



Construction of Modified Solid-State Screen-Printed and Carbon Rod Electrodes for Determination of Thallium (III) Ions by Potentiometric Sensor

Abolfazl Darroudi^{1*}

¹Assistant Professor, Department of Chemistry, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Received: 05.29.2022

Revised: 07.27.2022

Accepted: 09.11.2022

Keyword:

Thallium

Potentiometric

Sensor

Ion-imprinted polymer

Screen-printed electrode

***Corresponding Author:**

Abolfazl Darroudi

Email:

abf_mashhad@yahoo.com

ABSTRACT

This research study was focused on development of novel potentiometric sensor for the determination of thallium (III) ions in water solutions. Ion-selective electrodes based on screen-printed graphite electrode and carbon rod electrode described and modified solid-state screen-printed and carbon rod electrodes with thallium (III)-imprinted polymer as ionopher. The ion-selective electrode was prepared by dispersing the thallium (III)-imprinted polymer particles in 2-nitrophenyloctylether as a plasticizer and then embedding them in a polyvinylchloride polymeric matrix. The Tl (III)-ion selective electrode showed a Nernstian response for thallium (III) ions over the dynamic concentration range of 0.49 to 20.5 μM , with a slope of 19.6 mV per decade. One of the significant points was the selectivity coefficient of the prepared ion-selective electrode. The selectivity of this electrode for other ions was less than 1.1×10^{-3} and this indicates the selectivity of the electrode to thallium (III) ions and other ions was less disturbing.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Thallium damages testicular tissue, liver, peripheral nerves, kidney and intestines, cause hair loss and even cancer in humans. Thallium is present in nature as Tl (I) and Tl (III) ions and each Thallium oxidation state has its own bioavailability and toxicity property. Generally, the concentration of Thallium in aqueous solutions is very low, so the analytical methods are required to determine it in the environment. Various techniques have been introduced for the measurement of Tl (I) and Tl (III) such as optical chemical sensors, single drop microextraction, solid-phase extraction, and hydride generation. This research study was focused on the development of novel potentiometric sensor for the determination of thallium (III) ions in water solutions. Ion-selective electrodes based on screen-printed graphite electrode and carbon rod electrode were described and solid-state screen-printed and carbon rod electrodes with thallium (III)-imprinted polymer were modified as ionophere. The ion-selective electrode was prepared by dispersing the thallium (III)-imprinted polymer particles in 2-nitrophenyloctylether as a plasticizer and then embedding them in a polyvinylchloride polymeric matrix.

Experimental

Reagents

O-NPOE, dioctylphthalate (DOP), dibutylphthalate (DBP), sodium tetraphenyl borate (NaTPB) and PVC powder were obtained from Aldrich (Milwaukee, USA) and triethylamine was obtained from Merck. In a previous study by the authors, the Thallium (I)-imprinted polymer particles was synthesized and the ingredients of the Tl (III)-imprinted polymer reported. These particles were applied as a sorbent for Tl (III) ions and used in this research. Deionized water was used throughout the experiment.

Apparatus

Potential measurements were made with a potentiometer model pH M-632 (Metrohm, Swiss) with an accuracy of ± 0.01 mV and an Ag/AgCl reference electrode.

Preparation of the ion imprinted polymer based electrodes

The thallium (III) ion imprinted polymer particles (IIP) were synthesized via single pot method by dissolving of ternary complex of thallium with DCQ and VP in acetonitrile (porogen) and then, copolymerizing thermally after the addition of MMA (monomer) and EGDMA (crosslinking monomer) in the presence of 2,2-azobisisobutyronitrile (initiator) according to the procedure described in our previous research. A graphite disk electrode was fabricated from a graphite rod with a 4 mm diameter housed and glued onto a Teflon holder. The exposed surface of the disk electrode was polished to a shiny finish with SiC paper. The electrode was rinsed with deionised water and allowed to dry. The PVC membrane electrodes were prepared by thoroughly mixing PVC, NPOE, NaTPB and thallium (III) IIP particles (60–85 μ m size) in proportions of 29, 52, 5 and 14% (w/w),

respectively and dissolving in 2.5 ml of tetrahydrofuran (THF). The mixture was homogenized in a sonicator, poured into a watch glass until a viscose mixture was obtained. The polished surface of the graphite electrode was then dipped in this mixture and the solvent was allowed completely to evaporate. Thereafter, a thin PVC film formed on the graphite electrode surface.

Preparation of ion-selective electrode by SPE method

SPE electrodes are prepared in the laboratory on PVC plates in the form of 24 pieces. In the preparation of electrodes, three inks types were included: silver ink for the electrical connection of the electrode, carbon ink in a circular shape, and insulating ink to prevent the solution from mixing with other parts of the electrodes.

Results and discussion

Electrode conditions

The electrode was conditioned in 9 μ M solution of thallium (III) ions for 24 hours, and the pH was adjusted to 6.5. All measurements were carried out at 25 $^{\circ}$ C with cell type:

Ag/AgCl;KCl (satd.) | Tl³⁺ sample solution | Ion selective electrode

$$E = K + \frac{59}{3} \log a_{Tl^{3+}}$$

Effect of electrode composition

The literature review showed that the sensitivity and selectivity of the ion selective electrodes depend upon various features of the membrane such as the nature and amount of the plasticizer and the ion recognizing material used [14–15]. Thus, different aspects of electrode preparation using thallium (III) IIP particles were optimized and the results are presented in Table 1.

Table 1. Composition of the Tl³⁺-selective electrode.

Electrode	PVC (%)	Plasticizer (%)	IIP particle (%)	NaTPB (%)	Slope (mV decade ⁻¹)
Blank electrode	29	(52)NPOE	14 ^a	5	7.1
Carbon rod electrode	30	(55)NPOE	10	5	16.7
Carbon rod electrode	29	(52)NPOE	14	5	19.1
Screen-printed graphite electrode ^b	29	(52)NPOE	14	5	19.6
Carbon rod electrode	27	(49)NPOE	19	5	14.9
Carbon rod electrode	31	(55) NPOE	14	0	15.2
Carbon rod electrode	28	(50) NPOE	14	8	18.9
Carbon rod electrode	29	(52) DOP	14	5	8.2
Screen-printed graphite electrode	29	(52) DOP	14	5	9.1
Carbon rod electrode	29	(52)DBP	14	5	10.4
Screen-printed graphite electrode	29	(52)DBP	14	5	10.5

^aNon-imprinted polymer (NIP)

^b an optimized composition

Conclusion

The ion-selective electrode was prepared by dispersing the thallium (III)-imprinted polymer particles in 2-nitrophenyloctylether as a plasticizer and then embedded in a polyvinylchloride polymeric matrix. The Tl (III)-ion selective electrode showed a nernstian response for thallium (III) ions over the dynamic concentration range of 0.49 to 20.5 μM , with a slope of 19.6 mV per decade. One of the significant points was the selectivity coefficient of the prepared ion-selective electrode. The selectivity of this electrode for other ions was less than 1.1×10^{-3} and this indicated the selectivity of the electrode to thallium (III) ions and other ions was less disturbing.



شاپای الکترونیک: ۲۵۳۸-۴۴۳۰

شاپای چاپی: ۲۳۸۲-۹۷۹۶



ساخت الکترودهای اصلاح‌شده صفحه چایی حالت جامد و میله کربنی برای تعیین پتانسیومتری تالییم (III)

ابوالفضل درودی^{*۱}

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

این مطالعه تحقیقاتی بر توسعه حسگر پتانسیومتری جدید برای تعیین یون‌های تالییم (III) در محلول‌های آبی متمرکز است. الکترودهای انتخابی یونی^۱ مبتنی بر الکترودهای صفحه چایی کربنی^۲ و الکترودهای میله کربنی می‌باشد و سطح الکترودها با پلیمر قالب یونی^۳ تالییم (III) به‌عنوان یون‌دوست اصلاح شده است. الکترودهای انتخابی یونی با پراکندگی ذرات پلیمر قالب- تالییم (III) در ۲-نیتروفنیل اکتیل اتر^۴ به‌عنوان یک نرم‌کننده و سپس قرار دادن آنها در بافت پلیمری پلی وینیل کلراید^۵ تهیه می‌شود. الکترودهای انتخابی یونی تالییم (III) پاسخ نرنست را برای یون تالییم (III) در محدوده غلظت دینامیکی 2.0×10^{-5} - 0.49 با شیب 19.6 میلی‌ولت نشان می‌دهد. از نکات قابل توجه، ضریب انتخاب‌پذیری الکترودهای تهیه‌شده می‌باشد. ضریب انتخاب‌پذیری این الکترودهای برای یون‌های دیگر از 10^{-3} تا 10^{-4} کمتر می‌باشد و این نشان‌دهنده گزینش‌پذیری الکترودها به یون تالییم (III) می‌باشد و یون‌های دیگر مزاحمت کمتری دارد.

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۳/۰۸

بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۰۵/۰۵

پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۲۰

کلید واژگان:

تالییم

حسگر

پتانسیومتری

پلیمر قالب یونی

الکترودهای صفحه چایی

*نویسنده مسئول: ابوالفضل درودی

پست الکترونیک:

abf_mashhad@yahoo.com

¹ Ion-selective electrode (ISE)

² Screen-printed electrode (SPE)

³ Ion-imprinted polymer (IIP)

⁴ 2-nitrophenyloctylether (NPOE)

⁵ Polyvinylchloride (PVC)



مقدمه

تالیف از فلزات سنگین و از فلزات آلاینده و خطرناک برای انسان و محیط زیست است که حتی سمی بودن آن از حیوه و کادمیم بیشتر می‌باشد زیرا مقادیر بسیار کم آن باعث مسمومیت شدید می‌گردد [۱].
 حسگرها^۱ از اوایل دهه ۱۹۷۰ رایج شدند. توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی باعث انقلاب فناوری شد که تا امروز نیز ادامه دارد. توسعه و رشد سریع میکروالکترونیک، فناوری لازم برای پیشرفت این بخش را توسعه بخشید. در نتیجه، درخواست برای اندام‌های حسی مصنوعی باعث شد تا دستگاه‌ها توانایی کار کردن به‌طور مستقل در محیط پیرامون خود را پیدا کنند. کاربرد این حسگرها در تحلیل‌های محیطی، کلینیکی، غذا و مواد آلاینده بود که می‌توان در محیط نمونه آنالیت را اندازه‌گیری کرد [۲].

روش‌های حک یونی به‌وسیله پلیمریزاسیون در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفتند و به‌سرعت در حال پیشرفت هستند. تهیه پلیمرهای قالب یونی، سریع و آسان می‌باشد و قابلیت تشخیص یونی ویژه‌ای دارند [۳]. همچنین این روش‌ها ارزان و آسان هستند و کاربرد فراوانی در زمینه‌های حسگرها و جاذب (برای جداسازی و همچنین پیش‌تغلیظ یون‌ها) دارد. افزایش سریع حجم مقالات در سال‌های اخیر در رابطه با طراحی کاربرد و پیشرفت حک یونی و مولکولی، منعکس‌کننده اهمیت آن در آینده است. در ضمن پلیمر قالب مولکولی مشابه پلیمر قالب یونی است؛ با این تفاوت که مولکول به‌عنوان قالب در پلیمر حک می‌گردد. پلیمرهای قالب مولکولی و یونی کاربرد فراوانی در زمینه حسگرها و جداسازی دارند [۴].

پلیمرهای قالب یونی به دلیل گزینش‌پذیری بالا، استحکام مکانیکی و کاربرد آن در شرایط سخت (فشار و دمای بالا یا در محیط‌های با pH اسیدی یا بازی قوی) می‌تواند به‌عنوان یک یونیفر در سنسورهای یون‌گزين مورد استفاده قرار گیرد. از این پلیمرها علاوه بر الکتروود یون‌گزين در کریستال کوآرتز میکرو تعادل به‌کار برده شده است. در مورد استفاده از پلیمرهای قالب یونی در الکتروود یون‌گزين به روش پتانسیومتری برای کادمیم رضوانی و همکارانش [۵] تحقیقی ارائه کرده‌اند. حجت‌پناه و همکارانش [۶] تهیه الکتروود یون‌گزين برای یون اورانیل را گزارش کرده‌اند. آنها از کمپلکس اورانیل-ترانس-۳-(۳-پیریدیل) آکرلیک اسید در تهیه پلیمر قالب یونی استفاده کردند. متیلدا و همکارانش [۷] پلیمر قالب یونی برای اورانیوم در انواع نرم‌کننده‌ها در بافت PVC را بررسی کرده‌اند. کمپلکس ۵ و ۷-دی‌کلرو-۸-هیدروکسی کینولین^۲ و وینیل پیریدین^۳ با اورانیوم اساس ساخت الکتروود یون‌گزين در یک دامنه 1×10^{-2} تا 1×10^{-8} M می‌باشد و یک حساسیت خوب برای یون اورانیل در برابر یون‌های فلزهای قلبیایی، قلبیایی خاکی، واسطه و فلزهای سنگین از خود نشان می‌دهد. از این سنسور برای تشخیص اورانیوم در آب دریا استفاده می‌شود. پارساد و همکارانش [۸] الکتروود یون‌گزين با پلیمرهای قالب یونی و حساسیت بالا برای یون دیسپرسیوم تهیه کرده‌اند. الکتروود شیب شبه‌نرست را در دامنه 1×10^{-1} تا 1×10^{-6} M نشان می‌دهد که حد تشخیص آن 2×10^{-6} M می‌باشد و زمان پاسخدهی الکتروود سریع در حد ۱۰ ثانیه می‌باشد. از این الکتروود برای تشخیص یون فلوراید در محلول شستشوی آب دهان با تیتراسیون پتانسیومتری توسط اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید به‌کار برده شده است. از پلیمرهای قالب یونی برای تهیه سنسورهای الکتروشیمی به روش‌های پتانسیومتری و ولتامتری در تشخیص یون‌های گوناگون مانند نقره [۹]، آرسنیک [۱۰]، کادمیم [۱۱]، کبالت [۱۲]، سریم [۱۳]، مس [۱۴]، رودیم [۱۵]، حیوه [۱۶] استفاده شده است.

در سالین اخیر، الکترودهای صفحه چاپی با حساسیت و انتخاب‌پذیری بالا و همچنین قیمت ارزان گسترش یافته‌اند. تکنولوژی صفحه چاپی، با ایجاد حسگرهای نواری یک‌بار مصرف، موجب ظرفیت‌سازی سیستم‌ها و حسگرهای

¹ Sensor

² 5,7-Dichloroquinoline-8-ol (DCQ)

³ 4-Vinyl pyridine (VP)

الکتروشیمیایی به مقدار زیادی شده است. این قبیل حسگرها مخلوطی از هنر طراحی، صنعت چاپ و الکتروشیمی می‌باشند و به‌طور گسترده‌ای در سنجش گونه‌های زیستی و معدنی به‌کار می‌روند. از بین الکترودهای صفحه چاپی، الکترودهای صفحه چاپی کربنی از پرکاربردترین الکترودها می‌باشد و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷]. در این روش، سطح الکتروود کار را به‌وسیله جوهری از نوع کربن چاپ می‌کند و بدون آن که روش‌های بهینه‌سازی صورت پذیرد، به‌طور مستقیم وارد محلول نمونه می‌کنند. از مزیت‌های این روش می‌توان به ساده بودن، دامنه پتانسیل وسیع، جریان زمینه کم، بی‌اثر بودن شیمیایی و مقرون‌به‌صرفه بودن آن اشاره کرد.

امروزه تمایل به سمت ساخت سنسورها و حسگرهای گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری آنالیت‌ها افزایش پیدا کرده است. حسگرهای الکتروشیمیایی با توجه به نوع و چگونگی پاسخ الکتروشیمیایی به حسگرهای پتانسیومتری، ولتامتری، آمپرومتری، زیست حسگرها و حسگرهای گازی تقسیم‌بندی می‌شوند. در این تحقیق از حسگر پتانسیومتری استفاده شده است. همان‌گونه که می‌دانیم مهم‌ترین عامل در ساختار حسگرهای پتانسیومتری به‌منظور انجام فرایند شناسایی و اندازه‌گیری گونه هدف (اعم از گونه مولکولی و یونی)، حضور یک عامل تشخیص‌دهنده منحصربه‌فرد برای آن گونه هدف موردنظر می‌باشد که باعث گزینش‌پذیر بودن حسگر می‌گردد [۱۸].

ساخت یک الکتروود یون‌گزین با پلیمر قالب یونی که گزینش‌پذیری بالا به تالیلم (III) داشته باشد، مفید می‌باشد زیرا تالیلم (III) یک عنصر سمی است و مشکلات زیست‌محیطی دارد و از طرف دیگر اندازه‌گیری تالیلم (III) با روش‌های دیگر مانند: اسپکتروسکوپی جذب اتمی، پلاسمای جفت‌شده القایی، نیاز به یک اپراتور ماهر دارد و همچنین این روش‌ها گران هستند. بنابراین ساخت الکتروود یون‌گزین به دلیل ارزانی و کار کردن آسان با آن و گزینش‌پذیری بالا اهمیت دوچندان پیدا می‌کند. با سنتز پلیمر قالب یونی برای یون تالیلم (III) و استفاده از آن به‌عنوان یون دوست^۱ در ساخت الکتروود یون‌گزین به تالیلم (III) با دو روش الکتروود صفحه چاپی کربنی و الکتروود میله کربنی بررسی شده است.

مواد موردنیاز

پلی وینیل کلراید، حلال تترا هیدروفوران^۲ و سدیم تترافنیل بورات^۳ تهیه شده از شرکت مرک، نرم‌کننده: دی بوتیل فتالات^۴ دی اکتیل فتالات^۵ و نیتروفنیل اوکتیل اتر از شرکت فلوکا و آلفایسر تهیه شد. پلیمر قالب یونی- تالیلم (III) با قطر ۶۰-۳۰ میکرومتر در آزمایشگاه تهیه شد و اجزای تشکیل‌دهنده پلیمر در مطالعه قبلی که از این پلیمر به‌عنوان جاذب استفاده شده، گزارش شده است [۱۹]. از ترکیب‌هایی که در ساخت حسگر صفحه چاپی به‌کار می‌روند می‌توان استون، سیکلوهگزانون، آب مقطر دیونیزه، پودر نقره، پودر پی‌وی‌سی و پودر گرافیت با ابعاد کوچک‌تر از ۵۰ میکرومتر، رنگ PVC، رنگ روغنی، نقره نیترات با قطر ۲ میکرون را نام برد.

میله کربنی: برای ساخت الکتروود از میله‌های کربنی در باتری‌های خشک استفاده می‌کنیم (قطر ۴-۲ میلی‌متر) برای آماده‌سازی آن، میله‌های کربنی را با کاغذ سمباده نرم سایش می‌دهیم تا سطحی به‌طور کامل یکنواخت و صاف تشکیل گردد. سپس میله‌ها را به مدت ۱۲ ساعت در محلول اسید نیتریک (۵ M) قرار می‌دهیم تا ناخالصی‌ها از سطح آن خارج و آن‌گاه میله‌ها را با آب مقطر شستشو و به مدت ۱۰ دقیقه درون بشر آب مقطر در حمام سونو قرار، سپس میله‌ها را دوباره با آب مقطر دیونیزه شستشو می‌دهیم و در دمای اتاق قرار می‌دهیم تا خشک شوند.

¹ Ionopher

² Tetrahydrofuran (THF)

³ Sodium tetraphenyl borate (NaTPB)

⁴ Dibutylphthalate (DBP)

⁵ Dioctylphthalate (DOP)

وسایل موردنیاز

۱- pH متر و پتانسیومتر مدل ۶۳۰ از شرکت متروهم

تهیه الکترودها به روش میله کربنی

برای تهیه غشا، اجزای تشکیل دهنده غشا که شامل PVC، ذرات پلیمر قالب یونی، نرم کننده (NPOE) و NaTPB به ترتیب با درصدهای ۲۹، ۱۴، ۵۲ و ۵ است به بشر ۱۰ میلی لیتر منتقل می شود و سپس ۲/۵ میلی لیتر حلال THF به آن افزوده می شود و محتویات بشر در یک حمام فراصوت به مدت ۵ دقیقه قرار می گیرد و سپس محتویات بشر به روی یک شیشه ساعت منتقل می شود تا حلال تبخیر گردد و یک مخلوط ویسکوز ایجاد شود. آن گاه نوک میله کربنی تا ارتفاع ۱ سانتی متر در این مخلوط فرو برده می شود تا یک غشای یکنواخت روی نوک میله کربنی تشکیل گردد. الکترودها تهیه شده به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق قرار می گیرد و سپس در مکان خشک نگهداری می شود.

تهیه الکترودها یون گزین به روش SPE

الکترودهای SPE در آزمایشگاه بر روی صفحات PVC به صورت ۲۴ عددی تهیه می شود. در تهیه الکترودها از سه جوهر شامل: جوهر نقره برای اتصال الکتریکی الکترودها، جوهر کربن به شکل دایره ای و جوهر عایق که برای جلوگیری از اتصال محلول با قسمت های دیگر الکترودها استفاده می شود مراحل تولید الکترودها در مقاله تحقیقاتی که برای اندازه گیری سیمواساتین گزارش شده وجود دارد [۱۷]. برای تهیه غشا، اجزای تشکیل دهنده غشا که در قسمت قبل توضیح داده شده است را تهیه می کنیم. پس از تشکیل یک مخلوط با نمونه بردار^۱ به صورت قطره بر روی سطح کربن الکترودها SPE منتقل می شود و به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق قرار داده می دهیم تا حلال آن تبخیر گردد. سپس الکترودها را در مکان خشک و دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری می کنیم.

آماده سازی الکترودها

برای آماده سازی اولیه، الکترودهای تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۹ μM یون تالیوم (III) قرار داده شده است.

روش کار

۱۰ میلی لیتر از محلول تالیوم (III) را به داخل بشر ۱۰ میلی لیتری منتقل می کنیم و الکترودها تهیه شده و الکترودها مرجع نقره / نقره کلرید را داخل آن قرار می دهیم سپس به وسیله هم زن مغناطیسی، محلول را هم می زنیم و پس از رسیدن به حالت تعادل، اختلاف پتانسیل توسط پتانسیومتر خوانش می شود. اساس اندازه گیری اختلاف پتانسیل سل الکتروشیمیایی طبق رابطه (۱) می باشد.

$$\text{Ag/AgCl; KCl (sat.)} \parallel \text{Ti}^{3+} \text{ sample solution} \mid \text{Ion selective electrode} \quad (1)$$

ارتباط پتانسیل به فعالیت یون تالیوم (III) در دمای اتاق از رابطه (۲) پیروی می کند.

$$E = K + \frac{59/2}{3} \log a_{\text{Ti}^{3+}} \quad (2)$$

¹ Sampler

بهینه‌سازی شرایط برای ساخت الکتروود

حساسیت و گزینش پذیری الکتروود به یون موردنظر در الکتروودهای یون گزین به اجزای سازنده غشا و ترکیب درصد آن بستگی دارد. به همین دلیل نوع و ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده آن و تناسب اجزای غشا، بررسی و ارزیابی شده است.

تأثیر نرم‌کننده

نرم‌کننده‌ها باعث روان‌سازی حرکت یون‌ها در غشا می‌شوند، حلال‌های واسطه شناخته می‌شوند، تأثیر قوی بر دامنه غلظتی ایفا می‌کنند و خواص الکتروشیمی الکتروود را بهبود می‌بخشند. در این بررسی از سه نرم‌کننده دی‌اکتیل فتالات، دی بوتیل متالات و نیترو فنیل اکتیل اتر استفاده شده که برای دو نرم‌کننده DOP و DBP پاسخ مناسبی مشاهده نگردیده است. با توجه به ثابت دی‌الکتریک این سه نرم‌کننده (۲۴) بالا می‌باشد؛ بنابراین استفاده از نرم‌کننده با ثابت دی‌الکتریک بالا برای ساخت الکتروود مطلوب می‌باشد. شمسی پور و همکارانش [۲۰] تأثیر ثابت دی‌الکتریک نرم‌کننده‌ها را در ساخت یک الکتروود معمولی بررسی و تأثیر مطلوب NPOE را بر پاسخ الکتروود، تأیید کرده‌اند. به همین دلیل از نرم‌کننده NPOE برای ساخت الکتروود استفاده شده و میزان بهینه NPOE در غشا با توجه به شیب شبه‌نرست برای تالیوم (III) ۵۲ درصد به‌دست آمده است.

مقدار ذرات پلیمر قالب یونی - تالیوم (III)

مقدار ذرات پلیمر قالب یونی در غشا، نقش کلیدی در کارایی الکتروود دارد زیرا میزان این ذرات و مکان‌های تشکیل کمپلکس بین یون تالیوم (III) با پلیمر بر الکتروود تأثیر دارد. میزان ذرات پلیمر بین ۱۹-۰ درصد تغییر دارد که مقدار صفر درصد همان الکتروود شاهد می‌باشد که با پلیمر شاهد الکتروود تهیه شده است. مقدار بهینه ذرات پلیمر قالب یونی ۱۴ درصد به‌دست آمده است. مقادیر کمتر از مقدار بهینه باعث کاهش مکان‌های پیوندی برای تشکیل کمپلکس می‌شود؛ بنابراین پاسخ مطلوب حاصل نمی‌گردد و در مقادیر زیادتر از مقدار بهینه به دلیل غیریکنواخت شدن ذرات پلیمر که در بافت PVC پخش می‌شود، باعث نامطلوب شدن پاسخ الکتروود می‌گردد. از پلیمر شاهد نیز برای بررسی گزینش‌پذیری پلیمر، الکتروود تهیه می‌شود که شیب آن در جدول ۱ درج شده است.

تأثیر PVC و نمک آبگریز

PVC یک نگهدارنده اجزای تشکیل دهنده الکتروود است و برای ساخت غشا لازم می‌باشد. تأثیر میزان آن در غشا بر پاسخ الکتروود بررسی شده که میزان بهینه ۲۹ درصد به‌دست آمده است. افزودن نمک‌های آبگریز مانند سدیم تترا فنیل بورات باعث کاهش مزاحمت آنیونی با جلوگیری از نزدیک شدن آنیون‌ها به غشا و همچنین کاهش مقاومت الکتریکی غشا می‌گردد. میزان نمک NaTPB در غشا ۵ درصد به‌کار برده شده است. تأثیر ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده غشا بر شیب منحنی کالیبراسیون و دامنه خطی الکتروود تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است. برای بررسی دامنه غلظتی، محلول‌هایی در دامنه $0.4-24 \mu\text{M}$ تهیه و در pH حدود $6/5$ اندازه‌گیری می‌شود. دامنه خطی بین $1/5-19/5 \mu\text{M}$ با شیب $19/1 \text{ mV}$ برای الکتروود با میله کربنی مشاهده می‌شود. برای الکتروود با صفحه چایی دامنه خطی بین $20/5-0/49 \mu\text{M}$ با شیب $19/6 \text{ mV}$ می‌باشد. همان‌طور که از جدول مشاهده می‌گردد با توجه به سه ظرفیتی بودن کاتیون تالیوم (III) بهترین شیب خطی ($19/1 \text{ mV}$) الکتروود میله کربنی و $19/6 \text{ mV}$ با الکتروود صفحه چایی را با درصد اجزای ۲۹، ۵۲، ۱۴ و ۵ به ترتیب برای PVC، NPOE، ذرات پلیمر و NaTPB به‌دست آمده است.

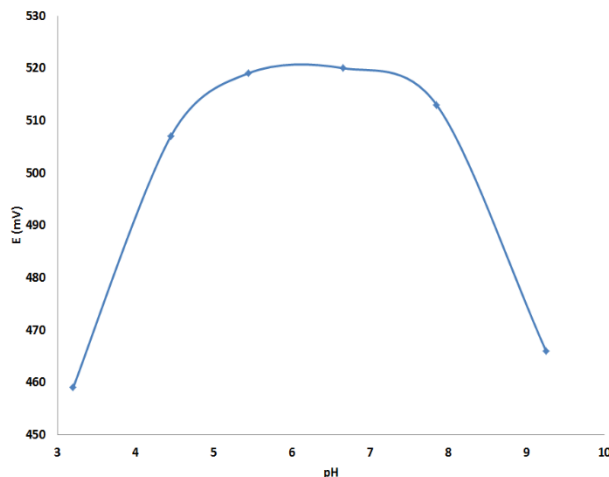
جدول ۱. بررسی ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده الکترودها

الکترودها	درصد PVC	درصد نرم کننده	درصد ذرات پلیمر	درصد NaTPB	شیب (mV)
الکترودها شاهد	۲۹	NPOE (۵۲)	^a ۱۴	۵	۷/۱
الکترودها میله کربنی	۳۰	NPOE (۵۵)	۱۰	۵	۱۶/۷
الکترودها میله کربنی	۲۹	NPOE (۵۲)	۱۴	۵	۱۹/۱
^b الکترودها صفحه چاپی	۲۹	NPOE (۵۲)	۱۴	۵	۱۹/۶
الکترودها میله کربنی	۲۷	NPOE (۴۹)	۱۹	۵	۱۴/۹
الکترودها میله کربنی	۳۱	NPOE (۵۵)	۱۴	۰	۱۵/۲
الکترودها میله کربنی	۲۸	NPOE (۵۰)	۱۴	۸	۱۸/۹
الکترودها میله کربنی	۲۹	DOP (۵۲)	۱۴	۵	۸/۲
الکترودها صفحه چاپی	۲۹	DOP (۵۲)	۱۴	۵	۹/۱
الکترودها میله کربنی	۲۹	DBP (۵۲)	۱۴	۵	۱۰/۴
الکترودها صفحه چاپی	۲۹	DBP (۵۲)	۱۴	۵	۱۰/۵

^a ۱۴ میلی گرم پلیمر شاهد^b ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده الکترودها بهینه شده

تأثیر pH

یکی از عوامل بسیار مؤثر بر پاسخ دهی الکترودها pH محلول می باشد. با توجه به انحلال پذیری کم تالیپم (III) هیدروکسید و راسب شدن یون تالیپم (III) به صورت نمک هیدروکسید باعث محدودیت استفاده از الکترودها در غلظت های بالا وجود دارد. برای بررسی تأثیر pH یک محلول ۹ μM تهیه و در pH بین ۱۰-۳ اندازه گیری شده است. نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می گردد پاسخ الکترودها با افزایش pH افزایش می یابد. در pH بین ۵/۵ تا ۷/۵ پتانسیل ثابت می باشد و در pH های بالاتر به دلیل تشکیل رسوب تالیپم (III) هیدروکسید پتانسیل کاهش می یابد. بنابراین برای پژوهش های بعدی از pH ۶/۵ استفاده شده و pH توسط تری اتیل آمین تنظیم گردیده است. تری اتیل آمین علاوه بر تنظیم pH از رسوب تالیپم (III) هیدروکسید جلوگیری می کند.



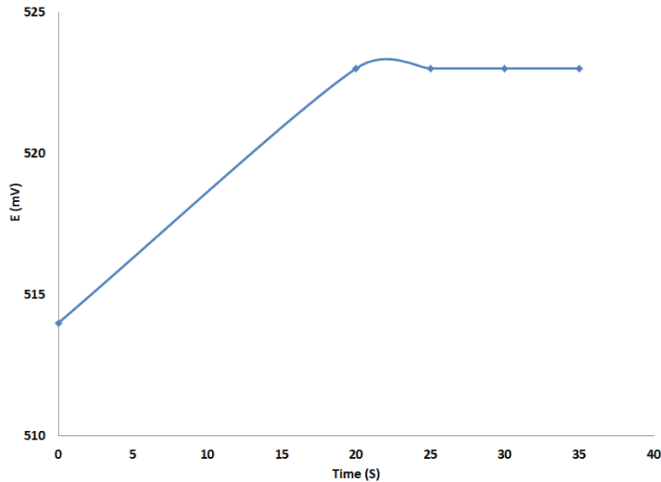
شکل ۱. تأثیر pH بر پاسخدهی الکتروود میله کربنی

بررسی تکرارپذیری ساخت الکتروود

برای بررسی تکرارپذیری الکتروود، سه الکتروود با درصد اجزای ۲۹، ۵۲، ۱۴ و ۵ به ترتیب برای PVC، NPOE، ذرات پلیمر و NaTPB بر روی میله کربنی و صفحه چاپی تهیه شده است. سپس در دامنه غلظتی $0.4-24 \mu\text{M}$ در pH ۰/۱ $\pm 6/5$ بررسی شد که شیب الکتروودها در دامنه خطی $1/5-19/5 \mu\text{M}$ برای بستر میله کربنی به ترتیب $20/3$ ، $18/9$ و $18/5$ و میزان درصد RSD برابر $4/8$ درصد می باشد. شیب الکتروودها برای بستر صفحه-چاپ کربنی به ترتیب $20/1$ ، $19/6$ و $19/4$ و میزان درصد RSD برابر $1/85$ درصد می باشد. از نتایج مشخص می شود که الکتروود از تکرارپذیری خوبی برخوردار است.

زمان پاسخدهی الکتروود

زمان پاسخدهی الکتروود هنگامی در نظر گرفته شد که پتانسیل با $\pm 1 \text{ mV}$ به حالت تعادل نهایی برسد. برای بررسی این عامل دو محلول با غلظت های $5 \mu\text{M}$ و $14 \mu\text{M}$ تهیه و زمان پاسخدهی را در جهش از $5 \mu\text{M}$ به $14 \mu\text{M}$ بر روی بستر میله کربنی بررسی کرده و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. زمان پاسخدهی الکتروود ۲۰ ثانیه می باشد.



شکل ۲. زمان پاسخدهی الکترودهی در جهش از $5 \mu\text{M}$ به $14 \mu\text{M}$

انتخاب پذیری و مطالعه مزاحمت‌ها

ضریب انتخاب پذیری پتانسیومتری الکترودهی را می‌توان با چندین روش که اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (ایوپاک) توصیه کرده است، بررسی کرد. سه روش متداول عبارتند از:

۱- روش محلول جداسازی^۱

۲- روش محلول مخلوط^۲

۳- روش تغییر یافته از نوع دوم، روش پتانسیل جفت شده^۳

روش پتانسیل جفت شده، یک روش برتر است که ایوپاک توصیه کرده است. این روش یک روش تجربی است که پاسخ‌های نسبی از یون‌ها تحت شرایط محلول تجزیه‌ای به دست می‌دهد. بار یون در این روش در نظر گرفته نمی‌شود. در این روش غلظت مشخص از یون مورد نظر به عنوان محلول مرجع (A_1) را در نظر می‌گیریم و سپس از یون مورد نظر با غلظت مشخص (A_2) به آن می‌افزاییم و طی این افزایش پتانسیل را اندازه‌گیری می‌کنیم (مرحله ۱). در آزمایش جداگانه یون مزاحم (B) با غلظت مشخص را به محلول یون مورد نظر که غلظت آن مشخص است و به عنوان محلول مرجع (A_1) در نظر گرفته شده است، می‌افزاییم تا پتانسیل آن افزایش یابد و به پتانسیل مرحله ۱ برسد. به عبارتی پتانسیل هر دو آزمایش جفت شود (مرحله ۲). ضریب انتخاب پذیری پتانسیومتری الکترودهی از رابطه (۳) به دست می‌آید.

$$K^{Pot}_{Tl^{3+}/M^{n+}} = \frac{a_{A_2} - a_{A_1}}{a_{M^{n+}}} \quad (3)$$

¹ Separate Solution Method

² Mixed Solution Method

³ Matched Potential Method

برای تعیین ضریب انتخاب‌پذیری محلول مرجع ($5 \mu\text{M}$) تهیه‌شده توسط میکروپیپت 10 میکرولیتر محلول غلیظ (0.1 M) افزوده می‌شود تا یک محلول (μM) ایجاد و پتانسیل اندازه‌گیری می‌شود (مرحله ۱). در آزمایش دوم به محلول مرجع ($5 \mu\text{M}$) به‌آهستگی با میکروپیپت (قطره به قطره) یون مزاحم با غلظت (M) 0.1 اضافه می‌شود تا پتانسیل افزایش یابد و میزان افزایش پتانسیل با پتانسیل آزمایش مرحله ۱ جفت گردد (مرحله ۲). ضریب انتخاب‌پذیری با استفاده از رابطه (۳) محاسبه می‌شود و این ضرایب برای یون‌های مزاحم مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌گردد برای تمام یون‌های مورد مطالعه انتخاب‌پذیری مطلوبی را مشاهده می‌کنیم و این یون‌ها در نمونه‌های آبی همراه تالییم (III) برای اندازه‌گیری یون تالییم (III) مزاحمتی را ایجاد نمی‌کنند.

جدول ۲. بررسی ضریب انتخاب‌پذیری پتانسیومتری الکترو

$+\text{M}^n$	$K^{\text{pot}}_{\text{Ti,M}}$
$+\text{Na}$	$\frac{1}{2} \times 10^{-3}$
$+\text{K}$	$1/1 \times 10^{-3}$
$+\text{Cu}^{2+}$	$1/7 \times 10^{-4}$
$+\text{Ca}^{2+}$	$4/3 \times 10^{-4}$
$+\text{Mg}^{2+}$	$3/6 \times 10^{-5}$
$+\text{Fe}^{3+}$	$4/3 \times 10^{-4}$
$+\text{Tl}$	$3/2 \times 10^{-3}$

کاربرد تجزیه‌ای

برای بررسی استفاده الکترو برای اندازه‌گیری مستقیم پتانسیومتری تالییم (III) در محلول آبی، پاسخ الکترو برای آب شرب مشهود بررسی شد که پتانسیل مشاهده‌شده پایین‌تر از حد تشخیص الکترو می‌باشد. بنابراین برای بررسی میزان بازیابی مقداری یون تالییم (III) در دامنه خطی پاسخ الکترو به آب شهر افزوده شد و میزان تالییم (III) در این محلول‌ها اندازه‌گیری شد. توجه به مقدار به‌دست‌آمده (جدول ۳) بازیابی روش $97/7$ و $95/0$ درصد محاسبه شده است.

جدول ۳. بررسی میزان بازیابی مقداری یون تالییم (III) در آب شهر

درصد بازیابی	تالییم افزوده شده (μM)	تالییم افزوده شده (μM)	نمونه
-	> حد تشخیص	-	آب شهر
$97/7$	$8/8$	$9/0$	آب شهر
$95/0$	$13/3$	$14/0$	آب شهر

نتیجه‌گیری

الکترو شناساگر با پلیمرهای قالب یونی برای تالییم (III) به‌عنوان یون دوست گزارش شده است که تغییر در پتانسیل غشا به دلیل کمپلکس میهمان-میزبان در مرز الکترو شناساگر اصلاح می‌شود و محلول آبی به‌وجود می‌آید. برای ساخت غشا الکترو از اجزای مختلف استفاده شده است. بهترین ترکیب شامل PVC، ذرات پلیمر قالب-تالییم (III)، NPOE و NaTPB به‌ترتیب با درصدهای 29 ، 14 ، 52 و 5 بر روی دو بستر میله کربنی و صفحه چاپی می‌باشد که بهترین شیب شبه‌نرنست را دارد. برای بررسی انتخاب‌پذیری الکترو از یک الکترو شاهد استفاده شده است. الکترو

شاهد دارای ذرات پلیمر شاهد می باشد که در این پلیمر قالب ایجاد نشده است. نتایج نشان می دهد الکترودها شاهد به یون تالییم (III) پاسخ شبه نرست ندارد. بنابراین با تهیه این الکترودها می توان به انتخاب پذیری الکترودها با پلیمر قالب یونی پی برد. منحی کالیبراسیون در دامنه خطی بین $0.49-20/5 \mu\text{M}$ می باشد. از نکات قابل توجه ضریب انتخاب پذیری الکترودها تهیه شده می باشد. ضریب انتخاب پذیری این الکترودها برای یون های دیگر از 10^{-3} تا 10^{-4} کمتر می باشد و این نشان دهنده گزینش پذیری الکترودها به یون تالییم (III) می باشد و یون های دیگر مزاحمت کمتری دارد.

الکترودها تهیه شده قادر است غلظت های کم تالییم (III) را در نمونه های حقیقی در حضور سایر یون ها اندازه گیری کند. الکترودهای یون گزین نیاز به اپراتور قوی ندارند و بسیار ارزان و ساده می باشند از این رو ساخت چنین الکترودها با اهمیت است.

References

- [1] Chamsaz, M., Hossein Poor Zaryabi, M., Arbab Zavar, M. H., & Darroudi, A. (2014). Dispersive Liquid-Liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of Thallium (III) in water samples. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 33(1), 59-66. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2014.7196>
- [2] Sala, A., Brisset, H., Margailan, A., Mullot, J-U., & Branger, C. (2022). Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 148, 116536. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116536>
- [3] Darroudi, A., Chamsaz, M., Arbab Zavar, M. H., & Zakeri Mofrad, I. (2020). Application of Ion - Imprinted Polymer Synthesized as New Sorbent for Preconcentration and Separation of Thallium (I) and Its Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 39(1), 59-66. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.35973>
- [4] Jakavula, S., Biata, N. R., Dimpe, K. M., Pakade, V. E., & Nomngongo, P. N. (2022). A Critical Review on the Synthesis and Application of Ion-Imprinted Polymers for Selective Preconcentration, Speciation, Removal and Determination of Trace and Essential Metals from Different Matrices. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52(2), 314-326. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1798210>
- [5] Rezvani Ivani, S. A., Darroudi, A., Arbab Zavar, M. H., Zohuri, G., & Ashraf, N. (2017). Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S864-S869. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.021>
- [6] Hojatpanah, M. R., Khanmohammadi, A., Khoshsafari, H., Hajian, A., & Bagheri, H. (2022). Construction and application of a novel electrochemical sensor for trace determination of uranium based on ion-imprinted polymers modified glassy carbon electrode. *Chemosphere*, 292, 133435. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133435>
- [7] Metilda, P., Prasad, K., Kala, R., Gladis, J. M., Rao, T. P., & Naidu, G. R. K. (2007). Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 582(1), 147-153. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.052>
- [8] Prasad, K., Kala, R., Prasad Rao, T., & Naidu, G. R. K. (2006). Ion imprinted polymer based ion-selective electrode for the trace determination of dysprosium(III) ions. *Analytica Chimica Acta*, 566(1), 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.02.064>
- [9] Shamsipur, M., Hashemi, B., Dehdashtian, S., Mohammadi, M., Gholivand, M. B., Garau, A., & Lippolis, V. (2014). Silver ion imprinted polymer nanobeads based on a aza-

- thioether crown containing a 1,10-phenanthroline subunit for solid phase extraction and for voltammetric and potentiometric silver sensors. *Analytica Chimica Acta*, 852(11), 223-235. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.028>
- [10] Alizadeh, T., Rashedi, M., Hanifehpour, Y., & Joo, S. W. (2015). Improvement of durability and analytical characteristics of arsenic-imprinted polymer-based PVC membrane electrode via surface modification of nano-sized imprinted polymer particles: part 2. *Electrochimica Acta*, 178, 877-885. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.045>
- [11] Dahaghin, Z., Kilmartin, P. A., & Mousavi, H. Z. (2018). Determination of cadmium(II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 810, 185-190. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.014>
- [12] Manrique-Rodriguez, N. A., Di Masi, S., & Malitesta, C. (2022). Development of Electrochemical Sensors Based on Electrosynthesized Imprinted Polymers for Cobalt (Co²⁺) Ion Determination in Water. *Engineering Proceedings*, 16(1), 15. <https://doi.org/10.3390/IECB2022-12281>
- [13] Prasad, B. B., & Jauhari, D. (2015). Double-ion imprinted polymer @magnetic nanoparticles modified screen printed carbon electrode for simultaneous analysis of cerium and gadolinium ions. *Analytica Chimica Acta*, 875, 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.009>
- [14] Ashkenani, H., & Taher, M. A. (2012). Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 683, 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.010>
- [15] Bai, H., Xiong, C., Wang, C., Liu, P., Dong, S., & Cao, Q. (2018). Electrochemical sensor based on Rh (III) ion-imprinted polymer as a new modifying agent for rhodium determination. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(5), 3577-3584. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14667>
- [16] Ghanei-Motlagh, M., Taher, M. A., Heydari, A., Ghanei-Motlagh, R., & Gupta, V. K. (2016). A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury(II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer. *Materials Science and Engineering: C*, 63, 367-375. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.005>
- [17] Darroudi, A., Nazari, S., Marashi, S. A., & Abad, M. K. N. (2022). Determination of simvastatin by voltammetry method at screen-printed electrode modified by graphene oxide nanosheets and sodium dodecyl sulfate. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(2), 026501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4b1d>
- [18] Zdrachek, E., & Bakker, E. (2019). Potentiometric Sensing. *Analytical Chemistry*, 91(1), 2-26. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04681>
- [19] Arbab-Zavar, M., Chamsaz, M., Zohuri, G., & Darroudi, A. (2011). Synthesis and characterization of nano-pore thallium (II) ion-imprinted polymer as a new sorbent for separation and preconcentration of thallium. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 38-43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.093>
- [20] Shamsipur, M., Yousefi, M., & Ganjali, M. R. (2000). PVC-Based 1,3,5-Trithiane Sensor for Cerium(III) Ions. *Analytical Chemistry*, 72(11), 2391-2394. <https://doi.org/10.1021/ac991155w>