



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Copper ion monitoring sensor using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with polymer dendrimer

Mehrdad Zarabadipour¹, Majid Soleimani¹, Majid Ghahraman Afshar^{2,*}¹ Chemistry Department, Faculty of Science, International Imam Khomeini University, Qazvin, Iran² Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran.

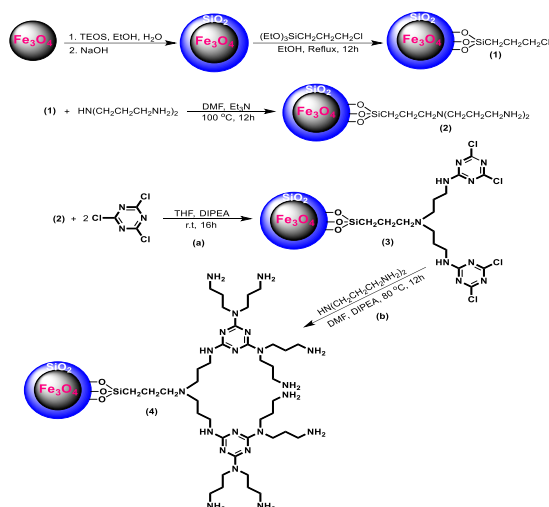
ARTICLE INFO

Received 2025-07-03
Accepted 2025-07-31
Available online 2026-01-25
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Copper ion
core-shell nanoparticles
thermal power plant
cooling tower
sensor

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: In the present study, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with polymer dendrimer molecules are synthesized by the Stöber method. The synthesized nanostructure is applied as a recognition element in the structure of a carbon paste electrode for monitoring copper ions from aqueous solutions and real samples of the cooling tower of a thermal power plant. One of the main applications of this sensor is as a key condition monitoring method for measuring copper ions in industrial cooling towers.

Research approach: The surface chemistry, particle size, and morphology of the synthesized nanoparticles are evaluated using transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, vibrating sample magnetometer, thermal weighing analysis, and energy dispersive X-ray spectroscopy. In order to optimize the performance of the copper ion monitoring sensor, parameters such as graphite percentage, paraffin, and detector composition are evaluated.

Main results: The highest sensor response is achieved at 75% graphite, 20% paraffin, and 5% nanostructure percentage. The behavior of copper ions is investigated using cyclic voltammetry, and an oxidation peak is obtained at 0.2 V region for copper oxidation. The obtained sensor has a detection limit of 10^{-5} M and a linear range of 0.1-1 mM in differential pulse voltammetry. The proposed sensor is capable of application in real complex samples, such as a power plant cooling tower water. The results of the presented method are in agreement with the atomic absorption reference techniques. The proposed method is able to measure copper ions in a cooling tower sample with high accuracy and precision.

* Corresponding author: mghahramanafshar@nri.ac.ir



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی- پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

حسگر پایش یون مس با به کارگیری نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با دندریمر پلیمر

مهرداد زرآبادی پور^۱، مجید سلیمانی^۱، مجید قهرمان افشار^{۲*}
^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
^۲ گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در پژوهش حاضر نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با مولکول‌های دندریمر پلیمر به روش اشتوبر سنتز شدند. نانوساختار سنتز شده به عنوان ترکیب شناساگر در ساختار الکتروکد خیمیر کربن برای پایش یون‌های مس از محلول‌های آبی و نمونه حقیقی آب برج خنک‌کن نیروگاه حرارتی مورد استفاده قرار گرفت. از کاربردهای اصلی این حسگر می‌توان به عنوان روش پایش وضعیت کلیدی برای سنجش یون‌های مس در برج‌های خنک‌کن صنایع اشاره کرد.

روش تحقیق: شیمی سطح، اندازه ذرات و مورفولوژی نانوذرات سنتزی با به کارگیری آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوری، مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش، آزمون توزین حرارتی و پراش انرژی اشعه ایکس مورد ارزیابی قرار گرفتند. به منظور بهینه‌سازی عملکرد حسگر پایش یون‌های مس پارامترهایی از قبیل درصد گرافیت، پارافین، و ترکیب شناساگر مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج اصلی: بالاترین پاسخ حسگر در ۷۵٪ گرافیت، ۲۰٪ پارافین و ۵٪ درصد نانوساختار حاصل شد. رفتار یون مس با استفاده روش ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت و قله اکسایش در ناحیه ۰/۲ V برای اکسایش مس به دست آمد. حسگر به دست آمده دارای حد تشخیص 10^{-5} M و دامنه خطی ۱-۰/۱ mM در روش ولتامتری پالس تفاضلی است. حسگر پیشنهادی قابلیت کاربرد در نمونه‌های پیچیده حقیقی نظیر آب برج خنک‌کن نیروگاه‌ها را دارد که نتایج این روش در تطابق با روش مرجع جذب اتمی است. روش پیشنهادی قادر است یون‌های مس را در نمونه آب برج خنک‌کن با دقت و صحت بسیار بالا سنجش کند.

کلیدواژه‌ها

یون مس
نانوذرات هسته-پوسته
نیروگاه حرارتی
برج خنک‌کن
حسگر

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۲
پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۰۹
دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۱۱/۰۵
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: mghahramanafshar@nri.ac.ir

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

یون‌های فلزی سنگین تهدید اساسی و جدی برای سلامتی انسان‌ها و موجودات زنده به‌خاطر قابلیت تجمع زیستی در مواد غذایی، سرطان‌زایی، سمیت و پایداری بالا ایجاد می‌کند. فلزات سنگین حتی در غلظت‌های پایین مشکلات عدیده‌ای در اکوسیستم‌های موجودات زنده ایجاد می‌کنند و از این‌رو به‌شدت مورد توجه جامعه جهانی قرار گرفته‌اند. مقادیر قابل توجهی از یون‌های فلزی سنگین از طریق صنایع و کارخانجات شیمیایی از قبیل پتروشیمی‌ها، پالایشگاه‌ها، کودسازی و خمیر کاغذ ایجاد می‌شوند که تأثیرات مخرب و سمی بر محیط پیرامون خود می‌گذارند [۱-۴].

فلزات سنگین به‌خاطر مقاومت به تغییرات زیستی، تجمع‌پذیری در بافت‌ها و تجزیه‌ناپذیری وارد چرخه حیات و زنجیره غذایی شده و با انباشته‌شدن در بافت‌های چربی موجودات زنده باعث اختلال و سمیت در سازوکار آن‌ها خواهند شد. مس از جمله یون‌های فلزی سنگین است که در گزارش‌های مختلف به‌عوارض ناشی از آن اشاره شده است. دریافت بیش از اندازه یون مس در بدن انسان منجر به کاهش فشار خون، اختلال در خواندن و نوشتن، سردرد، افزایش ضربان قلب، عفونت گوش، تهوع و اختلال نقص توجه می‌شود. همچنین این فلز در کبد و مغز نشست کرده و منجر به اختلالات کبدی، عدم تولید ادرار، کم‌خونی و ریزش مو می‌شود. از جمله عوارض دیگر ناشی از مسمومیت ناشی از Cu می‌توان به افسردگی، اسکیزوفرنی، توهم، عدم آگاهی و درک نسبت به حواس پنجگانه و زمان، بی‌خوابی، پارانویید، تحریک‌پذیری زیاد، تغییرات شخصیت و جنون اشاره کرد [۵-۸].

در سال‌های اخیر، شناسایی یون‌های فلزی سنگین از جمله یون مس به‌دلیل تأثیرات سمی و تجمع‌پذیری زیست‌محیطی آن، به یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی در حوزه تجزیه دستگاهی تبدیل شده است. در این راستا از روش‌های گوناگونی از قبیل پلاسما القایی، جذب اتمی، روش طیف‌سنجی با معرف‌های رنگی، روش سوانگاری یونی، روش سوانگاری با کارایی بالا و حسگرها استفاده می‌شود. از بین روش‌های مذکور، استفاده از فنون پلاسما القایی، جذب اتمی و روش‌های بر پایه سوانگاری با توجه به دقت، حد تشخیص ایده‌آل و حساسیت بالا بسیار مناسب به نظر می‌رسد. اما به‌دلیل هزینه‌های اقتصادی بالای خرید و تعمیرات دوره‌ای این دستگاه‌ها کمتر مورد توجه صنعت آب و پساب قرار دارند. از سوی دیگر روش‌های بر پایه حسگرهای الکتروشیمیایی به‌دلیل هزینه بسیار پایین ساخت و طراحی، حد تشخیص پایین و حساسیت بالا امروزه به‌طور گسترده در حیطه آب و پساب کاربرد دارند [۹-۱۲].

انواع مختلفی از حسگرهای الکتروشیمیایی برای شناسایی یون مس تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این حسگرها می‌توان حسگرهای حالت جامد، حسگرهای حالت مایع، الکترودهای اصلاح‌شده با نانومواد، الکترودهای پوشش‌داده‌شده با پلیمرهای رسانا، الکترودهای انتخاب‌گزين یون و حسگرهای زیستی را نام برد. در میان تمام حسگرهای نام‌برده، حسگر حالت جامد به‌دلیل پایداری فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از سوی دیگر در میان تمامی حسگرهای حالت جامد، الکترودهای خمیر کربنی به‌علت ساختار ساده، قابلیت اصلاح آسان، پاسخ سریع،

پایداری مناسب و امکان تعویض یا بازسازی سریع سطح فعال، گزینه‌ای مناسب برای سنجش یون‌های فلزی محسوب می‌شود [۱۳-۱۶].

با وجود مزایای بسیار حسگر خمیر کربنی، این حسگر انتخاب‌گزینی پایینی نسبت به سایر حسگرها دارد. بزرگ‌ترین چالش در کاربرد مستقیم این نوع حسگر برای شناسایی یون‌های خاص، عدم توانایی در تشخیص انتخابی یون هدف در حضور سایر یون‌های مشابه است. برای غلبه بر این ضعف، ترکیبات شناساگر یون هدف بر پایه ساختارهای مختلف شیمیایی دارای بستر و بدون بستر به ساختار الکترودهای خمیر کربنی افزوده می‌شود. از سوی دیگر ساختارهای دارای بستر شیمیایی بر ساختارهای بدون بستر ارجحیت دارد زیرا امکان حلال‌شویی آن‌ها از سطح الکترودها به داخل محلول بسیار کمتر است. برای طراحی ساخت الکترودهای خمیر کربن انتخاب‌گزين بسترهای متفاوتی از جمله پلیمری، سیلیکا، نانومگنتیک و کامپوزیت‌ها در اتصال به جزء انتخابگر مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷-۲۰].

اکسید آهن به‌خاطر وجود اثرات کوانتومی و ویژگی‌های فیزیکی بی‌نظیرشان کاربردهای فراوانی در حسگرهای گازی، نانوجاذب‌ها، کاتالیزورها، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، تبادل گرهای یونی و آزادسازی دارو پیدا کرده‌اند. از بین نانوذرات اکسید آهن، نانوذرات Fe_3O_4 به‌خاطر خواص منحصر به فردشان نظیر سمیت پایین، کوچکی ذرات، خصلت مغناطیسی بالا، قابلیت جداسازی آسان با استفاده از میدان مغناطیسی و نسبت سطح به حجم بالا به‌شدت مورد توجه محققین زمینه حسگر قرار گرفته‌اند.

با این وجود نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) تمایل به تجمع، کلوخه‌شدن و در نهایت انباشتگی دارند و در حضور اکسیژن، اکسید شده که منجر به تغییر در ساختار و افت خواص مغناطش می‌شوند. همچنین این نانوذرات در محیط‌های اسیدی حل شده که منجر به تخریب ساختاری خواهد شد. از این‌رو به‌منظور رفع این معضلات استفاده از لایه‌های پوششی از قبیل مواد معدنی (فلزات گرانبها، سیلیکا) و ترکیبات آلی (سورفکتانت‌ها و پلیمرها) به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است. در میان پوشش‌های ذکر شده، استفاده از لایه سیلیکا به‌عنوان پایدارکننده ($Fe_3O_4@SiO_2$) با توجه به گروه‌های هیدروکسیل آزاد سطحی که امکان عامل‌دار شدن و اتصال ترکیبات آلی را فراهم می‌سازد و از تماس و تجمع ذرات جلوگیری می‌کند بیشترین توجهات را به خود جلب کرده است [۲۱].

با عامل‌دار شدن سطحی نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ ویژگی‌هایی نظیر زیست‌سازگاری، آب‌گریزی سطحی و امکان پیوند با مولکول‌های زیستی مهیا می‌شود. در این نانوساختارها اتم‌های مرکزی نانوتوده تأثیرات عملکردی مستقیمی را ایفا نمی‌کنند و نقش اساسی به‌عهده اتم‌های سطحی است. از گذشته تاکنون دسته بزرگی از ترکیبات انتخاب‌گزين برای اتصال بر روی بستر $Fe_3O_4@SiO_2$ مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این ترکیبات می‌توان به لیگندهایی با ناجوراتها که دارای زوج الکترون ناپیوندی برای کئوردینه کردن فلز هستند اشاره کرد [۲۲].

بنابراین با توجه به اهمیت جذب شناسایی یون‌های فلزی از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی و قابلیت‌های نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده به‌عنوان ترکیب شناساگر، در پژوهش حاضر ابتدا این نانوذرات هسته-پوسته با به‌کارگیری روش‌های هم‌رسوبی و اشتوبر سنتز شدند. سپس با عامل-دار شدن این نانوذرات با بیس (۳-آمینوپروپیل)آمین، سیانوریک اسید و

دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل BHV-55 مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به‌منظور بررسی اندازه ذرات و با دستگاه مدل Philips EM208 microscope انجام گرفت. به‌منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتزی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل Hitachi S-4160 استفاده شد. پایداری حرارتی نانوذرات با استفاده از آزمون توزین حرارتی و دستگاه مدل Perkin Elmer instrument انجام گرفت. بررسی درصد عناصر در نانوجاذب سنتزی با به‌کارگیری دستگاه پراش انرژی پرتو ایکس مدل Philips scanning electron microscopy انجام گرفت. به‌منظور تعیین غلظت یون‌ها از پلاسما جفت‌شده القایی مدل Varian, Vista-pro استفاده شد. داده‌های الکتروشیمیایی با استفاده از سامانه سه‌الکترودی اتولب PGSTAT 101 (شرکت متروم اتولب، هلند) که با نرم‌افزار NOVA کار می‌کرد، به‌دست آمد. یک الکترود پلاتین و یک الکترود کالومل (شرکت آذر الکترو) به‌ترتیب به‌عنوان الکترود شمارشگر و مرجع به کار رفت. pH متر مدل Orion B2000 (آمریکا) به‌همراه الکتروشیشه برای اندازه‌گیری pH به کار رفت.

۲-۲ سنتز نانوذرات

۲-۲-۱ سنتز نانوذرات Fe_3O_4

به‌منظور سنتز نانوذرات مگنتیت از روش هم‌رسوبی استفاده شد. بدین‌منظور ابتدا ۱ گرم پلی‌وینیل‌الکل (PVA15000)، $\frac{1}{3}$ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\frac{9}{10}$ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به ۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس هگزامتیلن تترآمین (HTMA, 1.0 mol/L) آهسته و قطره‌به‌قطره به مخلوط واکنش تحت چرخش مکانیکی اضافه شد تا هنگامی که pH به ۱۰ برسد. سپس به‌منظور تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 ، این مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت نانوذرات سنتزی با استفاده از مگنت مغناطیسی جداسازی و سه مرتبه با اتانول و آب شسته و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد [۲۳].

۲-۲-۲ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$

به‌منظور سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ ، از روش اشتوبر استفاده شد. بدین‌منظور ابتدا $\frac{2}{10}$ میلی‌لیتر تتراتوکسی سیلان، $\frac{5}{10}$ گرم Fe_3O_4 به ۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۵۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد. سپس به مخلوط در حال چرخش مکانیکی، ۵ میلی‌لیتر سود ۱۰ درصد وزنی قطره‌به‌قطره اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی آهسته قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ با مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته و در نهایت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد [۲۴].

۲-۲-۳ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{Cl}$

به ۱ گرم نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ ، ۱۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه تحت تأثیر امواج فراصوت قرار گرفت. سپس به این مخلوط

تشکیل مولکول‌های دندریمر پلیمر و سنتز ترکیب نانو شناساگر (طرح ۱)، بررسی و ارزیابی مراحل سنتزی با استفاده از آزمون‌های FT-IR، XRD، FE-SEM، TGA، VSM و EDX انجام گرفت. در نهایت نانوساختار سنتز شده به‌عنوان عنصر شناساگر به ساختار الکتروکد خیمیر کربن به‌منظور شناسایی یون مس مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه، بهینه‌سازی ترکیبات ساختار الکتروکد خیمیر کربن (درصد گرافیت، پارافین، نانولوله کربنی و ترکیب شناساگر) صورت پذیرفت. نتایج حاکی از آن است که حسگر پیشنهادی حد تشخیص پایین، بازه خطی گسترده و حساسیت بالا نسبت به یون مس دارد.

در این تحقیق در قیاس با مطالعات پیشین انجام‌شده توسط این گروه تحقیقاتی، از اتصال‌دهنده‌های جدید (۳-کلروپروپیل تری‌اتوکسی، بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین و دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین) و دندریمر پلیمر آمینی به‌عنوان لیگاند برای اولین بار برای عامل‌دار کردن نانوذرات هسته-پوسته استفاده شده است. دندریمر پلیمر آمینی بر روی ساختار هسته-پوسته به‌دلیل دارا بودن گروه ناجوراتم نیتروژن و ساختار فضائی مناسب قابلیت کی‌لیت کردن انواع فلزات واسطه سنگین به‌ویژه یون مس را دارد. از سوی دیگر با اتصال این دندریمر پلیمر آمینی به ساختار هسته-پوسته مغناطیسی، امکان جذب و شناسایی فلزات سنگین از طریق دندریمر پلیمر و همچنین به‌کارگیری خواص مغناطیس نانوذره به طور هم‌زمان وجود دارد.

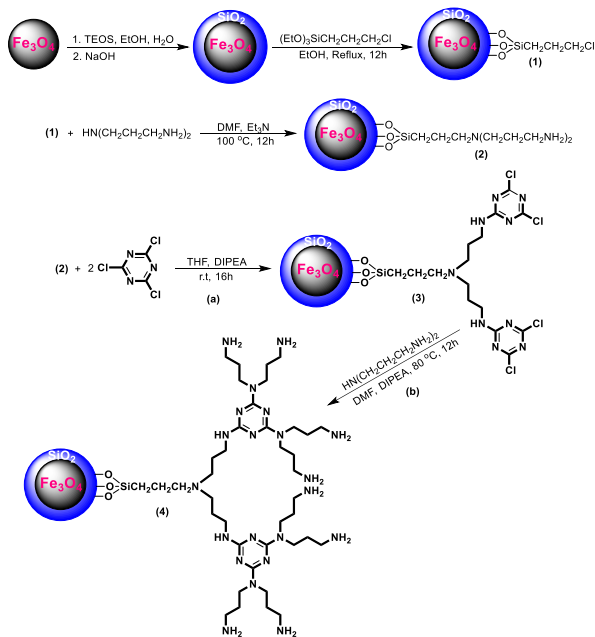
از جمله خواص کلیدی این دندریمر پلیمر آمینی می‌توان به تمایل بالای آن در جذب فلزات واسطه و به‌طور خاص مس اشاره کرد. بر اساس انجام آزمون‌های ابتدایی استخراج، جذب مس بر روی جاذب عامل‌دار شده با دندریمر پلیمر آمینی با راندمان بسیار بالا صورت می‌پذیرد. ساختار پیشنهادی با توجه به چگالی بالای ناجوراتم‌های نیتروژن بر روی سطح، برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی و کاربرد به‌عنوان عامل شناساگر در حسگر مس بسیار مناسب است. نتایج نشان می‌دهد که پایداری بالای جاذب سنتزی، ظرفیت جذب بالا، قابلیت شناسایی و تعیین مقدار یون مس در ساختار حسگر منجر می‌شود که این نانوجاذب سنتزی به‌عنوان عامل شناساگر مؤثر و قدرتمند به‌منظور شناسایی یون‌های مس از نمونه‌های حقیقی نظیر آب برج خنک‌کن نیروگاه‌ها شناخته شود. همچنین بررسی‌های انجام‌شده توسط نویسندگان نشان می‌دهد که تاکنون مطالعه‌ای درخصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با دندریمر پلیمر آمینی برای شناسایی یون مس از نمونه‌های آب و پساب گزارش نشده است و بر این اساس مطالعه حاضر متمایز از گزارش‌های قبل است.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد و تجهیزات

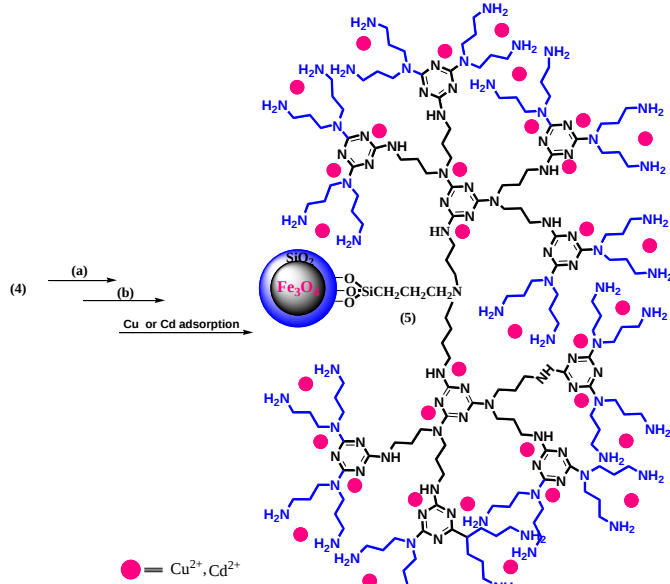
مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز جاذب و ارزیابی فرایند جذبی یون‌های فلزی از شرکت سیگما خریداری و بدون خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور تأیید ساختار و مرحله‌به‌مرحله سنتز نانوجاذب از طیف-سنج فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR) مدل Shimadzu FT-IR 8300 استفاده شد. به‌منظور ارزیابی ساختاری از پراش اشعه ایکس و دستگاه Bruker AXS D8-advance X-ray diffractometer با تابش $\text{CuK}\alpha$ در طول موج $\lambda = 1.5418$ استفاده شد. خواص مغناطش نانوذرات سنتزی با استفاده از

۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2(\text{NH}_2)_2$ با مگنت مغناطیسی جداسازی با اتانول شسته و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (طرح ۱ و ۲).

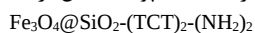


طرح ۱ سنتز نانوذرات هسته-پوسته عامل دار شده با سیانوریک کلرید و بیس (۳-آمینو پروپیل) آمین.

Scheme 1 Synthesis of core-shell nanoparticles functionalized with cyanuric chloride and bis(3-aminopropyl) amine



طرح ۲ سنتز نانوذرات هسته-پوسته عامل دار شده با دندریمر پلیمر



Scheme 2 Synthesis of core-shell nanoparticles functionalized with $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2(\text{NH}_2)_2$ polymer dendrimer

۳-۲ طراحی و ساخت حسگر شناساگر یون مس

به منظور تهیه حسگر پایش یون مس، نسبت ترکیبات سازنده حسگر بر اساس مقالات و مطالعات پیشین در حدود ۷۵٪ گرافیت، ۲۰٪ پارافین و در حدود ۵٪ نانوساختار سنتزی معین شد. در ادامه حسگر با نسبت‌های

۰/۷ میلی‌لیتر ۳-کلروپروپیل تری‌اتوکسی سیلان اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلکس و چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{Cl})$ با به‌کارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی-گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۲۵].

۴-۲-۲ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-(\text{NH}_2)_2)$

به مخلوط ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{Cl})$ ، ۵۵/۰ میلی‌لیتر تری‌اتیل آمین (۴ میلی‌مول) و ۵/۰ میلی‌لیتر بیس (۳-آمینو پروپیل) آمین (۴ میلی‌مول)، ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرامید افزوده شد و این مخلوط در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس این نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-(\text{NH}_2)_2)$ با مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول گرم شسته و نهایتاً در دمای ۷۰ °C خشک شد.

۵-۲-۲ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{TCT})$

به مخلوط ۱/۴۷ گرم سیانوریک کلرید (۸ میلی‌مول)، ۱/۴ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (۸ میلی‌مول) و ۱ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{TCT})$ ، ۱۵ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران (THF) اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۴ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{TCT})$ با مگنت جداسازی و با تتراهیدروفوران گرم شسته و به مدت ۶ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

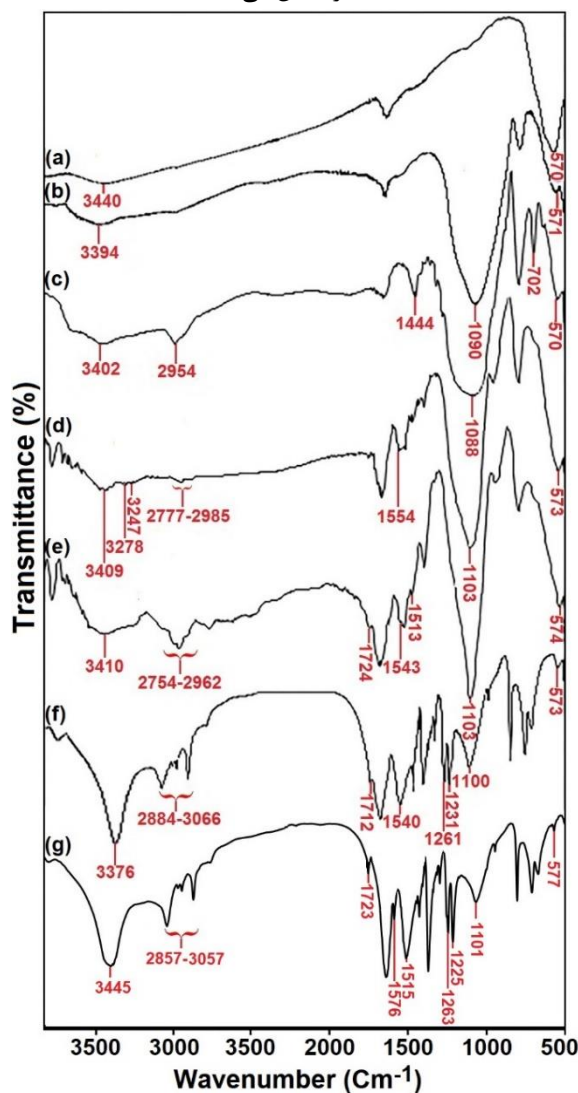
۶-۲-۲ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{TCT})$ عامل‌دار شده با بیس (۳-آمینو پروپیل) آمین

به مخلوط ۲۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرامید، ۸/۲ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (۱۶ میلی‌مول) و ۲ میلی‌لیتر بیس (۳-آمینو پروپیل) آمین (۱۶ میلی‌مول)، ۱ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{TCT})$ اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی با مگنت مغناطیسی جداسازی و با آب و اتانول گرم شسته و در نهایت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک شد.

۷-۲-۲ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2)$

به مخلوطی از ۲/۲ گرم TCT (۱۲ میلی‌مول)، ۱/۵ گرم نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-\text{TCT})-\text{NH}_2$ و ۱/۲ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (۱۶ میلی‌مول)، ۲۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-\text{NH}_2)$ با مگنت مغناطیسی جداسازی و با تتراهیدروفوران گرم شسته و به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس به منظور سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2)$ ، به ۲۵ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران، ۱/۵ گرم نانوذرات مرحله قبل، ۳ میلی‌لیتر بیس (۳-آمینو پروپیل) آمین (۲۴ میلی‌مول) و ۴/۲ میلی‌لیتر DIPEA (۲۴ میلی‌مول) اضافه شد و این مخلوط به مدت ۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس این مخلوط به مدت

نشان می‌دهد (شکل ۱d) [۳۴]. وجود قله‌های جذبی در $2962-2754$ و 1103 و 574 cm^{-1} که به ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی C-H، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si و ارتعاشات کششی پیوند Fe-O دارد و همچنین قله‌های جذبی در 1543 ، 1261 ، 1101 و 1088 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=N و C-N در سیانوریک کلرید) مؤید سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ است (شکل ۱f). در طیف FT-IR شکل‌های ۱f و ۱g حضور قله‌های جذبی در نواحی $570-573$ و $1090-1103$ cm^{-1} (ارتعاشات کششی Fe-O)، 1100 cm^{-1} (ارتعاشات کششی پیوند Si-O)، $1270-1277$ و $1220-1225$ cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-N)، $1580-1584$ و $1500-1504$ cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=N و C-N در حلقه سیانوریک)، $3600-3200$ cm^{-1} (ارتعاشات کششی O-H) سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-NH}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-(NH}_2)_2$ را نشان می‌دهد.



شکل ۱ آزمون طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ ، (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(NH}_2)_2$ ، (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-NH}_2$ و (g) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-(NH}_2)_2$

Figure 1 Fourier transform infrared spectroscopy analysis of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(NH}_2)_2$, e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT}$, f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-NH}_2$ and g) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-(NH}_2)_2$

متفاوت در حدود تخمینی تهیه و نسبت بهینه بین اجزای حسگر بر اساس پاسخ حسگر نسبت به یون هدف به دست آمد. به منظور تهیه حسگر شناساگر یون مس، مقدار معین گرافیت، پارافین و نانوساختار سنتز شده در هاون مخلوط شد. بدین منظور، پارافین در ظرفی در دمای $50-45^\circ\text{C}$ ذوب شد. مخلوط نانوساختار و گرافیت به پارافین مذاب اضافه و به خوبی یکنواخت شد و خمیری همگن تهیه شد. این خمیر برای پر کردن لوله شیشه‌ای (به قطر 5 mm و طول 12 cm) استفاده شد. سیم مسی (قطر 4 mm و طول 15 cm) در سر دیگر لوله شیشه‌ای وارد و در آخر سطح الکترود با کاغذ روغنی جلا داده شد.

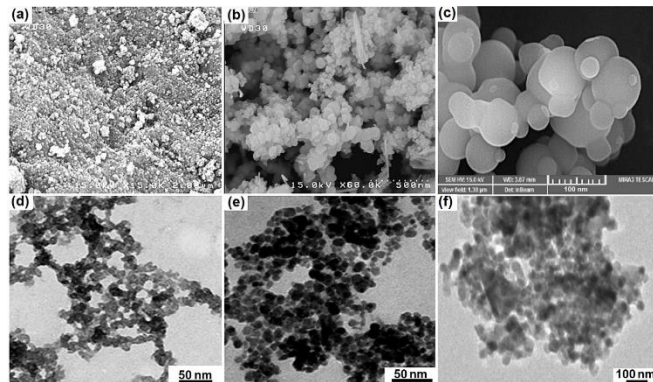
الکترود تازه‌تهیه‌شده را در محلول 1 mM یون مس حاوی 0.05 M بافر استات با $\text{pH } 5$ قرار داده، محلول با سرعت ثابت به مدت 20 دقیقه هم زده می‌شود. در طول این مدت استخراج خودبه‌خودی (جریان مس از محلول به ساختار الکترود) انجام می‌گیرد. بر این اساس ساختار الکترود با یون مس به تعادل می‌رسد. الکترود از محلول یون مس خارج می‌شود و با آب شسته می‌شود و در سل الکتروشیمیایی حاوی الکترولیت حاملی حاوی 0.05 M بافر استات با $\text{pH } 5$ قرار می‌گیرد. روش CV و DVP در ناحیه ولتاژ در بازه $1/5\text{ V}$ تا $1/5\text{ V}$ به ترتیب برای بررسی ساز و کار و تعیین مقدار یون مس اعمال می‌شود. در آزمون DPV، مقدار سطح زیر قله به عنوان پاسخ الکتروشیمیایی حسگر مورد بررسی قرار می‌گیرد [۲۶-۳۰].

۳ بحث و نتایج

۳-۱ تعیین مشخصه نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-(NH}_2)_2$

به منظور بررسی ساختاری مرحله به مرحله سنتز نانوذرات از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. شکل ۱ طیف FT-IR را برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ ، (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(TCT)}$ ، (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-NH}_2$ و (g) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(TCT)}_2\text{-(NH}_2)_2$ نشان می‌دهد. در طیف FT-IR نانوذرات، حضور قله‌ها در 1620 و 3400 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H در مولکول‌های آب اختصاص دارد. حضور قله در ناحیه حدود 570 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در نانوذرات مگنتیت اختصاص دارد (شکل ۱a) [۳۱، ۳۲]. پس از پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه SiO_2 ، حضور قله‌ها در نواحی 809 و 1090 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si اختصاص دارند، تشکیل نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ را تأیید می‌کنند (شکل ۱b) [۳۳]. پس از عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با ۳-کلرو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان، قله‌های جذبی در نواحی $2985-2777$ و 1554 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H)، 1444 cm^{-1} (ارتعاشات خمشی CH_2) و 702 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-Cl) تشکیل نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ را تأیید می‌کند (شکل ۱c). حضور قله‌های جذبی در نواحی $2985-2777$ و 1554 cm^{-1} و 1584 و $1500-1504$ cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H، ارتعاشات کششی N-H و ارتعاشات کششی پیوند C-N)، همچنین ناپدید شدن قله‌ی جذبی اختصاصی پیوند C-Cl بعد از تشکیل نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-(NH}_2)_2$ عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ با بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین را

۲۰ نانومتر است و تا حدودی تجمع و کلوخه شدن در نانوذرات مشاهده می‌شود. شکل‌های ۳c,f تصاویر FE-SEM و TEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با مولکول‌های دندریمر پلیمر را نشان می‌دهد. براساس این تصاویر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ دارای مورفولوژی کروی با اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر هستند.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات (d) Fe_3O_4 ، (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$

Figure 3 Scanning electron microscope images of nanoparticles a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ and transmission electron microscope images of nanoparticles d) Fe_3O_4 , e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ and f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$

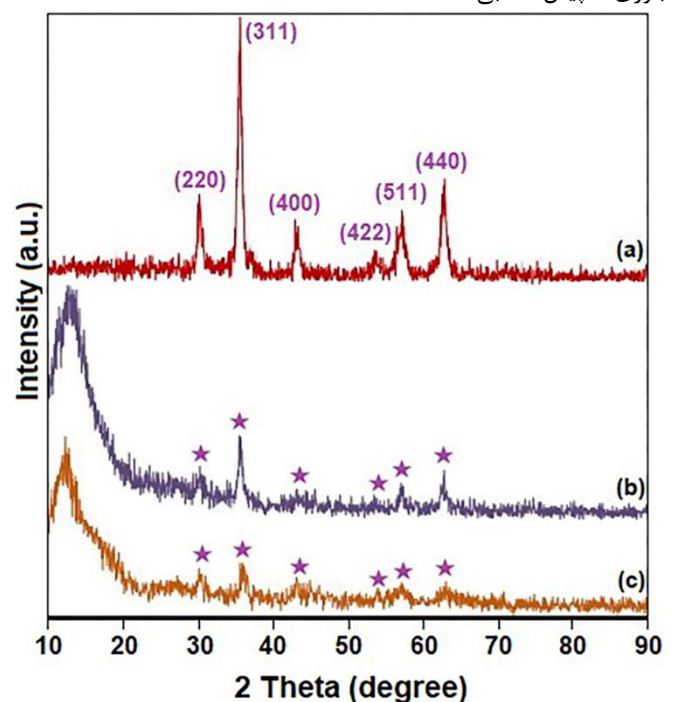
به‌منظور تعیین عناصر تشکیل‌دهنده نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ از آزمون پراش اشعه ایکس (EDX) استفاده شد (شکل ۴A,B). نتایج EDX نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، آهن و سیلیسیم را نشان می‌دهد که مؤیدی بر عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با مولکول‌های دندریمر پلیمر است.

بررسی پایداری حرارتی نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{Cl}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{TCT}-\text{NH}_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{TCT}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ با استفاده از آزمون توزین حرارتی (TGA) تحت گاز نیتروژن و سرعت افزایش حرارتی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 900°C انجام گرفت (شکل ۴C). نمودارهای TGA دو مرحله کاهش وزنی را نشان می‌دهند که کاهش وزنی اولیه مربوط به تبخیر حلال‌های آلی باقی‌مانده، آب و گروه‌های هیدروکسی سطحی است که در دامنه دمایی $100-200^\circ\text{C}$ اتفاق می‌افتد [۳۶]. حذف ترکیبات آلی از روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ در دمای بالای 200°C درجه سانتی‌گراد مربوط به کاهش وزنی مرحله دوم در نانوذرات سنتزی است. مقایسه نسبی بین کاهش وزنی هر مرحله با مرحله قبل نشان‌دهنده تغییرات سطحی و پیشرفت واکنش سنتز نانوجاذب است. براساس نمودارهای TGA شکل ۴C، میزان کاهش وزنی در دمای بالای 200°C برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{Cl}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{TCT}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-\text{TCT}-\text{NH}_2$ به ترتیب برابر با $13/6\%$ ، $16/1\%$ ، $24/5\%$ ، $29/4\%$ و $45/8\%$ است (شکل ۴C).

به‌منظور بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-$

پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (b) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور قله‌های پراش در زوایای 2θ از $30/1^\circ$ ، $35/4^\circ$ ، $43/1^\circ$ ، $53/4^\circ$ و $62/6^\circ$ که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند نشان‌دهنده ساختار اسپینل مکعبی در نانوذرات Fe_3O_4 (Fd3m) هستند. با پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا تغییری در موقعیت و محل قله‌ها ایجاد نمی‌شود ولی از شدت قله‌ها کاسته می‌شود (شکل‌های ۲b,c) [۳۵]. همچنین قله‌ای پهن در زاویه پراش $10-20^\circ$ مرتبط با سیلیکای بی‌شکل (آمورف) مشاهده می‌شود (شکل‌های ۲b,c) که با افزایش عامل‌دار شدن بیشتر با مولکول‌های سیانوریک کلرید و بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین این قله به سمت زاویه‌های پراش پایین‌تر انتقال می‌یابد (شکل ۲c).

اندازه متوسط بلوری نانوذرات با استفاده از معادله دبی-شرر و نتایج XRD محاسبه شد. طبق داده‌های به‌دست‌آمده، اندازه متوسط بلوری Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ به ترتیب حدود $11/33$ ، $12/64$ و $14/28$ نانومتر است. علاوه بر این، تمام نانوذرات دارای ساختار بلوری اسپینل مکعبی هستند.



شکل ۲ پراش اشعه ایکس نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$

Figure 2 X-ray diffraction of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ nanoparticles

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2-(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ در شکل ۳ نشان داده شده است. براساس شکل‌های ۳a,d نانوذرات Fe_3O_4 دارای مورفولوژی تقریباً کروی و یکنواخت با اندازه ذرات حدود 10 نانومتر هستند. با پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا، ساختار هسته-پوسته کروی در شکل ۳b قابل مشاهده هستند که براساس تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۳e) اندازه این نانوذرات حدود برابر با

افزایش پاسخ می‌شود. اما با افزایش بیشتر از ۷۵٪ پاسخ حسگر کاهش می‌یابد. افزایش اولیه به خاطر توانایی انتقال الکترون است. به هر حال، مقادیر زیاد گرافیت باعث کاهش مقدار نانوساختار در سطح الکتروده شده و مکان‌های فعال و پاسخ حسگر را کاهش می‌دهد. بنابراین، مقدار بهینه گرافیت در حدود ۷۵٪ است. حداقل مقدار پارافین ۱۰٪ از کامپوزیت است تا خواص شیمیایی و فیزیکی الکتروده مناسب باشد. کمتر از این مقدار، تهیه خمیر کربن بسیار سخت است؛ زیرا در مقادیر ناچیز پارافین خمیر کربنی به‌سختی تهیه می‌شود. مقادیر بسیار زیاد پیونددهنده بیش از ۲۰٪، اثر بسیار منفی بر کارایی الکتروده دارد و منجر به کاهش پاسخ می‌شود زیرا پیونددهنده نارسانا است و هدایت الکتروده را کاهش می‌دهد. در نهایت میزان ۲۰٪ پارافین به‌عنوان مقدار بهینه معین می‌شود. بر اساس نتایج بهینه‌سازی ساختار الکتروده خمیر کربن میزان ترکیب نانوساختار حدود بیش از ۵٪، پاسخ حسگر را نسبت به مس بیشتر خواهد کرد و دلیل این پدیده وجود مکان‌های انتخابگر بیشتر و حفره‌های بیشتری برای به دام انداختن مس است. مقادیر کمتر نانوساختار به‌معنای کاهش مکان‌های فعال در سطح الکتروده و کاهش سیگنال است. زمانی که مقدار نانوساختار از ۵٪ بیشتر می‌شود، هدایت الکتروده کاهش می‌یابد؛ زیرا پلیمر ماده‌ای نارسانا است و مقادیر زیاد آن در کامپوزیت هدایت حسگر را کاهش می‌دهد. بنابراین مقدار بهینه نانوساختار ۵٪ انتخاب می‌شود.

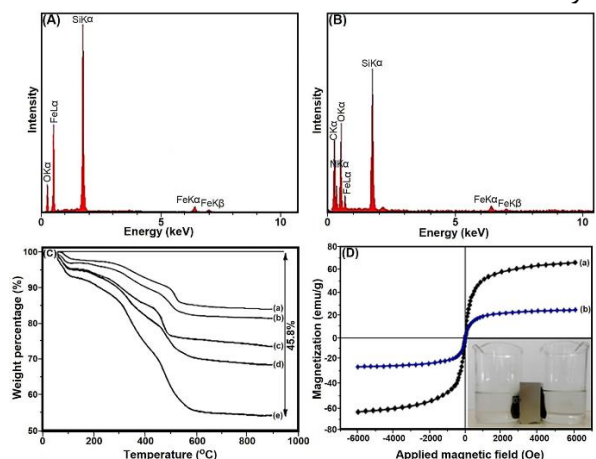
۳-۳ نتایج ولتامتری چرخه‌ای بر روی حسگر مس

رفتار الکتروشیمیایی یون مس توسط الکتروده بهینه‌شده CPE بررسی می‌شود. برای این هدف، CPE وارد سل الکتروشیمیایی حاوی ۰/۵ M بافر استات با pH ۵ و محلول ۱ mM یون مس انجام می‌گیرد. برای انجام روش ولتامتری چرخه‌ای نیاز به محلول الکترولیت حامل با pH معین است که در این تحقیق بافر استات با در نظر گرفتن pH به‌عنوان الکترولیت حامل انتخاب شده است.

به‌منظور انتخاب pH بهینه برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی می‌بایست پتانسیل زتای دندریمر پلیمر روی سطح ساختار نانوذره محاسبه شود. در این راستا انجام آزمون محاسبه نقطه ایزوالکتریک (IEP) نانوساختار در دستور کار قرار گرفت. نقطه ایزوالکتریک (IEP) به نقطه‌ای اطلاق می‌گردد که در آن بار خالص سطح نانوذرات (پتانسیل زتا) صفر است. مقدار IEP برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ اندازه‌گیری و در حدود ۷/۲ به‌دست آمد. بر اساس مقدار عددی IEP، در pH‌های خیلی پایین‌تر از IEP به‌دلیل پروتونه‌شدن گروه‌های آمینی دندریمر پلیمر سطح نانوساختار و بار مثبت آن، بازده جذب و در نهایت تشخیص یون مس کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، دلیل اصلی کاهش راندمان جذب در pH‌های بالاتر از IEP را می‌توان به تشکیل نمک‌های هیدروکسی مس ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) مرتبط دانست که منجر به کاهش غلظت یون‌های فلزی آزاد می‌شود. در این تحقیق به‌منظور جلوگیری از تشکیل نمک هیدروکسی و رسیدن به بالاترین درصد یون آزاد مس pH برابر با ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

سازوکار احتمالی برای اکسایش-احیای مس در شکل ۵ نشان داده شده است. این سازوکار احتمالی در مقالات نیز پیشنهاد شده است. فلز مس طی یک مرحله در پتانسیل ۰/۲ V به‌صورت کامل اکسید می‌شود و به یون دو

از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) تحت شرایط دمایی ۳۰۰°K استفاده شد. براساس نتایج شکل ۴d مقدار مغناطش اشباع نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ به‌ترتیب برابر با ۶۴/۸ و ۲۸/۴ emu/g است. نمودارهای مغناطیسی عدم وجود پدیده هیسترسیس را نشان می‌دهند که تأییدی بر خواص سوپراپارامغناطیسی نانوذرات سنتزی است. با توجه به افزایش اندازه ذرات به‌خاطر پوشش سطحی با لایه سیلیکا و ترکیبات آلی کاهش مغناطش نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ نسبت به Fe_3O_4 قابل توجه است. با این وجود نانوجاذب سنتزی همچنان خصلت مغناطیسی قابل‌ملاحظه‌ای را از خود نشان می‌دهد که توانایی جداسازی با به‌کارگیری میدان مغناطیسی را مهیا می‌سازد.



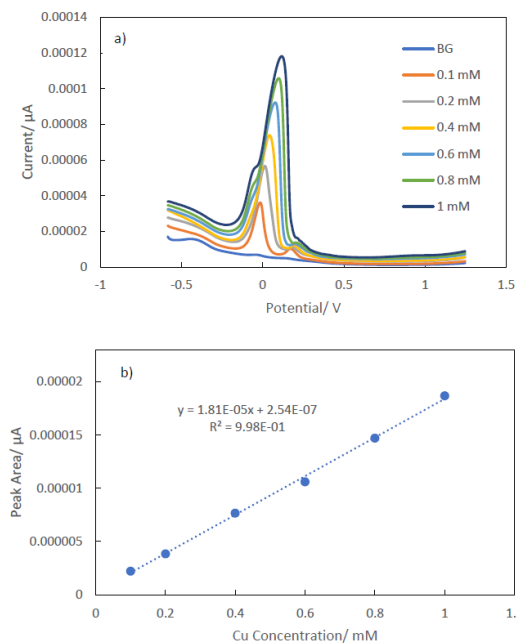
شکل ۴ طیف پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) (A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ و (B) Fe_3O_4 (C) آزمون توزین حرارتی (TGA) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ (b) و Fe_3O_4 (a) (D) نمودار مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ (b) و Fe_3O_4 (a)

Figure 4 Energy dispersive X-ray (EDX) spectra of (A) $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ and (B) Fe_3O_4 (C) Thermal gravimetric analysis of (a) Fe_3O_4 nanoparticles and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$, D) Magnetometer diagram of a vibrating sample of synthetic nanoparticles of (a) Fe_3O_4 and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$

پارامتر pH پارامتر بسیار مهمی است که منجر به تغییر شکل غالب یون فلزی و بار سطحی جاذب می‌شود و از این رو بر بازده جذب یون‌های فلزی تأثیر می‌گذارد. بر این اساس، pH محلول نمونه در محدوده ۳-۸ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و بهترین عملکرد جذب در حسگر در pH ۷ مشاهده شد. در pH‌های پایین به‌خاطر پروتونه‌شدن مکان‌های فعال $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{TCT})_2-(\text{NH}_2)_2$ و دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های فلزی و مکان‌های فعال، از میزان جذب یون‌های $\text{Cu}(\text{II})$ و $\text{Cd}(\text{II})$ به‌خاطر کاهش قدرت کثوردیناسیون گروه‌های ناجوراتمی کاسته می‌شود. در pH بالاتر از ۷ کاهش جزئی در میزان جذب مشاهده می‌شود که به‌خاطر تبدیل یون‌های فلزی به نمک‌های هیدروکسی و رسوب کردن آن است [۳۷].

۲-۳ بهینه‌سازی درصد ترکیب الکتروده

به‌منظور بهینه‌سازی درصد ترکیب الکتروده، میبایستی درصد وزنی گرافیت، پارافین و نانوساختار بهینه شود. افزایش مقدار گرافیت تا ۷۵٪ منجر به



شکل ۶ (a) ولتاموگرام نمونه‌های استاندارد یون مس به همراه نمونه زمینه در محلول بافر استات و (b) منحنی کالیبراسیون استاندارد یون مس به روش ولتامتری پالس تفاضلی

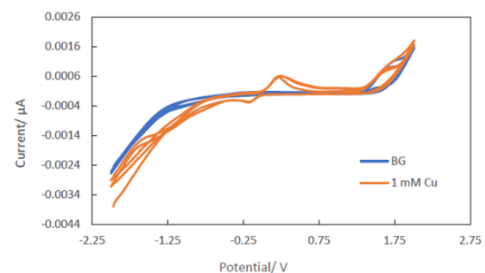
Figure 6 a) Voltammogram of copper ion standard samples along with the background sample in acetate buffer solution and b) calibration curve of copper ion standard by differential pulse voltammetry

۳-۵ سنجش یون مس در نمونه آب خنک کن نیروگاه حرارتی به روش افزایش استاندارد

برای اندازه‌گیری یون مس در نمونه آب برج خنک کن نیروگاه حرارتی، نمونه‌ها با اضافه کردن ۱ ml بافر استات به غلظت ۱ M به pH بهینه ۵ رسانده شده است. سپس پنج پله غلظتی یون مس به آن اضافه می‌شود. بعد از آن الکترودها برای اندازه‌گیری یون مس به سل الکترو شیمیایی انتقال داده می‌شود و روش الکتروشیمیایی ولتامتری پالس تفاضلی انجام می‌گیرد. برای انجام تمام اندازه‌گیری‌های یون مس در نمونه آب برج خنک کن نیروگاه حرارتی از الکتروده بهینه به روش افزایش استاندارد استفاده شد. منحنی کالیبراسیون افزایش استاندارد از شش محلول استاندارد و با به کارگیری روش ولتامتری پالس تفاضلی به دست می‌آید. در ولتاموگرام نمونه آب برج خنک کن پتانسیل اکسایش مشابه نمونه استاندارد ولی با کمی انحراف و در حدود پتانسیل ۰/۱ V به دست می‌آید. میزان انحراف از پتانسیل ایده‌آل یون مس به زمینه پیچیده نمونه نیروگاهی مربوط می‌شود که حاوی غلظت‌های بالا نمک کربنات، کلرید و سولفات است. بر اساس معادله خط به دست آمده غلظت یون مس در نمونه آب برج خنک کن ۰/۱۵۶ mM با ۲/۱٪ RSD محاسبه می‌شود. به منظور ارزیابی روش، نمونه آب برج خنک کن نیروگاه حرارتی به روش جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت که داده جذب اتمی برای این نمونه آب ۰/۱۵۰ mM محاسبه می‌شود که در تطابق با روش پیشنهادی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود روش پیشنهادی قادر است یون مس را در نمونه آب برج خنک کن با دقت و صحت بسیار بالا سنجش کند. بر اساس داده‌های به دست آمده روش پیشنهادی به عنوان روش

بار مثبت تبدیل می‌شود. در ادامه یون مس دو بار مثبت در پتانسیلی در حدود ۰/۲ V احیا و به فلز مس تبدیل می‌شود. بر اساس داده‌های به دست آمده از CV، قله اکسایش در ناحیه ۰/۲ V به عنوان قله اصلی سنجش یون مس در روش‌های کمی در ادامه به کار گرفته می‌شود [۳۸، ۳۹].

یون مس در دو شکل اصلی اکسیدی یک بار مثبت و دوبار مثبت (Cu^+ و Cu^{2+}) وجود دارد. یون Cu^+ ساختار ناپایداری دارد و احتمال تبدیل فلز مس به یون Cu^+ در محیط‌های معمول الکتروشیمیایی پایین است. از سوی دیگر، یون Cu^{2+} بسیار پایدار است و در عمده محیط‌های معمول شیمیایی و الکتروشیمیایی فلز مس به یون Cu^{2+} تبدیل می‌شود. دو نوع سازوکار دومرحله‌ای و تک‌مرحله‌ای برای اکسایش فلز مس به یون مس محتمل است. سازوکار اول دومرحله‌ای است که در آن فلز مس به یون Cu^+ در یک مرحله و در مرحله بعد Cu^+ به Cu^{2+} تبدیل می‌شود. در سازوکار دوم، فلز مس طی یک مرحله به Cu^{2+} تبدیل می‌شود. از سوی دیگر، در ولتاموگرام اکسایش فلز مس تنها یک قله اکسایش مشاهده می‌شود و همچنین در ولتاموگرام برگشت ولتامتری چرخه‌ای یون مس تنها یک قله احیا مشاهده می‌شود. بر اساس ولتاموگرام یون مس، واکنش اکسایش-احیاء مس تک‌مرحله‌ای پیش‌بینی می‌شود. در این واکنش، اکسایش حاصل از تبدیل فلز مس به یون Cu^{2+} و احیا به شرح تبدیل یون Cu^{2+} به فلز مس است. واکنش اکسایش-احیاء فلز مس به شرح زیر ارائه می‌شود.



شکل ۵ سازوکار اکسایش-احیای یون مس (II) بر روی سطح الکتروده خمیر کربن بهینه

Figure 5 Oxidation-reduction mechanism of copper (II) ion on the surface of the optimized carbon paste electrode

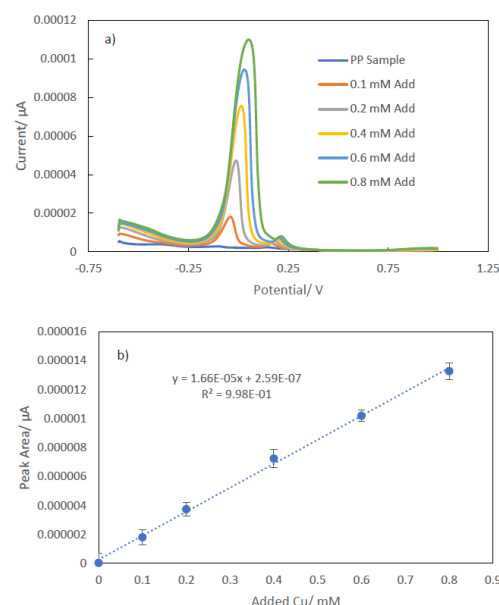
۳-۴ تعیین مقدار یون مس به روش ولتامتری پالس تفاضلی

منحنی کالیبراسیون از شش محلول استاندارد به همراه نمونه زمینه با به کارگیری روش الکتروشیمیایی ولتامتری پالس تفاضلی به دست می‌آید. همان‌طور که از بررسی رفتار الکتروشیمیایی یون مس در مرحله قبل ارزیابی شد، قله اکسایش فلز مس به یون مس دو بار مثبت در ناحیه ۰/۲ V مشاهده می‌شود. همان‌طور که در منحنی کالیبراسیون مشاهده می‌شود، زمانی که سطح زیر قله به صورت تابعی از غلظت رسم می‌شود، منحنی کالیبراسیون از تابع خطی درجه اول پیروی می‌کند. گستره خطی روش برابر ۱- mM و میزان انحراف از خطی بودن و ۰/۹۹۸ است. حد تشخیص و RSD به ترتیب برابر ۱۰^{-۵} M و ۱/۶٪ به دست می‌آید.

مراجع

1. Hande P. E., Kamble S., Samui A. B., Kulkarni P. S., Chitosan-based lead ion-imprinted interpenetrating polymer network by simultaneous polymerization for selective extraction of lead (II), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(12), 3668-3678, 2016.
2. Fang L., Xiao X., Kang R., Ren Z., Yu H., Pavlostathis S. G., Luo J., Luo X., Highly selective adsorption of antimonic by novel imprinted polymer with microdomain confinement effect, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(5), 1513-1523, 2018.
3. Herrera-Barros A., Tejada-Tovar C., Villabona-Ortiz A., Gonzalez-Delgado A., Benitez-Monroy J., Cd (II) and Ni (II) uptake by novel biosorbent prepared from oil palm residual biomass and Al₂O₃ nanoparticles, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100216, 2020.
4. Özdemir S., Yalçın M. S., Kılınç E., Preconcentrations of Ni (II) and Pb (II) from water and food samples by solid-phase extraction using *Pleurotus ostreatus* immobilized iron oxide nanoparticles, *Food Chemistry*, 336, 127675, 2021.
5. Ibrahim Y., Naddeo V., Banat F., Hasan S. W., Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin (IV) oxide (SnO₂) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Separation and purification technology*, 250, 117250, 2020.
6. Molina L., Gaete J., Alfaro I., Ide V., Valenzuela F., Parada J., Basualto C., Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus compounds and its application as an adsorbent for La (III), Nd (III) and Pr (III) ions from aqueous solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 275, 178-191, 2019.
7. Barkade S., Sable S., Ashtekar V., Pandit V., Removal of lead and copper from wastewater using Bael fruit shell as an adsorbent, *Materials Today: Proceedings*, 53, 65-70, 2022.
8. Emenike E. C., Adeniyi A. G., Omuku P. E., Okwu K. C., Iwuzor K. O., Recent advances in nano-adsorbents for the sequestration of copper from water, *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102715, 2022.
9. Rahmani-Sani A., Singh P., Raizada P., Lima E. C., Anastopoulos I., Giannakoudakis D. A., Sivamani S., Dontsova T. A., Hosseini-Bandegharai A., Use of chicken feather and eggshell to synthesize a novel magnetized activated carbon for sorption of heavy metal ions, *Bioresource Technology*, 297, 122452, 2020.
10. Inaloo I. D., Majnooni S., Esmailpour 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(26), 3481-3488, 2018.
11. 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*, 16(8), 3768-3777, 2014.
12. Zeng T., Yang L., Hudson R., Song G., Moores A. R., Li C.-J., Fe₃O₄ nanoparticle-supported copper (I) pybox catalyst: magnetically recoverable catalyst for enantioselective direct-addition of terminal alkynes to imines, *Organic letters*, 13(3), 442-445, 2011.
13. Afshar M. G., Crespo G. A., Bakker E., Counter electrode based on an ion-exchanger Donnan exclusion membrane for bioelectroanalysis, *Biosensors and Bioelectronics*, 61, 64-69, 2014.
14. Afshar M. G., Crespo G. A., Bakker E., Thin-layer chemical modulations by a combined selective proton pump and pH probe for direct alkalinity detection, *Angewandte Chemie*, 127(28), 8228-8231, 2015.
15. Afshar M. G., Crespo G. A., Dorokhin D., Néel B., Bakker E.,

آنلاین و درجا برای پایش یون مس برج خنک‌کن نیروگاه‌های حرارتی توصیه می‌شود.



شکل ۷ (a) ولتاموگرام افزایش استاندارد مس به نمونه‌های آب برج خنک نیروگاه حرارتی در محل خروجی در محلول بافر استات و (b) منحنی کالیبراسیون افزایش استاندارد یون مس در نمونه آب برج خنک‌کن به روش ولتامتری پالس تفاضلی

Figure 7 a) Voltammogram of copper standard addition to thermal power plant cooling tower water samples at the outlet in acetate buffer solution and b) Calibration curve of copper ion standard addition in cooling tower water samples using differential pulse voltammetry

۴ نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با مولکول‌های دندریمر پلیمر سنتز و در فرایند سنجش یون‌های مس با استفاده از CPE از محلول‌های آبی و نمونه حقیقی نیروگاهی مورد استفاده قرار گرفتند. نانوجاذب پیشنهادی توانایی‌های بسیار بالایی برای شناسایی یون‌های هدف را نشان می‌دهد. سازوکار احتمالی برای اکسایش-احیای مس مورد مطالعه قرار گرفت. بر این اساس، فلز مس طی یک مرحله در پتانسیل ۰/۲ V به‌صورت کامل اکسید می‌شود و به یون دو بار مثبت تبدیل می‌شود. در ادامه یون مس دو بار مثبت در پتانسیلی در حدود ۰/۲ V احیا و به فلز مس تبدیل می‌شود. بر اساس منحنی کالیبراسیون نمونه استاندارد مس به‌روش ولتامتری پالس تفاضلی، منحنی کالیبراسیون تابع خطی درجه اول با گستره خطی ۰/۱-۰/۱۰ mM است. روش پیشنهادی قادر است یون مس را در نمونه آب برج خنک‌کن نیروگاه حرارتی با دقت و صحت بسیار بالا سنجش کند. بر اساس داده‌های به‌دست آمده روش پیشنهادی به‌عنوان روشی برخط و درجا برای پایش یون مس برج خنک‌کن نیروگاه‌های حرارتی توصیه می‌شود.

۵ تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی و ایجاد بستر مناسب علمی، از دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) و پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می‌آورند.

- and reusable catalyst for epoxidation of olefins in mild and self-coreductant conditions, *Research on Chemical Intermediates*, 43, 6889-6910, 2017.
32. Esmaeilpour M., Sardarian A. R., 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*, 3(32), 9236-9248, 2018.
33. Sardarian A. R., 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*, 33(7), e4856, 2019.
34. Bach L. G., Islam M. R., Kim J. T., Seo S., Lim K. T., Encapsulation of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with poly (methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization, *Applied Surface Science*, 258(7), 2959-2966, 2012.
35. Huang X., Guo W., Wang G., Yang M., Wang Q., Zhang X., Feng Y., Shi Z., Li C., Synthesis of Mo-Fe₃O₄@ SiO₂@ P4VP core-shell-shell structured magnetic microspheres for alkene epoxidation reactions, *Materials Chemistry and Physics*, 135(2-3), 985-990, 2012.
36. Esmaeilpour M., Sardarian A. R., Firouzabadi H., Dendrimer-encapsulated Cu (II) nanoparticles immobilized on superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles as a novel recyclable catalyst for N-arylation of nitrogen heterocycles and green synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles, *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4300, 2018.
37. Jalilian N., Ebrahimzadeh H., Asgharinezhad A. A., Molaei K., Extraction and determination of trace amounts of gold (III), palladium (II), platinum (II) and silver (I) with the aid of a magnetic nanosorbent made from Fe₃O₄-decorated and silica-coated graphene oxide modified with a polypyrrole-polythiophene copolymer, *Microchimica acta*, 184, 2191-2200, 2017.
38. Soleimani M., Afshar M. G., Shafaat A., Crespo G. A., High-Selective Tramadol Sensor Based on Modified Molecularly Imprinted Polymer/Carbon Paste Electrode with Multiwalled Carbon Nanotubes, *Electroanalysis*, 25(5), 1159-1168, 2013.
39. Yuan D., Anthi A. H., Ghahraman Afshar M., Pankratova N., Cuartero M., Crespo G. A., Bakker E., All-solid-state potentiometric sensors with a multiwalled carbon nanotube inner transducing layer for anion detection in environmental samples, *Analytical chemistry*, 87(17), 8640-8645, 2015.
- Thin Layer Coulometry of Nitrite with Ion-Selective Membranes, *Electroanalysis*, 27(3), 609-615, 2015.
16. Afshar M. G., Tercier-Waeber M., Wehrli B., Bakker E., Direct sensing of total alkalinity profile in a stratified lake, *Geochem Perspect Lett*, 3(1), 85-93, 2017.
17. Crespo G. A., Afshar M. G., Bakker E., Reversible sensing of the anticoagulant heparin with protamine permselective membranes, *Angewandte Chemie*, 124(50), 12743-12746, 2012.
18. Ghahraman Afshar M., Crespo G. A., Bakker E., Coulometric calcium pump for thin layer sample titrations, *Analytical chemistry*, 87(19), 10125-10130, 2015.
19. Ghahraman Afshar M., Crespo G. A., Bakker E., Flow chronopotentiometry with ion-selective membranes for cation, anion, and polyion detection, *Analytical chemistry*, 88(7), 3945-3952, 2016.
20. Grygoliowicz-Pawlak E., Crespo G. A., Ghahraman Afshar M., Mistlberger G. n., Bakker E., Potentiometric sensors with ion-exchange donnan exclusion membranes, *Analytical chemistry*, 85(13), 6208-6212, 2013.
21. Baig R. N., Varma R. S., Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis, *Chemical Communications*, 49(8), 752-770, 2013.
22. Li D., Wang J., Chen F., Jing H., Fe₃O₄@ SiO₂ supported aza-crown ether complex cation ionic liquids: preparation and applications in organic reactions, *RSC Advances*, 7(8), 4237-4242, 2017.
23. 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 cross-coupling reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4302, 2018.
24. Sardarian A., Kazemnejadi M., Esmaeilpour M., Functionalization of superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles with a Cu (II) binuclear Schiff base complex as an efficient and reusable nanomagnetic catalyst for N-arylation of α -amino acids and nitrogen-containing heterocycles with aryl halides, *Applied Organometallic Chemistry*, 35(1), e6051, 2021.
25. Sardarian A. R., Mohammadi F., Esmaeilpour M., Dendrimer-encapsulated copper (II) immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ NPs: a robust recoverable catalyst for click synthesis of 1, 2, 3-triazole derivatives in water under mild conditions, *Research on Chemical Intermediates*, 45, 1437-1456, 2019.
26. Jeanneret S., Crespo G. A., Afshar M. G., Bakker E., GalvaPot, a custom-made combination galvanostat/potentiostat and high impedance potentiometer for decentralized measurements of ionophore-based electrodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 631-639, 2015.
27. Majid G. A., Eric B., Direct Ion Speciation Analysis with Ion-Selective Membranes Operated in a Sequential Potentiometric/Time Resolved Chronopotentiometric Sensing Mode, 2012.
28. Niknam E., Naffakh-Moosavy H., Moosavifard S. E., Afshar M. G., Multi-shelled bimetal V-doped Co₃O₄ hollow spheres derived from metal organic framework for high performance supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 44, 103508, 2021.
29. Soleimani M., Afshar M. G., Potentiometric sensor for trace level analysis of copper based on carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes, *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), 8719-8729, 2013.
30. Soleimani M., Afshar M. G., Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminum potentiometric sensor based on carbon paste electrode, *Russian Journal of Electrochemistry*, 50, 554-560, 2014.
31. Kazemnejadi M., Shakeri A., Nikookar M., Mohammadi M., Esmaeilpour M., Co (II) Schiff base complex decorated on polysalicylaldehyde as an efficient, selective, heterogeneous