطح بالا، میل ترکیبی قابل توجهی را برای جذب آنالیت فراهم می‌کند. به عبارتی الکترودهای اصلاح شده با چارچوب‌های آلی-فلزی دوبعدی، تعداد جایگاه‌های فعال قابل دسترس را افزایش داده که منجر به بهبود انتقال جرم و الکترون بین سطح الکترودها و آنالیت شده و متعاقباً منجر به افزایش حساسیت الکترودهای مبتنی بر نانورقه‌های دوبعدی چارچوب‌های آلی-فلزی می‌شود [۲۳-۲۵].

همچنین چارچوب‌های آلی-فلزی دوبعدی به عنوان یک بستر پایدار برای تثبیت نانوذرات فلزی و سنتز مواد کامپوزیتی با خواص پیشرفته و جدید، مناسب هستند. ادغام نانوذرات فلزی با چارچوب‌های آلی-فلزی دوبعدی می‌تواند سطح فعال الکتروشیمیایی و جایگاه‌های فعال بیشتری را فراهم کند، بنابراین به‌طور قابل توجهی انتقال الکترون بین آنالیت و الکترودها را تسهیل می‌کند [۲۷ و ۲۶].

لذا در پژوهش حاضر نانوکامپوزیت چارچوب‌های آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم با موفقیت سنتز شد و با روش‌های مختلف طیف‌سنجی و میکروسکوپی مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. سپس یک حسگر الکتروشیمیایی برپایه‌ی الکترودها کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت سنتزی جهت

اندازه‌گیری هیدرازین طراحی و توسعه داده شد. مطالعات انجام شده نشان داد که حسگر طراحی شده توانایی بالایی جهت اندازه‌گیری ولتامتری هیدرازین از خود نشان می‌دهد. نتایج بیانگر عملکرد کاتالیزوری مناسب نانوکامپوزیت سنتز شده نسبت به هیدرازین می‌باشد. در نهایت، الکترواد اصلاح شده به طور موفقیت آمیزی برای اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه‌های حقیقی به کار گرفته شد و نتایج مطلوبی به دست آمد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

در این کار، کبالت نیترات شش آبه، پالادیوم استات، ۲-آمینوترفتالیک اسید، پلی‌وینیل‌پیرولیدون، سدیم بورهیدرید از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری شدند. همچنین، سایر حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده از موادی با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های تولیدکننده‌ی مواد شیمیایی مرک و سیگما-آلد ریچ خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. از فسفریک اسید برای آماده‌سازی محلول بافر فسفات استفاده شد و با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید و به کمک pH متر، pH موردنظر تنظیم گردید.

جهت بررسی‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Autolab 302N ساخت شرکت Metrohm و نرم‌افزار GPES 4.9 استفاده شد. در تمام اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی از سیستم سه الکترودی شامل الکترود سیم پلاتین به عنوان الکترود کمکی، الکترود مرجع نقره/نقره کلرید (پتاسیم کلرید ۳/۰ مولار) و الکترود کربن شیشه‌ای به عنوان الکترود کار استفاده گردید. جهت اندازه‌گیری pH محلول‌ها از pH-متر مدل ۷۱۳ ساخت شرکت Metrohm استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت

برای سنتز چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت، ابتدا ۰/۲۵ گرم کبالت نیترات شش آبه در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۰/۰۷ گرم لیگاند ۲-آمینوترفتالیک اسید به همراه ۰/۲۵ گرم

پلی‌وینیل‌پیرولیدون در محلول مخلوطی از اتانول (۲۰ میلی‌لیتر) و دی‌متیل‌فرم‌آمید (۲۰ میلی‌لیتر) حل شد. در ادامه هر دو محلول تهیه شده با یکدیگر ترکیب شده و به مدت یک ساعت هم‌زده شدند. در ادامه، این مخلوط در اتوکلاو تفلونی ریخته و در دمای ۸۰ درجه‌سانتی‌گراد در آون به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا واکنش کامل شود. سپس رسوب حاصله به کمک سانتریفیوژ جدا شد و چند بار با آب بدون یون و اتانول شستشو داده شد. در نهایت جهت خشک شدن در آون در دمای ۵۰ درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد و چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت تهیه شد [۲۸].

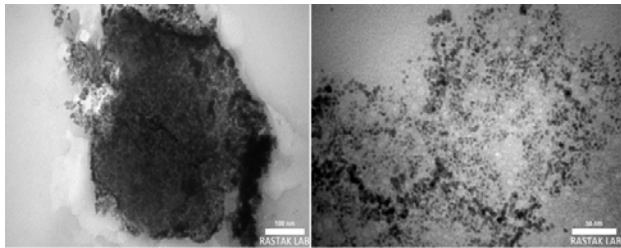
### ۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم

به‌منظور تهیه نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم، ابتدا ۰/۰۵ گرم از چارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت سنتز شده به ۲/۰ میلی‌لیتر استونیتریل افزوده شد و سپس به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد و یک سوسپانسیون همگن به دست آمد. سپس، ۰/۰۵ گرم پالادیوم استات حل شده در ۲/۰ میلی‌لیتر استونیتریل به آرامی به سوسپانسیون اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در مرحله بعد محلول اتانولی از سدیم بورهیدرید (۹۰/۰ میلی‌گرم در ۴/۰ میلی‌لیتر) به صورت قطره‌ای به مخلوط فوق افزوده شد و به مدت یک ساعت دیگر در دمای اتاق هم‌زده شد. در پایان، مخلوط سانتریفیوژ شد و رسوب حاصل چندین بار با استونیتریل شسته و به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

### ۲-۴- اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم

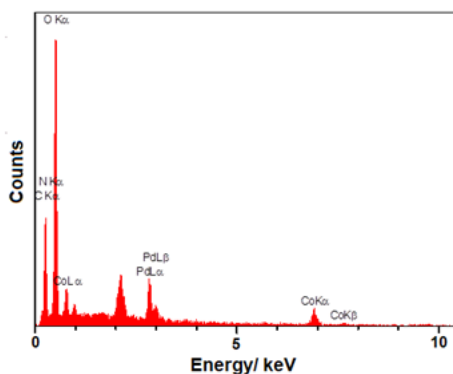
برای آماده‌سازی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، ابتدا باید سطح الکترود کاملاً تمیز و عاری از هرگونه آلودگی باشد. بدین منظور ابتدا سطح الکترود، با استفاده از دوغابی از پودر

می شود نانوذرات پالادیوم بر روی چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت قرار گرفته و بدین ترتیب تصاویر TEM، تشکیل نانوذرات پالادیوم بر روی نانوصفحات چارچوب آلی-فلزی و در نتیجه سنتز موفق نانوکامپوزیت موردنظر را تایید می کند.



شکل ۲. آنالیز TEM نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم

در شکل ۳ طیف EDS نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم به منظور تعیین عناصر تشکیل دهنده آن نشان داده شده است. برطبق نتایج به دست آمده، نانوکامپوزیت سنتز شده شامل عناصر کبالت، کربن، نیتروژن، اکسیژن و پالادیوم می باشد. عناصر کربن، اکسیژن، نیتروژن و کبالت مربوط به ساختار چارچوب آلی-فلزی هستند و عنصر پالادیوم نشان دهنده این است که نانوذرات پالادیوم در ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده وجود دارند. در نتیجه، این آنالیز نشان می دهد که نانو کامپوزیت سنتز شده فاقد هرگونه ناخالصی می باشد.



شکل ۳. آنالیز EDS از نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم.

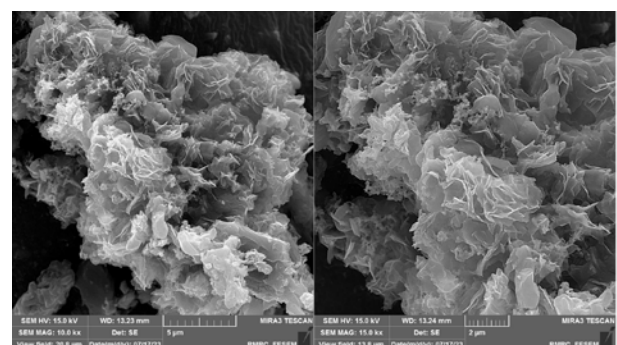
شکل ۴ الگوی پراش XRD را برای چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت (الگوی پراش الف) و نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم (الگوی پراش ب) نشان می دهد. طبق الگوی XRD پیک های پراش ظاهر شده در موقعیت  $2\theta$  برابر با  $9/35^\circ$ ،  $14/35^\circ$ ،  $15/75^\circ$ ،  $16/65^\circ$ ،  $18/75^\circ$ ،

آلومینا در سطح صفحه جلای مخصوص الکتروود، جلا داده شد، تا آلودگی های سطح آن برطرف شود و یک سطح براق و صیقلی به دست آید. سپس سوسپانسیون اصلاح گر با پراکنده کردن یک میلی گرم از نانوکامپوزیت سنتز شده در یک میلی لیتر آب بدون یون به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتن در حمام فراصوت تهیه شد. در مرحله بعد، مقدار ۴/۰ میکرو لیتر از سوسپانسیون حاصله روی الکتروود کار قرار داده شد. مدت زمان ۲۰ دقیقه اجازه داده شد تا حلال تبخیر و فیلم نازکی از نانوکامپوزیت سنتزی روی سطح الکتروود کار تشکیل شود.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم

تصویربرداری FE-SEM برای توصیف مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتز شده استفاده شده است. نتایج در شکل ۱ ارائه شده است. تصاویر FE-SEM ساختار دوبعدی و صفحه مانند چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت را نشان می دهند. صفحات چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت ضخامتی حدوداً ۲۴ نانومتر را دارند. همچنین تصاویر FE-SEM به طور واضح تشکیل نانوذرات را روی سطح چارچوب آلی-فلزی دوبعدی نشان می دهند که بیانگر سنتز موفق نانوکامپوزیت می باشد.

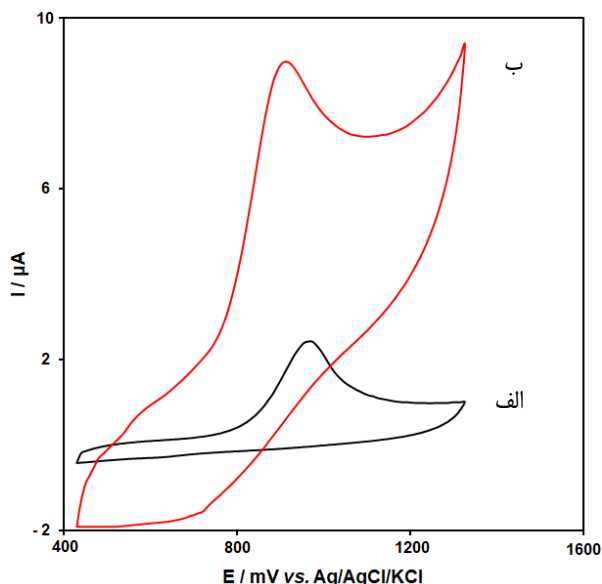


شکل ۱. تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم.

به منظور تایید سنتز نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم از آنالیز TEM بهره گرفته شد. تصاویر TEM مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان طور که در تصاویر TEM دیده

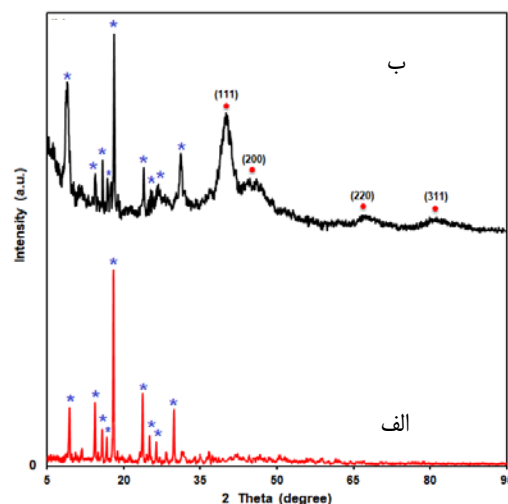
pH=۷/۰ به عنوان الکترولیت حامل برای ادامه کار در نظر گرفته شد.

به منظور بررسی و ارزیابی فعالیت الکتروکاتالیزوری نانوکامپوزیت سنتز شده، رفتار الکتروشیمیایی ۱۰۰/۰ میکرومولار هیدرازین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح نشده (ولتاموگرام الف) و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم (ولتاموگرام ب) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH = ۷/۰) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ مقایسه ولتاموگرام‌های حاصل را نشان می‌دهد. در سطح الکتروکربن اصلاح نشده یک دماغه‌ی اکسایشی با پاسخ الکتروشیمیایی ضعیف (جریان ۲/۴۳ میکروآمپر) در پتانسیل ۹۶۰ میلی‌ولت دیده می‌شود که بیانگر سرعت پایین انتقال الکترون در سطح الکتروکربن اصلاح نشده می‌باشد. در مقایسه با الکتروکربن اصلاح نشده، در سطح الکتروکربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم شدت جریان اکسایش هیدرازین افزایش یافته است (جریان ۹/۰ میکروآمپر) و پتانسیل پیک اکسایش کمی به سمت مقادیر منفی تغییر کرده است (۹۰۰ میلی‌ولت). این مشاهدات نشان‌دهنده تسهیل فرآیند انتقال الکترون در سطح



شکل ۵. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای از محلول ۱۰۰/۰ میکرومولار هیدرازین در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH = ۷/۰) بر روی (الف) الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح نشده و (ب) الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم؛ (سرعت روبش: ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه).

۲۳/۷°، ۲۵°، ۲۶/۳۵° و ۳۰° مربوط به ساختار چارچوب آلی-فلزی دوبعدی هستند که به خوبی با مقالات گزارش شده در توافق می‌باشند [۳۰ و ۲۹]. همچنین شدت پیک‌های پراش چارچوب سنتز شده، بیانگر بلورینگی بالای آن است. برای نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم همان‌طور که ملاحظه می‌شود علاوه بر پیک‌های پراش چارچوب آلی-فلزی، پیک‌های پراش نانوذرات پالادیوم در موقعیت ۲θ برابر با ۴۰°، ۴۵°، ۶۶° و ۸۰° که به ترتیب مربوط به صفحات پراش (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشند نیز در الگوی پراش آن مشاهده می‌شود که شاهده‌ی مبنی بر عدم تغییر ساختار کریستالی چارچوب آلی-فلزی بعد از عامل‌دارشدن آن با نانوذات پالادیوم می‌باشد و همچنین سنتز موفق نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.



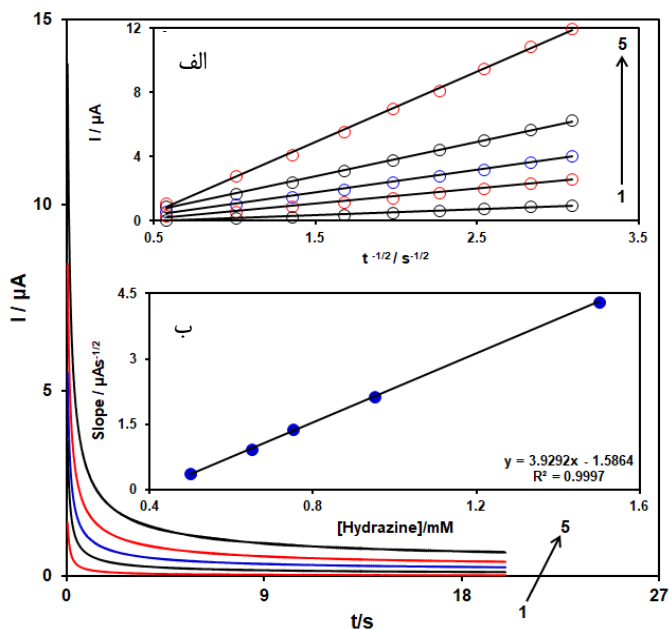
شکل ۴. الگوی پراش XRD (الف) چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت (ب) نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم.

### ۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکترودهای مختلف

pH محلول الکترولیت حامل تاثیر قابل توجهی بر رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکتروکربن اصلاح شده دارد. به منظور بهینه کردن شرایط آزمایش اندازه‌گیری هیدرازین، الکترواکسایش هیدرازین در گستره pH برابر با ۳/۰ الی ۹/۰ در محلول بافری فسفات ۰/۱ مولار بررسی شد. نتایج نشان داد در pH=۷/۰ بیشترین جریان اکسیداسیون برای هیدرازین صورت می‌پذیرد، در نتیجه محلول بافری (۰/۱ مولار بافر فسفات) با

### ۳-۴- مطالعه کروئوآمپرومتری هیدرازین

کروئوآمپروگرام های تک پله مربوط به غلظت های مختلف هیدرازین در سطح الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ با اعمال پله پتانسیل ۹۷۰ میلی ولت ثبت شد (شکل ۷). با توجه به نفوذی بودن فرآیند اکسایش هیدرازین در مطالعات کروئوآمپرومتری ضریب نفوذ هیدرازین در سطح الکتروود اصلاح شده با کمک معادله کاترل قابل محاسبه است. به منظور تعیین ضریب نفوذ با استفاده از داده های تجربی، تغییرات I برحسب  $t^{-1/2}$  برای غلظت های متفاوت از هیدرازین رسم شد (ضمیمه الف شکل ۷). سپس شیب خطوط به دست آمده برحسب غلظت های متفاوت از هیدرازین رسم شد (ضمیمه ب شکل ۷) و خط مستقیمی با شیب  $3/9292 \mu A s^{1/2}/mM$  به دست آمد. از روی شیب نمودار حاصل، مقدار ضریب نفوذ هیدرازین در سطح الکتروود اصلاح شده برابر با  $1/3 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$  به دست آمد. مقدار میانگین ضریب نفوذ در این کار با کارهای دیگر مقایسه شد و نتایج بیانگر سازگاری و درتوافق بودن مقادیر ضریب نفوذ می باشد [۳۱ و ۳۲].

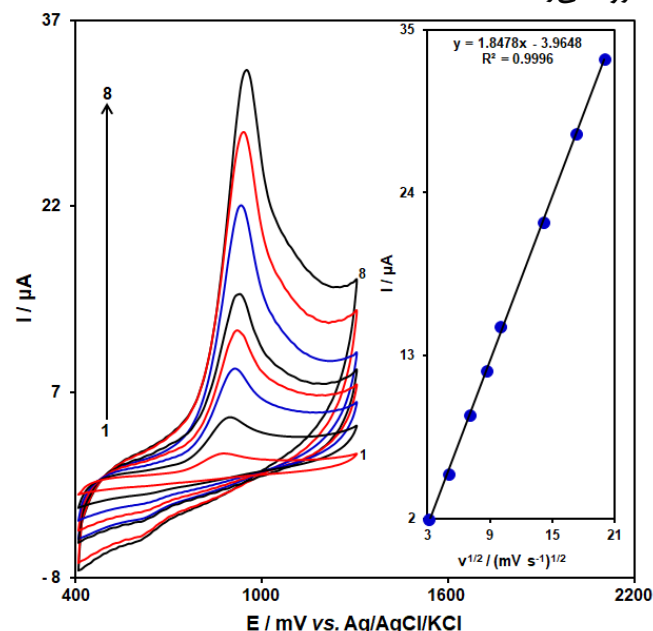


شکل ۷. کروئوآمپروگرام های تک پله در سطح الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت سنتزی در محلول بافر فسفات (۰/۱ مولار؛ pH = ۷/۰) در حضور غلظت های مختلف هیدرازین (شماره ۱ تا ۵ به ترتیب مربوط به غلظت های ۰/۵، ۰/۶۵، ۰/۷۵، ۰/۹۵ و ۱/۵ میلی مولار هیدرازین می باشند). ضمامت: (الف) نمودارهای کاترل به دست آمده از کروئوآمپروگرام های ۱ تا ۵ و (ب) نمودار شیب خطوط رسم شده (نمودارهای کاترل) برحسب غلظت هیدرازین.

الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت می باشد که می توان آن را به خواص منحصر به فرد نانوکامپوزیت و همچنین اثرات هم افزایی آن ها در فرآیند انتقال الکترون اکسایش هیدرازین نسبت داد.

### ۳-۳- بررسی اثر سرعت روبش بر رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین

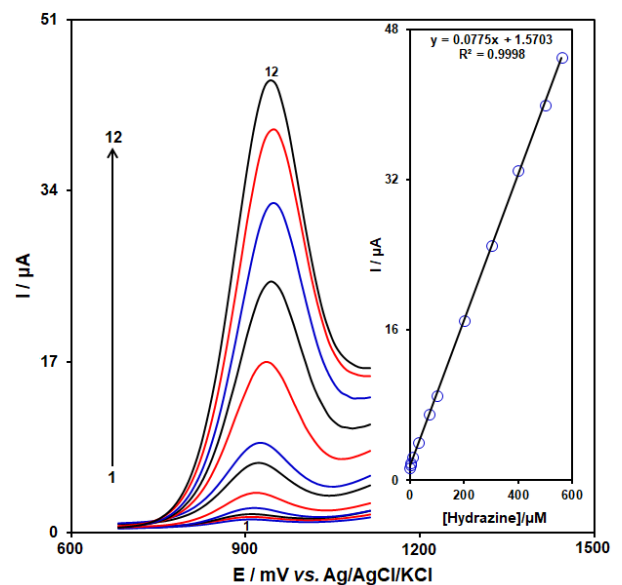
برای مطالعه اثر سرعت روبش پتانسیل، ولتاموگرام های چرخه ای الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH = ۷/۰) شامل ۱۰۰/۰ میکرومولار هیدرازین در سرعت روبش های مختلف (۱۰ تا ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه) ثبت گردید. شکل ۶ ولتاموگرام های چرخه ای را نشان می دهد که با افزایش سرعت روبش، جریان پیک اکسایشی هیدرازین افزایش یافته است. به علاوه، رابطه ی خطی مناسب بین شدت جریان پیک و جذر سرعت روبش نشان دهنده ی مکانیسم نفوذی می باشد (ضمیمه شکل ۶)، که دلالت بر این دارد که آنالیت از طریق پدیده ی نفوذ (گرادیان غلظت) از توده ی محلول به سطح الکتروود می رسد.



شکل ۶. ولتاموگرام های چرخه ای از محلول ۱۰۰/۰ میکرومولار هیدرازین در محلول بافر فسفات (۰/۱ مولار؛ pH = ۷/۰) در سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت سنتزی در سرعت های روبش مختلف (شماره ۱ تا ۸ به ترتیب مربوط به سرعت روبش های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه می باشند). شکل ضمیمه: منحنی تغییرات شدت جریان دماغه آندی هیدرازین برحسب جذر سرعت روبش پتانسیل.

### ۳-۵- اندازه گیری کمی هیدرازین به روش ولتامتری پالس تفاضلی

روش ولتامتری پالس تفاضلی به دلیل حذف سهم جریان خازنی از جریان اندازه گیری شده دارای حساسیت بالایی می باشد. بنابراین از این روش برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون استفاده شد. شکل ۸ ولتاموگرام های پالس تفاضلی ثبت شده در محلول بافر فسفات (۰/۱ مولار، pH=۷/۰) در حضور غلظت های مختلف هیدرازین را با استفاده از الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت هیدرازین از ۰/۰۴ تا ۵۶۰/۰ میکرومولار، جریان اکسایش آن در ولتاموگرام پالس تفاضلی به طور خطی افزایش می یابد (ضمیمه شکل ۸). همچنین مقدار حد تشخیص هیدرازین طبق معادله  $LOD = 3S_b/m$ ،  $0.1 \mu\text{M}$  میکرومولار محاسبه شد.



شکل ۸ ولتاموگرام های پالس تفاضلی به دست آمده در سطح الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت سنتزی در محلول بافر فسفات (۰/۱ مولار؛ pH = ۷/۰) در حضور غلظت های مختلف هیدرازین (شماره ۱ تا ۱۲ به ترتیب مربوط به غلظت های ۰/۰۴، ۰/۴، ۲/۵، ۱۰/۰، ۳۰/۰، ۵۶۰/۰، ۱۰۰۰/۰، ۲۰۰۰/۰، ۳۰۰۰/۰، ۴۰۰۰/۰، ۵۰۰۰/۰ و ۵۶۰۰/۰ میکرومولار هیدرازین می باشند). شکل ضمیمه: نمودار تغییرات جریان آندی بر حسب غلظت هیدرازین.

### ۳-۶- بررسی قابلیت کاربرد تجزیه ای الکتروود اصلاح شده جهت اندازه گیری هیدرازین در نمونه های حقیقی

به منظور بررسی کاربرد عملی الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم، اندازه گیری هیدرازین در نمونه های حقیقی آب رودخانه و آب آشامیدنی انجام شد. نتایج حاصل از این اندازه گیری ها در جدول ۱ آورده شده است. برطبق نتایج موجود در جدول ۱، مقادیر بازیابی محاسبه شده بین ۹۸/۰ تا ۱۰۴/۳ درصد و انحراف استاندارد نسبی مشاهده شده کوچکتر و یا برابر با ۳/۶ درصد می باشد. این نتایج نشان می دهد که حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده از عملکرد خوبی جهت اندازه گیری هیدرازین در نمونه های حقیقی برخوردار می باشد.

جدول ۱. نتایج حاصل از کاربرد الکتروود اصلاح شده برای اندازه گیری هیدرازین در نمونه های حقیقی (هر اندازه گیری ۵ بار تکرار شده است).

نمونه	غلظت اضافه شده (میکرومولار)	غلظت یافت شده (میکرومولار)	درصد بازیابی	درصد انحراف استاندارد نسبی
آب رودخانه	۵/۰	۴/۹	۹۸/۰	۲/۴
	۷/۰	۷/۳	۱۰۴/۳	۳/۵
	۹/۰	۹/۱	۱۰۱/۱	۱/۹
	۱۱/۰۱	۱۰/۸	۹۸/۲	۲/۷
آب آشامیدنی	۵/۵	۵/۷	۱۰۳/۶	۲/۹
	۷/۵	۷/۴	۹۸/۷	۱/۶
	۹/۵	۹/۶	۱۰۱/۰	۲/۹
	۱۱/۵	۱۱/۴	۹۹/۱	۳/۶

### ۴- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی، با بهره گیری از خواص منحصر به فرد نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم، یک حسگر الکتروشیمیایی ساده، دقیق و معتبر برای اندازه گیری هیدرازین طراحی و ساخته شد. در ابتدا، نانوکامپوزیت چارچوب آلی-فلزی دوبعدی بر پایه کبالت/نانوذرات پالادیوم با موفقیت سنتز شد و با استفاده از روش های مختلف طیف سنجی و میکروسکوپی مورد آنالیز و شناسایی قرار گرفت. بررسی های ولتامتری نشان داد که در مقایسه با الکتروود اصلاح نشده، جریان دماغه ای اکسایش هیدرازین در سطح الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت سنتزی به طور قابل ملاحظه ای

10. W. C. Yang, A. M. Yu, Y. Q. Dai, H. Y. Chen, *Anal. Lett.* 33, 3343 (2000)
11. J. Lv, Y. Huang, Z. Zhang, *Anal. Lett.* 34, 1323 (2001)
12. H. X. Zhang, A. M. Cao, J. S. Hu, L. J. Wan, S. T. Lee, *Anal. Chem.* 78, 1967 (2006)
13. A. Barhoum, S. Hamimed, H. Slimi, A. Othmani, F. M. Abdel-Haleem, M. Bechelany, *Trends Environ. Anal. Chem.* 38, e00199 (2023)
14. T. R. Dadas, M. F. Teixeira, *Electrochim. Acta* 54, 4552 (2009)
15. B. Fang, C. Zhang, W. Zhang, G. Wang, *Electrochim. Acta* 55, 178 (2009)
16. J. Wang, *Electroanalysis* 3, 255 (1991)
17. G. March, T. D. Nguyen, B. Piro, *Biosensors* 5, 241 (2015)
18. S. Kempahanumakkagari, A. Deep, K. H. Kim, S. K. Kailasa, H. O. Yoon, *Biosens. Bioelectron.* 95, 106 (2017)
19. W. Cheng, X. Tang, Y. Zhang, D. Wu, W. Yang, *Trends Food Sci. Technol.* 112, 268 (2021)
20. G. R. Xu, Z. H. An, K. Xu, Q. Liu, R. Das, H. L. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* 427, 213554 (2021)
21. J. Liu, D. Wu, N. Zhu, Y. Wu, G. Li, *Trends Food Sci. Technol.* 109, 413 (2021)
22. N. Kajal, V. Singh, R. Gupta, S. Gautam, *Environ. Res.* 204, 112320 (2022)
23. M. V. Varsha, G. Nageswaran, *J. Electrochem. Soc.* 167, 136502 (2020)
24. F. Su, S. Zhang, H. Ji, H. Zhao, J. Y. Tian, C. S. Liu, M. Du, *Acs Sens.* 2, 998 (2017)

افزایش یافته و پتانسیل پیک اکسایشی به سمت مقادیر منفی تر جابه‌جا شده است که این نتایج حاکی از عملکرد کاتالیزوری بالای نانوکامپوزیت سنتز شده در اکسایش هیدرازین است. با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی، پاسخ حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده نسبت به هیدرازین در محدوده‌ی غلظتی ۰/۰۴ تا ۵۶۰/۰ میکرومولار خطی بود و حد تشخیص برابر با ۰/۰۱ میکرومولار محاسبه گردید. در نهایت، نتایج حاصل از اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه‌های حقیقی نشان داد که حسگر الکتروشیمیایی طراحی شده از دقت و صحت بالایی برخوردار بوده است.

## مراجع

1. J. E. Troyan, *Ind. Eng. Chem.* 45, 2608 (1953)
2. M. Vogel, A. Büldt, U. Karst, *J. Anal. Chem.* 366, 781 (2000)
3. M. C. Nguyen, N. H. USAF, J. A. Chenoweth, M. C. Bebarta, V. S. USAF, T. E. Albertson, M. C. Nowadly, C. D. USAF, *Military Med.* 186, e319 (2021)
4. A. M. Ali, O. Qreshah, A. A. Ismail, F. A. Harraz, H. Algarni, M. A. Assiri, M. Faisal, W. S. Chiu, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14, 1461 (2019)
5. P. S. Spencer, G. E. Kisby, *Chem. Res. Toxicol.* 34, 1953 (2021)
6. M. Vogel, A. Büldt, U. Karst, *J. Anal. Chem.* 366, 781 (2000)
7. P. Biddle, J.H. Miles, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 1291 (1968)
8. G. D. George, J. T. Stewart, *Anal. Lett.* 23(8), 1417 (1990)
9. J. A. Oh, J. H. Park, H. S. Shin, *Anal. Chim. Acta* 769, 79-83 (2013)



25. Y. Xie, X. Wu, Y. Shi, Y. Peng, H. Zhou, X. Wu, H. Pang, *Small* 20, 2305548 (2024)
26. Y. Shu, Y. Yan, J. Chen, Q. Xu, H. Pang, X. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 22342 (2017)
27. R. Li, X. Chen, H. Zhang, Y. Wang, Y. Lv, H. Jiang, X. Feng, *Inorg. Chem.* 63, 2282-2288 (2024)
28. Q. Li, J. Zhou, R. Liu, L. Han, *Dalton Trans.* 48, 17163-17168 (2019)
29. J. Sun, X. Yu, S. Zhao, H. Chen, K. Tao, L. Han, *Inorg. Chem.* 59, 11385 (2020)
30. S. Gutiérrez-Tarriño, J.L. Olloqui-Sariego, J. J. Calvente, G. M. Espallargas, F. Rey, A. Corma, P. Oña-Burgos. *J. Am. Chem. Soc.* 142, 19198 (2020)
31. S. Z. Mohammadi, H. Beitollahi, E. Bani Asadi, *Environ. Monit. Assess.* 187, 1-10 (2015)
32. H. Mahmoudi Moghaddam, H. Beitollahi, S. Tajik, I. Sheikhshoaie, P. Biparva, *Environ. Monit. Assess.* 187, 1-12 (2015)

# Development of a voltammetric sensor for hydrazine determination using an electrode modified with nanocomposite of a two-dimensional Co-organic framework/Pd nanoparticles

Zahra Dourandish, Iran Sheikhshoae\*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran

**Abstract:** This work successfully synthesized a two-dimensional Co-metal organic framework/palladium nanoparticles nanocomposite. The synthesized nanocomposite was investigated and confirmed by various methods such as field emission scanning electron microscope(FE-SEM), transmission electron microscope(TEM) analysis, X-ray energy dispersive spectroscopy(EDS), and X-ray diffraction pattern(XRD). Then, an electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with a two-dimensional Co-metal organic framework/palladium nanoparticles nanocomposite was designed and fabricated to measure hydrazine. The large surface area, the electron transfers sites of the Co-metal organic framework, and the conductivity of Pd nanoparticles provide a sensitive electrochemical sensor for the analysis of hydrazine. Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, and chronoamperometry techniques were applied to study the electrochemical behavior of hydrazine at the fabricated electrode. Under experimental conditions, the designed sensor displayed the linear concentration range from 0.04 to 560.0  $\mu\text{M}$  with a limit of detection of 0.01  $\mu\text{M}$  for the detection of hydrazine. The applicability of the proposed sensor for hydrazine detection in tap water and river water samples was evaluated with satisfactory results.

**Keywords:** Hydrazine, Modified electrode, Co-metal organic framework/Pd nanoparticle nanocomposite, Voltammetry.