

شناسایی همزمان یون های فلزات سنگین توسط الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با اکسید زیر کونیوم/کربن های متخلخل مشتق شده از MOF

فاطمه امیری^۱، فرشته رئوف^{۲*}، مصطفی رحیم نژاد^۲، هدی ازوجی^۲ و کسری پیرزاده^۲

۱- گروه مهندسی شیمی (محیط زیست)، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

* ایمیل نویسنده مسئول: f.raouf@guilan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۹

چکیده

فلزات سنگین سمی یکی از عوامل خطرناک برای سلامتی موجودات زنده و محیط زیست است. در این مطالعه، یک حسگر الکتروشیمیایی جدید، انتخابی با استفاده از الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با اکسید زیر کونیوم/نانو ذرات کربن متخلخل (ZrO_2/NPC) برای تعیین همزمان یونهای سرب (Pb^{2+}) و کادمیوم (Cd^{2+}) تهیه شد. ماده ZrO_2/NPC از تجزیه حرارتی یک مرحله ای از MOF به دست آمد. جهت بررسی ویژگی های نمونه و الکتروکد تهیه شده از آنالیز های مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد اصلاح شده با استفاده از ولتامتری چرخه ای در محلول $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ ارزیابی شد که نشان دهنده فرآیند انتقال الکترون کنترل شده با انتشار، در سطح الکتروکد است. برای تجزیه و تحلیل کمی روش پالس تفاضلی مورد استفاده واقع شد. تحت شرایط تحلیلی بهینه، ولتاموگرام پالس تفاضلی در غلظت های مختلف یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} به طور همزمان توسط $ZrO_2/NPC/CPE$ ثبت شد. حد های تشخیص $0.61 \mu M$ و $1.43 \mu M$ به ترتیب برای Pb^{2+} و Cd^{2+} بدست آمدند. علاوه بر این، حساسیت، گزینش پذیری و بازیابی در نمونه های واقعی تعیین شد.

کلمات کلیدی

"الکتروکد خمیر کربن"، "حسگر الکتروشیمیایی"، "فلزات سنگین"، " ZrO_2 "، "ولتامتری پالس تفاضلی"

۱- مقدمه

خطی گسترده، برای تشخیص فلزات سنگین و همچنین سایر آلاینده های محیطی ایده آل در نظر گرفته شدند (Sivan et al. 2020). اصطلاح ولتامتری به طبقه ای از تکنیک های الکتروآنالیز اشاره دارد، که بیشترین کاربرد را در تعیین و اندازه گیری یون های فلزات سنگین در ماتریس های محیطی دارند (Bansod et al. 2017) که اطلاعات مربوط به آنالیت از طریق اندازه گیری جریان براساس تابعی از پتانسیل در یک سل حاوی سه الکتروکد: الکتروکد کار، الکتروکد مرجع و الکتروکد کمکی یا شمارنده به دست می آید (Farghaly et al. 2014, Bansod et al. 2017). نمودار ولتاژ-جریان حاصل ولتاموگرام نام دارد، به طوری که جریان در محور عمودی و پتانسیل در محور افقی نمایش داده می شود. مفهوم استفاده از پالس سیگنال ولتاژ با اشکال و دامنه های مختلف در اندازه گیری ولتامتری به عنوان ولتامتری پالس گفته می شود که از بین روشهای مختلف ولتامتری پالس، ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری موج مربعی به دلیل حساسیت بالا معمولاً بیشترین کاربرد را برای تجزیه و تحلیل دارند (Bansod et al. 2017). سنجش بر مبنای سیگنال های الکتریکی تولید شده توسط واکنش هایی که در سطح الکتروکدهای کار رخ می دهد، است (Cui 2017). الکتروکد خمیر کربن (CPE) یکی از محبوب ترین الکتروکد کار است که در سال ۱۹۵۸، توسط رالف آدام معرفی شد (Svancara et al. 2009). مهم ترین دلیل محبوبیت این نوع از حسگرهای الکتروشیمیایی روش افزودن مستقیم مواد است که نخستین بار بالدوین و راویچندران به مخلوط کردن مستقیم اصلاح کننده ها به خمیر کربن پرداختند. اصلاح سطح الکتروکد، افزایش پاسخ الکتروشیمیایی، تفکیک سیگنال های همپوشانی، کاهش

آلودگی فلزات سنگین یکی از جدی ترین مشکلات در جهان است که سلامتی میلیون ها انسان و اکوسیستم طبیعی را تهدید می کند (Sivan et al. 2020). فلزات سنگین عموماً به آن دسته از فلزات گفته می شود که دارای چگالی مخصوص بیش از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب باشند و شامل Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، جیوه (Hg^{2+})، آرسنیک (As^{3+}) و کروم (Cr^{3+} و Cr^{5+}) و مس (Cu^{2+}) می شود. منابع مختلف فلزات سنگین شامل هوازدگی طبیعی پوسته زمین، استخراج معادن، پساب های صنعتی، تخلیه فاضلاب، عوامل کنترل حشرات یا بیماری ها در محصولات و دفع نامناسب زباله های شهری است (Yusuf et al. 2018, 2014). (Jaishankar et al. 2014). نظارت بر این یونها، به ویژه Pb^{2+} و Cd^{2+} حتی در مقادیر کم به دلیل تأثیر شدید بر سیستم های ایمنی، عصبی و دستگاه گوارش توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Wang et al. 2014, Das and Sharma 2019). به این منظور، باید از روشهای تحلیلی کارآمد برای تعیین این یونهای سمی غیر قابل تجزیه استفاده کرد (Liu et al. 2017, Luo et al. 2014). روشهای حساس بسیاری برای تعیین مقدار یون های فلزی در منابع آبی از جمله؛ طیف سنجی جذب اتمی (AAS) و طیف سنجی جرمی پلاسما به روش القایی (ICP-MS) استفاده شده اند. اگرچه این روش ها بسیار حساس هستند اما شامل عملیات پیچیده، نگهداری پرهزینه، دستگاه گران قیمت و همچنین برای تجزیه و تحلیل به حجم نسبتاً زیادی از نمونه نیاز دارند (Chooto et al. 2010). در سال های اخیر، تکنیک های الکتروشیمیایی به دلیل حساسیت و دقت بالا، هزینه کم، پاسخ سریع، قابلیت جابجایی و همچنین ارائه دامنه دینامیکی

استیک (CH₃COOH)، Pb(NO₃)₂ و Cd(NO₃)₂ از سیگما و مرک خریداری شد. محلول های بافر استات (۰/۱ M) با استات سدیم (CH₃COONa) و اسید استیک (CH₃COOH) ساخته شدند. برای ساخت محلول های بافر استات با pH های متفاوت، pH متر (METTLER TOLEDO، سوئیس) استفاده شد. تمام اندازه گیری های تحلیلی توسط دستگاه پتانسیو استات / گالوانوستات (IVIUM TECHNOLOGY - VERTEX) با یک سل سه الکترودی انجام شد: (Ag/AgCl ۳ M) به عنوان الکترود مرجع، الکترود کمکی (از جنس پلاتین) و الکترود خمیر کربن برهنه یا اصلاح شده به عنوان الکترود کار.

• سنتز ZrO₂/NPC

سنتز 66-NH₂-UiO به روش حلال گرمایی طبق مطالعات قبلی انجام شد (Pirzadeh et al. 2020). در ابتدا ۰/۲۳۳g نمک ZrCl₄ در ۵۰ ml DMF حل شده و سپس به مدت ۱۰ min جهت یکنواخت شدن محلول، تحت فراصوت قرار گرفت. بعد از آن ۰/۲۲g NH₂-BDC به محلول اضافه شد و مجدداً به مدت ۱۰ min فراصوت شد. پس از آن، ۲ ml استیک اسید به عنوان مدولیتور به محلول اضافه شد و به منظور یکنواخت سازی محلول و همچنین شروع فرایند هسته زایی، محلول به مدت ۵ min فراصوت شد. محلول نهایی به اتوکلاو منتقل و در آن فن دار به مدت ۲۴h و در دمای ۱۲۰°C قرار داده شد. پس از اتمام زمان سنتز، اجازه داده شد تا اتوکلاو تا دمای محیط سرد شده و بعد از آن رسوبات تشکیل شده سه مرتبه با DMF تازه سانتریفوژ شدند و متعاقباً سه مرتبه دیگر با اتانول تازه جهت انجام فرایند تعویض حلال شست و شو شد تا حلال باقیمانده از بین برود. در نهایت، رسوبات سفید رنگ 66-NH₂-UiO به منظور خشک شدن در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۲h خشک شدند. در مرحله آخر، ZrO₂/NPC از تجزیه حرارتی 66-NH₂-UiO، در ۵۵۰°C با سرعت ۵ درجه بر دقیقه به مدت ۵ ساعت به دست آمد.

• تهیه حسگر

به منظور تهیه CPE اصلاح شده، ۰/۴۵ گرم گرافیت، ۰/۰۵ گرم ZrO₂/NPC و حدود ۳ قطره روغن پارافین در هاون برای مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه مخلوط شدند تا خمیر یکدستی بدست آید. خمیر حاصل به کمک سیم مسی درون لوله شیشه ای فشرده شد، که سیم مسی رابط الکتریکی است. معمولاً سطح CPE ها بر روی یک کاغذ سفید و تمیز صیقل داده می شود (تجدید می شود) تا زمانی که سطح صاف و آینه ای مشاهده شود. این کار بعد از انجام هر تست انجام می شود. NH₂-UiO/CPE و CPE برهنه به همین ترتیب تهیه شدند.

• روش تحلیلی

همانطور که اشاره شد، تجزیه و تحلیل الکتروشیمیایی در یک ایستگاه کاری الکتروشیمیایی با سه الکترود انجام شد که پتانسیل الکترود کار در محدوده (۱- الی ۰) ولت در مقابل الکترود مرجع Ag/AgCl در محلول بافر استات ۰/۱ M حاوی سدیم کلراید (۰/۰۱ M) و آنالیت های Cd²⁺ و Pb²⁺ (۱۰^{-۴} M) اعمال شد (با سرعت روبشی mV/s ۱۰۰). از روش DPV برای شناسایی آنالیت ها استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی و فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودهای برهنه و اصلاح شده توسط CV در محدوده ۰/۲- الی ۰/۸ ولت در محلول بافر استات ۰/۱ M حاوی سدیم کلراید (به عنوان حامل الکترون) و محلول های فروسانید/فری سیانید بررسی شده اند.

حد تشخیص و بهبود شرایط تحلیلی را به دنبال دارد (Kalcher et al. 2009). تا به امروز، CPE های اصلاح شده توجه زیادی در کاربردهای الکتروشیمیایی پیدا کرده اند. به عنوان مثال، در سال ۲۰۱۹، توزارا و همکارانش از یک پلیمر EDTA برای اصلاح CPE برای تعیین یونهای Pb²⁺ استفاده کردند (Touzara et al. 2019)، یا در کار دیگری، CPE آغشته به پلیمری منقوش برای تعیین Cd²⁺ توسط سمندری و همکارانش تهیه شد (Samandari et al. 2019). چارچوب های آلی فلزی (MOFs) به عنوان مواد متبلور متخلخل شناخته می شوند که شامل پیوندهای هماهنگی بین لیگاند های آلی و یونهای فلزی است (Roushaniet al. 2016). یا به عبارتی دیگر پلیمرهای هماهنگ متخلخل شامل گره های غیر آلی بی نهایت هستند، که توسط پیوند دهنده های آلی به یکدیگر متصل می شوند (Pirzadeh et al. 2020). ویژگی های خاصی مانند تخلخل بالا، فعالیت کاتالیزوری زیاد، سطح ویژه بزرگ، اندازه منافذ قابل تنظیم، آنها را به گزینه های مناسبی برای برنامه های مختلف مانند جذب، سنجش و ذخیره گاز تبدیل کرده است (Fang, Li et al. 2019). et al. 2019). با وجود این ویژگی های برجسته، در شرایط بدی مانند رطوبت بالا و دمای بالا برخی از ساختارهای MOF در معرض شکستگی و فروپاشی قرار می گیرند. با این حال میتوان از ویژگی پایداری حرارتی ضعیف MOF برای بدست آوردن کربن متخلخل از طریق تجزیه حرارتی استفاده کرد. کربن متخلخل که از این راه به دست می آید در مقایسه با نمونه معمولی دارای ویژگی هایی است: (۱) روش آماده سازی آسان (سنتز)، (۲) مساحت سطح بالا و ساختار منافذ منظم، (۳) بدست آوردن انواع کربن متخلخل دوپ شده با عملکردهای متفاوت (chen et al. 2020). از طریق این فرآیند، یونهای فلزی و لیگاند های آلی MOF به ترتیب به نانوذرات اکسید فلز و ساختارهای کربنی تبدیل می شوند (Liu et al. 2015). در بین MOF های متنوع، 66-NH₂-UiO از خوشه های فلزی زیرکونیوم و لیگاند ۲-آمینو-۱،۴-بنزن دی کربوکسیلات (NH₂-BDC) تشکیل شده است. به دلیل ساختار فشرده و پیوندهای قوی Zr-O، از ثبات شیمیایی و حرارتی خوبی برخوردار است (Wang et al. 2016). از نظر ساختاری، کاتیونهای Zr توسط هندسه ضد منشوری مربعی متصل شده به ۸ اتم اکسیژن متصل شده و یک واحد ساختاری ثانویه را تشکیل می دهند، به طوری که هر واحد به ۱۲ BDC دو طرفه متصل می شود (Pirzadeh et al. 2020). گروههای آمین آزاد در 66-NH₂-UiO می توانند مکانهای هماهنگی خوبی را برای یونهای فلزات سنگین آماده کنند (Sun et al. 2020). به منظور کاهش این نوع از آلودگی ها، ابتدا شناسایی و تعیین یون های فلز سنگین از اهمیت بالایی برخوردار است، از این رو، در مقاله حاضر، از ZrO₂ با پشتیبانی کربن متخلخل، برای اصلاح CPE استفاده شد. ZrO₂/NPC/CPE برای شناسایی همزمان یونهای Pb²⁺ و Cd²⁺ در محلول بافر استات مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- روش انجام تحقیق

• مواد و ابزار

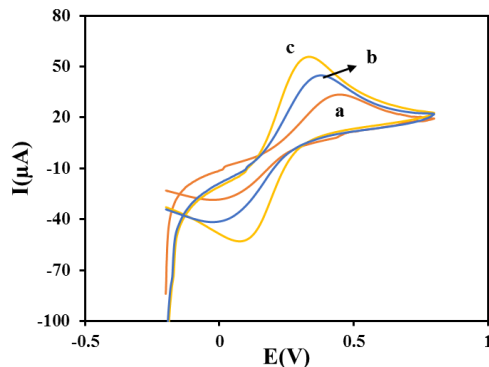
کلیه مواد شیمیایی از جمله، پودر گرافیت، روغن پارافین، سدیم کلراید، سدیم هیدروکسید، فری سیانید پتاسیم (K₃ [Fe (CN)₆]) و فروسیانید پتاسیم (K₄ [Fe (CN)₆])، ۲-آمینو ترفتالات اسید (NH₂-BDC)، ZrCl₄، اتانول، دی متیل فرمامید (DMF)، اسید

۳- نتایج

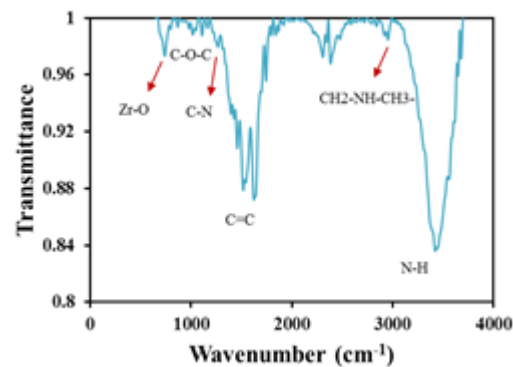
آنالیز مادون قرمز (FT-IR)

تجزیه و تحلیل FT-IR برای شناسایی گروه های عملکردی و شیمیایی ZrO_2/NPC انجام شد. قله های cm^{-1} ۳۴۲۱/۶۶ و cm^{-1} ۱۱۱۰/۱۴-۱۱۶۲/۵۳ به ترتیب ارتعاشات کششی N-H و C-O-C را نشان می دهد. قله هایی را که در محدوده cm^{-1} ۱۶۲۴/۴۶-۱۴۰۰ ظاهر می شوند می توان به ارتعاش کششی $C=C$ نسبت داد. قله مشاهده شده در cm^{-1} ۲۹۵۲/۶۸ مربوط به ارتعاشات $CH_2-NH-CH_3$ است. همچنین، باند در cm^{-1} ۷۳۹/۸ متعلق به ارتعاشات پیوند $Zr-O$ (ZrO_2) است. علاوه بر این، ارتعاشات کششی C-N در cm^{-1} ۱۲۶۶/۲۴ نشان داده شد. این خصوصیات نشان داد که ZrO_2/NPC با موفقیت سنتز شده است.

$[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ ۰/۱ M در محدوده ۰/۸ الی ۰/۲ ولت و با سرعت روبشی ۱۰۰ mV/s اجرا شد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود، قله های برگشت پذیر آندی و کاتدی به دست آمدند. ولتاموگرام $ZrO_2/NPC/CPE$ ، قله اکسیداسیون بالاتری را نشان داد و همچنین فاصله بین قله های آندی و کاتدی در مقایسه با سایر الکترودها کاهش یافته است، به این معنی که تعداد بیشتری از سایت های فعال در سطح $ZrO_2/NPC/CPE$ موجود است و انتقال الکترون با سرعت بیشتری در رابط تسهیل می شود. با مقایسه منحنی های b و c می توان هدایت ضعیف MOF ها را استنباط کرد. بنابراین، وجود ذرات ZrO_2 می تواند فعالیت کاتالیزوری الکتروده را بهبود بخشد و کربن متخلخل باعث انتقال الکترون ها می شود.



شکل ۳- ولتاموگرام چرخه ای (a) CPE برهنه، (b) NH_2 - $ZrO_2/NPC/CPE$ و (c) UiO/CPE



شکل ۱- طیف مادون قرمز نمونه ZrO_2/NPC

به منظور مطالعه فرایند انتقال الکترون (جرم) بر سطح $ZrO_2/NPC/CPE$ ، اثر سرعت روبشی مختلف (۱۰۰-۱۰ mV/s) به کمک CV در همان محلول بررسی شد. ولتاموگرام های چرخه ای $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ ۰/۱ M در شکل ۴-الف نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴-ب مشاهده می شود، جریان های قله های کاتدی و آندی به صورت معادله های خطی از ریشه مربع سرعت روبشی افزایش می یابد ($v^{1/2}$).

$$I_{pa} (\mu A) = 5/1325 v^{1/2} + 3/1768 \quad (1)$$

$$R^2 = 0/9943$$

$$I_{pc} (\mu A) = -4/9406 v^{1/2} + 2/9174 \quad (2)$$

$$R^2 = 0/9894$$

به دنبال مشاهدات به دست آمده و روابط خطی حاصل، فرآیند الکتروشیمیایی که در سطح $ZrO_2/NPC/CPE$ اتفاق می افتد، یک فرایند کنترل شده با انتشار است، که به طور کلی از معادله راندل-سویک (۳) پیروی می کند:

$$I = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

در صورتی که،

n: تعداد الکترونهای منتقل شده،

A: سطح فعال الکتروده (cm^2).

C: غلظت محلول $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ ،

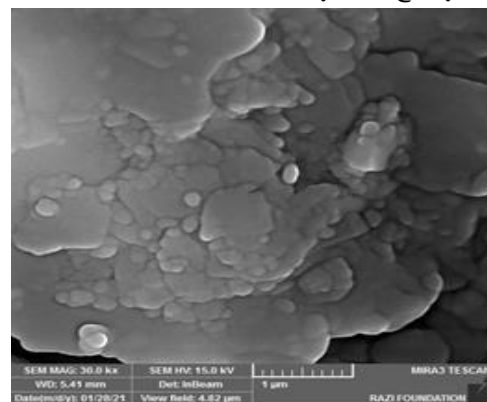
D: ضریب نفوذ $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ (cm^2/s) (7.6×10^{-6}) و

v: سرعت روبشی (V/s) (Mourya et al. 2019).

با استفاده از معادله (۳)، برای $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ ۰/۱ M در ۲۹۸ K $T = 1$ و $n = 1$ ، سطح فعال CPE برهنه و $ZrO_2/NPC/CPE$ به ترتیب cm^2 ۰/۰۴۵ و cm^2 ۰/۰۶۹۲ محاسبه شد که نشان می دهد

بررسی خصوصیات الکتروده

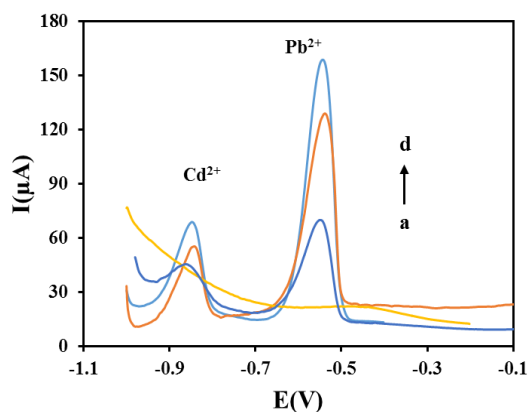
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) از CPE اصلاح شده در شکل ۲ برای مشاهده مشخصات ساختاری آن نشان داده شده است. شکل، مورفولوژی پوسته و ورق مانند گرفتاری در سطح CPE نشان می دهد که یک سطح یکنواختی از پراکندگی نانو ذرات سنتز شده در خمیر کربن را نشان داده و می تواند وجود نانوذرات در سطح CPE را تأیید کند.



شکل ۲- تصویر سطح $ZrO_2/NPC/CPE$

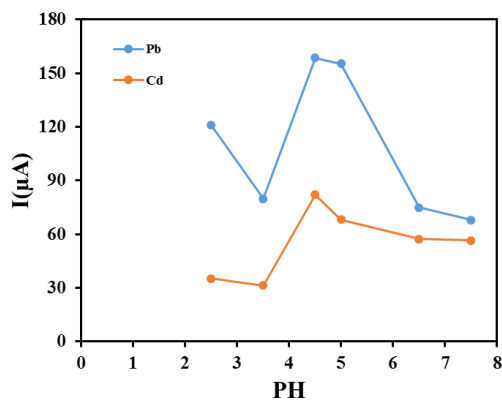
برای بررسی بیشتر، فعالیت الکتروکاتالیستی (a) CPE برهنه، (b) NH_2 - UiO/CPE و (c) $ZrO_2/NPC/CPE$ با استفاده از روش CV انجام شد. تجزیه و تحلیل CV در یک محلول حاوی پروب

شکل ۵، می توان به رسانایی بالای کربن متخلخل، سطح وسیع و ویژگی جذب خوب ذرات ZrO_2 نسبت به Pb^{2+} و Cd^{2+} اشاره کرد.



شکل ۵- ولتاموگرام پالس تفاضلی Pb^{2+} و Cd^{2+} به طور همزمان

اثر pH: از آنجایی که pH محلول بافر یک پارامتر اساسی در رفتار الکتروشیمیایی یون های فلز سنگین است یا به عبارتی دیگر عامل مهمی در جذب یون های فلزی بر روی مواد الکتروکاتالیزور است، اکسیداسیون Pb^{2+} و Cd^{2+} در pH های مختلف (۵/۷ و ۶/۵، ۴/۵، ۳/۵، ۲/۵) با استفاده از DPV مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. بهترین جریان در pH ۴/۵ مشاهده شد (با توجه به شکل ۶)، این بدان معنی است که در یک محیط با اسیدی پایین، حرکت الکترون ها تسریع می شود. در محیطی با pH بسیار کم، غلظت H^+ افزایش می یابد و H^+ به سرعت به H_2 کاهش می یابد، و در نهایت اکسیداسیون یونهای فلزی متوقف می شود. بنابراین، pH ۴/۵ به عنوان pH بهینه برای تشخیص همزمان یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} انتخاب شد.



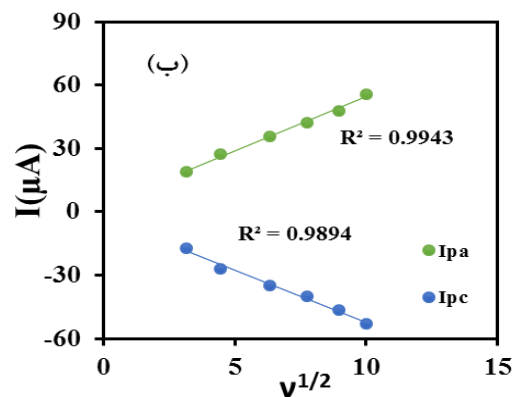
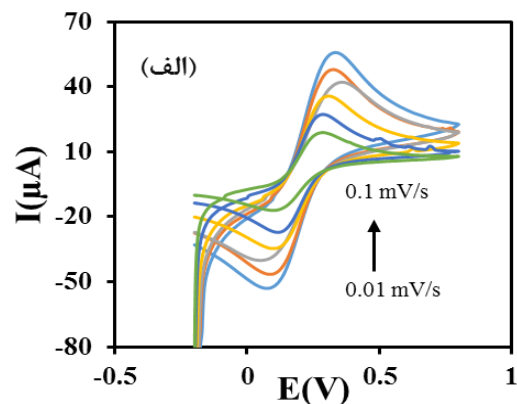
شکل ۶- اثر pH های مختلف بر جریان اکسایشی همزمان Pb^{2+} و Cd^{2+}

محاسبه حد تشخیص و حساسیت

تحت شرایط تحلیلی بهینه، ولتاموگرام پالس تفاضلی در غلظت های مختلف یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} به طور همزمان توسط $ZrO_2/NPC/CPE$ ثبت شد. طبق اطلاعات موجود در شکل ۷، جریان قله ها با افزایش غلظت، بدون تداخل، به صورت خطی افزایش می یابد. توابع کالیبراسیون خطی در دامنه $1-100 \mu M$ به شرح زیر به دست آمدند:

$$I_p = 1/4521 \mu A L mol^{-1} \times [Pb^{2+}] + 4/5673 \quad (4)$$

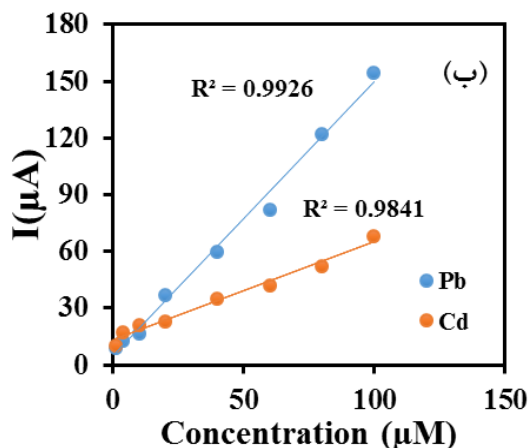
بعد از اصلاح الکتروکاتالیزور، سطح فعال الکتروکاتالیزور افزایش پیدا کرده است. علاوه بر این، با استفاده از معادله $R_f = A/A_{(geom)}$ که در آن $A_{(geom)}$ برابر است با مساحت هندسی ($0.3925 cm^2$) (Das and Sharma 2019)، ضریب زبری الکتروکاتالیزور برهنه و $ZrO_2/NPC/CPE$ به ترتیب $1/146$ و $1/763$ به دست آمد.



شکل ۷- (الف) ولتاموگرام چرخه ای در سرعت های روبشی متفاوت در سطح $ZrO_2/NPC/CPE$ ، (ب) کالیبراسیون بین جریان قله های کاتدی و آنودی و ریشه مربع سرعت روبشی.

مطالعه همزمان رفتار ولتامتری Pb^{2+} و Cd^{2+}

رفتار الکتروشیمیایی Pb^{2+} و Cd^{2+} ($10^{-4} M$) به طور همزمان، بر سطح برهنه CPE، (ب)، NH_2-UiO/CPE (ج) و $ZrO_2/NPC/CPE$ (د) با استفاده از روش DPV مورد مطالعه قرار گرفت. الکتروکاتالیزور در یک سل حاوی محلول بافر استات ($0.1 M$) با pH ۴/۵ و سدیم کلراید $0.1 M$ به عنوان الکترولیت غوطه ور شدند. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، قله های ولتامتری Pb^{2+} و Cd^{2+} به ترتیب در حدود -0.54 و -0.84 ولت ظاهر شدند. جریان های اکسیداسیون بالاتر به $ZrO_2/NPC/CPE$ تعلق دارد (μA) برای Pb^{2+} $158/74$ و $68/88 \mu A$ برای Cd^{2+} ، که نشان می دهد $ZrO_2/NPC/CPE$ حساسیت بیشتری نسبت به الکتروکاتالیزورهای دیگر دارد. قله های جریان اکسیداسیون Pb^{2+} و Cd^{2+} توسط CPE برهنه و NH_2-UiO/CPE به ترتیب $70/0.11$ و $45/50.1$ و $128/98$ و $55/395$ بدست آمدند. ظهور قله ها به اکسیداسیون فلزات سرب و کادمیوم تولید شده با کاهش یون های Pb^{2+} و Cd^{2+} در سطح الکتروکاتالیزورهای تهیه شده در پتانسیل های منفی مرتبط است. منحنی (الف) کاربرد $ZrO_2/NPC/CPE$ را در محلول شاهد نشان می دهد که هیچ قله ای مشاهده نشد. با توجه به نتایج و مقایسه الکتروکاتالیزورهای



شکل ۷- ولتاموگرام پالس تفاضلی همزمان یون های Pb^{2+} و Cd^{2+} در غلظت های در سطح $ZrO_2/NPC/CPE/CPE$ (ب) نمودار های معیار گیری با توجه به نمودار الف.

مطالعه اثر تداخلی و کادبرد عملی

به منظور ارزیابی قابلیت انتخابی حسگر ($ZrO_2/NPC/CPE$)، اثر حضور سایر کاتیون ها و آنیون ها مانند Mg^{2+} ، Mn^{2+} ، SO_4^{2-} ، Ca^{2+} ، Zn^{2+} و Co^{2+} به عنوان یون های مزاحم بررسی شد. از آنجا که این یون ها معمولاً در نمونه های آب وجود دارند، تأیید قابلیت انتخابی حسگر ضروری است. یونهای موجود به طور جداگانه، ابتدا بدون آنالیت های هدف (Pb^{2+} و Cd^{2+}) و سپس در حضور آنها، با غلظت ۱۰ برابر بیشتر از یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} در محلول بافر استات ($M/10$) با pH ۴/۵ توسط روش DPV مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. پس از اجرای آزمایش ها، هیچ پاسخ جریانی قبل از افزودن یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} مشاهده نشد، در حالی که با افزودن یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} پتانسیل قله ها تحت تأثیر قرار نگرفت، همچنین قله با تداخلی از یونهای دیگر دیده نشد یا به عبارتی حسگر پیشنهادی برای تشخیص یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} انتخابی عمل کرده است. شکل ۸ میزان جریان یون های فلزی در حضور و عدم حضور یون های مزاحم را نشان می دهد. برای بررسی عملکرد حسگر در نمونه آب حقیقی، از نمونه های آب چاه استفاده شد. یون های Pb^{2+} و Cd^{2+} به محلولهای آبی اضافه شدند و بعد اجرای آزمایش ها، میزان جریان به دست آمده در معادلات (۴) و (۵) قرار گرفت، سپس غلظت یون های فلزی محاسبه شد. و در نهایت مطابق رابطه (۱۰) درصد بازیابی به دست آمد. همانطور که نتایج در جدول ۲ مشاهده می شود، می توان گفت حسگر برای تعیین Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه های آب حقیقی مناسب بود.

$$\text{بازیابی (\%)} = \frac{\text{مقدار یافت شده}}{\text{مقدار اضافه شده}} \times 100 \quad (10)$$

۴- نتیجه گیری

تحقیق حاضر تهیه CPE اصلاح شده با ZrO_2/NPC را برای تعیین همزمان Pb^{2+} و Cd^{2+} پیشنهاد می کند. ZrO_2/NPC به عنوان اصلاح کننده با روش ساده یک مرحله ای تجزیه حرارتی از $UiO-NH_2$ تهیه شد.

$$R^2 = 0.9926$$

$$I_p = 0.5238 \mu A L mol^{-1} \times [Cd^{2+}] + 12/952 \quad (5)$$

$$R^2 = 0.9841$$

علاوه بر این، حد تشخیص (LOD) و حد کمی (LOQ) را می توان از معادلات (۶) و (۷) تعیین کرد.

$$LOD = 3\sigma/m \quad (6)$$

$$LOD = 10\sigma/m \quad (7)$$

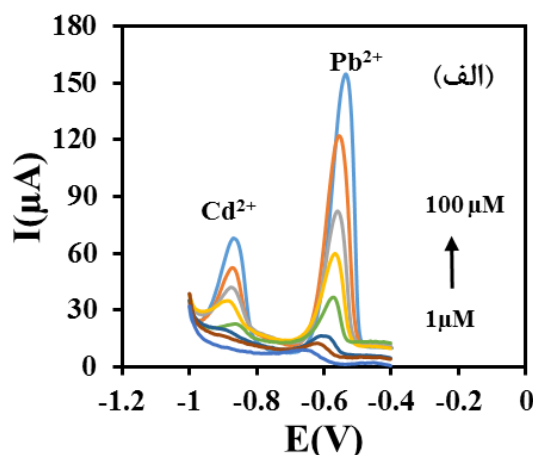
به طوری که، σ : انحراف معیار در محلول شاهد و m : شیب معادله رگرسیون (Mourya et al. 2019).

LOD برای یونهای Pb^{2+} و Cd^{2+} به ترتیب $0.619 \mu M$ و $0.43 \mu M$ و همچنین LOQ به ترتیب $1/92 \mu M$ و $4/5 \mu M$ برای Pb^{2+} و Cd^{2+} محاسبه شدند. به کمک رابطه چگالی جریان (نسبت جریان به مساحت سطح فعال که محاسبه شد) بر حسب غلظت های مختلف، روابط خطی با ضریب رگرسیون 0.9926 برای Pb^{2+} و 0.9841 برای Cd^{2+} خواهد داشت. شیب توابع به دست آمده (معادله ۸ و ۹) بیانگر حساسیت حسگر است، که در اینجا، حساسیت $ZrO_2/NPC/CPE$ نسبت به Pb^{2+} $20.984 \mu A \cdot \mu M^{-1} \cdot Cm^{-2}$ و نسبت به Cd^{2+} $7.75 \mu A \cdot \mu M^{-1} \cdot Cm^{-2}$ تخمین زده شد.

$$Y = 20.98 X + 66 \quad (8)$$

$$Y = 7.5701 X + 187/17 \quad (9)$$

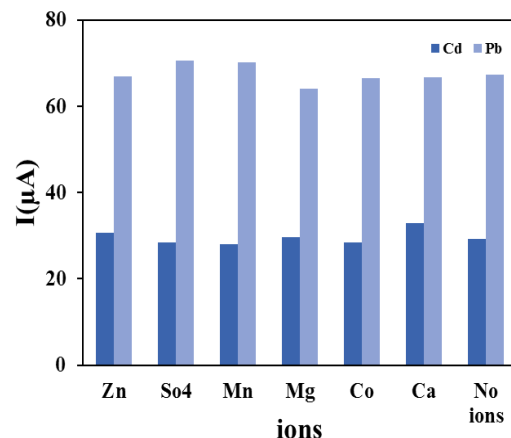
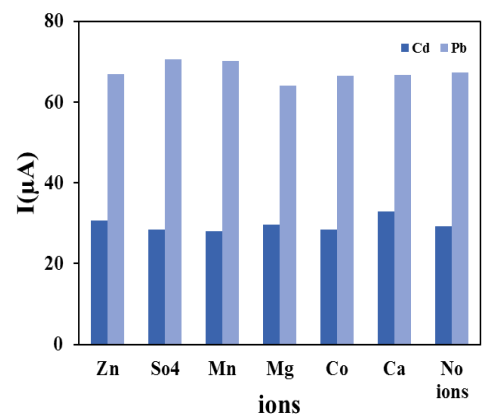
مقایسه ای از حسگر حاضر با سایر حسگرهای الکتروشیمیایی گزارش شده در مطالعات پیشین، برای تعیین و تشخیص Pb^{2+} و Cd^{2+} در جدول ۲ نشان داده شده است. به نظر می رسد، حسگر توسعه یافته نتایج قابل قبولی داشته و حساسیت خوبی نسبت به آنالیتها، به ویژه یونهای Pb^{2+} دارد.



در شرایط آزمایشی بهینه، از $ZrO_2/NPC/CPE$ برای تشخیص یونهای فلزی به وسیله DPV استفاده شد. حسگر پیشنهادی دارای فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب، سطح فعال زیاد، رسانایی خوب و جذب مناسب نسبت به این آنالیت ها است. LOD، به ترتیب برای Pb^{2+} و Cd^{2+} ، $0.619 \mu M$ و $1.43 \mu M$ محاسبه شد. همچنین نتایج بازایی در نمونه آب چاه، نتایج قابل قبولی را از کاربرد عملی $ZrO_2/NPC/CPE$ در نمونه واقعی نشان داد. علاوه بر این، اثر یون های مزاحم در تشخیص یون های Pb^{2+} و Cd^{2+} ناچیز بود. بنابراین حسگر تهیه شده قابلیت سنجش یون های فلز سنگین را به طور همزمان داشته و میتوان آن را برای سنجش دیگر یون های فلز سنگین یا آنالیت های محیطی دیگر پیشنهاد کرد. همچنین ZrO_2/NPC را به عنوان اصلاح کننده در سطح الکترودهای دیگر، برای نظارت های محیطی و بالینی مد نظر داشت.

سپاس گزاری

با تشکر از مرکز تحقیقات سوخت زیستی و انرژی های تجدید پذیر در دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به خاطر امکانات آزمایشگاهی.



شکل ۸- اثر یون های مزاحم بر جریان یون های Pb^{2+} و Cd^{2+}

جدول ۱- مقایسه الکترودهای اصلاح شده در این پروژه با سایر پروژه ها

منبع	روش مورد استفاده	حد تشخیص (μM)		محدوده خطی (μM)		الکتروده
		Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	
et al. Nguyen 2012	CV	۱۱	۷/۶	۵۰-۱۰۰۰۰	۱۰-۱۰۰۰۰	$TiO_2/ZrO_2/CPE$
Dey et al. 2011	ASV	۰/۱۵	۰/۰۵۷	-	-	Bi film on CPE modified nafion film embedded with MWCNT
Batista et al. 2020	ASV	-	۰/۰۸۶۹	-	۰/۲۴۱-۱/۴۵	MOF/CPE
Ourari et al. 2018	SWASV	۰/۱۶	۰/۳	۱-۳۰	۰/۱-۳۰	Bentonite/CPE
Devnani et al. 2015	SWASV	۰/۷۶۸	۰/۰۴۴	۱/۷۸-۶/۲۵	۰/۲۴-۲/۴	gold NP modified anthocyanin-based CPE
Kudr et al. 2015	DPV	۰/۵۳۵	۰/۱۴۴	۵/۳-۸۸/۹	۲/۸-۴۸/۳	mercury film modified carbon tip
Gao et al. 2016	DPASV	۰/۰۳۵	۰/۰۴۹	۰/۱-۱۰	۰/۱-۱۰	hydroxyapatite / Nafion/GCE
Li et al. 2015	SWASV	۰/۰۳۵	۰/۰۵۹۵	۰/۱-۲	۰/۰۴-۲۰	Fe_3O_4/GCE
Chu et al. 2019	DPASV	۰/۱۴	۰/۰۶۲	۱-۱۰۰	۱-۱۰۰	ZIF-8-CS/GCE
این پروژه	DPV	۱/۴۳	۰/۶۱۹	۱-۱۰۰	۱-۱۰۰	$ZrO_2/NPC/CPE$

جدول ۲- تعیین همزمان یون های Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه آب چاه

بازیابی (%)		مقدار یافت شده (μM)		مقدار اضافه شده (μM)		نمونه
Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	
۱۰۳	۹۵/۲۳	۲۰/۷۵	۵/۷۱۴	۲۰	۶	۱
۱۰۰/۲	۹۲/۷	۴/۱	۳/۷۰۸	۴	۴	۲

منابع

- Sivan, S. K., Shankar, S. S., Kandambath Padinjareveetil, A., Pilankatta, R., Kumar, V. S., Mathew, B., ... & Varma, R. S. (2020). Fabrication of a Greener $TiO_2@$ Gum Arabic-Carbon Paste Electrode for the Electrochemical Detection of Pb^{2+} Ions in Plastic Toys. *ACS omega*, 5(39), 25390-25399.
- Yusuf, A., Olasehinde, A., Mboringong, M. N., Tabale, R. P., & Daniel, E. P. (2018). Evaluation of heavy metals concentration in groundwater around Kashere and its environs, upper Benue trough, Northeastern Nigeria. *Global Journal of Geological Sciences*, 16(1), 25-36.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60-72.
- Das, T. R., & Sharma, P. K. (2019). Sensitive and selective electrochemical detection of Cd^{2+} by using bimetal oxide decorated Graphene oxide ($Bi_2O_3/Fe_2O_3@ GO$) electrode. *Microchemical Journal*, 147, 1203-1214.
- Wang, Z., Wang, H., Zhang, Z., & Liu, G. (2014). Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199, 7-14.
- Luo, X., Huang, W., Shi, Q., Xu, W., Luan, Y., Yang, Y., ... & Yang, W. (2017). Electrochemical sensor based on lead ion-imprinted polymer particles for ultra-trace determination of lead ions in different real samples. *RSC advances*, 7(26), 16033-16040.
- Liu, G., Chen, J., Hou, X., & Huang, W. (2014). A highly-sensitive electrochemical sensor for the simultaneous detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} using liquid phase-exfoliated graphene. *Analytical Methods*, 6(15), 5760-5765.
- Chooto, P., Wararatananurak, P., & Innuphat, C. (2010). Determination of trace levels of $Pb(II)$ in tap water by anodic stripping voltammetry with boron-doped diamond electrode. *Sci. Asia*, 36(2), 143-157.
- Bansod, B., Kumar, T., Thakur, R., Rana, S., & Singh, I. (2017). A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosensors and Bioelectronics*, 94, 443-455.
- Farghaly, O. A., Hameed, R. A., & Abu-Nawwas, A. A. H. (2014). Analytical application using modern electrochemical techniques. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9(1), 3287-3318.
- Cui, Y. (2017). Electronic materials, devices, and signals in electrochemical sensors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 64(6), 2467-2477.
- Švancara, I., Vytrás, K., Kalcher, K., Walcarius, A., & Wang, J. (2009). 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*, 21(1), 7-28.
- Kalcher, K., Svancara, I., Buzuk, M., Vytras, K., & Walcarius, A. (2009). Electrochemical sensors and biosensors based on heterogeneous carbon materials. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 140(8), 861-889.
- Touzara, S., Amlil, A., Saâdane, H., Laghlimi, C., & Chtaini, A. (2019). EDTA-Modified Carbon Paste Composite for Electrochemical Determination of $Pb(II)$ Ions. *J Material Sci Eng*, 8(546), 2.
- Samandari, L., Bahrami, A., Shamsipur, M., Farzin, L., & Hashemi, B. (2019). Electrochemical preconcentration of ultra-trace Cd^{2+} from environmental and biological samples prior to its determination using carbon paste electrode impregnated with ion imprinted polymer nanoparticles. *International journal of environmental analytical chemistry*, 99(2), 172-186.
- Roushani, M., Valipour, A., & Saedi, Z. (2016). Electroanalytical sensing of Cd^{2+} based on metal-organic framework modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233, 419-425.

- Pirzadeh, K., Esfandiari, K., Ghoreyshi, A. A., & Rahimnejad, M. (2020). CO₂ and N₂ adsorption and separation using aminated UiO-66 and Cu₃(BTC)₂: A comparative study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37(3), 513-524.
- Li, J., Gong, J. L., Zeng, G. M., Zhang, P., Song, B., Cao, W. C., ... & Ye, J. (2019). The performance of UiO-66-NH₂/graphene oxide (GO) composite membrane for removal of differently charged mixed dyes. *Chemosphere*, 237, 124517.
- Fang, X., Chen, X., Liu, Y., Li, Q., Zeng, Z., Maiyalagan, T., & Mao, S. (2019). Nanocomposites of Zr (IV)-based metal-organic frameworks and reduced graphene oxide for electrochemically sensing ciprofloxacin in water. *ACS Applied Nano Materials*, 2(4), 2367-2376.
- Chen, S., Huang, R., Zou, J., Liao, D., Yu, J., & Jiang, X. (2020). A sensitive sensor based on MOFs derived nanoporous carbons for electrochemical detection of 4-aminophenol. *Ecotoxicology and environmental safety*, 191, 110194.
- Liu, S. C., Yue, Z. F., & Liu, Y. (2015). Mesoporous carbon-ZrO₂ composites prepared using thermolysis of zirconium based metal-organic frameworks and their adsorption properties. *Journal of Porous Materials*, 22(2), 465-471.
- Wang, Y., Chen, H., Hu, X., & Yu, H. (2016). Highly stable and ultrasensitive chlorogenic acid sensor based on metal-organic frameworks/titanium dioxide nanocomposites. *Analyst*, 141(15), 4647-4653.
- Sun, X., Chen, Y., Xie, Y., Wang, L., Wang, Y., & Hu, X. (2020). Preparation of a chemically stable metal-organic framework and multi-walled carbon nanotube composite as a high-performance electrocatalyst for the detection of lead. *Analyst*, 145(5), 1833-1840.
- Mourya, A., Sinha, S. K., & Mazumdar, B. (2019). Glassy carbon electrode modified with blast furnace slag for electrochemical investigation of Cu²⁺ and Pb²⁺ metal ions. *Microchemical Journal*, 147, 707-716.
- Nguyen, P. K. Q., & Lunsford, S. K. (2012). Electrochemical response of carbon paste electrode modified with mixture of titanium dioxide/zirconium dioxide in the detection of heavy metals: Lead and cadmium. *Talanta*, 101, 110-121.
- Dey, M. K., Satpati, A. K., Sahoo, S., Kameswaran, R., Reddy, A. V. R., & Mukherjee, T. (2011). Bi-Film on a carbon paste electrode modified with nafion film embedded with multiwall carbon nano tubes for the determination of heavy metals. *Analytical Methods*, 3(11), 2540-2546.
- Batista, L. C. D., Santos, T. I. S., da Silva Santos, V. H. F., de Oliveira, J. B. L., de Moura Santos, E. C. M., da Silva, D. R., & Martínez-Huitle, C. A. (2020). Metal-organic Framework-Modified Carbon Paste Electrode for Determining Lead in Aqueous Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 15, 10081-10092.
- Ourari, A., Tennah, F., Ruíz-Rosas, R., Aggoun, D., & Morallón, E. (2018). Bentonite modified carbon paste electrode as a selective electrochemical sensor for the detection of cadmium and lead in aqueous solution.
- Devnani, H., & Satsangee, S. P. (2015). Green gold nanoparticle modified anthocyanin-based carbon paste electrode for voltammetric determination of heavy metals. *International journal of environmental science and technology*, 12(4), 1269-1282.
- Kudr, J., Nguyen, H. V., Gumulec, J., Nejdil, L., Blazkova, I., Ruttkay-Nedecky, B., ... & Kizek, R. (2015). Simultaneous automatic electrochemical detection of zinc, cadmium, copper and lead ions in environmental samples using a thin-film mercury electrode and an artificial neural network. *Sensors*, 15(1), 592-610.
- Gao, F., Gao, N., Nishitani, A., & Tanaka, H. (2016). Rod-like hydroxyapatite and Nafion nanocomposite as an electrochemical matrix for simultaneous and sensitive detection of Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 212-218.
- Li, W. J., Yao, X. Z., Guo, Z., Liu, J. H., & Huang, X. J. (2015). Fe₃O₄ with novel nanoplate-stacked structure: Surfactant-free hydrothermal synthesis and application in detection of heavy metal ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 749, 75-82.
- Chu, Y., Gao, F., Gao, F., & Wang, Q. (2019). Enhanced stripping voltammetric response of Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ by ZIF-8 and its electrochemical analytical application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 835, 293-300.

Simultaneous detection of heavy metal ions using MOF-derived zirconium oxide/porous carbon modified carbon paste electrodes

Fateme Amiri¹; Fereshteh Raouf^{2,*}; Mostafa Rahimnejad³; Hoda Ezoji⁴, and Kasra Pirzadeh⁵

1- MSc., Department of Chemical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

*2- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

3- Professor, Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

4- Ph.D., Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

5 -Ph.D., Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

* Email Address: f.raouf@guilan.ac.ir

Abstract

Toxic heavy metals are one of the most dangerous agents for the organism health and the environment. In this study, a new, selective electrochemical sensor was prepared using zirconium oxide/porous carbon nanoparticles (ZrO₂/NPC) modified carbon paste electrode for simultaneous determination of lead (Pb²⁺) and cadmium (Cd²⁺) ions. ZrO₂/NPC material was obtained from one-step calcination of MOF. Infrared analysis and scanning electron microscopy were used to evaluate the characteristics of the sample and the prepared electrode. The electrochemical behavior of the modified electrode was evaluated using cyclic voltammetry in [Fe (CN)₆]^{3-/4} solution, which represents the electron transfer process is controlled by diffusion, at the electrode surface. For quantitative analysis differential pulse voltammetry method was used. Under optimal analytical conditions, differential pulse voltammograms at different concentrations of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions were recorded simultaneously by ZrO₂ / NPC / CPE. and detection limits of 0.61 μM and 1.43 μM were calculated for Pb²⁺ and Cd²⁺, respectively. In addition, sensitivity, selectivity, and recovery were determined in real water samples.

Introduction

Heavy metal pollution is one of the most serious problems in the world that threatens the health of millions of people and the natural ecosystem. Heavy metals are generally referred to as those metals that have a specific gravity of more than 5 g / cm³ and include Pb²⁺, Cd²⁺, mercury (Hg²⁺), arsenic (As⁺ and As³⁺), chromium (Cr³⁺ and Cr⁶⁺) and copper. (Cu²⁺). Various sources of heavy metals include natural weathering of the earth's crust, mining, industrial effluents, sewage disposal, insect or disease control agents in crops, and improper disposal of municipal waste. For this purpose, efficient analytical methods should be used to determine these non-degradable toxic ions. There are many sensitive methods for determining the amount of metal ions in water sources, including atomic absorption spectroscopy (AAS) and induced plasma mass spectrometry (ICP-MS) have been used. Although these methods are very sensitive, they involve complex operations, costly maintenance, expensive equipment, and require a relatively large sample size for analysis. In recent years, electrochemical techniques have been considered ideal for the detection of heavy metals as well as other environmental pollutants due to their high sensitivity and accuracy, low cost, fast response, mobility, as well as providing a wide linear dynamic range. Organic metal frameworks (MOFs) are known as porous crystalline materials that contain coordinated bonds between organic ligands and metal ions. In other words, porous coordinated polymers contain infinite inorganic nodes, which are joined together by organic binders. Special features such as high porosity, high catalytic activity, large specific surface area, adjustable pore size, make them suitable options for various applications such as gas absorption, measurement, and storage. Despite these salient features, in poor conditions such as high humidity and high temperatures, some MOF structures are subject to breakage and collapse. However, the poor thermal stability property of MOF can be used to obtain porous carbon by thermal decomposition. Through this process, metal ions and MOF organic ligands are converted to metal oxide nanoparticles and carbon structures, respectively. Among the various MOFs, NH₂-UiO-66 has good chemical and thermal stability due to its compact structure and strong Zr-O bonds. Structurally, Zr cations are attached to 8 oxygen atoms by a square anti-prism geometry to form a secondary structural unit, so that each unit is attached to 12 two-way BDCs with free amine groups in NH₂-UiO-66 can prepare good coordination sites for heavy metal ions. Therefore, in the present paper, ZrO₂

was used to modify CPE and $ZrO_2 / NPC / CPE$ was studied to simultaneously identify Pb^{2+} and Cd^{2+} ions in acetate buffer solution.

Material and Methods

All chemicals including graphite powder, paraffin oil, sodium chloride, sodium hydroxide, potassium ferric cyanide $K_3[Fe(CN)_6]$ and potassium ferrocyanide $K_4[Fe(CN)_6]$, 2-amino terephthalate (NH_2 -BDC) $ZrCl_4$, ethanol, dimethylformamide (DMF), acetic acid (CH_3COOH), $Pb(NO_3)_2$ and $Cd(NO_3)_2$ were purchased from Sigma and Merck. NH_2 -UiO-66 was synthesized by heat solvent method. First, 0.223 g of $ZrCl_4$ salt was dissolved in 50 ml of DMF and then sonicated for 10 min to uniform solution. Then 0.22 g NH_2 -BDC was added to the solution and sonicated again for 10 min. After that, 2 ml of acetic acid was added to the solution as a modulator and the solution was sonicated for 5 min to homogenize the solution and to start the nucleation process. The final solution was transferred to an autoclave and placed in a fan oven for 24h at $120^\circ C$. At the end of the synthesis time, the autoclave was allowed to cool to ambient temperature and then the formed precipitates were centrifuged three times with fresh DMF and then washed three times with fresh ethanol to replace the solvent to remove the remaining solvent. Disappear. Finally, the white NH_2 -UiO-66 precipitates were dried for drying at $120^\circ C$ for 12 h. Finally, ZrO_2 / NPC was obtained from the thermal decomposition of $UiO-66-NH_2$, at 550 at $5^\circ C$ for 5h. To prepare the modified CPE, 0.45 g of graphite, 0.05 g of ZrO_2 / NPC and about 3 drops of paraffin oil were mixed in a mortar for 15 to 20 minutes to obtain a homogeneous dough. The resulting paste was pressed into the glass tube with the help of copper wire, which is the electrical wire of the copper interface. The surface of the CPEs is usually polished on a clean white paper until a smooth, mirror-like surface is observed. This is done after each test

Conclusion

The present study proposes the preparation of ZrO_2 / NPC -modified CPE for the simultaneous determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} . ZrO_2 / NPC was prepared from $UiO-NH_2$ as a modifier by a simple one-step thermal decomposition method. Under optimal experimental conditions, $ZrO_2 / NPC / CPE$ was used to detect metal ions by DPV. The proposed sensor has good electrocatalytic activity, high active surface area, good conductivity, and good adsorption to these analytes. LOD was calculated for Pb^{2+} and Cd^{2+} , $0.619 \mu M$ and $1.43 \mu M$, respectively. Also, the recovery results in the well water sample showed acceptable results from the practical application of $ZrO_2 / NPC / CPE$ in the real sample. In addition, the effect of disturbing ions on the detection of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were negligible. Therefore, the prepared sensor could measure heavy metal ions simultaneously and it can be recommended for measuring other heavy metal ions or other environmental analytes. It also considered ZrO_2 / NPC as a modifier at the surface of other electrodes for environmental and clinical monitoring.

Keywords

Carbon paste electrode; Differential pulse voltammetry; Electrochemical sensor; Heavy metals; ZrO_2