



Research paper

(Received 10 Sep. 2025

Accepted 5 Nov. 2025)

Fabrication of an Electrochemical Sensor Based on Magnetic Nanocomposite for Silver Measurement in Environmental Waters

Maryam Fayazi*

*Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences,
Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran*

Abstract

In this study, a sulfur-coated magnetic carbon nanotube composite was synthesized through coating an elemental sulfur layer onto magnetic carbon nanotubes using a facile thermal process and subsequently employed for fabricating an Ag sensor. The influence of effective parameters including buffer pH, modifier dosage, and preconcentration time were also optimized using the differential pulse voltammetry method. A calibration curve was obtained in the range of 0.5 to 85 $\mu\text{g L}^{-1}$ under optimal experimental conditions. The detection limit was calculated to be 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ based on the 3σ criterion. Real sample analysis including dam, well, and lake waters was successfully performed using the standard addition protocol. The sensor demonstrated satisfactory reproducibility with an RSD value of 3.5%. The sulfur coating, by creating specific binding sites for silver ions, dramatically enhances selectivity and sensitivity of the suggested method. The proposed method for Ag determination exhibits high efficiency and possesses applicability for routine analysis of environmental waters. The low detection limit, wide linear range, and remarkable selectivity, introduce this sensing system as an effective analytical tool for monitoring silver pollution in aquatic environments.

Keywords: Nanocomposite, Electrochemical sensor, Silver measurement, Environmental waters, Sulfur modification

* Corresponding Author: Maryam Fayazi
Email: maryam.fayazi@yahoo.com; m.fayazi@kgut.ac.ir
Phone: 03431623173



مقاله پژوهشی

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۸/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۶/۱۹

ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی بر پایه نانوکامپوزیت مغناطیسی برای اندازه‌گیری نقره در آب‌های محیطی

مریم فیاضی*

گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

چکیده

در این پژوهش، یک کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد از طریق پوشش دهی لایه گوگرد عنصری بر روی نانولوله کربنی مغناطیسی با استفاده از فرآیند حرارتی ساده سنتز و سپس برای ساخت حسگر نقره به کار گرفته شد. تأثیر پارامترهای مؤثر شامل pH بافر، مقدار اصلاح‌کننده و زمان پیش‌تغلیظ نیز با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی بهینه‌سازی گردید. منحنی کالیبراسیون در محدوده ۰/۵ تا ۸۵ میکروگرم بر لیتر در شرایط بهینه آزمایشگاهی به دست آمد. حد تشخیص بر اساس روش ۳ برابر انحراف استاندارد، مقدار ۰/۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر محاسبه شد. تجزیه نمونه‌های واقعی شامل آب‌های سد، چاه و دریاچه با موفقیت با استفاده از روش افزایش استاندارد انجام شد. حسگر تکرارپذیری مطلوبی با مقدار RSD برابر ۳/۵٪ از خود نشان داد. پوشش گوگردی با ایجاد مکان‌های اتصال ویژه برای یون‌های نقره، انتخاب‌پذیری و حساسیت روش پیشنهادی را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد. روش پیشنهادی برای تعیین یون نقره کارآمدی بالایی از خود نشان داده و قابلیت کاربرد در تجزیه‌های روتین آب‌های محیط‌زیست را دارا می‌باشد. حد تشخیص پایین و گستره خطی وسیع، و تکرارپذیری قابل توجه، این سیستم حسگری را به عنوان یک ابزار تجزیه‌ای مؤثر برای پایش آلودگی نقره در محیط‌های آبی معرفی می‌نماید.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، حسگر الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری نقره، آب‌های محیطی، اصلاح گوگردی

۱- مقدمه

کنترل کیفیت آب یکی از مهم‌ترین چالش‌های قرن حاضر محسوب می‌شود که تأثیر مستقیمی بر سلامت عمومی جامعه و پایداری محیط‌زیست دارد. با توجه به رشد روزافزون جمعیت جهان و افزایش فعالیت‌های صنعتی، آلودگی منابع آبی به فلزات سنگین به یکی از نگرانی‌های اساسی محیط‌زیستی تبدیل شده است [۱ و ۲]. فلزات سنگین به دلیل پایداری، تجمع‌پذیری زیستی و سمیت بالا، حتی در غلظت‌های بسیار پایین، تهدید جدی برای اکوسیستم‌های آبی و سلامت انسان محسوب می‌شوند. سیستم‌های نظارت و کنترل کیفیت آب نیازمند روش‌های تحلیلی دقیق، سریع و قابل اعتماد برای تعیین کمی آلاینده‌های مختلف هستند [۳]. استانداردهای بین‌المللی سازمان بهداشت جهانی و آژانس حفاظت محیط‌زیست، حدود مجاز بسیار پایینی را برای حضور فلزات سنگین در آب آشامیدنی تعریف کرده‌اند که ضرورت توسعه تکنیک‌های تحلیلی با حساسیت و دقت بالا را آشکار می‌سازد [۴]. در این راستا، ایجاد سیستم‌های پایش مداوم و آنلاین برای ارزیابی کیفیت آب، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

نقره به عنوان یکی از فلزات گرانبها، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله الکترونیک، عکاسی، پزشکی و تولید نانومواد دارد. با گسترش تولید و استفاده از نانوذرات نقره در محصولات مصرفی، میزان انتشار این فلز به محیط‌زیست به طور قابل توجهی افزایش یافته است. اگرچه نقره در غلظت‌های پایین خواص ضد میکروبی مفیدی دارد، اما تجمع آن در محیط‌های آبی می‌تواند اثرات نامطلوبی بر اکوسیستم‌ها و سلامت انسان داشته باشد [۵]. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که یون‌های نقره می‌توانند باعث تخریب غشای سلولی میکروارگانیسم‌های مفید آبی شده و تعادل طبیعی اکوسیستم‌های آبی را بر هم بزنند. همچنین، تماس طولانی‌مدت با غلظت‌های بالای نقره می‌تواند منجر به بروز آرژیریا، تغییر رنگ پوست و سایر عوارض سلامتی در انسان شود. بنابراین، نظارت دقیق بر غلظت نقره در منابع آبی، به‌ویژه در مناطق صنعتی و شهری، ضروری به نظر می‌رسد.

روش‌های اندازه‌گیری مرسوم برای تعیین نقره شامل طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی^۱ [۶]، جذب اتمی شعله^۲ [۷] و طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی^۳ [۸] هستند. اگرچه این تکنیک‌ها حساسیت و دقت بالایی ارائه می‌دهند، اما دارای محدودیت‌های قابل توجهی در کاربردهای عملی هستند. از مهم‌ترین نقاط ضعف این روش‌ها می‌توان به هزینه بالای خرید و نگهداری دستگاه‌ها، نیاز به پرسنل متخصص، مصرف گازهای گران‌قیمت و مواد شیمیایی خالص، و ضرورت آماده‌سازی پیچیده نمونه‌ها اشاره کرد. علاوه بر این، این دستگاه‌ها قابلیت حمل ندارند و امکان تجزیه میدانی و آنلاین را فراهم نمی‌کنند. زمان تجزیه طولانی و نیاز به حجم نمونه زیاد نیز از سایر محدودیت‌های این تکنیک‌هاست. در بسیاری از موارد، غلظت پایین نقره در نمونه‌های طبیعی نیازمند مراحل پیش‌تغلیظ پیچیده و زمان‌بر است که احتمال خطا و آلودگی نمونه را افزایش می‌دهد. همچنین، تداخل ماتریکس نمونه‌های پیچیده محیطی می‌تواند دقت اندازه‌گیری را کاهش داده و نیاز به مراحل جداسازی اضافی ایجاد کند.

حسگرهای الکتروشیمیایی به عنوان جایگزین مناسبی برای تکنیک‌های تحلیلی مرسوم در نظر گرفته می‌شوند که قادر به رفع بسیاری از محدودیت‌های یاد شده هستند [۹ و ۱۰]. این سیستم‌های تحلیلی بر اساس تبدیل فرآیندهای شیمیایی به سیگنال‌های الکتریکی قابل اندازه‌گیری عمل می‌کنند و مزایای متعددی نسبت به روش‌های سنتی دارند. سادگی طراحی و ساخت از برجسته‌ترین ویژگی‌های حسگرهای الکتروشیمیایی محسوب می‌شود. این سیستم‌ها معمولاً از اجزای الکترونیکی ساده تشکیل شده و نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت ندارند [۱۱ و ۱۲]. سرعت پاسخ بالا یکی دیگر از مزایای مهم این تکنولوژی است که امکان تجزیه فوری و آنلاین نمونه‌ها را فراهم می‌سازد. قابلیت حمل و امکان انجام تجزیه‌های میدانی، حسگرهای الکتروشیمیایی را برای کاربردهای نظارت محیط‌زیستی بسیار مناسب می‌سازد. این ویژگی به‌ویژه در مناطق دورافتاده و روستایی که دسترسی به آزمایشگاه‌های مجهز محدود است، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. علاوه بر این، مصرف انرژی پایین و عدم نیاز به گازهای خاص، هزینه عملیاتی این سیستم‌ها را به حداقل می‌رساند. حساسیت قابل قبول حسگرهای الکتروشیمیایی برای تشخیص غلظت‌های پایین آلاینده‌ها، آن‌ها را برای کاربردهای کنترل کیفیت آب مناسب می‌سازد [۱۳]. امکان اتوماسیون و ادغام با سیستم‌های کنترل از راه دور نیز از مزایای دیگر این تکنولوژی محسوب می‌شود که اجازه نظارت مداوم و غیرحضور بر کیفیت آب را فراهم می‌کند.

¹ Graphite furnace atomic absorption (GFAAS)

² Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS)

³ Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy (ICP-OES)

الکترودهای خمیر کربنی به عنوان یکی از پرکاربردترین بسترهای الکتروشیمیایی، مزایای منحصر به فردی در ساخت حسگرهای تجزیه‌ای ارائه می‌دهند [۱۴]. این الکترودها از ترکیب پودر گرافیت با یک چسب غیرهادی نظیر روغن پارافین تشکیل شده و ویژگی‌های مطلوبی برای کاربردهای تحلیلی دارند. سهولت آماده‌سازی و تجدیدپذیری سطح الکترودها از مهم‌ترین مزایای الکترودهای خمیر کربنی محسوب می‌شود. در صورت آلودگی یا کاهش عملکرد، سطح الکترودها به راحتی قابل تجدید است و نیازی به پروسه‌های پیچیده تمیزکاری ندارد. این ویژگی، قابلیت اطمینان و عمر مفید حسگر را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی مناسب خمیر کربنی، امکان استفاده در محدوده وسیعی از شرایط pH و پتانسیل را فراهم می‌سازد [۱۵]. رسانایی الکتریکی مطلوب گرافیت، انتقال الکترون سریع و کارآمد را تضمین می‌کند که منجر به پاسخ‌های الکتروشیمیایی با کیفیت بالا می‌شود. قابلیت اصلاح آسان سطح الکترودها با مواد مختلف، از جمله نانومواد، کمپلکس‌کننده‌ها و آنزیم‌ها، امکان طراحی حسگرهای اختصاصی برای تشخیص آنالیت‌های مختلف را فراهم می‌سازد [۱۶]. این انعطاف‌پذیری در طراحی، الکترودهای خمیر کربنی را به گزینه مناسبی برای توسعه حسگرهای نوین تبدیل کرده است.

انقلاب نانو تکنولوژی تأثیر عمیقی بر توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی نوین داشته و آینده روشنی برای این حوزه رقم زده است. نانومواد به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکوشیمیایی خود، قابلیت‌های جدیدی را برای طراحی حسگرهای با عملکرد بهبود یافته ارائه می‌دهند. نسبت سطح به حجم بالای نانومواد، یکی از مهم‌ترین عوامل بهبود عملکرد حسگرهای الکتروشیمیایی محسوب می‌شود [۱۷]. این ویژگی منجر به افزایش سطح فعال الکترودها و در نتیجه بهبود حساسیت تشخیص می‌شود. همچنین، تعداد بیشتر مکان‌های فعال در سطح، امکان تعامل بیشتر با آنالیت هدف را فراهم می‌سازد. خواص الکترونی منحصر به فرد نانومواد، رسانایی الکتریکی و سرعت انتقال الکترون را بهبود بخشیده و سیگنال‌های الکتروشیمیایی با کیفیت بالاتری تولید می‌کند. این امر منجر به کاهش نویز پس‌زمینه و بهبود نسبت سیگنال به نویز می‌شود که دقت اندازه‌گیری را افزایش می‌دهد. قابلیت تنظیم ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانومواد از طریق کنترل اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی، امکان طراحی حسگرهای اختصاصی برای کاربردهای مختلف را فراهم می‌سازد [۱۸]. این انعطاف‌پذیری در طراحی، راه را برای توسعه حسگرهای چندعملکردی و چندآنالیتی هموار می‌کند.

با در نظر گرفتن چالش‌های موجود در زمینه اندازه‌گیری نقره در آب‌های محیطی و پتانسیل بالای نانومواد در بهبود عملکرد حسگرهای الکتروشیمیایی، هدف اصلی این پژوهش توسعه یک حسگر الکتروشیمیایی جدید بر پایه اصلاح الکترودهای خمیر کربنی با نانولوله‌های کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد برای تعیین انتخاب‌پذیر و حساس نقره است. پوشش گوگردی بر روی نانولوله‌های کربنی مغناطیسی، تمایل ویژه‌ای برای تشکیل پیوند با یون‌های فلزی مانند نقره دارد. این تعامل اختصاصی منجر به افزایش انتخاب‌پذیری حسگر و کاهش تداخل سایر یون‌ها می‌شود. حسگر الکتروشیمیایی توسعه یافته در این پژوهش، قابلیت کاربرد در طیف گسترده‌ای از نمونه‌های آب محیطی را دارد. در نتیجه، نتایج این تحقیق نه تنها به توسعه دانش علمی در زمینه حسگرهای الکتروشیمیایی نانو ساختار کمک خواهد کرد، بلکه ابزار عملی و کاربردی برای مراکز کنترل کیفیت آب، آزمایشگاه‌های محیط‌زیست و صنایع مرتبط فراهم خواهد نمود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌ها

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش دارای درجه تجزیه‌ای یا بالاتر بوده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی به کار گرفته شدند. نانولوله‌های کربنی چندجداره با قطر خارجی ۱۰-۱۵ نانومتر و طول ۰/۱-۱۰ میکرومتر و خلوص بالای ۹۵٪ از شرکت سیگما آلدریج (Sigma-Aldrich) تهیه گردید. برای سنتز ذرات مغناطیسی، کلرید آهن سه‌ظرفیتی هگزا هیدرات با خلوص $\leq 99\%$ و سولفات آهن دو ظرفیتی هپتاهیدرات با خلوص $\leq 99\%$ از شرکت مرک (Merck) خریداری شدند. نیترات نقره با خلوص $\leq 99.8\%$ نیز از همین شرکت تهیه شده و به عنوان منبع یون نقره در آزمایش‌ها استفاده گردید. اسید کلریدریک و گوگرد عنصری از شرکت آلفا ایسار (Alfa Aesar) خریداری شد. پودر گرافیت با اندازه ذرات کمتر از ۲۰ میکرون و خلوص $\leq 99.9\%$ و روغن پارافین نیز به ترتیب از شرکت‌های سیگما آلدریج و مرک تهیه گردیدند. هیدروکسید سدیم با خلوص $\leq 98\%$ از شرکت مرک جهت تنظیم pH محلول‌ها و فرآیند سنتز نانوکامپوزیت استفاده شد. تمامی محلول‌های آبی با استفاده از آب بدون یون آماده گردیدند. محلول ۰/۱ مولار بافر کربنات-

بی‌کربنات (pH = ۸-۱۱) به عنوان محلول پیش‌تغلیظ مورد استفاده قرار گرفت که از ترکیب مقادیر مناسب کربنات و بی‌کربنات سدیم در آب خالص تهیه شد. محلول‌های استاندارد نقره در غلظت‌های مختلف از طریق رقیق‌سازی مناسب محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات نقره در آب فوق خالص تهیه شدند. تمامی محلول‌ها در ظروف پلی‌اتیلن تمیز نگهداری شده و برای جلوگیری از تجزیه نوری نیترات نقره، محلول‌ها در ظروف تیره رنگ نگهداری شدند.

۲-۲- ساخت اصلاح‌گر

کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی از طریق روش هم‌رسوبی نمک‌های سولفات آهن دوظرفیتی هپتاهیدرات و کلرید آهن سه‌ظرفیتی هگزهیدرات در حضور نانولوله‌های کربنی اکسید شده تهیه گردید [۱۹]. مخلوط نانولوله‌های کربنی و نمک‌های آهن در حمام فراصوت قرار داده شده و سپس به آرامی با محلول هیدروکسید سدیم (۰/۵ مولار) در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و تحت جو نیتروژن قلیایی شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۴ ساعت تحت همزنی قرار گرفت تا واکنش به طور کامل انجام شود. رسوب تشکیل شده با کمک آهنربا از مخلوط جدا شده و سپس به طور کامل با آب مقطر شسته شد. در نهایت، محصول در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید.

کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد از طریق یک فرآیند حرارتی ساده تهیه گردید. بدین منظور، ۱/۰ گرم گوگرد عنصری به صورت مکانیکی با ۰/۵ گرم نانولوله کربنی مغناطیسی مخلوط شد. سپس این مخلوط در یک بوته چینی قرار گرفت و در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. شایان ذکر است که مذاب گوگرد در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد کمترین کشش سطحی را دارد [۲۰]. بنابراین، دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای حرارت‌دهی در این مطالعه انتخاب گردید. پس از سرد شدن ظرف تا دمای اتاق، کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد (اصلاح‌گر) حاصل شد.

۲-۳- تهیه الکتروُد خمیر کربن

خمیر کربن اصلاح شده از طریق مخلوط کردن کامل ۱۲۵ میلی‌گرم پودر گرافیت، ۱۵ میلی‌گرم اصلاح‌گر و ۶۰ میلی‌گرم روغن پارافین در یک هاون چینی تهیه شد. مخلوط کردن به صورت دقیق و طولانی مدت انجام گرفت تا خمیر یکنواخت و همگنی حاصل شود. سپس خمیر همگن‌سازی شده در یک لوله پلاستیکی (با قطر ۴ میلی‌متر و طول ۱۰۰ میلی‌متر) با فشار قرار داده شد و به یک سیم مسی جهت فراهم کردن اتصال الکتریکی متصل گردید. اتصال الکتریکی باید به گونه‌ای باشد که رسانایی مناسب و پایدار بین خمیر کربنی و مدار خارجی برقرار شود [۲۱]. سطح تازه الکتروُد آماده شده از طریق تعویض خمیر کربنی و سیقل دادن روی کاغذ توزین به دست آمد. این فرآیند باعث ایجاد سطح صاف، تمیز و فعال الکتروُد برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی است. سیقل‌کاری باید به آرامی و با حرکات دایره‌ای انجام شود تا از آسیب به ساختار خمیر کربنی جلوگیری شده و سطح یکنواختی حاصل شود. پس از هر آزمایش یا در صورت کاهش عملکرد الکتروُد، این فرآیند تجدید سطح قابل تکرار است.

۲-۴- روش اندازه‌گیری الکتروشیمیایی نقره

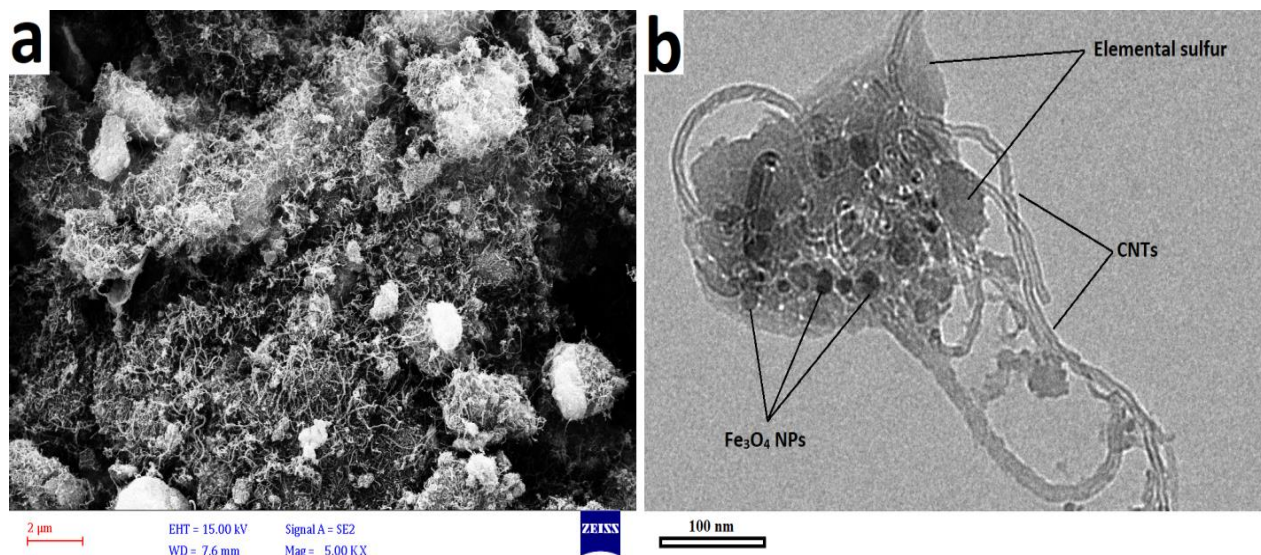
روش تشخیص نقره شامل یک مرحله تغلیظ (در حالت مدار بسته) و به دنبال آن، تجزیه و تحلیل الکتروشیمیایی است که جزئیات آن در ادامه آمده است. تغلیظ یون‌های نقره با قرار دادن الکتروُد اصلاح‌شده در ۲۰/۰ میلی‌لیتر محلول نمونه (pH ۹/۰) حاوی غلظت مشخصی از نقره انجام شد. محلول به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد تا از جذب مؤثر یون‌های نقره روی سطح الکتروُد اصلاح‌شده اطمینان حاصل شود. سپس، الکتروُد برای تجزیه و تحلیل الکتروشیمیایی به یک سلول ولتامتری حاوی ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار اسید کلریدریک به عنوان الکتروولت پش‌تیبیان منتقل شد. تشخیص آنالیت از طریق ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) صورت گرفت. در ابتدا، یون‌های نقره تغلیظ‌شده روی سطح الکتروُد به مدت ۳۰ ثانیه در پتانسیل ۰/۸- ولت احیا شدند. این مرحله احیا، تبدیل یون نقره تک‌ظرفیتی به نقره عنصری را تضمین کرد که سپس در مرحله رویش آندی مجدداً اکسید شد و سیگنال تحلیلی را ارائه داد. اندازه‌گیری الکتروشیمیایی نقره با بررسی پاسخ‌های DPV در محدوده پتانسیل ۰/۳- تا ۰/۳+ ولت در دمای اتاق انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی

به منظور بررسی مورفولوژی کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد استفاده قرار گرفت. تصویر SEM نشان دهنده توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربنی با ساختارهای لوله‌ای و درهم‌تنیده است که شبکه‌ای متخلخل و سه‌بعدی را تشکیل داده‌اند (شکل ۱(a)). این ساختار متراکم و شبکه‌ای نانولوله‌ها، بستر مناسبی برای بارگذاری فازهای معدنی و پوشش‌های سطحی ایجاد می‌کند. بر روی این بستر، ذرات کروی با کنتراست روشن مشاهده می‌شوند که به نانوذرات اکسید آهن نسبت داده می‌شوند. حضور این ذرات در میان و یا بر سطح دیواره‌ی نانولوله‌ها بیانگر موفقیت فرآیند جایگذاری مغناطیسی در ساختار کربنی است. علاوه بر این، بخش‌هایی با مورفولوژی ورقه‌ای و غیرشفاف به وضوح در سطح نمونه پراکنده شده‌اند که مربوط به پوشش گوگردی است. چنین ساختار لایه‌ای گوگردی می‌تواند برهم‌کنش مناسبی با سطح نانولوله‌ها برقرار کرده و موجب افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی و پایداری شیمیایی شود.

تصویر TEM با دقت بالاتر، جزئیات نانوساختاری کامپوزیت را تأیید می‌کند. در شکل ۱(b)، ساختارهای لوله‌ای نانولوله‌های کربنی به وضوح قابل مشاهده است که به صورت رشته‌هایی با قطر نانومتری در هم‌تنیده‌اند. نانوذرات کروی اکسید آهن با اندازه‌ای در بازه‌ی تقریبی ۱۰ تا ۳۰ نانومتر به‌طور یکنواخت بر سطح دیواره‌های نانولوله‌ها توزیع شده‌اند. علاوه بر آن، لایه‌های نازک و نسبتاً بی‌شکل اطراف نانولوله‌ها قابل مشاهده‌اند که مربوط به رسوب گوگرد است. این لایه‌ها با ایجاد پوشش پیوسته بر سطح نانولوله‌ها و ذرات مغناطیسی، علاوه بر افزایش پایداری ساختاری، امکان جذب یون نقره را افزایش می‌دهد. در مجموع، تصاویر SEM و TEM بیانگر تشکیل موفقیت‌آمیز یک کامپوزیت هیبریدی متشکل از نانولوله‌های کربنی لوله‌ای، نانوذرات کروی اکسید آهن و پوشش لایه‌ای گوگرد هستند. این ساختار ترکیبی با دارا بودن همزمان ویژگی‌های رسانایی الکتریکی، خاصیت مغناطیسی و ظرفیت جذب گوگرد، می‌تواند اصلاح‌گر مناسبی برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی باشد.

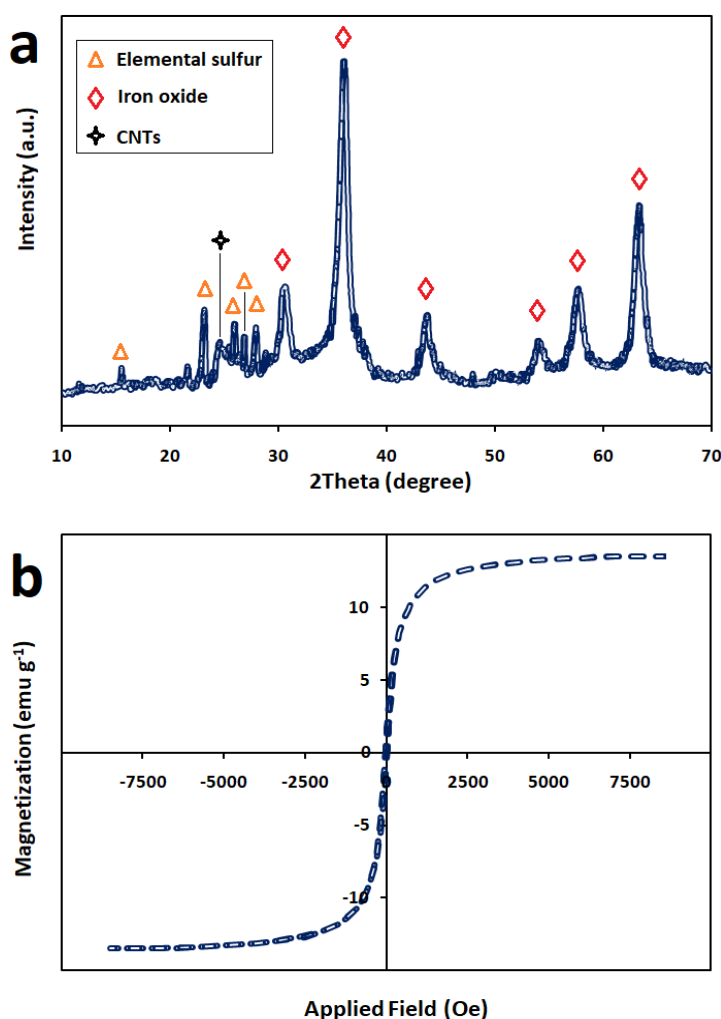


شکل ۱: تصاویر SEM (a) و TEM (b) مربوط به کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد.

به منظور بررسی فازی و بلورینگی نمونه‌ی سنتز شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کامپوزیت نانولوله‌ی کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۲(a)). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگو شامل چندین پیک مشخص است که بیانگر حضور همزمان فازهای مختلف شامل گوگرد عنصری، اکسید آهن مغناطیسی و نانولوله‌های کربنی است. پیک‌های پراش در زوایای $2\theta \approx 30^\circ - 20^\circ$ متناظر با صفحات بلوری مشخص گوگرد عنصری بوده و با الگوی استاندارد سولفور تطابق دارند [۲۲]. این حضور آشکار نشان دهنده بلورینگی بالای گوگرد و تثبیت موفق آن بر سطح نانولوله‌های کربنی است. همچنین، پیک متمایز در حدود $2\theta \approx 26^\circ$

مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) گرافیت بوده و معرف ساختار گرافیتی نانولوله‌های کربنی است [۲۳]. از سوی دیگر، چندین پیک شاخص در زوایای $2\theta \approx 20^\circ$ ، $30/1^\circ$ ، $35/5^\circ$ ، $43/1^\circ$ ، $53/5^\circ$ ، $57/0^\circ$ و $62/6^\circ$ مشاهده می‌شود که به ترتیب با صفحات (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) فاز اسپینل اکسید آهن منطبق هستند [۲۴].

به منظور بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه سنتز شده، آزمون مغناطیس‌سنجی ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق انجام گرفت (شکل ۲(b)). منحنی هیستریزس به دست آمده نشان‌دهنده رفتار فرومغناطیسی نمونه است که ناشی از حضور نانوذرات اکسید آهن در ساختار کامپوزیت می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، منحنی دارای شکل S بوده و در میدان‌های پایین تغییرات سریع مغناطش را نشان می‌دهد و در میدان‌های بالا به حالت اشباع نزدیک می‌گردد. این رفتار بیانگر حضور فاز اسپینلی اکسید آهن با خاصیت مغناطیسی قوی و تبلور مناسب است [۲۵]. همچنین، مقدار مغناطش اشباع (Ms) نمونه در حدود $11/5 \text{ emu g}^{-1}$ به دست آمد.



شکل ۲: تصاویر XRD (a) و VSM (b) مربوط به کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد.

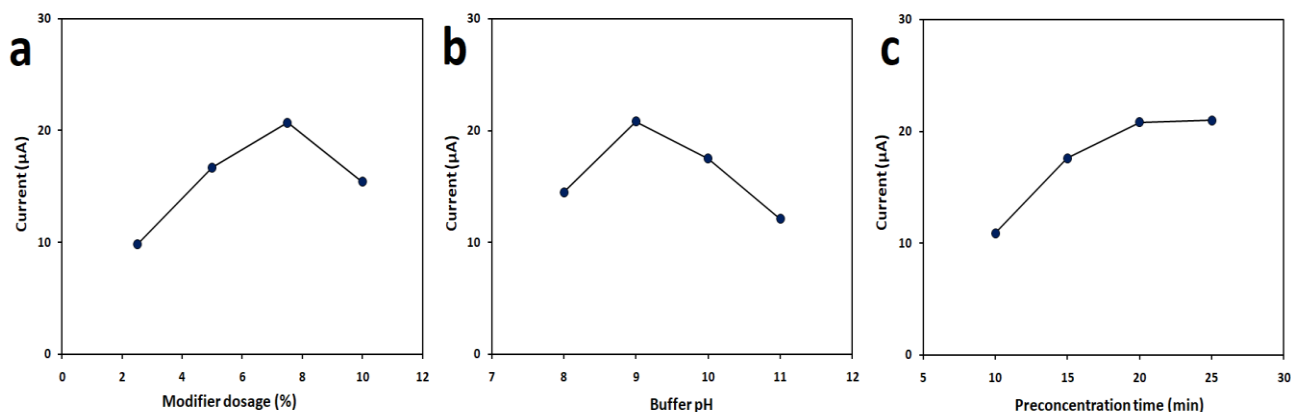
۲-۳- بهینه‌سازی پارامترهای تجربی

در این پژوهش، به منظور دستیابی به عملکرد بهینه حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری یون نقره در نمونه‌های آبی محیطی، اثر مقدار اصلاح‌کننده نانولوله‌های کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد بر پاسخ جریان حسگر به دقت بررسی شد. نتایج به دست آمده از این مطالعه، که در شکل ۳(a) نمایش داده شده است، بیانگر وابستگی پاسخ جریانی به درصد وزنی (w/w) اصلاح‌کننده در خمیر کربن الکترو است. به طور کلی، افزایش مقدار اصلاح‌کننده تا یک نقطه بهینه منجر به بهبود عملکرد حسگر می‌شود، در حالی که پس

از آن، افزایش بیشتر اصلاح‌کننده تأثیر معکوس دارد. در این مطالعه، با استفاده از محلول بافر کربنات-بی‌کربنات ۰/۱ مولار ($\text{pH} = 9/0$) حاوی ۴۰/۰ میکروگرم بر لیتر یون نقره، مقادیر مختلف اصلاحگر از ۲/۵ تا ۱۰/۰ درصد وزنی مورد بررسی قرار گرفت. داده‌ها نشان می‌دهند که با افزایش درصد اصلاح‌کننده از ۲/۵ به ۷/۵ درصد، پاسخ جریان DPV به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به افزایش تعداد مراکز فعال و سایت‌های اتصال برای یون‌های نقره نسبت داد. با این حال، نتایج نشان می‌دهند که پس از رسیدن به نقطه بهینه ۷/۵ درصد، افزایش بیشتر درصد وزنی اصلاح‌کننده به ۱۰/۰ درصد، موجب کاهش پاسخ جریانی می‌شود. این پدیده را می‌توان به کاهش هدایت الکتریکی کل خمیر کربن بدلیل تجمع بیش از حد اصلاحگر نسبت داد.

تأثیر pH محلول بافر بر عملکرد حسگر الکتروشیمیایی نقره مورد بررسی دقیق قرار گرفته است. داده‌های به دست آمده از آزمایشات مربوطه در شکل ۳(b) ارائه شده است که وابستگی قابل ملاحظه پاسخ جریان به pH محیط را نشان می‌دهد. در این آزمایش، pH بافر کربنات-بی‌کربنات ۰/۱ مولار از ۸/۰ تا ۱۱/۰ متغیر بود، در حالی که غلظت یون نقره ثابت و برابر با ۴۰/۰ میکروگرم بر لیتر حفظ شد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش pH از ۸/۰ به ۹/۰، پاسخ جریان DPV به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار خود می‌رسد. در محدوده pH قلیایی، گونه‌های هیدروکسیل در محلول بافر وجود دارند که می‌توانند بر سطح اصلاح‌شده الکتروود تأثیر بگذارند. نانولوله‌های کربنی و گروه‌های گوگردی، در pH های بالاتر، ممکن است بار منفی بیشتری را در سطح خود نشان دهند که این امر می‌تواند منجر به جذب الکترواستاتیک بهتر کمپلکس‌های باردار نقره شود. با این حال، نتایج نشان می‌دهند که با افزایش بیشتر pH به ۱۰/۰ و ۱۱/۰، پاسخ جریان به تدریج کاهش می‌یابد. در pH های بسیار قلیایی ($\text{pH} > 9$)، یون نقره (I) تمایل به تشکیل گونه‌های هیدروکسو-کمپلکس یا رسوب به صورت هیدروکسید نقره دارد [۲۶] که این امر منجر به کاهش جریان پاسخ می‌شود.

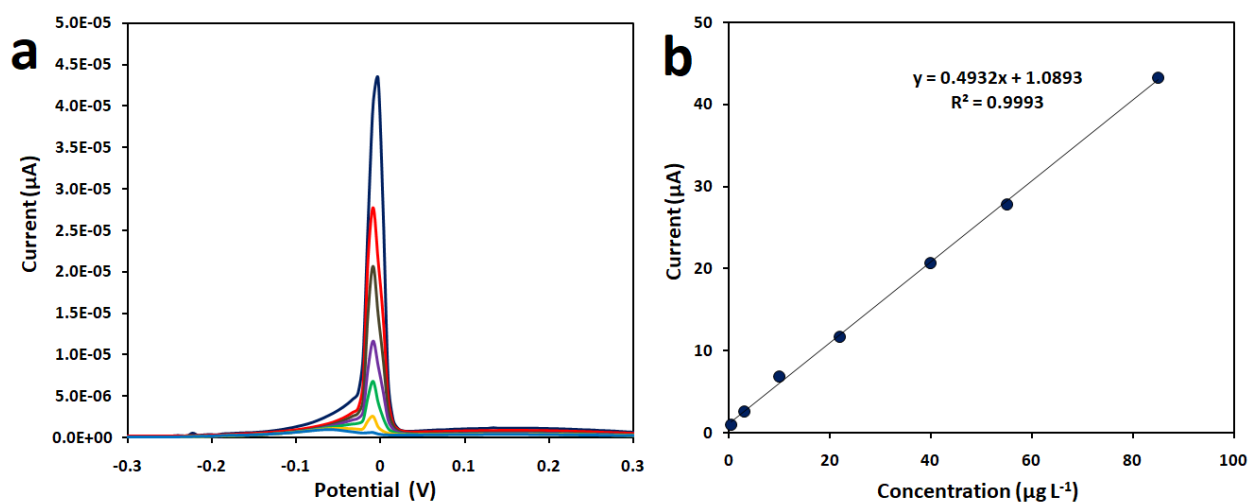
مرحله پیش تغلیظ نقش حیاتی در افزایش حساسیت و کاهش حد تشخیص ایفا می‌کند. به منظور بهینه‌سازی عملکرد حسگر برای اندازه‌گیری یون نقره، تأثیر زمان پیش تغلیظ از ۱۰ تا ۲۵ دقیقه بر روی پاسخ جریان DPV مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی، که در شکل ۳(c) نمایش داده شده‌اند، نشان‌دهنده وابستگی پاسخ جریان به زمان پیش تغلیظ تا یک نقطه اشباع است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش زمان از ۱۰ به ۲۰ دقیقه، پاسخ الکتروشیمیایی حسگر به طور پیوسته افزایش می‌یابد. این افزایش جریانی الکتریکی را می‌توان به انباشت تدریجی یون‌های نقره بر روی سطح الکتروود اصلاح‌شده نسبت داد. هرچه زمان پیش تغلیظ طولانی‌تر باشد، تعداد بیشتری از گونه‌های آنالیت فرصت کافی برای نفوذ از طریق لایه مرزی و تجمع در سایت‌های فعال اصلاحگر روی سطح الکتروود را پیدا می‌کنند، که منجر به افزایش غلظت موضعی و در نتیجه، افزایش پاسخ جریانی می‌شود. با این حال، همانطور که داده‌ها نشان می‌دهند، افزایش زمان پیش‌غنی‌سازی به بیش از ۲۰ دقیقه (تا ۲۵ دقیقه) تغییر محسوسی در پاسخ جریان ایجاد نمی‌کند. این پدیده به عنوان اشباع سطح الکتروود شناخته می‌شود که در آن تمام سایت‌های فعال بر روی سطح الکتروود توسط یون‌های نقره اشغال شده و افزایش بیشتر زمان، منجر به انباشت بیشتر گونه‌های آنالیت نمی‌شود.



شکل ۳: تأثیر (a) مقدار اصلاح‌کننده نانولوله‌های کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد، (b) pH محلول بافر و (c) زمان پیش تغلیظ بر روی عملکرد حسگر نقره.

۳-۳- ارزیابی و اعتبارسنجی عملکرد حسگر

به منظور تعیین محدوده دینامیکی خطی حسگر، پاسخ‌های ولتامتری در برابر غلظت‌های مختلف یون نقره در شرایط بهینه تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل ۴(a) نشان داده شده است، با افزایش غلظت یون نقره، پیک جریان DPV به طور پیوسته افزایش می‌یابد، که این امر نشان‌دهنده پاسخدهی مطلوب حسگر به گونه آنالیت است. نتایج به دست آمده از ترسیم منحنی کالیبراسیون (شکل ۴(b))، یک رابطه خطی مناسب بین جریان پیک و غلظت نقره در محدوده ۰/۵ تا ۸۵ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی بالا ($R^2 = 0.9993$) را نشان می‌دهد. حد تشخیص حسگر بر پایه سه برابر انحراف استاندارد سیگنال پس‌زمینه مقدار ۰/۱ میکروگرم بر لیتر تعیین شد، که نشان‌دهنده حساسیت بالای این حسگر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم یون نقره است. تکرارپذیری حسگر با استفاده از هفت الکتروود مختلف که به صورت مستقل و با روش یکسان ساخته شده بودند، ارزیابی شد. نتایج اندازه‌گیری یون نقره با غلظت مشخص، منجر به انحراف استاندارد نسبی برابر با ۳/۵٪ شد که نشان‌دهنده تکرارپذیری بسیار خوب فرآیند ساخت الکتروود و عملکرد پایدار حسگر است، که از جمله معیارهای اساسی برای کاربردهای تجزیه‌ای محسوب می‌شود. طول عمر الکتروود در بازه زمانی ۱۵ روزه نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آزمایشگاهی نشان داد که حسگر نقره بعد از گذشت ۱۵ روز تنها ۲/۵٪ درصد از کارایی جریان خود را از دست می‌دهد، که این نتایج طول عمر مناسب حسگر و پایداری اصلاح‌گر در خمیر کربن را اثبات می‌کند. عملکرد حسگر توسعه‌یافته در این پژوهش با برخی از روش‌های گزارش‌شده قبلی [۲۷-۳۱] برای اندازه‌گیری یون نقره مقایسه شده است. در جدول، مقایسه‌ای جامع از ویژگی‌های تحلیلی شامل محدوده خطی، حد تشخیص و نوع اصلاح‌گر ارائه شده است. از مزایای اصلی روش پیشنهادی فرآیند اصلاح ساده با گوگرد است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد.



شکل ۴: (a) ولتاموگرام‌ها و (b) نمودار کالیبراسیون مربوط به حسگر الکتروشیمیایی نقره در شرایط بهینه.

اصلاح کننده	حد تشخیص ($\mu\text{g L}^{-1}$)	گستره خطی	مراجع
Ion'exchanger Dowex	۰/۲۷	۱۵ nM تا ۷۴۰۰	[۲۷]
§ Donor dopant	۲۱/۶	۵۰۰ nM تا ۱۵۰۰	[۲۸]
2-Mercaptobenzoxazole	۰/۵۴	۵ nM تا ۱۰۰۰	[۲۹]
Polythiophene	۶۰/۴	۶۵۰ nM تا ۹۲۶۰	[۳۰]
Isopropylcalix[6]arene	۵/۱۸	۵/۴ nM تا ۲۱۵/۷	[۳۱]
Sulfur-coated magnetic carbon nanotube	۰/۱	۰/۵ تا ۸۵ $\mu\text{g L}^{-1}$	مطالعه حاضر

جدول ۱: مقایسه عملکرد حسگر پیشنهادی با برخی از حسگرهای الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری نقره.

۳-۴- استفاده از حسگر برای تعیین نقره در نمونه‌های آبی

قابلیت یک حسگر تحلیلی در اندازه‌گیری دقیق و قابل اعتماد گونه‌های مورد نظر در ماتریس‌های پیچیده محیطی، معیاری حیاتی برای ارزیابی کاربرد عملی آن است. برای اعتبارسنجی کارایی حسگر الکتروشیمیایی توسعه‌یافته در این پژوهش، اندازه‌گیری یون نقره در سه نمونه واقعی آب محیطی (آب سد، آب چاه، و آب دریاچه) استفاده شد. نتایج تحلیل نمونه‌های آب در جدول ۲ ارائه شده است. به دلیل عدم وجود یون نقره در غلظت قابل تشخیص در این نمونه‌ها، مقادیر مشخصی از نقره به آنها افزوده شد. مقادیر بازیافت برای هر سه نمونه در محدوده ۰/۹۷ تا ۰/۱۰۳ درصد قرار گرفت. این مقادیر بازیافت در محدوده قابل قبول برای روش‌های تجزیه‌ای قرار دارند و نشان‌دهنده دقت و صحت بالای روش پیشنهادی در اندازه‌گیری یون نقره در ماتریس‌های پیچیده هستند. این نتایج همچنین حاکی از آن است که اجزای ماتریس در نمونه‌های مورد بررسی، تأثیر قابل توجهی بر عملکرد حسگر ندارند. این موفقیت، راه را برای کاربرد وسیع‌تر این حسگر در سیستم‌های پایش و تحلیل‌های میدانی هموار می‌سازد و به حل مشکلات مرتبط با آلودگی فلزات سنگین کمک شایانی می‌کند.

جدول ۲: اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های مختلف آب

نمونه	($\mu\text{g L}^{-1}$) اضافه شده	($\mu\text{g L}^{-1}$) پیدا شده	RSD \pm درصد بازیافت
آب سد	—	زیر حد تشخیص	—
	۱/۰۰	۰/۹۷	۹۷/۰ \pm ۳/۱
	۵/۰۰	۴/۸۸	۹۷/۶ \pm ۴/۲
آب چاه	—	زیر حد تشخیص	—
	۱/۰۰	۱/۰۳	۱۰۳/۰ \pm ۴/۳
	۵/۰۰	۴/۹۲	۹۸/۴ \pm ۲/۹
آب رودخانه	—	زیر حد تشخیص	—
	۱/۰۰	۰/۹۹	۹۹/۰ \pm ۳/۷
	۵/۰۰	۵/۱۲	۱۰۲/۴ \pm ۴/۰

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک حسگر الکتروشیمیایی حساس و کارآمد برای اندازه‌گیری یون نقره با استفاده از اصلاح الکتروکود خیمیر کربن با نانولوله‌های کربنی مغناطیسی پوشیده شده با گوگرد ساخته و اعتبارسنجی شد. استفاده از این ماده کامپوزیتی چندمنظوره، مزایای قابل توجهی را به همراه داشت؛ نانولوله‌های کربنی مغناطیسی، علاوه بر بهبود هدایت الکتریکی، امکان جداسازی و بازیابی آسان اصلاح‌کننده را از محیط فراهم می‌کنند، در حالی که پوشش گوگردی، سایت‌های فعال اختصاصی را برای پیش‌تغلیظ مناسب یون‌های نقره فراهم می‌آورد. بهینه‌سازی سیستماتیک پارامترهای تجربی شامل مقدار بهینه اصلاح‌کننده، pH محلول و زمان پیش‌تغلیظ، به دستیابی به حداکثر عملکرد تحلیلی منجر شد. مشخص شد که غلظت بهینه ۷/۵ درصد وزنی از اصلاحگر، pH = ۹/۰ بافر و زمان پیش‌تغلیظ ۲۰ دقیقه، شرایط ایده‌آل برای اندازه‌گیری یون نقره هستند. در این شرایط بهینه، حسگر، محدوده دینامیکی خطی گسترده‌ای از ۰/۵ تا ۸۵ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص پایین ۰/۱ میکروگرم بر لیتر را ارائه داد. پایداری و تکرارپذیری حسگر نیز با موفقیت تأیید شد و تکرارپذیری ساخت الکتروکود ۳/۵٪ به دست آمد. این مقدار پایین RSD، قابلیت اطمینان بالای روش ساخت و عملکرد حسگر را در کاربردهای روزمره تضمین می‌کند. در نهایت، کاربرد موفقیت‌آمیز این روش برای اندازه‌گیری یون نقره در نمونه‌های واقعی آب‌های محیطی، اثربخشی و قابلیت کاربرد عملی آن را به عنوان یک ابزار تجزیه‌ای قدرتمند برای پایش آلودگی نقره در محیط زیست نشان داد. همچنین در روش پیشنهادی از گوگرد عنصری ارزان قیمت برای اصلاح بستر کربنی استفاده شده است که نسبت به بسیاری از لیگاندها

با پلیمرهای پیچیده، هزینه پایین تر و سنتز ساده تری دارند. این رویکرد جدید، راه را برای توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی جدید با استفاده از مواد نانومقیاس کامپوزیتی برای کاربردهای گسترده تر در اندازه گیری های محیطی و علوم زیستی هموار می سازد.

۵- منابع و مراجع

1. Carolin, C.F., P.S. Kumar, A. Saravanan, G.J. Joshiba, and M. Naushad, *Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017. **5**(3): p. 2782-2799. DOI: [10.1016/j.jece.2017.05.029](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029)
2. Salimi, F., K. Zarei, and C. Karami, *Naked eye detection of Cr³⁺ and Ni²⁺ ions by gold nanoparticles modified with ribavirin*. Silicon, 2018. **10**(4): p.1755-1761. DOI: [10.1007/s12633-017-9665-3](https://doi.org/10.1007/s12633-017-9665-3)
3. Baghayeri ,M., H. Alinezhad, M. Fayazi, M. Tarahomi, R. Ghanei-Motlagh, and B. Maleki, *A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with dendrimer functionalized magnetic graphene oxide for simultaneous determination of trace Pb (II) and Cd (II)*. Electrochimica Acta, 2019. **312**: p. 80-88. DOI: [10.1016/j.electacta.2019.04.180](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.180)
4. Jin, M., H. Yuan, B. Liu, J. Peng, L. Xu, and D. Yang, *Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment*. Analytical Methods, 2020. **12**(48): p. 5747-5766. DOI: [10.1039/D0AY01577F](https://doi.org/10.1039/D0AY01577F)
5. Hadrup ,N. and H.R. Lam, *Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver—a review*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2014. **68**(1): p. 1-7. DOI: [10.1016/j.yrtph.2013.11.002](https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2013.11.002)
6. Ghanei-Motlagh, M., M. Fayazi, M.A. Taher, and A. Jalalinejad, *Application of magnetic nanocomposite modified with a thiourea based ligand for the preconcentration and trace detection of silver (I) ions by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Chemical Engineering Journal, 2016. **290**: p. 53-62. DOI: [10.1016/j.cej.2016.01.025](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.025)
7. Daşbaşı, T., Ş. Saçmacı, S. Şahan, Ş. Kartal, and A. Ülgen, *Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for on-line separation, preconcentration and determination of Ag (I) by flame atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2013. **103**: p. 1-7. DOI: [10.1016/j.talanta.2012.09.017](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.017)
8. Serkan Yalçın, M., *Solid phase extraction of trace level Ag (I) using Coriolus versicolor immobilized magnetic nanoparticles and its determination by ICP-OES*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2019. **38**(4): p. e13251. DOI: doi.org/10.1002/ep.13251
9. Baghayeri, M., M. Ghanei-Motlagh, R. Tayebee, M .Fayazi, and F. Narenji, *Application of graphene/zinc-based metal-organic framework nanocomposite for electrochemical sensing of As (III) in water resources*. Analytica Chimica Acta, 2020. **1099**: p. 60-67. DOI: [10.1016/j.aca.2019.11.045](https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.11.045)
10. Ahmadi, E., M. R. Eyvani, V. Riahifar, H. Momeneh, and C. Karami, *Amperometric determination of nevirapine by GCE modified with c-MWCNTs and synthesized 11-*

- mercaptoundecanoyl hydrazinecarbothioamide coated silver nanoparticles*. *Microchemical Journal*, 2019. **146**: p.1218-1226. DOI: [10.1016/j.microc.2019.02.054](https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.054)
11. Liu, Q., F. Wang, Y. Qiao, S. Zhang, and B. Ye, *Polyaniline Langmuir–Blodgett film modified glassy carbon electrode as a voltammetric sensor for determination of Ag⁺ ions*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(5): p. 1795-1800. DOI: [10.1016/j.electacta.2009.10.069](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.069)
12. Karami, C., and M. A. Taher, *A novel enzyme-less amperometric sensor for hydrogen peroxide based on nickel molybdate nanoparticles*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019. **847**: P. 113219. DOI: [10.1016/j.jelechem.2019.113219](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113219)
13. Javanbakht, M., F. Divsar, A. Badiei, F. Fatollahi, Y. Khaniani, M.R. Ganjali, P. Norouzi, M. Chalooosi, and G.M. Ziarani, *Determination of picomolar silver concentrations by differential pulse anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with phenylthiourea-functionalized high ordered nanoporous silica gel*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(23): p. 5381-5386. DOI: [10.1016/j.electacta.2009.04.044](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.044)
14. Koshki, M.-S., M. Baghayeri, and M. Fayazi, *Application of sepiolite/FeS₂ nanocomposite for highly selective detection of mercury (II) based on stripping voltammetric analysis*. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021. **15**(6): p. 5318-5325. DOI: [10.1007/s11694-021-01097-0](https://doi.org/10.1007/s11694-021-01097-0)
15. Fayazi, M., M. Ghanei-Motlagh, and C. Karami, *Application of magnetic nanoparticles modified with L-cysteine for pre-concentration and voltammetric detection of copper (II)*. *Microchemical Journal*, 2022. **181**: p. 107652. DOI: [10.1016/j.microc.2022.107652](https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107652)
16. Švancara, I., K. Vytrás, K. Kalcher, A. Walcarius, and J. Wang, *Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50 years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis*. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2009. **21**(1): p. 7-28. DOI: [10.1002/elan.200804340](https://doi.org/10.1002/elan.200804340)
17. Zhu, C., G. Yang, H. Li, D. Du, and Y. Lin, *Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures*. *Analytical chemistry*, 2015. **87**(1): p. 230-249. DOI: [10.1021/ac5039863](https://doi.org/10.1021/ac5039863)
18. Chen, A. and S. Chatterjee, *Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(12): p. 5425-5438. DOI: [10.1039/C3CS35518G](https://doi.org/10.1039/C3CS35518G)
19. Fayazi, M., M.A. Taher, D. Afzali, and A. Mostafavi, *Preparation of molecularly imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective removal of dibenzothiophene*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. **40**: p. 501-507. DOI: [10.1016/j.mssp.2015.07.018](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.018)
20. Lim, J., J. Pyun, and K. Char, *Recent approaches for the direct use of elemental sulfur in the synthesis and processing of advanced materials*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015. **54**(11): p. 3249-3258. DOI: [10.1002/anie.201409468](https://doi.org/10.1002/anie.201409468)

21. Fayazi, M., M.A. Taher, D. Afzali, and A. Mostafavi, *Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on halloysite nanotubes: A highly efficient solid-phase extractant for electrochemical detection of mercury (II) ions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **228**: p. 1-9. DOI: [10.1016/j.snb.2015.12.107](https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.107)
22. Riazati, D., B. Aibaghi-Esfahani, M. Fayazi, and M. Ghanei-Motlagh, *Application of sulfur nanoparticles as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of lead (II) and palladium (II) in environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination*. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 2015. **2**(1): p. 1-12. DOI: [10.22036/abcr.2015.8893](https://doi.org/10.22036/abcr.2015.8893)
23. Fayazi, M., *Preparation and characterization of carbon nanotubes/pyrite nanocomposite for degradation of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. **120**: p. 229-235. DOI: [10.1016/j.jtice.2021.03.033](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.03.033)
24. Eslaminejad, S., R. Rahimi, and M. Fayazi, *Sepiolite-metal organic framework-iron oxide catalyst for degradation of Rhodamine B using Fenton-like process*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023. **152**: p. 105181. DOI: [10.1016/j.jtice.2023.105181](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105181)
25. Schwaminger, S., D. Bauer, P. Fraga-García, F. Wagner, and S. Berensmeier, *Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties*. CrystEngComm, 2017. **19**(2): p. 246-255. DOI: [10.1039/C6CE02421A](https://doi.org/10.1039/C6CE02421A)
26. Nadiki, H.H., M.A. Taher, H. Ashkenani, and I. Sheikhshoai, *Fabrication of a new multi-walled carbon nanotube paste electrode for stripping voltammetric determination of Ag (I)*. Analyst, 2012. **137**(10): p. 2431-2436. DOI: [10.1039/C2AN16004H](https://doi.org/10.1039/C2AN16004H)
27. Gellon, H., P. Gonzalez, and C. Fontan, *Square wave anodic stripping determination of silver using a carbon paste electrode modified with a strong acid ion-exchanger*. Analytical Letters, 2003. **36**(13): p. 2749-2765. DOI: [10.1081/AL-120025253](https://doi.org/10.1081/AL-120025253)
28. Ha, K.S., J.H. Kim, Y.S. Ha, S.S. Lee, and M.L. Seo, *Anodic stripping voltammetric determination of silver (I) at a carbon paste electrode modified with S₂O₂-donor podand*. Analytical Letters, 2001. **34**(5): p. 675-686. DOI: [10.1081/AL-100103211](https://doi.org/10.1081/AL-100103211)
29. Ye, R. and S.B. Khoo, *Continuous flow and flow injection stripping voltammetric determination of silver (I), mercury (II), and bismuth (III) at a bulk modified graphite tube electrode*. Electroanalysis, 1997. **9**(6): p. 481-489. DOI: [10.1002/elan.1140090610](https://doi.org/10.1002/elan.1140090610)
30. Zejli, H., J.H.-H. de Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, and K. Temsamani, *Stripping voltammetry of silver ions at polythiophene-modified platinum electrodes*. Talanta, 2007. **71**(4): p. 1594-1598. DOI: [10.1016/j.talanta.2006.07.052](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.052)
31. Raoof, J.B., R. Ojani, A. Alinezhad, and S.Z. Rezaie, *Differential pulse anodic stripping voltammetry of silver (I) using p-isopropylcalix [6] arene modified carbon paste electrode*. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2010. **141**(3): p. 279-284. DOI: [10.1007/s00706-010-0258-8](https://doi.org/10.1007/s00706-010-0258-8)