



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

Article Type:
Original Research

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 ionophore. 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 ink 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

$$E = K + \frac{59}{2} \log a_{Tl^{3+}}$$

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.



دانشگاه حرفه‌ای
کارافن

کارافن

فصلنامه علمی دانشگاه فنی و حرفه‌ای

پاییز ۱۴۰۱، دوره ۱۹، شماره ۳، ۵۸۵-۵۷۱

آدرس نشریه: <https://karafan.tvu.ac.ir/>

doi:10.48301/KSSA.2022.344787.2135



ساخت الکترودهای اصلاح شده صفحه چاپی حالت جامد و میله کربنی برای تعیین پتانسیومتری تالیپ (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 تالیپ (III) در محلول‌های آبی متمرکز است. الکترودهای انتخابی یونی^۱ مبتنی بر الکترودهای صفحه چاپی کربنی^۲ و الکترودهای میله کربنی می‌باشد و سطح الکترودها با پلیمر قالب یونی^۳ تالیپ (III) به‌عنوان یون دوست اصلاح شده است. الکترودهای انتخابی یونی با پراکندگی ذرات پلیمر قالب-تالیپ (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 تالیپ (III) پاسخ نرنست را برای یون تالیپ (III) در محدوده غلظت دینامیکی μM ۲۰/۵-۰/۴۹ با شیب ۱۹/۶ میلی‌ولت نشان می‌دهد. از نکات قابل توجه، ضریب انتخاب پذیری الکترودهای تهیه شده می‌باشد. ضریب انتخاب پذیری این الکترودهای برای یون‌های دیگر از $10^3 \times 1/1$ کمتر می‌باشد و این نشان‌دهنده گزینش پذیری الکترودها به یون تالیپ (III) می‌باشد و یون‌های دیگر مزاحمت کمتری دارد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۳/۰۸

بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۰۵/۰۵

پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۲۰

کلید واژگان:

تالیپ

حسگر

پتانسیومتری

پلیمر قالب یونی

الکترودهای صفحه چاپی

*نویسنده مسئول: ابوالفضل درودی

پست الکترونیکی:

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

تالیم از فلزات سنگین و از فلزات آلاینده و خطرناک برای انسان و محیط‌زیست 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} - 1×10^{-8} M می‌باشد و یک حساسیت خوب برای یون اورانیل در برابر یون‌های فلزهای قلیایی، قلیایی 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^{-6} - 1×10^{-1} 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]، سرب [۱۳]، مس [۱۴]، رودیم [۱۵]، حیوه [۱۶] استفاده شده است.

در سالیان اخیر، الکتروودهای صفحه چاپی با حساسیت و انتخاب‌پذیری بالا و همچنین قیمت ارزان‌گسترش یافته‌اند. تکنولوژی صفحه چاپی، با ایجاد حسگرهای نواری یک‌بار مصرف، موجب ظرفیت‌سازی سیستم‌ها و حسگرهای الکتروشیمیایی به مقدار زیادی شده است. این قبیل حسگرها مخلوطی از هنر طراحی، صنعت چاپ و الکتروشیمی

¹ Sensor

² 5,7-Dichloroquinoline-8-ol (DCQ)

³ 4-Vinyl pyridine (VP)

می باشند و به طور گسترده‌ای در سنتز گونه‌های زیستی و معدنی به کار 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 الکترو کد کار را به وسیله جوهری از نوع کربن چاپ می‌کند و بدون آن که روش‌های بهینه‌سازی صورت پذیرد، به طور 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 مورد نظر می‌باشد که باعث گزینش‌پذیر بودن حسگر می‌گردد [۱۸].

ساخت یک الکترو کد یون گزین با پلیمر قالب یونی که گزینش‌پذیری بالا به تالیپ (III) داشته باشد، مفید می‌باشد زیرا تالیپ (III) یک عنصر سمی است و مشکلات زیست‌محیطی دارد و از طرف دیگر اندازه‌گیری تالیپ (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 الکترو کد یون گزین به دلیل ارزانی و کار کردن آسان با آن و گزینش‌پذیری بالا اهمیت دوچندان پیدا می‌کند. با سنتز پلیمر قالب یونی برای یون تالیپ (III) و استفاده از آن به‌عنوان یون دوست^۱ در ساخت الکترو کد یون گزین به تالیپ (III) با دو روش الکترو کد صفحه چاپی کربنی و الکترو کد میله کربنی بررسی شده است.

مواد مورد نیاز

پلی وینیل کلراید، حلال تترا هیدروفران^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 - تالیپ (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 به کار می‌روند می‌توان استون، سیکلو هگزانون، 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 الکترو کد 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 الکتروود 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. الکتروود تهیه شده به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق قرار می گیرد و سپس در مکان خشک نگهداری می شود.

تهیه الکتروود یون گزین به روش SPE

الکتروودهای SPE در آزمایشگاه بر روی صفحات PVC به صورت ۲۴ عددی تهیه می شود. در تهیه الکتروودها از سه جوهر شامل: جوهر نقره برای اتصال الکتریکی الکتروود، جوهر کربن به شکل دایره ای و جوهر عایق که برای جلوگیری از اتصال محلول با قسمت های دیگر الکتروود استفاده می شود مراحل تولید الکتروودها در مقاله تحقیقاتی که برای اندازه گیری سیموآستاتین 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 الکتروود SPE منتقل می شود و به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق قرار داده می دهیم تا حلال آن تبخیر گردد. سپس الکتروودها را در مکان خشک و دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری می کنیم.

آماده سازی الکتروود

برای آماده سازی اولیه، الکتروودهای تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول $9 \mu\text{M}$ یون تالییم (III) قرار داده شده است.

روش کار

۱۰ میلی لیتر از محلول تالییم (III) را به داخل بشر ۱۰ میلی لیتری منتقل می کنیم و الکتروود تهیه شده و الکتروود 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 تالییم (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 الکترودها

حساسیت و گزینش پذیری الکترودها به یون موردنظر در الکترودهای 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 الکترودها را بهبود می‌بخشند. در این بررسی از سه نرم‌کننده دی‌اکتیل فتالات، دی‌بوتیل 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 الکترودها مطلوب می‌باشد. شمس‌پور و همکارانش [۲۰] تأثیر ثابت دی‌الکتریک نرم‌کننده‌ها را در ساخت یک الکترودها معمولی بررسی و تأثیر مطلوب NPOE را بر پاسخ الکترودها تأیید کرده‌اند. به همین دلیل از نرم‌کننده NPOE برای ساخت الکترودها استفاده شده و میزان بهینه NPOE در غشا با توجه به شیب شبه‌نرس است برای تالیوم (III) ۵۲ درصد به دست آمده است.

مقدار ذرات پلیمر قالب یونی - تالیوم (III)

مقدار ذرات پلیمر قالب یونی در غشا، نقش کلیدی در کارایی الکترودها دارد زیرا میزان این ذرات و مکان‌های تشکیل کمپلکس بین یون تالیوم (III) با پلیمر بر الکترودها تأثیر دارد. میزان ذرات پلیمر بین ۱۹-۰ درصد تغییر دارد که مقدار صفر درصد همان الکترودها شاهد می‌باشد که با پلیمر شاهد الکترودها تهیه شده است. مقدار بهینه ذرات پلیمر قالب یونی ۱۴ درصد به دست 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 الکترودها می‌گردد. از پلیمر شاهد نیز برای بررسی گزینش‌پذیری پلیمر، الکترودها تهیه می‌شود که شیب آن در جدول ۱ درج شده است.

تأثیر PVC و نمک آبگریز

PVC یک نگهدارنده اجزای تشکیل دهنده الکترودها است و برای ساخت غشا لازم می‌باشد. تأثیر میزان آن در غشا بر پاسخ الکترودها بررسی شده که میزان بهینه ۲۹ درصد به دست 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 الکترودها می‌گردد. میزان نمک NaTPB در غشا ۵ درصد به کار برده شده است. تأثیر ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده غشا بر شیب منحنی کالیبراسیون و دامنه خطی الکترودها 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 الکترودها با میله کربنی مشاهده می‌شود. برای الکترودها با صفحه چاپی دامنه خطی بین $20/5-0/49 \text{ mV}$ 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 ($19/1 \text{ mV}$ الکترودها میله کربنی و $19/6 \text{ mV}$ الکترودها صفحه چاپی) را با درصد اجزای ۵۲، ۱۴ و ۵ به ترتیب برای PVC، NPOE، ذرات پلیمر و NaTPB به دست آمده است.

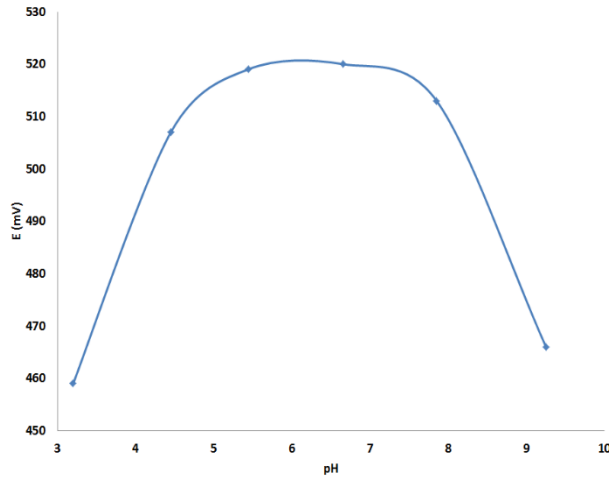
جدول ۱. بررسی ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده الکتروود.

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

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

تأثیر pH

یکی از عوامل بسیار مؤثر بر پاسخ دهی الکتروود pH محلول می باشد. با توجه به انحلال پذیری کم تالییم (III) هیدروکسید و راسب شدن یون تالییم (III) به صورت نمک هیدروکسید باعث محدودیت استفاده از الکتروود 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 الکتروود 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 تالییم (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 تالییم (III) هیدروکسید جلوگیری می کند.



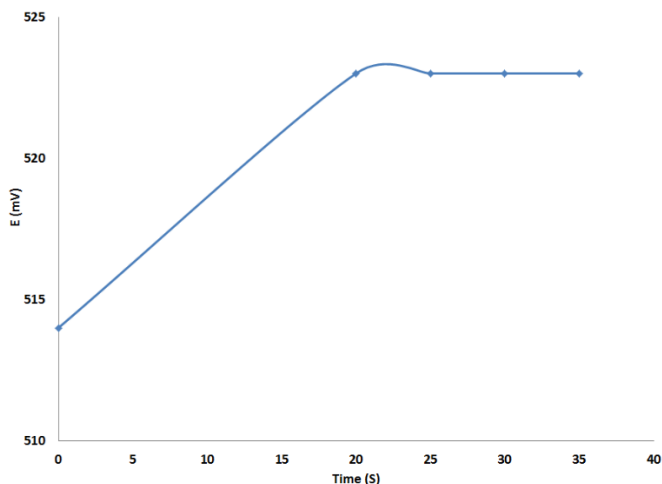
شکل ۱. تأثیر pH بر پاسخ‌دهی الکترودهی میله کربنی.

بررسی تکرارپذیری ساخت الکترودهی

برای بررسی تکرارپذیری الکترودهی، سه الکترودهی 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 $24\text{--}0.4\ \mu\text{M}$ در $\text{pH } 0.1$ و 6 ± 0.5 بررسی شد که شیب الکترودهی در دامنه خطی $19.5\text{--}1.5\ \mu\text{M}$ برای بستر میله کربنی به ترتیب 20.3 ، 18.9 و 18.5 و میزان درصد RSD برابر $4/8$ درصد می‌باشد. شیب الکترودهی برای بستر صفحه-چاپ کربنی به ترتیب 20.1 ، 19.6 و 19.4 و میزان درصد RSD برابر $1/85$ درصد می‌باشد. از نتایج مشخص می‌شود که الکترودهی از تکرارپذیری خوبی برخوردار است.

زمان پاسخ‌دهی الکترودهی

زمان پاسخ‌دهی الکترودهی هنگامی در نظر گرفته شد که پتانسیل با $1\text{ mV} \pm$ به حالت تعادل نهایی برسد. برای بررسی این عامل دو محلول با غلظت‌های $5\ \mu\text{M}$ 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 الکترودهی 20 ثانیه می‌باشد.



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

انتخاب‌پذیری و مطالعه مزاحمت‌ها

ضریب انتخاب‌پذیری پتانسیومتری الکتروود 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 جفت‌شده، یک روش برتر است که ایوپاک توصیه کرده است. این روش یک روش تجربی است که پاسخ‌های نسبی از یون‌ها تحت شرایط محلول تجزیه‌ای به‌دست می‌دهد. بار یون در این روش در نظر گرفته نمی‌شود. در این روش غلظت مشخص از یون موردنظر به عنوان محلول مرجع (A_1) را در نظر می‌گیریم و سپس از یون موردنظر 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 موردنظر که غلظت آن مشخص است و به‌عنوان 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 انتخاب‌پذیری پتانسیومتری الکتروود از رابطه (۳) به‌دست می‌آید.

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

¹ Separate Solution Method

² Mixed Solution Method

³ Matched Potential Method

برای تعیین ضریب انتخاب پذیری محلول مرجع ($5 \mu\text{M}$) تهیه شده توسط میکروپیپت 10 میکرولیتر محلول غلیظ (0.1 M) افزوده می شود تا یک محلول (μM) ایجاد و پتانسیل اندازه گیری می شود (مرحله ۱). در آزمایش دوم به محلول مرجع ($5 \mu\text{M}$) به آهستگی با میکروپیپت (قطره به قطره) یون مزاحم با غلظت (0.1 M) اضافه می شود تا پتانسیل افزایش یابد و میزان افزایش پتانسیل با پتانسیل آزمایش مرحله ۱ جفت گردد (مرحله ۲). ضریب انتخاب پذیری با استفاده از رابطه (۳) محاسبه می شود و این ضرایب برای یون های مزاحم مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می گردد برای تمام یون های مورد مطالعه انتخاب پذیری مطلوبی را مشاهده می کنیم و این یون ها در نمونه های آبی همراه تالیوم (III) برای اندازه گیری یون تالیوم (III) مزاحمتی را ایجاد نمی کنند.

جدول ۲. بررسی ضریب انتخاب پذیری پتانسیومتری الکترو.

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

کاربرد تجزیه ای

برای بررسی استفاده الکترودهای برای اندازه گیری مستقیم پتانسیومتری تالیوم (III) در محلول آبی، پاسخ الکترودهای برای آب شرب مشهود بررسی شد که پتانسیل مشاهده شده پایین تر از حد تشخیص الکترودهای می باشد. بنابراین برای بررسی میزان بازیابی مقداری یون تالیوم (III) در دامنه خطی پاسخ الکترودهای به آب شهر افزوده شد و میزان تالیوم (III) در این محلول ها اندازه گیری شد. توجه به مقدار به دست آمده (جدول ۳) بازیابی روش $97/7$ و $95/0$ درصد محاسبه شده است.

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

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

نتیجه گیری

الکترودهای شناساگر با پلیمرهای قالب یونی برای تالیوم (III) به عنوان یون دوست گزارش شده است که تغییر در پتانسیل غشا به دلیل کمپلکس میهمان- میزبان در مرز الکترودهای شناساگر اصلاح می شود و محلول آبی به وجود می آید. برای ساخت غشا الکترودهای از اجزای مختلف استفاده شده است. بهترین ترکیب شامل PVC، ذرات پلیمر قالب- تالیوم (III)، NPOE و NaTPB به ترتیب با درصدهای 29 ، 14 ، 52 و 5 بر روی دو بستر میله کربنی و صفحه چاپی می باشد که بهترین شیب شبه نرنست را دارد. برای بررسی انتخاب پذیری الکترودهای از یک الکترودهای شاهد استفاده شده است. الکترودهای

شاهد دارای ذرات پلیمر شاهد می باشد که در این پلیمر قالب ایجاد نشده است. نتایج نشان می دهد الکتروود شاهد به یون تالییم (III) پاسخ شبه نوسست ندارد. بنابراین با تهیه این الکتروود می توان به انتخاب پذیری الکتروود 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 الکتروود تهیه شده می باشد. ضریب انتخاب پذیری این الکتروود برای یون های دیگر از 10^{-3} کمتر می باشد و این نشان دهنده گزینش پذیری الکتروود به یون تالییم (III) می باشد و یون های دیگر مزاحمت کمتری دارد.

الکتروود تهیه شده قادر است غلظت های کم تالییم (III) را در نمونه های حقیقی در حضور سایر یون ها اندازه گیری کند. الکتروود های یون گزین نیاز به اپراتور قوی ندارند و بسیار ارزان و ساده می باشند از این رو ساخت چنین الکتروودی 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., Margaiilan, 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 Ivari, 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.arabjcc.2012.12.021>
- [6] Hojatpanah, M. R., Khanmohammadi, A., Khoshshafar, 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., Prasada 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 azathioether 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>