

Synthesis and characterization of Fe₃O₄/Polyaniline microtube composite as electrochemical sensor for Lead (II) detection

Mohammad Reza Mahmoudian*

Department of Chemistry, Faculty of Science University of Farhangian, Tehran, Iran

Received: 29.09.2021 Revised: 16.01.2022 Accepted: 08.02.2022

Doi link: [10.22055/jrmb.2022.17415](https://doi.org/10.22055/jrmb.2022.17415)

Abstract

In the present study, Fe₃O₄/polyaniline micro-tube nanocomposite (Fe₃O₄/PAn MT-NCs) was synthesized and used as a sensitive material for the detection of lead (II) cation to enhance the performance of glassy carbon electrode (GCE). The results of the scanning electron microscope (SEM) and X-Ray diffraction (XRD) confirmed the morphology of PAn MTs and the presence of Fe₃O₄ nanoparticles respectively. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results showed a decrease in the electron transfer resistance in the Fe₃O₄/PAn MT-NCs/GCE due to the presence of PAn MTs. The increase in the available surface area of the Fe₃O₄ / PAn MT-NCs/GCE in comparison with bare GCE was confirmed by the increase of the capacitive properties in the EIS results. The improved GCE showed high selectivity, sensitivity 1.452 μA.nM⁻¹.cm⁻² to the detection of lead (II) cation, and a limitation of detection (LOD) 0.027 nM.

Keywords: Lead cation, Modified electrode, Nanoparticles, Micro tube, Voltammetry, Fe₃O₄/Polyaniline

*Corresponding Author: mr.mahmoudian@cfu.ac.ir



سنتر و خصوصیت سنجی کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله به‌عنوان

حسگر الکتروشیمیایی برای تشخیص کاتیون‌های سرب (II)

محمدرضا محمودیان*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۰۷ ویرایش نهایی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۶ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۹

Doi link: [10.22055/jrmb.2022.17415](https://doi.org/10.22055/jrmb.2022.17415)

چکیده

در کار حاضر کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله سنتر شد و به‌عنوان یک ماده حساس برای تشخیص کاتیون سرب (II) جهت بهبود عملکرد الکتروکد کربن شیشه‌ای (GCE) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی و پراش اشعه ایکس به ترتیب ریخت میکرولوله‌های پلی‌آنیلین و حضور نانو ذرات Fe_3O_4 را تأیید نمود. از طرف دیگر، نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، کاهش مقاومت الکتریکی الکتروکد بهبود یافته با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله به دلیل حضور میکرولوله‌های پلی‌آنیلین را تأیید نمود. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس یک افزایش در خواص خازنی الکتروکد بهبود یافته در مقایسه با الکتروکد کربن شیشه‌ای را تأیید نمود که نشان دهنده افزایش سطح قابل دسترس الکتروکد بهبود یافته بود. الکتروکد حاصل یک انتخاب پذیری بالا، حساسیت $1.452 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{nM}^{-1}$ به تشخیص کاتیون سرب (II) و حد تشخیص 0.27 nM را با توجه به نتایج آزمایش‌ها نشان داد.

کلیدواژگان: کاتیون سرب، الکتروکد اصلاح شده، نانو ذرات، میکرولوله، ولتامتری، Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین

مقدمه

در سال‌های اخیر آلودگی آب‌های آشامیدنی و مواد غذایی به فلزات سنگین یک مشکل بزرگ در بین جوامع انسانی شناخته شده است. این درحالی است که، این نوع آلودگی‌ها به مانند آلودگی‌های با منشأ آلی، با حرارت دادن قابل برطرف شدن نمی‌باشد [۱]. بر پایه توصیه‌های سازمان جهانی بهداشت، سطح آلودگی مواد غذایی با کاتیون فلزات سنگین نظیر کاتیون‌های سرب، جیوه، کروم و دیگر کاتیون‌ها می‌بایست مرتباً بررسی و تعیین گردد [۲]. تاکنون روش‌های گوناگونی نظیر رنگ

سنجی [۳]، طیف سنجی جرمی [۴]، نشر و جذب اتمی [۵]، طیف سنجی فلورسانس [۶] و تکنیک‌های الکتروشیمیایی [۷] برای تجزیه‌های کمی و کیفی کاتیون فلزات سنگین معرفی شده‌اند، که در بین این روش‌ها، تکنیک‌های الکتروشیمیایی به دلایل مختلف نظیر ارزانی، سادگی و قابل قبول بودن میزان حساسیت آنها، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۸ و ۹]. از طرفی حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل قابل حمل بودن مورد توجه عموم مردم نیز قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر به کارگیری فناوری نانو در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی یک بهبود

* نویسنده مسئول: mr.mahmoudian@cfu.ac.ir

میزان حساسیت الکتروود در تشخیص کاتیون سرب (II) داشته باشد. بر پایه این راهبرد استفاده از الکترواکتیو پلیمرها نظیر پلی آنیلین می تواند نقش به سزایی در ۱- افزایش هدایت الکتریکی [۱۸] ۲- کاهش قیمت الکتروود در مقایسه با استفاده از نانو ذرات طلا و نقره داشته باشد. مونومرهای آنیلین نشان داده اند که نه تنها با تغییر نوع الکتروولیت و ماده اکسید کننده آنها، پلیمرهایی با هدایت الکتریکی متفاوت تولید می کنند بلکه ریخت های مختلفی را نیز از خود نشان می دهند [۱۸]. در این کار بر پایه راهبرد تشریح شده نانو ذرات Fe_3O_4 در مجاورت میکرولوله های پلی آنیلین سنتز شده و توانایی کامپوزیت حاصل به عنوان ماده بهبود دهنده عملکرد الکتروود کربن شیشه ای به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی برای تشخیص کاتیون سرب (II) مورد تحقیق قرار گرفته است.

کارهای آزمایشگاهی

مواد شیمیایی و معرف های مورد استفاده

تمام مواد شیمیایی از قبیل $FeCl_2$ ، $FeCl_3$ ، مونومر آنیلین از شرکت آلد ریچ-سیگما خریداری شد، استیک اسید، سدیم استات که در تهیه بافر استاتی مورد استفاده قرار گرفت از شرکت مرک خریداری شد. محلول بافر با غلظت ۰/۱ مولار و pH=6 تهیه شد. pH=6 بر اساس حداکثر جریان مشاهده شده مربوط به پیک کاهشی کاتیون سرب تنظیم شد.

سنتز میکرولوله های پلی آنیلین

در فرایند سنتز میکرولوله های پلی آنیلین مراحل زیر به اجرا درآمد: در ابتدا یک محلول ۰/۴ مولار استیک اسید و ۱/۲ مولار متانول با نسبت حجمی ۱:۱ آماده گردید. سپس ۱/۸۲ میلی لیتر مونومر آنیلین را به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول تهیه شده در مرحله اول اضافه می شود. اضافه کردن مونومر آنیلین به محلول تهیه شده

چشمگیری را در حساسیت این ابزارها در تشخیص آلودگی های ناشی از فلزات سنگین ایجاد کرده است. در میان فلزات سنگین، تشخیص وجود کاتیون سرب در مواد غذایی و آب آشامیدنی اهمیت به سزایی به دلیل اثر گذاری شدید بر روی سیستم های عصبی دارد [۲]. به همین دلیل ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی شناساگر کاتیون سرب با به کارگیری نانوفناوری مورد توجه قرار گرفته است. محققین نشان داده اند که الکترودهای ساخته شده با نانوذرات طلا و یا نقره قابلیت خوبی برای تشخیص کاتیون های سرب را دارا می باشند [۱۰-۱۳]. با این حال، در رابطه با کارایی الکترودهای ساخته شده با نانو ذرات طلا یک اثر یون مزاحم ناشی از وجود کاتیون های کادمیوم مشاهده می شود، در حالی که الکترودهای ساخته شده با نانو ذرات نقره این محدودیت را ندارد [۱۰ و ۱۲]. استفاده از نانو کامپوزیت های MWCNTs/نانوذرات کرومی Fe_3O_4 در ساخت الکترودهای حساس به سرب (II) به عنوان بهبود دهنده الکتروود کربن شیشه ای (GCE) با عملکرد مناسب ثابت کرد که نانوذرات کرومی Fe_3O_4 می توانند کاندید مناسبی در توسعه نانو حسگرهای الکتروشیمیایی تشخیصی کاتیون سرب (II) در نظر گرفته شوند [۱۴]. تحقیقات اخیر بر روی نانو کامپوزیت های حاصل از گرافن اکسید و Fe_3O_4 نیز عملکرد نانو ذرات Fe_3O_4 را به عنوان یک ماده حساس به کاتیون سرب (II) تأیید نمود [۱۵]. کاهش اندازه نانوذرات و مقدار تجمع آنها دو عاملی هستند که می توانند در افزایش سطح قابل دسترس نانوذرات اثر گذاشته و برهم کنش مؤثر بین سطح الکتروود بهبود یافته با نانو مواد با آنالیت را افزایش دهد [۱۶ و ۱۷]. از طرف دیگر، افزایش رسانایی و یا به عبارت دیگر جبران کاهش رسانایی الکتریکی الکتروودی که با نانوذرات Fe_3O_4 بهبود یافته است می تواند تأثیر به سزایی بر روی

¹ Glassy carbon electrode

میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (FESEM^۱) (Quanta 200F) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی جزئیات بیشتر از ریخت کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله و پلی‌آنیلین میکرولوله از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM^۲) (Philips CM200, at an operating voltage of 200 kV) استفاده گردید.

از پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction) (Siemens, D5000) برای شناسایی و مطالعه کریستال Fe_3O_4 مورد استفاده قرار گرفت. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

(FT-IR /FT-FIR spectrometer) (Spectrum ۴۰۰) برای تأیید سنتز پلی‌آنیلین مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌های ولتامتری با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات ساخت شرکت مترو اهم (Ecochemie, PGSTAT-302N, Metrohm Autolab, Netherland) در یک سل سه الکترودی شامل یک الکترود کمکی پلاتین، الکترود کار بهبود یافته کربن شیشه‌ای (GCE) و الکترود مرجع Ag/AgCl انجام گردید. دانسیته جریان با استفاده از محاسبه سطح فعال الکترود با استفاده از معادله Randles–Šev/cik و نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای محاسبه گردید [۲۰].

تهیه الکترود کربن شیشه‌ای بهبود یافته با

کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله

۱ میلی‌گرم از کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله، پلی‌آنیلین میکرولوله و Fe_3O_4 به صورت جداگانه در ۱ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده برای ۱۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک برای تهیه یک محلول کاملاً یکنواخت پخش گردید. سپس ۱۰ میکرولیتر از هر محلول بر روی الکترودهای کربن شیشه‌ای به صورت

در شرایط چرخش محلول با سرعت ۴۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق انجام می‌گردد (محلول ۱). از طرف دیگر به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول اولیه که شامل استیک اسید و متانول به نسبت ۱:۱ حجمی-حجمی می‌باشد، ۵/۷۱ گرم آمونیوم پرسولفات اضافه می‌شود. پس از انحلال کامل، این محلول به یکباره به محلول ۱ اضافه می‌شود. سپس مخلوط حاصل در یک شرایط ساکن در درون یخچال در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۰ ساعت نگهداری شده و پس از آن، بعد از فیلتر کردن، با آب و متانول شستشو شده و برای ۲۴ ساعت در آون تحت خلاء خشک می‌گردد [۱۹].

سنتز کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله

۰/۱ گرم از میکرولوله پلی‌آنیلین تهیه شده در مرحله قبل را در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با استفاده از دستگاه التراسونیک برای ۲۰ دقیقه پخش می‌گردد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار FeCl_2 ، ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار FeCl_3 به آرامی به ۲۰۰ میلی‌لیتر مخلوط حامل میکرولوله‌های پلی‌آنیلین اضافه می‌گردد و برای ۱۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰ rpm چرخانده می‌شوند. در مرحله بعد با استفاده از محلول آمونیاک، pH به ۱۰ رسانده می‌شود (در حالی که محلول در حال چرخش است). این شرایط برای ۳ ساعت حفظ می‌گردد. بعد از گذشت ۳ ساعت، ۱۰ میلی‌لیتر هیدرازین ۰/۰۱ مولار به مخلوط در حال چرخش اضافه شده و دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده می‌شود. بعد از گذشت ۵ ساعت در این شرایط دمایی، مخلوط فیلتر شده و شستشو می‌گردد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌گردد.

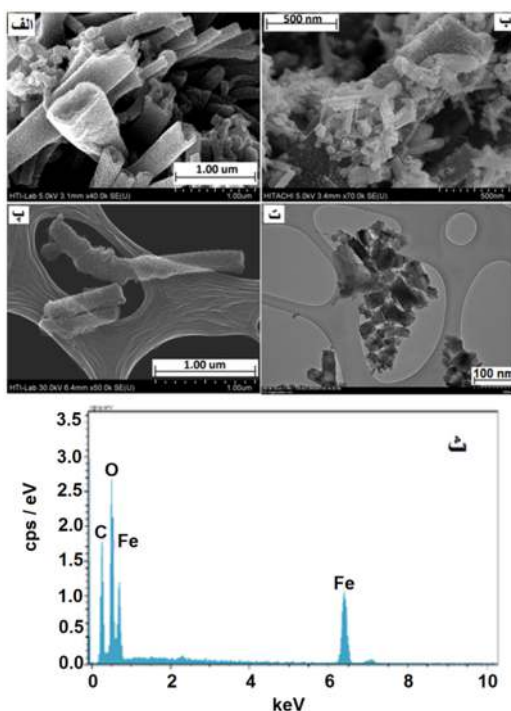
دستگاه‌های مورد استفاده

ریخت‌شناسی کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله و پلی‌آنیلین میکرولوله با استفاده از

^۲ Transmission electron microscopy

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope

قابل مشاهده می‌باشد. برای بررسی بیشتر و دریافت جزئیات کامل‌تر در رابطه با ریخت و اندازه میکرولوله‌های پلی‌آنیلین (شکل ۱پ) و نانو ذرات (شکل ۱ت) از TEM بهره برده شد. نتایج نشان می‌دهد که اندازه نانو ذرات Fe_3O_4 برابر با $27 \pm 5 \text{ nm}$ می‌باشد. همچنین نتایج حاصل نشان می‌دهد، با ایجاد میکرولوله‌های پلی‌آنیلین، می‌توان با حداقل مقدار پلیمر سطح قابل دسترس بیشتری برای پراکنده شدن نانو ذرات Fe_3O_4 ایجاد نمود، این در حالیست که نانو ذرات Fe_3O_4 نیز به نوبه خود سطح قابل دسترس بیشتری برای برهم‌کنش با آنالیت ایجاد می‌کنند. (شکل ۱ث) پراش انرژی پرتو ایکس کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله را نشان می‌دهد.



شکل ۱- الف: تصاویر FESEM میکرولوله‌های پلی‌آنیلین و ب: کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله. پ: تصاویر TEM میکرولوله‌های پلی‌آنیلین و ت: نانو ذرات و ث: پراش انرژی پرتو ایکس کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله.

منبع عناصر اکسیژن و آهن از Fe_3O_4 بوده در حالی که منبع کربن از پلی‌آنیلین میکرولوله می‌باشد. همچنین درصد وزنی هر عنصر در جدول ۱ آورده شده است.

جداگانه چکانده شد تا خشک شود. برای تسریع در فرایند خشک شدن الکترودها، از آون با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد استفاده شد. لازم به ذکر است سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای قبل از بهبود با کامپوزیت با استفاده از پولیش با پودر آلومینا و شستشو با متانول و آب دو بار تقطیر شده تمیز گردید. پس از خشک شدن الکترودها، برای افزایش پایداری مواد قرار گرفته شده بر روی سطح الکترودها از نفیون ۱۱۷ (۱٪ جرمی-حجمی) به مقدار ۴ میکرولیتر استفاده گردید که بر روی الکترودها چکانده شد. پس از خشک شدن نفیون الکترودها آماده آزمایش بودند.

بحث و نتیجه‌گیری

چگونگی انتخاب مواد و راهبرد

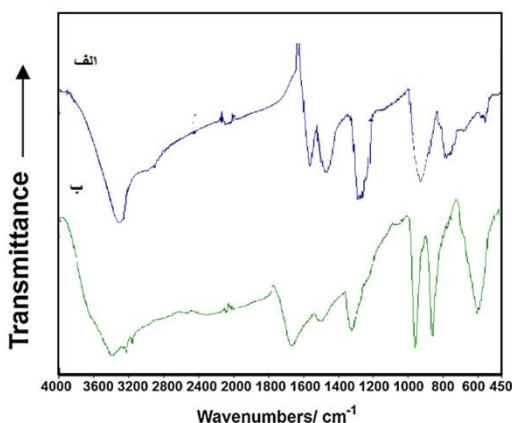
هدف از این پروژه ساخت حسگر الکتروشیمیایی تشخیص دهنده کاتیون سرب بوده و بر پایه مطالعات گذشته افزایش حداکثری جریان عبوری حاصل از واکنش اکسایش و کاهش در سطح حسگر، تأثیر اساسی بر روی حساسیت حسگر خواهد داشت. بر پایه این راهبرد افزایش سطح قابل دسترس مواد بهبود دهنده الکترودها کربن شیشه‌ای با استفاده از فناوری نانو و افزایش هدایت الکتریکی ماده بهبود دهنده در این پروژه مد نظر قرار گرفت که به ترتیب نانو ذرات Fe_3O_4 و میکرولوله‌های پلی‌آنیلین برای حصول به این اهداف مورد توجه قرار گرفتند.

نتایج حاصل از FESEM و TEM و EDX و XRD

ریخت میکرولوله‌های پلی‌آنیلین (شکل ۱الف) و کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله (شکل ۱ب) با استفاده از FESEM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به‌طور واضح میکرولوله‌های پلی‌آنیلین را در هر دو شکل تأیید کرده و از طرفی قرارگیری نانو ذرات Fe_3O_4 بر روی سطح میکرولوله‌های پلی‌آنیلین به خوبی

نتایج حاصل از FTIR کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله

از خصوصیت سنجی FTIR برای تأیید حضور پلی‌آنیلین در کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله استفاده گردید. شکل ۳ (الف و ب) به ترتیب طیف FTIR پلی‌آنیلین و کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله را نشان می‌دهد. در طیف FTIR پلی‌آنیلین پیک مشاهده شده در 3434 cm^{-1} مربوط گروه N-H می‌باشد که در طیف FTIR کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله علاوه بر گروه N-H می‌توان گروه OH مربوط به آب که ناشی از جذب رطوبت توسط نانو ذرات Fe_3O_4 باشد را نیز مشاهده نمود که با پیک مربوط به N-H همپوشانی کرده است.



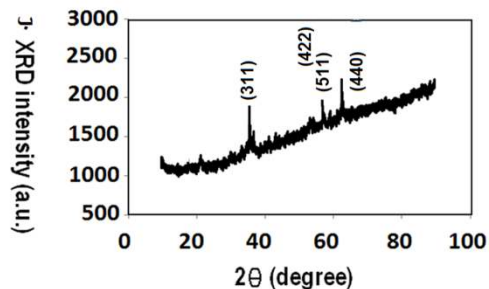
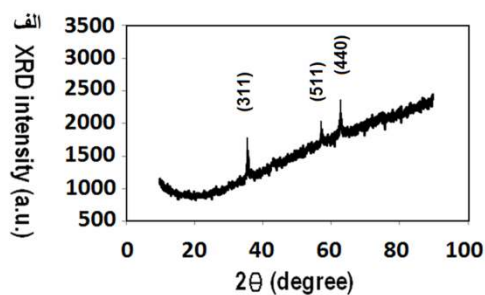
شکل ۳- طیف FTIR: الف: پلی‌آنیلین و ب: کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله.

خط شیب‌دار بین 1700 cm^{-1} تا 2800 cm^{-1} تأیید کننده حضور الکترون‌های آزاد مؤثر در هدایت الکتریکی پلی‌آنیلین می‌باشد [۲۱]. حضور دو پیک 1570 cm^{-1} و 1297 cm^{-1} از طرفی پیک مربوط به N-H تأیید کننده پلیمریزاسیون آنیلین و پیوندهای C-N-C و C-NH-C می‌باشند. از طرف دیگر پیک موجود در 580 cm^{-1} در FTIR کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O می‌باشد که تأیید کننده حضور نانو ذرات Fe_3O_4 می‌باشد.

جدول ۱. درصد وزنی عناصر موجود در کامپوزیت/ پلی‌آنیلین میکرولوله Fe_3O_4

عنصر	Fe	O	C
درصد وزنی/ %	۳۸٫۴۸	۳۲٫۸۳	۲۸٫۶۹

شکل ۲ (الف و ب) به ترتیب نتایج XRD نانو ذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله را نشان می‌دهد. هر دو نتیجه، شدت‌هایی را که مربوط به پیک‌های (۳۱۱) و (۵۱۱) و (۴۴۰) که منطبق با کد مرجع ۰۰-۰۰۱-۱۱۱۱ (مگنتیت) می‌باشد را نشان می‌دهند. نتایج تأیید می‌کند که کاتیون‌های آهن (II) و (III) در فرایند سنتز کامپوزیت حتی در حضور میکرولوله‌های آنیلین به مگنتیت تبدیل گردیده‌اند.

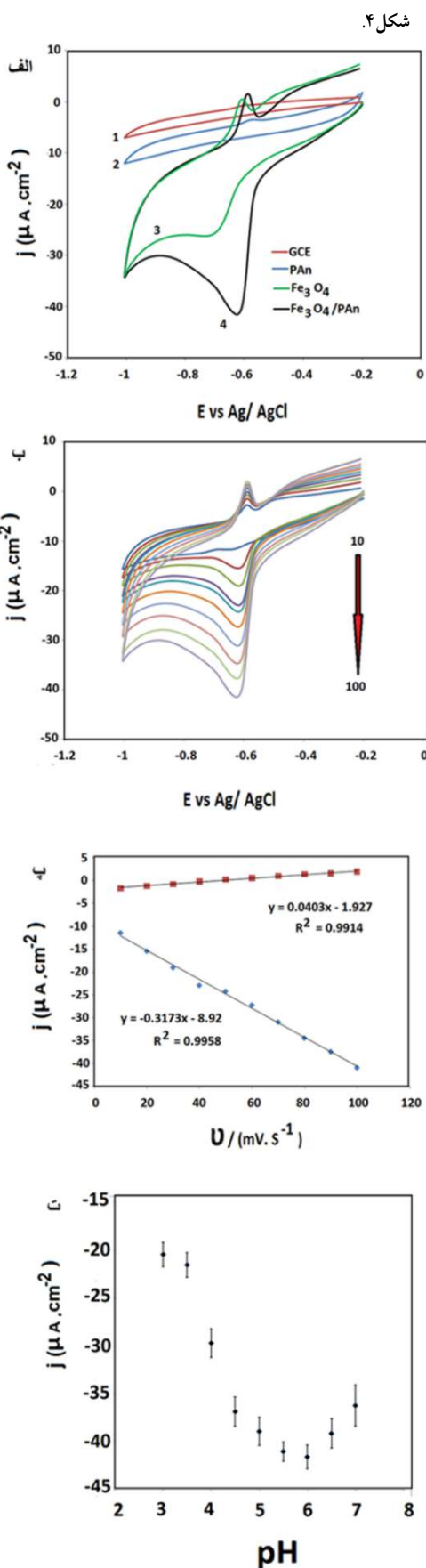


شکل ۲- نتایج XRD: الف: نانو ذرات Fe_3O_4 و ب: کامپوزیت Fe_3O_4 / پلی‌آنیلین میکرولوله.

از طرف دیگر این نتایج عدم حضور ناخالصی را نیز تأیید می‌نماید چرا که نتایج هیچ‌گونه پیک اضافه‌ای را نشان نمی‌دهد.

نتایج مطالعات الکتروشیمیایی کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین میکرولوله

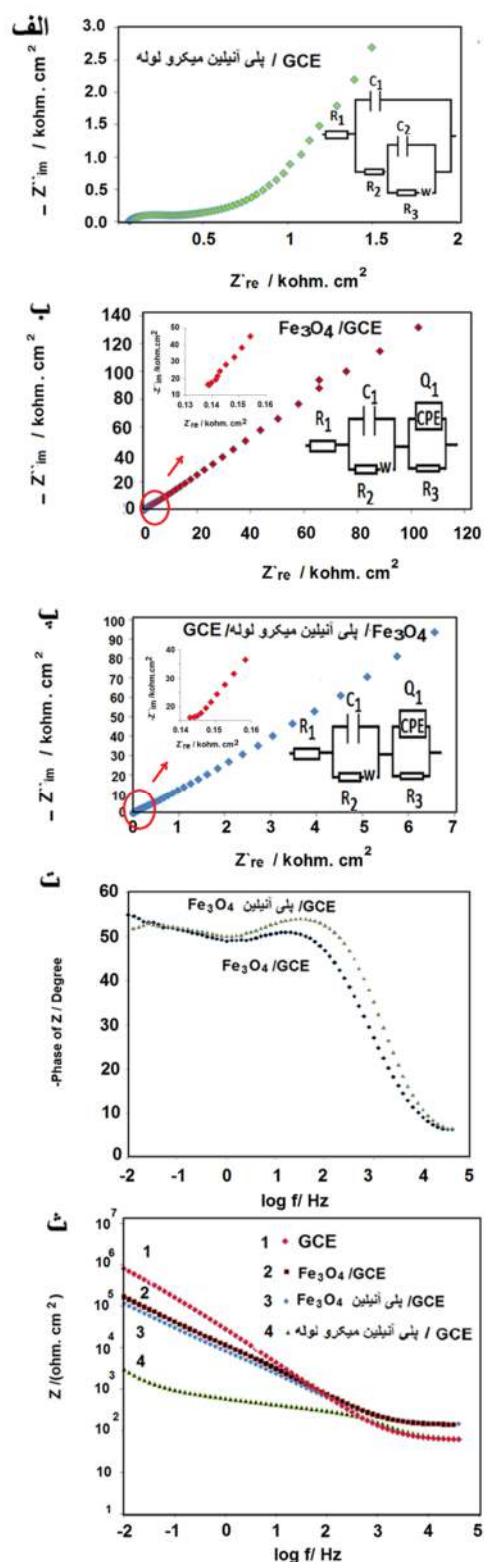
رفتار الکتروشیمیایی کاتیون سرب بر روی الکتروود GCE (شکل ۴ الف)، الکتروود بهبود داده شده با پلی آنیلین میکرولوله (شکل ۴ الف ۲)، الکتروود بهبود داده شده با نانوذرات Fe_3O_4 (شکل ۴ الف ۳) و الکتروود بهبود داده شده با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین میکرولوله با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴ الف ۴). محلول الکتروولیت مورد بررسی، محلول بافری شده کاتیون سرب (II) (۱۰ میلی مولار) توسط محلول ۰/۱ مولار استیک اسید و سدیم استات با $\text{pH}=6$ در نظر گرفته شد. سرعت اسکن $100 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ و دامنه ولتاژ ۰/۲- تا -۱ ولت برای تمام الکتروودها تعیین گردید. نتایج نشان می‌دهد که جریان مربوط به پیک کاهش در حضور الکتروود بهبود یافته با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین نسبت به دیگر الکتروودها افزایش یافته است. پیک مربوط به اکسایش سرب در ولتاژ ۰/۵- ولت کارایی کامپوزیت جریان مربوط به اکسایش و کاهش در مقابل افزایش سرعت اسکن نشان می‌دهد که، واکنش الکتروود یک واکنش کنترل شده با سطح است (شکل ۴ پ). [۲۲]. شکل ۴ اثر pH محلول بافری شده بر روی پیک کاهشی را نشان می‌دهد که در $\text{pH}=6$ به حداکثر جریان کاهشی می‌رسد. شکل ۴. رفتار الکتروشیمیایی کاتیون سرب (II) بر روی: (الف ۱) الکتروود GCE، (الف ۲) الکتروود بهبود داده شده با پلی آنیلین میکرولوله، (الف ۳) الکتروود بهبود داده شده با نانوذرات Fe_3O_4 و (الف ۴) الکتروود بهبود داده شده با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین میکرولوله با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول بافری شده کاتیون سرب (II) (۱۰ میلی مولار) توسط محلول ۰/۱ مولار استیک اسید و سدیم استات با $\text{pH}=6$ ، (ب) نتایج ولتامتری‌های چرخه‌ای الکتروود بهبود داده شده با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین میکرولوله با افزایش سرعت اسکن در محلول بافری شده، (پ) افزایش جریان مربوط به اکسایش و کاهش در مقابل افزایش سرعت اسکن، (ت) اثر pH محلول بافری شده بر روی پیک کاهشی.



میکرولوله و (ث) نمودارهای Z در مقابل $\log f$ الکترودهای بهبود یافته که در محلول کترولیت ۱۰ میلی مولار کاتیون سرب (II) بافری شده با $\text{pH}=6$ استیک اسید/سدیم استات

خصوصیت‌های الکتروشیمیایی الکترودهای GCE بهبود یافته با: پلی آنیلین (شکل ۵الف)، نانو ذرات Fe_3O_4 (شکل ۵ب) و کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین میکرولوله (شکل ۵پ) با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۵ نمودارهای نایکویست و مدار معادل الکترودهای بهبود یافته که در محلول کترولیت (۱۰ میلی مولار) کاتیون سرب (II) در محلول بافری شده با $\text{pH}=6$ استیک اسید/سدیم استات را نشان می‌دهد. در مدارهای معادل R_1 مربوط به مقاومت محلول بوده و این در حالی است که R_2 و R_3 مربوط به مقاومت الکتريکی پلی آنیلین میکرولوله بوده که به ترتیب مقاومتی است که در مقابل عبور یون‌ها از پلیمر و مقاومت قطبش (پلاریزاسیون) مربوط به ناحیه اتصال پلی آنیلین با سطح الکترودهای GCE می‌باشد [۲۳].

با اضافه شدن نانو ذرات Fe_3O_4 مقاومت الکتريکی افزایش یافته و تأثیر آن به ویژه در R_3 دیده می‌شود. مشاهده خط مستقیم با زاویه ۴۵ درجه در نمودار نایکویست الکترودهای بهبود داده شده نشان دهنده عنصر واربرگ (W) می‌باشد که تأیید کننده یک فرایند دیفیوژن (انتشار) از محلول به سمت الکترودهای بهبود یافته از طرفی افزوده شدن Fe_3O_4 نه تنها در خواص خازنی اثر داشته و منجر به تغییر نوع خازنی (C) به شبه خازنی (Q) می‌گردد، بلکه در نهایت منجر به تغییر مدار معادل می‌گردد. برای درک بهتر مدارهای معادل، نمودار فاز در مقابل تغییرات فرکانس آورده شده است (شکل ۵ت). مقایسه نمودارها به خوبی نشان دهنده کاهش مقاومت در مقابل انتقال بار در حضور پلی آنیلین میکرولوله بوده و نتایج حاصل از مدار الکتريکی معادل نیز (جدول ۲) این بهبود را تأیید می‌کند. تغییرات Q که مربوط به خواص سطح و گونه‌های فعال بوده و از یکسو افزایش آن نشانگر افزایش سطح قابل دسترس بوده و



شکل ۵- خصوصیت‌های الکتروشیمیایی الکترودهای GCE بهبود یافته با: (الف) پلی آنیلین، (ب) نانو ذرات Fe_3O_4 و (پ) کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین میکرولوله، نمودارهای نایکویست و مدار معادل (ت) نمودار تغییر زاویه فاز: نانو ذرات Fe_3O_4 و کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی آنیلین

شکل ۶ نتایج حاصل از آمپرومتری حاصل از دیفرانسیل پالس ولتامتری (DPV) را نشان می‌دهد. این تحقیقات بر روی عملکرد الکتروود بهبود داده شده با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله در دامنه غلظتی ۰٫۵ تا ۵ نانو مولار از کاتیون سرب (II) در محلول بافری شده با $\text{pH}=6$ استیک اسید/سدیم استات انجام گردید. هر محلول با غلظت مشخص سه بار مورد سنجش آمپرومتری قرار گرفت. شکل ۶ب خط کالیبراسیون با معادله خطی $y = -1.452 \times (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nM}^{-1}) + 0.071$ با $R^2=0.991$ و حساسیت $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nM}^{-1}$ ۱٫۴۵۲ را مشخص می‌کند. حد تشخیص (LOD) و حد کمی (LOQ) با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید [۲۴].

$$\text{LOD} = \frac{3S_B}{b} \quad (1) \quad \text{LOQ} = \frac{10S_B}{b} \quad (2)$$

در معادلات ۱ و ۲ S_B و b به ترتیب عبارتند از انحراف استاندارد محلول شاهد و شیب نمودار کالیبراسیون که در شکل ۶ب مشاهده می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که LOD و LOQ به ترتیب برابر با 0.027 nM و 0.091 nM می‌باشد.

در جهت بررسی میزان بازیابی الکتروود بهبود داده شده با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین میکرولوله، سه غلظت متفاوت ۰٫۵، ۱٫۵ و ۵۵ نانو مولار از کاتیون سرب (II) به‌طور جداگانه با محلول بافری شده با $\text{pH}=6$ استیک اسید/سدیم استات به حجم رسانده شد و غلظت آنها چهار بار پیاپی با الکتروود بهبود یافته با استفاده از روش DPV و خط کالیبراسیون مورد بررسی قرار گرفت. درصد بازیابی و انحراف استاندارد نسبی (RSD) در جدول ۳ آورده شده است. جدول ۳ کیفیت و قابلیت الکتروود بهبود داده شده در تعیین غلظت‌های مشخص را نشان می‌دهد. جهت بررسی پایداری الکتروود بهبود یافته برای تشخیص سرب (II) از روش ولتامتری چرخه‌ای در فاصله زمانی ۲۴ و ۴۸ ساعت و ۱۴ روز پس از آماده سازی الکتروود استفاده شد. نتایج نشان داد

از سوی دیگر افزایش C که مربوط به خواص خازنی در الکتروود GCE بهبود یافته با کامپوزیت Fe_3O_4 /پلی‌آنیلین در اثر حضور پلی‌آنیلین میکرولوله است، نشان دهنده بهبود خواص الکتروشیمیایی می‌باشد. در رابطه با الکترواکتیو پلیمرها و به‌ویژه پلی‌آنیلین، به‌خوبی شناخته شده است که افزایش تأثیر به‌سزایی در افزایش خواص خازنی داشته و همچنین، این مواد با دارا بودن حالت‌های اکسایشی و کاهش‌ی در نتیجه امکان انجام واکنش اکسایش و کاهش، می‌تواند خواص یک شبه‌خازن را از خود نشان دهند. یک شبه‌خازن معمولاً مقدار بیشتری ظرفیت در هر گرم نسبت به خازن دو لایه الکتروشیمیایی ذخیره می‌کند، زیرا بخش عمده‌ای از مواد (نه فقط لایه سطحی) واکنش نشان می‌دهد [۲۳]. این تأثیر مثبت پلی‌آنیلین میکرولوله در کامپوزیت با نانو ذرات Fe_3O_4 نیز مشاهده می‌گردد. نمودارهای باد (شکل ۵ث) با نمایش تغییرات $\log f$ در مقابل اثر هر یک از اجزای ترکیب بر بهبود GCE و اثر آن بر روی مقاومت الکتریکی را تأیید می‌نماید. کاهش مقاومت الکتریکی الکتروودهای بهبود یافته تأثیر به‌سزایی بر روی بازده و کارایی حسگر الکتروشیمیایی دارد.

جدول ۲. نتایج حاصل از مدار الکتریکی معادل

پلی‌آنیلین میکرولوله/ GCE	نانوذرات Fe_3O_4 /GCE	پلی‌آنیلین میکرولوله/ نانوذرات Fe_3O_4 /GCE	GCE	
۷۴٫۲	۷۶٫۷	۷۶٫۸	۷۸٫۹	$R_1(R_s)$ ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)
1.01×10^3	1.54×10^3	1.49×10^3	1.97×10^6	R_2 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)
۲۵٫۶۲	۱۹٫۶۰	۳۴٫۳۰	۰٫۰۷	C_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)
-	۰٫۲۲۰	۰٫۳۳۴	۰٫۰۸۰	Q_1/Y_0 ($\text{mOhm}^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)
-	۰٫۶۶۵	۰٫۶۲۷	۰٫۸۰۴	n_1
۱٫۶۶۰	۰٫۲۱۶	۰٫۲۹۶۰	-	WY_0 ($\text{mS} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$)
۲۴۹٫۴	1.04×10^4	1.02×10^3	1.6×10^6	R_3 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)
۰٫۷۵۶	-	-	-	C_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)

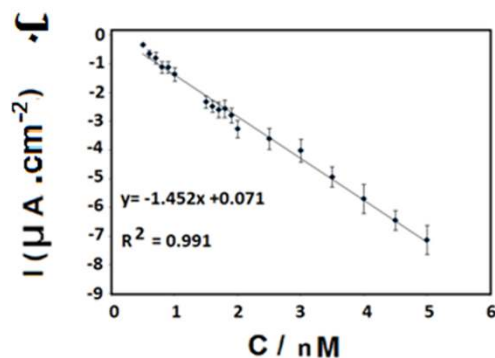
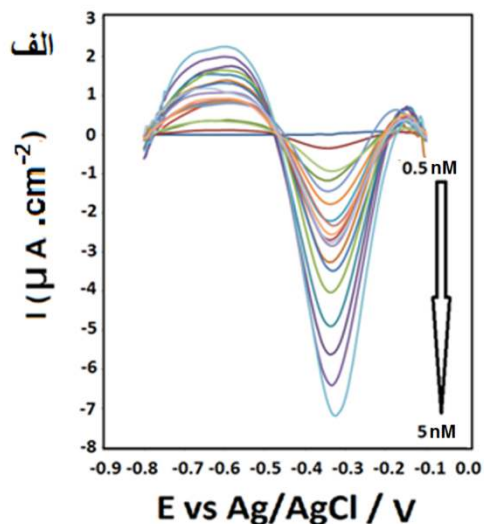
جدول ۳. نتایج حاصل از بازیابی.

شماره آزمایش	۱	۲	۳
درصد بازیابی	۹۸٫۰۱	۱۰۱٫۶۳	۹۷٫۶۵
RSD (N=4)	۲٫۸۸	۱٫۹۴	۲٫۷۷
غلطت تعیین شده با الکتروود بهبود یافته	۰٫۴۹	۱٫۵۲	۴٫۸۸
غلطت در نظر گرفته شده	۰٫۵	۱٫۵	۵

جدول ۴. مقایسه‌ای از حد تشخیص (LOD) کار حاضر با کارهای گزارش شده قبلی.

مرجع	گستره خطی (nM)	LOD (nM)	نوع الکتروود
[۲۵]	۰٫۱-۱۰ ^۲	۰٫۰۳۴	Fe ₃ O ₄ @PANI Nanocomposite
[۲۶]	۱۰-۳۰۰۰	۱	Fe ₃ O ₄ /Bi ₂ O ₃ /C ₃ N ₄
[۲۷]	۰٫۴۸-۷۲۴	۰٫۱۴	Fe ₃ O ₄ @PDA@MnO ₂
[۲۸]	۰٫۱۲-۴۰	۰٫۱	Shuttle-like Fe ₂ O ₃ NPs/GCE
[۲۹]	۱-۳۰	۱	Nafion, carbon nanotubes / benzo-18-crown-6 /GCE
[۳۰]	۱۰-۵۰	۰٫۰۴۵	Fe ₃ O ₄ /PPy NBs/Gc
[۳۱]	۵-۵۰۰	۲	Poly(Phenol/red)/GCE
[۳۲]	۱۵-۸۰۰۰	۱	Carbon Nanotubes /Ionophore/ GCE
[۳۳]	۱۰-۱۰ ^۸	۷۷۶	Pb ²⁺ selective electrodes based on PAAQ Microparticles
[۳۴]	۱۰۰-۵۰۰۰۰	۵۵	PPy NPs
[۳۵]	۴٫۸-۲۴۰	۰٫۲۴	PVA/chitosan-TRG/GCE
کار حاضر	۰٫۵-۵	۰٫۰۲۷۳	کامپوزیت Fe ₃ O ₄ /پلی‌آنیلین میکرولوله/GCE

که جریان مرتبط به پیک کاهش سرب (II) فقط ۶٫۸٪ کاهش نشان می‌دهد. این نتیجه پایداری الکتروود بهبود یافته را تأیید می‌کند. جدول ۴ مقایسه‌ای از (LOD) کار حاضر با کارهای گزارش شده قبلی را نشان می‌دهد.



شکل ۶- الف) آمپرومتری حاصل از دیفرانسیل پالس ولتامتری (DPV) بر روی عملکرد الکتروود بهبود داده شده با کامپوزیت Fe₃O₄/پلی‌آنیلین میکرولوله در دامنه غلظتی ۰٫۵ تا ۵ نانو مولار از کاتیون سرب (II) در محلول بافری شده با pH=6 استیک اسید /سدیم استات. (ب) خط کالیبراسیون با معادله خطی

جدول ۵. حداکثر نسبت غلظت قابل تحمل

کاتیون	حداکثر نسبت غلظت قابل تحمل
Bi ³⁺	۴۰
Hg ²⁺	۴۰
Cu ²⁺	۵۰
Ag ⁺	۵۰
Zn ²⁺	۴۰
Fe ³⁺	۵۰
Cr ²⁺	۵۰
Ni ²⁺	۴۰
Cd ²⁺	۱۵

غلظت قابل قبول ۱۵ برابری بود، کاتیون سرب (II) از دیگر کاتیون‌ها را تشخیص دهد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، کامپوزیت Fe₃O₄/پلی‌آنیلین میکرولوله سنتز شد و قابلیت آن جهت بهبود الکتروود شیشه کربنی (GCE) برای تشخیص و تعیین غلظت سرب (II) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس و ولتامتری چرخه‌ای به ترتیب کاهش مقاومت و افزایش جریان پیک کاهشی کاتیون سرب بر روی سطح الکتروود را نشان داد. از طرف دیگر بر طبق نتایج امپدانس، حضور میکرولوله‌های آنیلین تأثیر چشمگیری بر افزایش هدایت الکتریکی و سطح قابل دسترس نشان داد. نتایج حاصل از این پژوهش یک انتخاب پذیری قابل قبول در جهت تشخیص کاتیون سرب در حضور کاتیون‌های دیگر را برای الکتروود بهبود یافته، نشان داد. حد تشخیص الکتروود بهبود یافته با کامپوزیت Fe₃O₄/پلی‌آنیلین میکرولوله قابل رقابت با الکتروودهای گزارش شده قبلی می‌باشد.

مرجع‌ها

- [1] J. aBriffa, E. Sinagra, R. Blunde Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humansm, *heliyon*, 6 (2020) e04691 <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- [2] M. Durkalec, J. Szkoda, R. Kolacz, S. Opalinski, A. Nawrocka, J. Zmudzki, Bioaccumulation of Lead, Cadmium and Mercury in Roe Deer and Wild Boars from Areas with Different Levels of Toxic Metal Pollution, *International Journal of Environmental Research* 9 (2006) 205-212. <https://doi: 10.22059/ijer.2015.890>
- [3] S.A. Asher, A.C. Sharma, A.V. Goponenko, M.M. Ward, Photonic crystal aqueous metal cation sensing materials, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 1676-1681 <https://doi: 10.1021/ac026328n>

نتایج نشان می‌دهد که در سال‌های اخیر تلاش شده با استفاده از PAn و C₃N₄ و MnO₂ به حداکثر کارایی دست یافت. در کار حاضر، استفاده از میکرولوله‌های پلی‌آنیلین نه تنها توانسته سطح قابل دسترس را افزایش دهد، بلکه هدایت الکتریکی را نیز افزایش دهد که به ترتیب مزیتی است که نسبت به کامپوزیت پلی‌آنیلین Fe₃O₄ [۲۵] از لحاظ سطح در دسترس و نسبت به استفاده از C₃N₄ و MnO₂ در مرجع‌های [۲۶] و [۲۷] از لحاظ هدایت الکتریکی دارد.

انتخاب پذیری و اثر دیگر کاتیون‌های تداخل کننده بر روی تشخیص ۵ میکرومولار کاتیون سرب (II) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل انتخاب پذیری بالای الکتروود بهبود یافته در حضور کاتیون‌های Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺, Ni²⁺, Cr²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ را نشان داد. حداکثر نسبت غلظت قابل تحمل از هر کاتیون در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که الکتروود قادر است حتی در حضور ۴۰ یا ۵۰ برابری غلظت کاتیون‌های تداخل کننده به جز Cd²⁺ که حداکثر

- Sources* **196** (2011) 1–12
<https://doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- [12] M. Brand, I. Eshkenazi, E. Kirowa-Eisner, The Silver Electrode in Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry. Determination of Pb²⁺ without Removal of Oxygen, *Analytical Chemistry* **69** (1997) 4660-4664.
<https://doi.org/10.1021/ac970420f>
- [13] E. Kirowa-Eisner, M. Brand, D. Tzur, Determination of sub-nanomolar concentrations of lead by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode, *Analytica Chimica Acta* **385** (1999) 325-335. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00663-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00663-1)
- [14] Y. Yang, Y. You, Y. Liu, Z. Yang, A lead (II) sensor based on a glassy carbon electrode modified with Fe₃O₄ nanospheres and carbon nanotubes, *Microchim. Acta*, **180** (2013) 379-385. [10.1007/s00604-013-0940-8](https://doi.org/10.1007/s00604-013-0940-8)
- [15] M.R. Mahmoudian, Y. Alias, W.J. Basirun, Pei Meng Woi, M. Sookhikian, Farid Jamali-Sheini, Synthesis and characterization of Fe₃O₄ rose like and spherical/reduced graphene oxide nanosheet composites for lead (II) sensor, *Electrochim. Acta*, **169** (2015) 126-133.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.050>
- [16] M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun, Y. Alias, M. Ebadi, Preparation of ultra-thin polypyrrole nanosheets decorated with Ag nanoparticles and their application in hydrogen peroxide detection, *Electrochim. Acta* **72** (2012) 46-52.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.144>
- [17] G. Chang, Y. Luo, W. Lu, X. Qin, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, Ag@poly(m-phenylenediamine)-Ag core-shell nanoparticles: One-step preparation, characterization, and their application for H₂O₂ detection, *Catalysis Science & Technology* **1** (2011) 1393. <https://doi:10.1039/C1CY00212K>
- [4] C.F. Harrington, R. Clough, L.R. Drennan-Harris, S.J. Hill, J.F. Tyson, Atomic spectrometry update. Elemental speciation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26** (2011) 1561-1595.
<https://doi.org/10.1039/C1JA90030G>
- [5] Y. Zhang, S.B. Adeloju, Coupling of non-selective adsorption with selective elution for novel in-line separation and detection of cadmium by vapour generation atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **137** (2015) 148-157.
<https://doi:10.1016/j.talanta.2015.01.025>
- [6] D. Arunbabu, A. Sannigrahi, T. Jana, Photonic crystal hydrogel material for the sensing of toxic mercury ions (Hg²⁺) in water, *Soft Matter.*, **7** (2011) 2592-2599.
<https://doi.org/10.1039/C0SM01136C>
- [7] W. Hong, W.Li, X. Hu, B. Zhao, F. Zhang, D. Zhang, Highly sensitive colorimetric sensing for heavy metal ions by strong polyelectrolyte photonic hydrogels, *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011) 17193-17201.
<https://doi.org/10.1039/C1JM12785C>
- [8] Z. Cai, J.T. Zhang, F. Xue, Z. Hong, D. Punihaole, S.A. Asher, 2D Photonic Crystal Protein Hydrogel Coulometer for Sensing Serum Albumin Ligand Binding, *Analytical Chemistry* **86** (2014) 4840-4847.
<https://doi.org/10.1021/ac404134t>
- [9] E.A. Hutton, J.T. van Elteren, B. Ogorevc, M.R. Smyth, Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS. *Talanta*, **63** (2004) 849-855.
<https://doi:10.1016/j.talanta.2003.12.038>
- [10] Y. Bonil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, Determination of sub-mg l⁻¹ concentrations of copper by anodic stripping voltammetry at the gold electrode, *Analytica Chimica Acta* **387** (1999) 85-95.
- [11] Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, Characteristics of subtractive anodic stripping voltammetry of Pb and Cd at devices and electrodes, *Journal of Power*

- [25] Y. Kong, T. Wu, D. Wu, Y. Zhang, Y. Wang, B. Du, Q. Wei, An electrochemical sensor based on Fe₃O₄@PANI nanocomposites for sensitive detection of Pb²⁺ and Cd²⁺, *Analytical Methods* **10** (2018) 4784-4792. <https://doi.org/10.1039/C8AY01245H>
- [26] Y. Pu, Y. Wu, Z. Yu, L. Lu, X. Wang, Simultaneous determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ by an electrochemical sensor based on Fe₃O₄/Bi₂O₃/C₃N₄ nanocomposites, *Talanta Open*, **3** (2021) 100024. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2020.100024>
- [27] L. Wang, T. Lei, Z. Ren, X. Jiang, X. Yang, H. Bai, S. Wang, Fe₃O₄@PDA@MnO₂ core-shell nanocomposites for sensitive electrochemical detection of trace Pb(II) in water, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **864** (2020) 114065 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114065>
- [28] P. Dai, Z. Yang, Sensor for lead (II) ion based on a glassy carbon electrode modified with double-stranded DNA and ferric oxide nanoparticles *Microchimica Acta* **176** (2012) 109-115. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0702-4>
- [29] S. Anandhakumar, J. Mathiyarasu, Detection of lead (II) using an glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6. *Microchimica Acta*, **180** (2013) 1065–1071. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1022-7>
- [30] M.R. Mahmoudian, Y. Alias, W.J. Basirun, P.M. Woi, S. Baradaran, M. Sookhakian, Synthesis, characterization, and sensing applications of polypyrrole coated Fe₃O₄ nanostrip bundles, *Ceramics International* **40** (2014) 9265-9272. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.148>
- [31] G. Yang, X. Qu, M. Shen, C. Wang, Q. Qu, X. Hu Electrochemical behavior of lead(II) at poly(phenol red) modified glassy carbon electrode, and its trace determination by differential pulse anodic stripping
- [18] H.N. Lim, N.M. Huang, S.S. Lim, I. Harrison, C.H. Chia, Fabrication and characterization of graphene hydrogel via hydrothermal approach as a scaffold for preliminary study of cell growth, *International Journal of Nanomedicine* **6** (2011) 1817-1823. <https://doi.org/10.2147/IJN.S23392>
- [19] M.R. Mahmoudian, W. Jeffrey Basirun, M. Sookhakian, Pei Meng Woi, Erfan Zalnezhad, Hassan Hazarkhani, Yatimah Alias, Synthesis and characterization of α-Fe₂O₃/polyaniline nanotube composite as electrochemical sensor for uric acid detection, *Advanced Powder Technology* **30** (2019) 384-392. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.11.015>
- [20] M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun, P.M. Woi, H. Hazarkhani, Y.B. Alias, Voltammetric sensing of formaldehyde by using a nanocomposite prepared by reductive deposition of palladium and platinum on polypyrrole-coated nitrogen-doped reduced graphene oxide, *Microchimica Acta* **6** (2019) 4764-4776. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3481-y>
- [21] S.Y. Park, M.S. Cho, H.J. Choi, Synthesis and electrical characteristics of polyaniline nanoparticles and their polymeric composite, *Current Applied Physics* **4** (2004) 581–583. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2004.01.020>
- [22] C. Xiang, Y. Zou, L.X. Sun, F. Xu, Direct electrochemistry and electrocatalysis of cytochrome c immobilized on gold nanoparticles–chitosan–carbon nanotubes modified electrode, *Talanta*, **74** (2007) 206–211. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.05.050>
- [23] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 1–12 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- [24] I. Krull, M. Swartz, Determining limits of detection and quantitation, *LC–GC* **16** (1998) 922-924.

- [34] T. Xu, H. Dai, Y. Jin, Electrochemical sensing of lead(II) by differential pulse voltammetry using conductive polypyrrole nanoparticles. *Microchimica Acta* **23** (2020)1-7. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-4027-z>
- [35] L.D. Nguyen, T.C.D. Doan, T.M. Huynh, V.N.P. Nguyen, H.H. Dinh, D.M. ThiDang, C.M. Dang, An electrochemical sensor based on polyvinyl alcohol/chitosan-thermally reduced graphene composite modified glassy carbon electrode for sensitive voltammetric detection of lead, *Sensors & Actuators, B: Chemical* **347** (2021) 130443. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130443>
- voltammetry, *Microchimica Acta*, 160 (2008) 275-281. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0881-1>
- [32] T. Lou, D. Pan, Y. Wang, L. Jiang, W. Qin, Carbon Nanotubes/Ionophore Modified Electrode for Anodic Stripping Determination of Lead, *Analytical Letters* **44** (2015) 1746-1759. <https://doi.org/10.1080/00032719.2010.526272>
- [33] X.-G. Li, X.-L. Ma, M.-R. Huang, Lead (II) ion-selective electrode based on polyaminoanthraquinone particles with intrinsic conductivity, *Talanta* **78** (2009) 498-505 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.11.045>.