



اندازه‌گیری سریع و حساس فرمالدئید به عنوان آلاینده محیط‌زیستی در شوینده‌ها با استفاده از نانوذرات هیدروکسید نیکل ترسیب شده بر روی الکتروگرافنیزه شده

رحیم محمدرضائی^{*}، معصومه علی کرمی^۱، زهرا امامی^۱، مهدی گل‌محمدپور^۱، سیده بهاره عظیمی^۲

^{۱*} - آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

^۲ - پژوهشکده محیط‌زیست و توسعه پایدار سازمان حفاظت محیط‌زیست، گروه پژوهشی ارزیابی و مخاطرات محیط‌زیست، تهران، ایران

نوع مقاله:	چکیده
پژوهشی	مقدمه: فرمالدئید (فرمالین) یک ماده نگهدارنده می‌باشد که به طور گسترده‌ای در مواد فعال‌کننده سطح، مایعات ظرف‌شویی، محصولات آرایشی و بهداشتی به ویژه شامپوها و محصولات مراقبتی کاربرد دارد. این ماده تأثیرات مخربی بر سلامت انسان و تنوع زیستی دارد و به دلیل کاربرد گسترده در محصولات شوینده و آرایشی، نشت آن به محیط زیست نگران‌کننده است. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، فرمالدئید را به‌عنوان یک ترکیب سرطان‌زای قوی معرفی نموده است. لذا، تشخیص و اندازه‌گیری این ترکیب با سرعت و حساسیت بالا در نمونه‌های مختلف از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری فرمالین در منابع علمی گزارش شده است که به خاطر زمان زیاد آنالیز، هزینه بالا و حساسیت پایین مورد مقبول قرار نگرفته‌اند. در میان روش‌ها، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل حساسیت بالا، سرعت بالای آنالیز، ارزان قیمت بودن و قابلیت کوچک‌سازی مورد توجه قرار گرفته‌اند.
تاریخچه مقاله:	مواد و روش‌ها: در این تحقیق سطح الکتروگرافنیزه شده با اعمال ولتاژ مستقیم در محلول اسید سولفوریک گرافنیزه شد. پس از آن، الکتروگرافنیزه شده (GPLE) در محلول کلرید نیکل شناور شده و با استفاده از تکنیک کروم‌آمپرومتری با اعمال پتانسیل ۱/۲- به مدت ۱۰۰ ثانیه، نانوذرات نیکل روی سطح الکتروگرافنیزه قرار گرفت. در ادامه با رویش پتانسیل در محیط قلیایی، الکتروگرافنیزه شده با نانوذرات هیدروکسید نیکل اصلاح شد. مورفولوژی الکتروگرافنیزه شده با GPLE/Ni(OH) ₂ با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت و میانگین اندازه ذرات حدود ۵۲ نانومتر محاسبه شد. ساختار الکتروگرافنیزه شده با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و روش‌های الکتروشیمیایی مشخصه‌یابی گردید. پارامترهای مهم مانند زمان الکتروترسیب، پتانسیل الکتروترسیب و شرایط فعال‌سازی الکتروگرافنیزه شدند. پس از انجام آزمایشات الکتروشیمیایی، از الکتروگرافنیزه شده برای اندازه‌گیری فرمالدئید به عنوان یک آلاینده خطرناک محیط‌زیستی در انواع مختلف شوینده‌ها استفاده گردید.
دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۰۲	
پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۰۷	
کلمات کلیدی:	
نیکل هیدروکسید	
کروم‌آمپرومتری	
فرمالدئید	
شوینده‌ها	
نتایج:	بر اساس نتایج تجربی، وجود هم‌زمان نانوذرات هیدروکسید نیکل و گرافن در سطح الکتروگرافنیزه باعث افزایش سرعت مبادله الکترون و همچنین افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروگرافنیزه شده می‌شود. نتایج آزمایش‌های انجام شده در شرایط بهینه نشان می‌دهد که الکتروگرافنیزه شده دارای محدوده

خطی ۱۷۵-۵ میکرومولار، حد تشخیص ۲/۰۴ میکرومولار و حساسیت $2 \times 10^{-4} \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ برای اندازه‌گیری فرمالدئید قابل قبول.

بحث: در مقایسه با مطالعات مشابه، کارایی الکتروود $\text{Ni(OH)}_2/\text{GPLE}$ در اندازه‌گیری فرمالدئید قابل قبول بوده و می‌توان از آن با دقت و اطمینان بالایی در اندازه‌گیری فرمالدئید در انواع شوینده‌ها استفاده نمود. به منظور بررسی اثر مزاحمت برخی از گونه‌ها بر روی پاسخ حسگر ساخته شده، مزاحمت ترکیباتی مانند بتائین، کوکونات، تگزاپون، اوره و گلیسیرین که به وفور در شوینده‌ها مرود استفاده قرار می‌گیرند، بررسی شد. بر اساس این مطالعه، تغییر پاسخ الکتروود $\text{Ni(OH)}_2/\text{GPLE}$ برای ۲۵ میکرومولار فرمالدئید در حضور گونه‌های مزاحم کمتر از ۵ درصد بود که نشان دهنده‌ی گزینش‌پذیری خوب حسگر طراحی شده می‌باشد. همچنین الکتروود ساخته شده در مدت زمان‌های طولانی کارآیی خود را حفظ نمود که قابلیت تجاری‌سازی و تولید انبوه آن را نشان می‌دهد. به منظور بررسی صحت روش تجزیه‌ای، از روش اسپیک نمودن استفاده شد. نتایج حاصل از اسپیک و بازیابی‌های بدست آمده نشان دهنده‌ی صحت بالای نتایج بدست آمده می‌باشد. نتایج بدست آمده با استفاده از روش پیشنهادی، با برخی دیگر از روش‌های معرفی شده در منابع علمی مورد مقایسه قرار گرفت که نشان دهنده‌ی حساسیت بالا و قابلیت $\text{Ni(OH)}_2/\text{GPLE}$ برای اندازه‌گیری فرمالدئید با دقت و صحت بالا می‌باشد.

مقدمه

فرمالدئید به عنوان یک آلاینده فرّار آلی تأثیرات مخربی بر محیط زیست دارد. انتشار این ترکیب در هوا، آب و خاک می‌تواند باعث سمیت برای موجودات زنده، اختلال در اکوسیستم‌های آبی و خاکی، و تجمع زیستی در زنجیره غذایی شود. مطالعات نشان می‌دهند که فرمالدئید حتی در غلظت‌های پایین برای آبریزان سمی است و می‌تواند باعث کاهش تنوع زیستی در محیط‌های آبی گردد (EPA, 2024). همچنین، تجزیه کند این ترکیب در محیط منجر به پایداری آن و افزایش خطر مواجهه طولانی مدت برای انسان و سایر جانداران می‌شود. از این رو کنترل و پایش این آلاینده بسیار ضروری است (Khoshakhlagh *et al.*, 2024). با توجه به اینکه فرمالدئید یک ضد باکتری و نگهدارنده قوی و بسیار کم هزینه می‌باشد، بنابراین تولیدکنندگان از آن در مواد شوینده و محصولات آرایشی و بهداشتی به جای سایر مواد نگهدارنده استفاده می‌کنند. علیرغم استفاده‌های متنوعی که فرمالدئید در صنایع دارد، ولی متأسفانه شواهد کافی برای جهش‌زایی و سرطان‌زایی این ترکیب گزارش شده است (Salthammer *et al.*, 2010). همچنین، فرمالدئید به عنوان یک عامل تحریک‌کننده ناحیه تنفسی و چشم شناخته شده است که می‌تواند باعث درماتیت تماسی یا آگزما (خشک‌شدن و

قرمز شدن پوست) شود. با توجه به اینکه آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) فرمالدئید را به عنوان یک ترکیب سرطان‌زای قوی معرفی نموده است، بنابراین تشخیص و اندازه‌گیری آن از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می‌باشد. اگرچه حداکثر میزان مصرف روزانه فرمالدئید تعیین نشده است اما با توجه به توصیه سازمان ایمنی غذای اروپا (EFSA)، این مقدار نباید از ۱۰۰ میلی گرم در روز تجاوز کند. مطالعات سم‌شناسی این ترکیب نشان می‌دهد که خطر ابتلا با حداقل مقدار فرمالدئید آزاد در مواد شوینده و فرمولاسیون بهداشتی وجود دارد. در اثر تماس مواد شوینده با پوست، چربی‌های سطح پوست از بین می‌رود و پوست در اثر عوامل محیطی دچار آگزما پوستی و ملتهب می‌شود. بنابراین، اندازه‌گیری فرمالدئید به عنوان پارامتر کنترل کیفیت بسیار مهم می‌باشد. روش‌های تجزیه‌ای مختلفی برای اندازه‌گیری فرمالدئید در مواد غذایی گزارش شده است که شامل کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (Wahed *et al.*, 2016)، کروماتوگرافی گازی کوپل شده با طیف‌سنجی جرمی (Jiang *et al.*, 2017)، آنالیز الکتروشیمیایی (Xi *et al.*, 2020)، الکتروفورز (Feige *et al.*, 1969)، طیف‌سنجی رامان (Lebrun *et al.*, 2003)، طیف‌سنجی فلورسانس (Motyka *et al.*, 2004) و اسپکتروفتومتری (Yuan *et al.*, 2022) می‌باشد. بیشتر این روش‌ها، نیاز به مراحل

مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایشات مربوط به این مطالعه، مواد شیمیایی شامل اسید سولفوریک (H_2SO_4)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$)، کلرید نیکل ($NiCl_2$)، اسید استیک (CH_3COOH)، فرمالدئید (CH_2O) و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$) از شرکت مرک آلمان تهیه شد. الکتروود مغز مداد (PLE) از شرکت روترینگ آلمان و کاغذ سمباده نرم و سخت (P2000 و P600) جهت پرداخت و صاف کردن سطح PLE مورد استفاده قرار گرفت. همچنین در تمامی تحقیقات از آب مقطر به عنوان حلال و شستشوی الکتروودها استفاده گردید.

تمامی مطالعات الکتروشیمیایی توسط پتانسیواستات-گالوانوستات مدل PGSTAT 204 با نرم‌افزار NOVA.1.8 برای انجام آزمایشات الکتروشیمیایی استفاده شد. همچنین از منبع تغذیه AC به منظور گرافنیزه کردن مغز مداد، دستگاه مافوق صوت (اولتراسونیک) ساخت شرکت SONICA LAB کشور ایتالیا جهت همگن‌سازی، دستگاه pH متر شرکت Metrohm سوئیس مدل ۷۴۴ به منظور اندازه‌گیری pH، دستگاه سانتیفریوژ Ependorf مدل 5810R برای جداسازی فاز ته‌نشین شده، میکرو سمپلر شرکت Heidolf برای برداشتن حجم خاصی از محلول و مایعات، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 TESAC ساخت کشور جمهوری چک در ولتاژ ۱۵ کیلو ولت، پراش اشعه ایکس مدل Advance (Bruker-D8) ساخت کشور آمریکا با منبع تشعشع Cu-K α و میکروسکوپ نیروی اتمی مدل FLEX AFM ساخت کشور سوئیس به منظور بررسی خواص و ساختار سطحی مواد در مقیاس نانومتری و بررسی توپوگرافی سطح نمونه‌ها استفاده گردید.

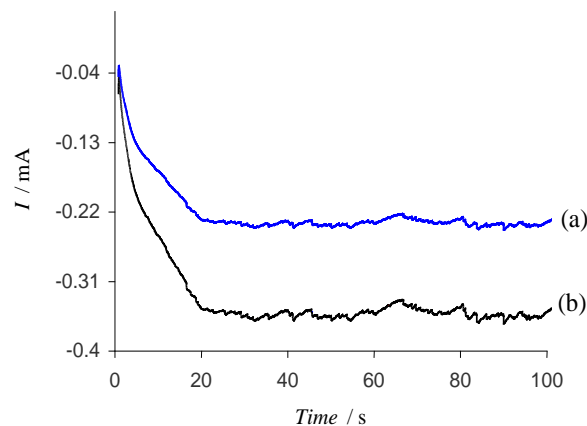
رسوب الکتروشیمیایی $Ni(OH)_2$ / PLE و GPLE
 $Ni(OH)_2$ / قبل از شروع هر آزمایش، حدود ۲ میلی‌متر از سطح الکتروود بر روی کاغذ سمباده نرم ۲۰۰۰ صیقل داده می‌شود تا سطحی کاملاً تمیز و عاری از اثرات آزمایش‌های قبلی بدست آید. سپس با آب مقطر شستشو داده شد و اتصال برق از طریق سیم مسی برقرار شد. برای یکنواخت شدن سطح مقطع الکتروود، آن را با یک نوار تفلون به قطر خارجی ۲ میلی‌متر می‌پوشانیم تا فقط سطح مقطع در یک انتها آزاد باشد. در مرحله بعد، الکتروود مغز مداد پولش داده

آماده‌سازی پیچیده، اپراتوهای آموزش دیده، هزینه و زمان زیاد و همچنین حلال‌های آلی زیاد هستند. در میان روش‌های مختلف جهت آنالیز فرمالدئید، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل سرعت زیاد در زمان آنالیز، حساسیت بالا و هزینه کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. به منظور افزایش حساسیت روش‌های تجزیه‌ای، از اصلاح‌گرهای مختلفی می‌توان در سطح الکتروودها استفاده نمود. در میان این اصلاح‌گرها، اکسیدهای فلزی و به ویژه اکسید نیکل مورد توجه الکتروشیمیست‌ها قرار گرفته است. اکسید نیکل دارای پایداری خوب، توانایی بالا در انتقال الکترون و خاصیت الکتروکاتالیتیکی می‌باشد. به منظور افزایش حساسیت اکسید نیکل در سطح الکتروود، می‌توان از بسسترهای نانوکربنی مختلفی استفاده نمود. گرافن به عنوان یک ماده کربنی لایه لایه و با هدایت الکتریکی ایده‌آل می‌تواند در کنار اکسید نیکل و در سطح الکتروود مورد استفاده قرار بگیرد. روش غلب برای تهیه الکتروودهای اصلاح شده بر پایه گرافن، سنتز این ترکیب با استفاده از روش هامر و قطره‌گذاری در سطح الکتروود می‌باشد. این روش زمان‌بر بوده و تکرارپذیری کمتری برای تهیه الکتروود دارد. لذا در این کار پژوهشی، ابتدا سطح الکتروود مغز مداد را با روش الکتروشیمیایی گرافنیزه نموده و در ادامه اکسید نیکل را بر روی سطح آن ترسیب نموده و جهت اندازه‌گیری سریع و حساس فرمالدئید در شوینده‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌دهیم.

برای حفظ محیط زیست در تحقیقات آتی می‌توان از پسماندهای کشاورزی برای تولید گرافن به عنوان الکتروود در روش‌های تجزیه‌ای، به عنوان یک راهکار پایدار و دوستدار محیط‌زیست استفاده کرد که همزمان به مدیریت ضایعات کشاورزی و توسعه پایدار کمک خواهد کرد. پسماندهایی مانند پوست نارگیل، کاه گندم و باگاس نیشکر حاوی مقادیر بالایی از کربن آلی هستند که می‌توان از طریق روش‌های مختلفی مانند پیرولیز، فعالسازی شیمیایی یا سنتز هیدروترمال به گرافن با کیفیت تبدیل شوند. این رویکرد نه تنها هزینه تولید مواد کربنی را کاهش می‌دهد، بلکه چرخه اقتصاد سبز را با تبدیل ضایعات به محصولات باارزش تقویت می‌کند (Azimi et al., 2024; Matin et al., 2025).

۰/۰۲ مولار و اسید استیک ۰/۱ مولار در pH=۴/۵ را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، الکتروترسی نیکل بر روی الکتروود مغز مداد گرافنیزه شده (b) دارای جریان کاتدی بیشتری نسبت به الکتروود مغز مداد می‌باشد که دلیل این موضوع می‌تواند نسبت سطح به حجم بالای گرافن و توانایی آن بر ترسیب مقادیر زیاد نیکل بر سطح الکتروود باشد. همچنین، توانایی بالای گرافن در انتقال الکترون می‌تواند دلیلی بر افزایش بیشتر جریان کاتدی باشد. در طول فرآیند الکتروترسی، کاتیون‌های نیکل (II) با گرفتن الکترون به نیکل فلزی تبدیل و در سطح الکتروود ترسیب می‌شوند.

شده (PLE) در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار قرار داده شد و جریان ثابتی معادل ۸ آمپر به مدت ۵ ثانیه برای گرافنیزه کردن الکتروود اعمال شد. در نهایت الکتروود مغز مداد گرافنیزه شده (GPLe) با آب مقطر شستشو داده شده و به عنوان بستر الکتروود کار استفاده گردید. سپس مغز مداد گرافنیزه شده در محلولی حاوی ۰/۱ مولار اسید استیک و ۰/۰۲ مولار کلرید نیکل قرار داده شد و با استفاده از تکنیک آمپرومتری و با اعمال پتانسیل ۱/۲- ولت به مدت ۱۰۰ ثانیه، نانوذرات نیکل بر روی GPLe تثبیت شدند. شکل ۱ نمودار آمپرومتری ترسیب نانوذرات نیکل بر روی الکتروود PLe و (b) الکتروود GPLe با اعمال پتانسیل ۱/۲- ولت برای زمان‌های ۱۰۰ ثانیه در محلول کلرید نیکل



شکل ۱- نمودارهای آمپرومتری رسوب نانوذرات نیکل بر روی الکتروود PLe (a) و الکتروود GPLe با اعمال پتانسیل ۱/۲- ولت به مدت ۱۰۰ ثانیه در محلول کلرید نیکل ۰/۰۲ مولار و اسید استیک ۰/۱ مولار در pH=۴/۵

گرفتن غلظت در محدوده خطی حسگر، اقدام به اندازه‌گیری فرمالدئید با روش آمپرومتری و به کمک روش افزایش استاندارد نمودیم.

نتایج

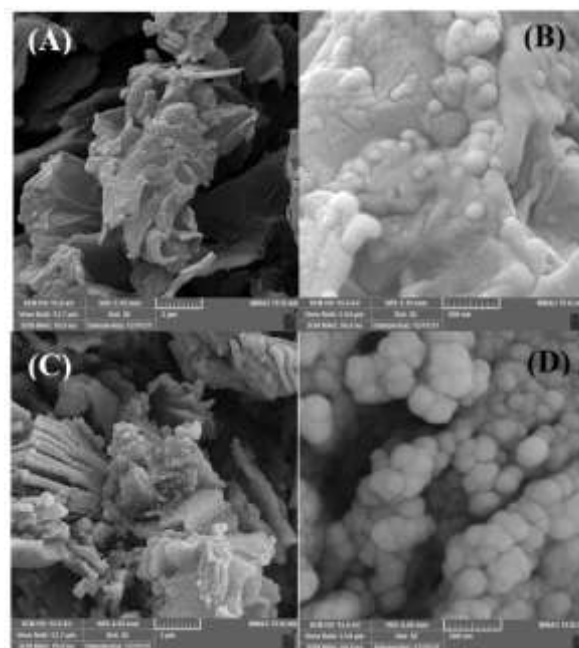
مشخصه‌یابی: به منظور بررسی و مقایسه ریزساختار و مورفولوژی فیلم تهیه شده و نیز چگونگی توزیع نانوذرات نیکل از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطوح $PLE/Ni(OH)_2$ (میکروگراف‌های A و B) و $GPLe/Ni(OH)_2$ (میکروگراف‌های C و D) با بزرگ‌نمایی‌های مختلف برای هر دو الکتروود در شکل ۲

پس از الکتروترسی نیکل فلزی در سطح الکتروود، الکتروودهای تهیه شده در داخل محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم شناور شده و با روبش پتانسیل، اکسیدهای نیکل در سطح الکتروود تشکیل شدند. با توجه به قلیایی بودن محیط، با روبش پتانسیل، هیدروکسیدهای نیکل می‌توانند به اکسیدهای نیکل و همچنین اکسی هیدروکسیدهای نیکل تبدیل شوند.

آنالیز نمونه‌های واقعی: به منظور ارزیابی توانایی حسگر تهیه شده در آنالیز نمونه‌های واقعی، چند نوع نمونه شوینده مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها از شرکت تارا صنعت ایرانیان واقع در شهرک صنعتی شهید سلیمی شهر تبریز استان آذربایجان شرقی خریداری شد. پس از رقیق‌سازی شوینده‌ها با محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و قرار

سطح الکتروود قرار گرفته‌اند. در میکروگراف C، برای الکتروود GPLN₂/Ni(OH)₂ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ می‌توان مشاهده نمود که سطح الکتروود تقریباً دارای توزیع یکنواختی از نانوذرات Ni(OH)₂ بوده و در میکروگراف (D) با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ به وضوح قابل مشاهده است که نانوذرات Ni(OH)₂ به طور یکنواخت سطح متخلخل الکتروود مغزمداد گرافنیزه را پوشانده‌اند.

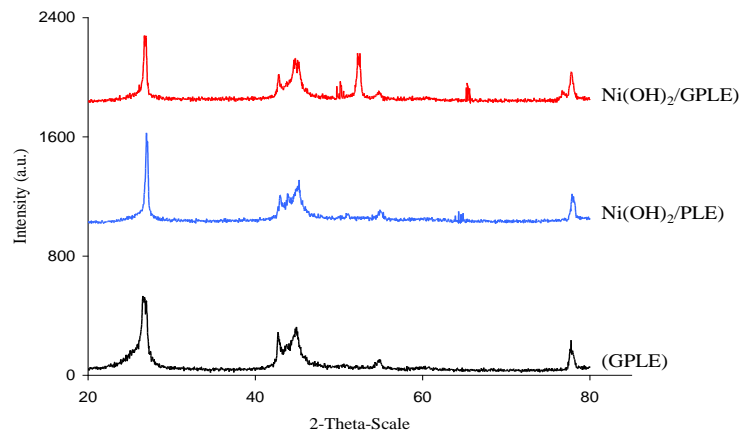
نشان داده شده است. تفاوت بارز دو الکتروود اصلاح شده در میزان و تراکم نانوذرات Ni(OH)₂ در سطح الکتروود است. در میکروگراف (A) با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ می‌توان مشاهده نمود که سطح الکتروود تقریباً دارای توزیع غیریکنواختی از نانوذرات Ni(OH)₂ بوده و در میکروگراف (B) با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ به وضوح قابل مشاهده است که نانوذرات Ni(OH)₂ با تراکم کمتر و توزیع غیریکنواخت بر



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای الکترودهای Ni(OH)₂/PLE (میکروگراف‌های A و B با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ و ۵۰۰۰۰) و الکتروود Ni(OH)₂/GPLN (میکروگراف‌های C و D با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ و ۵۰۰۰۰)

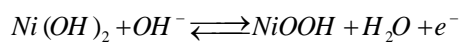
درجه و پیک‌های مربوط به گرافن اکسید در زوایای ۵۵، ۴۵ و ۴۴ درجه دیده می‌شود و زاویه براگ ۵۰، ۵۳، ۶۲، ۶۶ و ۷۶ درجه مربوط به نانوذرات نیکل می‌باشد (Li et al., 2012).

جهت به‌دست‌آوردن اطلاعات بیشتر و اطمینان از تشکیل هیدروکسید نیکل و گرافن در سطح الکتروود از مطالعات مبتنی بر الگوهای XRD استفاده شد. در شکل ۳ الگوی پراش اشعه X، الکترودهای تهیه شده آورده شده است. در این الگوها پیک‌های تیز مربوط به کربن در زاویه براگ ۲۸

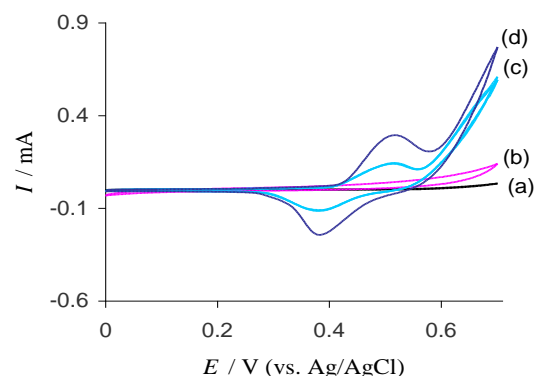


شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس الکترودهای GPLE، $\text{Ni(OH)}_2/\text{PLE}$ و $\text{Ni(OH)}_2/\text{GPLE}$

جریان آندی و کاتدی به مراتب افزایش یافته‌ای نسبت به سه الکتروود دیگر می‌باشد. با توجه به این نتیجه، اثر هم‌افزایی مناسبی بین گرافن و اکسید نیکل مشاهده می‌شود که ناشی از هدایت زیاد و نسبت سطح به حجم الکتروود مغز مداد گرافنیزه شده و همچنین رفتار تقویت شده‌ی اکسید نیکل در سطح الکتروود می‌باشد (Zhang *et al.*, 2013). پیک‌های آندی و کاتدی مشاهده شده مربوط به تبدیل الکتروشیمیایی نیکل (II) به نیکل (III) و بالعکس در سطح الکتروود طبق واکنش‌های زیر قابل توجیه است:



بررسی نتایج الکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده ولتامتری چرخه‌ای: رفتار الکتروشیمیایی الکتروود PLE، $\text{Ni(OH)}_2/\text{PLE}$ و $\text{Ni(OH)}_2/\text{GPLE}$ در محلول ۰/۱ مولار NaOH به عنوان الکتروولیت حامل مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. بر اساس این مطالعه، ولتاموگرام (a) و (b) مربوط به الکترودهای PLE و GPLE می‌باشد که هیچ جریان دماغه‌ی مشخصی را نشان نمی‌دهند. ولتاموگرام (c) مربوط به الکتروود $\text{Ni(OH)}_2/\text{PLE}$ می‌باشد که حاوی پیک‌های آندی و کاتدی ضعیفی مربوط به حضور نانوذرات اکسید نیکل در ساختار الکتروود اصلاح شده می‌باشد. ولتاموگرام (d) مربوط به $\text{Ni(OH)}_2/\text{GPLE}$ می‌باشد که دماغه ردوکس مشخص و با

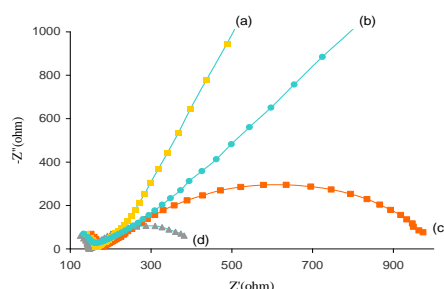
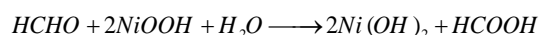
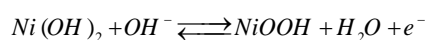
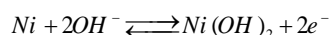


شکل ۴- ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودهای GPLE/Ni(OH)₂ (d) و PLE/Ni(OH)₂ (c)، GPLE (b)، PLE (a) در محلول NaOH ۰/۱ مولار در سرعت روبش 30 mV s^{-1}

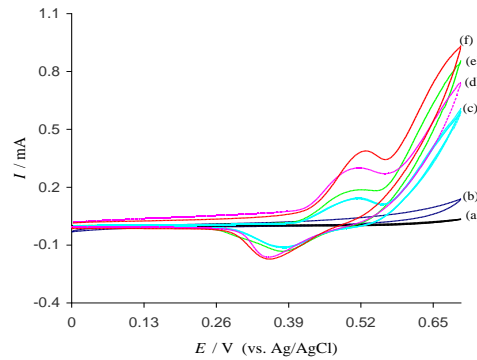
بررسی‌های مبتنی بر اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS): به منظور بررسی مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و بررسی توانایی انتقال الکترون الکترودهای تهیه شده از تکنیک اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است. شکل ۵ نمودار نایکوئیست الکترودهای PLE، GPLE، $PLE/Ni(OH)_2$ و $GPLE/Ni(OH)_2$ را در محلول $Fe(CN)_6^{3-4-}$ در غلظت ۵ میلی مولار حاوی KNO_3 ۰/۱ مولار به عنوان الکترولیت حامل نشان می‌دهد. بر اساس این مطالعه برای GPLE (منحنی b) و PLE (منحنی a) تقریباً یک خط راست در نمودار نایکوئیست مشاهده می‌شود که نشان دهنده مقاومت انتقال بار کم الکترون در این الکترودها است. در منحنی (c) مقدار R_{ct} بعد از اصلاح الکترودها مغز مداد با نانوذرات $PLE/Ni(OH)_2$ به مراتب افزایش می‌یابد. در منحنی (d) مقاومت انتقال بار کاهش می‌یابد که به دلیل هدایت بالای نانوذرات $Ni(OH)_2$ ترسیب شده بر روی صفحات GPLE است. بنابراین $GPLE/Ni(OH)_2$ به عنوان یک بستر با قابلیت انتقال الکترون قوی ارزیابی می‌گردد (Emir *et al.*, 2021).

اکسیداسیون الکترو کاتالیتیکی فرمالدئید: برای مشخص شدن فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکترودهای $GPLE/Ni(OH)_2$ ، پاسخ ولتامتری فرمالدئید در سطح این الکترودها مورد بررسی قرار گرفت. برای افزایش عملکرد الکتروکاتالیتیکی الکترودها اصلاح شده در الکترو

اکسیداسیون فرمالدئید یک محیط فلیائی لازم است. از این رو محلول NaOH ۰/۱ مولار به عنوان الکترولیت حامل انتخاب گردید. مطابق شکل ۶ ولتاموگرام‌های الکترودها مغز مداد برهنه (a) و GPLE منحنی (b) در حضور ۵ mM فرمالدئید در محلول NaOH ۰/۱ مولار هیچ‌گونه پیک آندی را نشان نمی‌دهد که حاکی از زیاد بودن پتانسیل مازاد سینتیکی جهت اکسایش فرمالدئید در سطح این الکترودها است. در مقابل الکترودهای $PLE/Ni(OH)_2$ در غیاب فرمالدئید (منحنی c) فقط پیک‌های مربوط به هیدروکسیدهای نیکل را نشان می‌دهد و در حضور فرمالدئید (d) پاسخ نسبتاً ضعیفی که مربوط به اکسایش فرمالدئید است، نشان می‌دهد. الکترودهای $GPLE/Ni(OH)_2$ در حضور فرمالدئید (f) افزایش نسبتاً شدیدی نسبت به حالتی که غلظت فرمالدئید صفر است (e)، نشان می‌دهد و پتانسیل اکسایش فرمالدئید در پتانسیل ۰/۵۵ ولت رخ داده است. طبق این مطالعه، نقش گرافن به عنوان یک ماده مناسب برای افزایش سرعت انتقال الکترون در الکترودها اثبات می‌گردد که می‌تواند به افزایش خاصیت الکتروکاتالیتیکی الکترودهای $GPLE/Ni(OH)_2$ منجر گردد. به طور کلی فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکترودها اصلاح شده $GPLE/Ni(OH)_2$ مربوط به هدایت الکترونیکی بالای گرافن تشکیل شده در سطح الکترودها و افزایش سطح فعال الکترودها است. برای الکترواکسیداسیون فرمالدئید با استفاده از الکترودهای $GPLE/Ni(OH)_2$ می‌توان مکانیسم زیر را پیشنهاد داد (Qiao *et al.*, 2017):



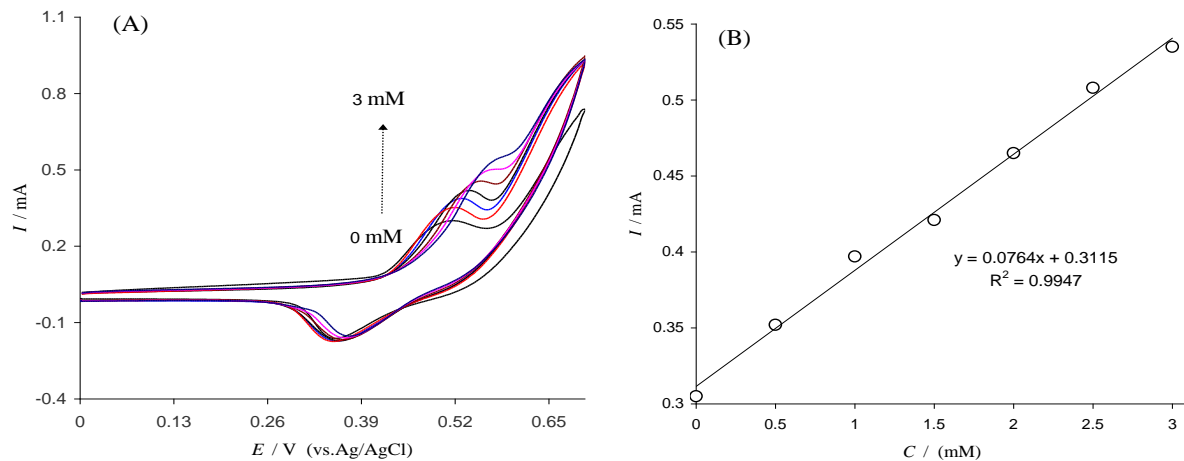
شکل ۵- نمودار نایکوئیست (a) GPLE، (b) PLE، (c) $PLE/Ni(OH)_2$ و (d) $GPLE/Ni(OH)_2$



شکل ۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای (a) PLE و (b) GPLe در حضور ۵ mM فرمالدئید در محلول ۰/۱ NaOH مولار. ولتاموگرام‌های (c) و (d) مربوط به الکترود GPLe/Ni(OH)_2 و (e) و (f) مربوط به الکترود PLE/Ni(OH)_2 در حضور و غیاب فرمالدئید ۵ میلی‌مولار در سرعت روبش 30 mV s^{-1}

سینتیک انتقال بار را محدود می‌کند و پتانسیل مازاد را افزایش می‌دهد. این اتفاق می‌تواند پتانسیل پیک را به پتانسیل‌های مثبت‌تر تغییر دهد (Kavian *et al.*, 2016). در قسمت (B) شکل ۷، رابطه خطی بین جریان اکسیداسیون و غلظت فرمالدئید مشاهده می‌شود که در محدوده ۰/۵ تا ۳ میلی‌مولار خطی می‌باشد ($R^2=0.9947$).

شکل ۷ (A) ولتاموگرام‌های الکترود GPLe/Ni(OH)_2 را در حضور غلظت‌های مختلف فرمالدئید با سرعت روبش 30 mV s^{-1} می‌نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزودن غلظت فرمالدئید جریان پیک آندی بیشتر شده و پتانسیل پیک اکسیداسیون به مقادیر مثبت‌تر جابجا می‌شود. در واقع افزایش غلظت منجر به آلودگی سطح الکترود با محصولات اکسیداسیون می‌شود که



شکل ۷- (A) ولتاموگرام‌های مربوط به الکترود GPLe/Ni(OH)_2 در غلظت‌های ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ میلی‌مولار فرمالدئید در محلول ۰/۱ NaOH مولار در سرعت روبش 30 mV s^{-1} و (B) نمودار کالیبراسیون حاصل از آن

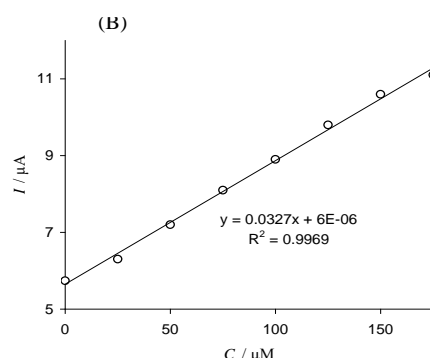
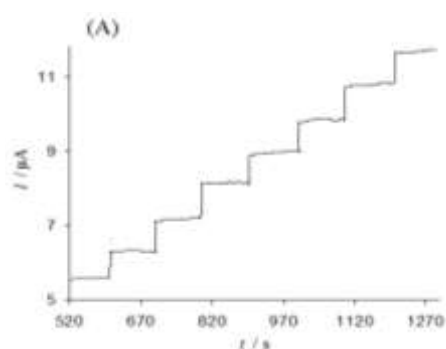
هیدرودینامیکی، ولتاموگرام‌های هیدرودینامیکی محلول ۱ میلی‌مولار فرمالدئید با الکترود GPLe/Ni(OH)_2 در محدوده پتانسیل از ۰ تا ۰/۷ ولت ثبت گردید. بر اساس این مطالعات، جریان حد انتشار در پتانسیل ۰/۵ ولت به دست آمد؛ بنابراین پتانسیل ۰/۵ ولت به‌عنوان پتانسیل کار برای

تشخیص آمپرومتری فرمالدئید با الکترود

GPLe/Ni(OH)_2

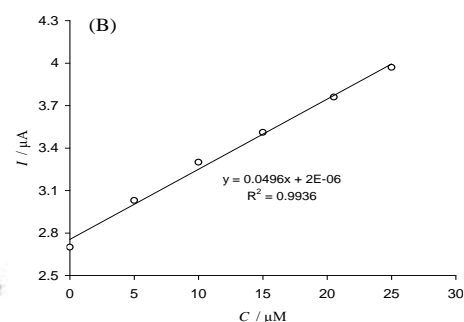
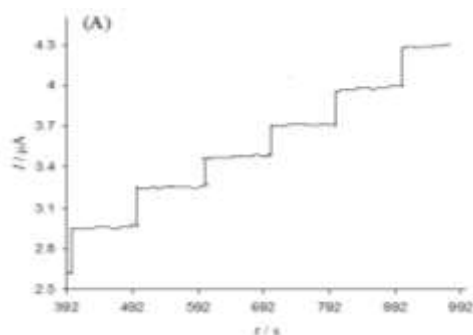
برای نشان دادن ارتباط بین جریان الکتروکاتالیتیکی و غلظت فرمالدئید از روش آمپرومتری هیدرودینامیکی در شرایط بهینه استفاده گردید. برای به‌دست‌آوردن شرایط بهینه در اندازه‌گیری آمپرومتری فرمالدئید در سیستم

فرمالدئید از ناحیه ۲۵ تا ۱۷۵ میکرومولار مشاهده می‌گردد. زمان پاسخ‌دهی حسگر بسیار کوتاه است، به طوری که می‌توان ۹۳٪ جریان حالت ایستا را در عرض ۲ ثانیه به دست آورد. قسمت (B) شکل ۸ منحنی کالیبراسیون به دست آمده از قسمت (A) را نشان می‌دهد.



شکل ۸- (A) پاسخ آمپرومتری الکتروود GP/LE/Ni(OH)₂ در محلول NaOH ۰/۱ مولار با افزایش متوالی فرمالدئید در ناحیه غلظتی ۲۵ تا ۱۷۵ میکرومولار، پتانسیل کاری ۰/۵ ولت نسبت به الکتروود کالومل اشباع، (B) نمودار کالیبراسیون حاصل از داده‌های آمپرومتری

تارا صنعت ایرانیان واقع در شهرک سلیمی تبریز تهیه گردید و قبل از آنالیز با محلول ۰/۱ مولار NaOH رقیق گردید. در پتانسیل اعمالی ۰/۵ ولت پاسخ جریان ثبت شد که نشان دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری فرمالدئید در شوینده‌ها بود. همچنین، صحت روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری فرمالدئید در مواد شوینده با استفاده از روش اسپایک نمودن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از اندازه‌گیری و نتایج بازیابی روش پیشنهادی در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است که نشان دهنده توانایی روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری فرمالدئید با صحت خوب در شوینده‌ها می‌باشد.



شکل ۹- (A) پاسخ آمپرومتری الکتروود GP/LE/Ni(OH)₂ در محلول NaOH ۰/۱ مولار با افزایش متوالی فرمالدئید در ناحیه غلظتی ۵ تا ۳۰ میکرومولار، پتانسیل اعمالی ۰/۵ ولت نسبت به الکتروود کالومل اشباع، (B) نمودار کالیبراسیون حاصل از داده‌های آمپرومتری

جدول ۱- نتایج اندازه گیری فرمالدئید در نمونه مایع ظرفشویی ۱۵۰ باررقیق شده با الکتروود اصلاح شده GPLN/Ni(OH)₂

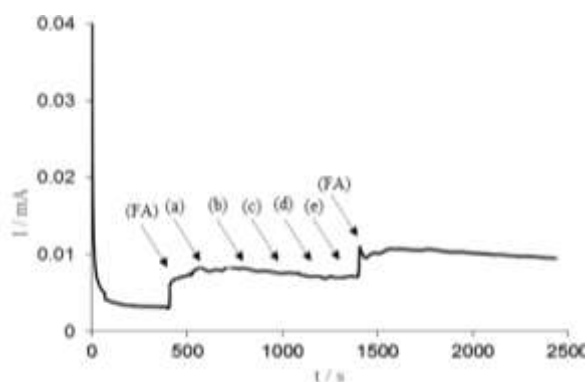
نمونه‌ها	مقدار افزوده شده (میکرومولار)	مقدار پیدا شده (میکرومولار)	درصد بازیابی
۱	۰	۹۹/۲۰	-
۲	۱۰۰	۱۹۸/۳۱	۹۹/۱۱
۳	۲۰۰	۳۰۰/۲۱	۱۰۰/۵۰
۴	۳۰۰	۴۰۲/۵۶	۱۰۱/۱۲
۵	۴۰۰	۴۹۰/۳۶	۹۷/۷۹

جدول ۲- اندازه گیری فرمالدئید در نمونه مایع دستشویی ۵۰۰ بار رقیق شده با الکتروود اصلاح شده GPLN/Ni(OH)₂

نمونه‌ها	مقدار افزوده شده (میکرومولار)	مقدار پیدا شده (میکرومولار)	درصد بازیابی
۱	۰	۱۹/۰۲	-
۲	۲۰	۳۸/۲۳	۹۶/۰۵
۳	۴۰	۵۷/۱۵	۹۵/۳۲
۴	۶۰	۸۰/۶۳	۱۰۲/۶۸
۵	۸۰	۱۰۲/۰۱	۱۰۳/۷۳

را تحت شرایط بهینه نشان می‌دهد. در مقایسه با پاسخ الکتروود نسبت به فرمالدئید، جریان ایجاد شده توسط گونه‌های مزاحم بسیار ناچیز است که نشان‌دهنده انتخاب‌گری بالای الکتروود اصلاح شده نسبت به فرمالدئید است. دلیل عمده برای این رفتار را می‌توان به گزینش‌پذیری هیدروکسید نیکل در اکسیداسیون فرمالدئید، پتانسیل کار و شرایط بهینه محلول الکتروولیت در این مطالعه نسبت داد که به طور قابل توجهی فعالیت گونه‌های مزاحم کاهش می‌یابد.

تأثیر مزاحم‌های الکترو اکتیو بر روی پاسخ حسگر فرمالدئید: ترکیبات الکترواکتیو می‌توانند بر روی اندازه‌گیری فرمالدئید تأثیرگذار باشند. از این رو مزاحمت برخی از گونه‌هایی که می‌توانند در شوینده‌ها یافت شوند، مورد بررسی قرار می‌گیرد. شکل ۱۰ پاسخ‌های جریان - زمان الکتروود اصلاح شده را به افزایش ۲۵ میکرومولار فرمالدئید و ۱۰۰ میکرومولار گونه‌های مزاحم معمول (a) بتاین، (b) کوکونات، (c) تگزاپون، (d) اوره و (e) گلیسیرین



شکل ۱۰- پاسخ آمپرومتری الکتروود GPLN/Ni(OH)₂ در محلول ۰/۱ NaOH مولار به فرمالدئید ۲۵ میکرومولار و برخی آنالیت‌های مزاحم با غلظت ۱۰۰ میکرومولار

بحث

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه شهید مدنی آذربایجان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

1. **Khoshakhlagh, A.H., Mohammadzadeh, M., Sicard, P. and Bamel, U., 2024.** Human exposure to formaldehyde and health risk assessment: a 46-year systematic literature review. *Environmental Geochemistry and Health*, 46(206), 1-22.
2. **Salthammer, T., Mentese, S. and Marutzky, R., 2010.** Formaldehyde in the indoor environment. *Chemical reviews*, 110(4), 2536-2572.
3. **Wahed, P., Razzaq, Md.A., Dharmapuri, S. and Corrales, M., 2016.** Determination of formaldehyde in food and feed by an in-house validated HPLC method. *Food chemistry*, 202, 476-483.
4. **Jiang, Y.P., Liu, Y., Chen, M.J. and Li, M.F., 2017.** Assessment of formaldehyde pollution based on Weber exponent and perception of people's smell. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14, 1469-1472.
5. **Xi, H., Chen, X., Cao, Y., Xu, J., Ye, C., Deng, D., Zhang, J. and Huang, G., 2020.** Electrochemical determination of formaldehyde via reduced AuNPs@ PPy composites modified electrode. *Microchemical Journal*, 156, 104846.
6. **Feige, K., Ried, T. and Bächmann, K., 1969.** Determination of formaldehyde by capillary electrophoresis in the presence of a dihydroxyacetone matrix. *Journal of Chromatography A*, 730(1-2), 333-336.
7. **Lebrun, N., Dhamelincourt, P., Focsa, C., Chazallon, B., Destombes, J.L. and Prevost, D., 2003.** Raman analysis of formaldehyde aqueous solutions as a function of concentration. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(6), 459-464.
8. **Motyka, K. and Mikuška, P., 2004.** Continuous fluorescence determination of formaldehyde in air. *Analytica Chimica Acta*, 518(1-2), 51-57.
9. **Yuan, C., Pu, J., Fu, D., Min, Y., Wang, L. and Liu, J., 2022.** UV-vis spectroscopic detection of formaldehyde and its analogs: A convenient and sensitive methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 438, 129457.
10. **Azimi, S.B., 2024.** Preparation of Biochar and its Use to Remove Nitrophenol from

در این پژوهش الکتروود مغز مداد با اعمال ولتاژ آندی گرافنیزه شده و در ادامه با استفاده از ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات اکسید نیکل در سطح آن ترسیب گردید. در ادامه، ویژگی‌های سطح و رفتار الکتروشیمیایی GPLe/Ni(OH)_2 به طور کامل مورد مطالعه قرار گرفت. الکتروود تهیه شده با استفاده از روش آمپرومتری هیدرودینامیک برای اندازه‌گیری فرمالدئید در شوینده‌ها به کار گرفته شد. نتایج بدست آمده نشان دهنده‌ی محدوده خطی وسیع، حساسیت بالا، پاسخ‌دهی سریع و حد تشخیص پایین حسگر پیشنهادی می‌شد. الکتروود GPLe/Ni(OH)_2 با صحت و گزینشگری بالا جهت اندازه‌گیری فرمالدئید در انواع شوینده‌ها مورد استفاده قرار گرفت. در مقایسه با مطالعات مشابه، کارایی الکتروود GPLe/Ni(OH)_2 در اندازه‌گیری فرمالدئید قابل قبول بوده و می‌توان از آن با دقت و اطمینان بالایی در اندازه‌گیری فرمالدئید در انواع شوینده‌ها استفاده نمود. به منظور بررسی اثر مزاحمت برخی از گونه‌ها بر روی پاسخ حسگر ساخته شده، مزاحمت ترکیباتی مانند بتائین، کوکونات، تگزاپون، اوره و گلیسرین که به وفور در شوینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، بررسی شد. بر اساس این مطالعه، تغییر پاسخ الکتروود GPLe/Ni(OH)_2 برای ۲۵ میکرومولار فرمالدئید در حضور گونه‌های مزاحم کمتر از ۵ درصد بود که نشان دهنده‌ی گزینش‌پذیری خوب حسگر طراحی شده می‌باشد. همچنین الکتروود ساخته شده در مدت زمان‌های طولانی کارایی خود را حفظ نمود که قابلیت تجاری‌سازی و تولید انبوه آن را نشان می‌دهد. به منظور بررسی صحت روش تجزیه‌ای، از روش اسپایک نمودن استفاده شد. نتایج حاصل از اسپایک و بازیابی‌های بدست آمده نشان دهنده‌ی صحت بالای نتایج بدست آمده می‌باشد. نتایج بدست آمده با استفاده از روش پیشنهادی، با برخی دیگر از روش‌های معرفی شده در منابع علمی مورد مقایسه قرار گرفت که نشان دهنده‌ی حساسیت بالا و قابلیت GPLe/Ni(OH)_2 برای اندازه‌گیری فرمالدئید با دقت و صحت بالا می‌باشد.

- formaldehyde at binary metal oxides (Co₃O₄-NiO and CuO-Co₃O₄) modified pencil graphite electrodes. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 152, 1491-1503.
15. **Qiao, J., Chang, J., Wang, H., Sun, T. and Dong, C., 2017.** Determination of formaldehyde with a platinum-palladium-graphene nanocomposite glassy carbon electrode. Analytical Letters, 50(1), 80-90.
 16. **Kavian, S., Azizi, S.N. and Ghasemi, S., 2016.** Preparation of a novel supported electrode comprising a nickel (II) hydroxide-modified carbon paste electrode (Ni(OH)₂-X/CPE) for the electrocatalytic oxidation of formaldehyde. Chinese Journal of Catalysis, 37(1), 159-168.
 17. **Trivedi, D., Crosse, J., Tanti, J., Cass, A.J. and Toghiani, K.E., 2018.** The electrochemical determination of formaldehyde in aqueous media using nickel modified electrodes. Sensors and Actuators B: Chemical, 270, 298-303.
- Aqueous Media by Adsorption Method. Environment & Interdisciplinary Development, 6, 69.
11. **Matin, A.A., Azimi S.B. and Hashempoor, H., 2025.** Investigating The Possibility of Extracting Phenolic Compounds from Raisin Waste with The Aim of Waste Management from Raisin Processing Units. Environment & Interdisciplinary Development, 9, 121.
 12. **Li, G., Wang, X., Dinga, H. and Zhang, T., 2012.** A facile synthesis method for Ni(OH)₂ ultrathin nanosheets and their conversion to porous NiO nanosheets used for formaldehyde sensing. Rsc Advances, 2(33), 13018-13023.
 13. **Zhang, J., Shangguan, L., Shuang, S. and Dong, C., 2013.** Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and methanol on Ni(OH)₂ /Ni electrode. Russian Journal of Electrochemistry, 2013. 49, 888-894.
 14. **Emir, G., Karakaya, S., Ayaz, S., Dilgin, D.G. and Dilgin, Y., 2021.** Electrocatalytic oxidation and flow injection analysis of





Rapid and Sensitive Measurement of Formaldehyde as an Environmental Pollutant in Detergents Using Nickel Hydroxide Nanoparticles Deposited on A Graphenized Electrode

Rahim Mohammad-Rezaei^{1*}, Masoumeh Ali-Karami¹, Zahra Emami¹, Mahdi Golmohammadpour¹, Seyedeh Bahareh Azimi²

1* - Electroanalytical Chemistry Research Laboratory, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

2- Research Group of Assessment and Environment Risks, Research Center of Environment and Sustainable Development (RCESD), Department of Environment, Tehran, Iran

Original Article

Received:
2025.04.22

Accepted:
2025.05.28

Keywords:
Benzene,
Benzene Cancer
Risk,
Gas Refinery,
Petrochemical
Industry

Abstract

Introduction: Formaldehyde (formalin) is a preservative that is widely used in surfactants, dishwashing liquids, cosmetics and health products, especially shampoos and care products. The International Agency for Research on Cancer has identified formaldehyde as a strong carcinogen. Therefore, the detection and measurement of this compound with high speed and sensitivity in various samples is of great importance. Various methods for measuring formalin have been reported in scientific literature, but they have not been accepted due to long analysis time, high cost, and low sensitivity. Among the methods, electrochemical methods have been considered due to their high sensitivity, high analysis speed, low cost, and miniaturization.

Materials and Methods: In this study, the surface of the pencil lead electrode was graphitized by applying a direct voltage in a sulfuric acid solution. After activating the electrode surface, it was floated in nickel chloride solution and nickel nanoparticles were deposited on the electrode surface using chronoamperometry technique by applying a potential of -1.2 for 100 seconds. Then, by scanning the potential in alkaline medium, the graphenized pencil lead electrode (GPL) modified with nickel hydroxide nanoparticles was obtained. The morphology of the GPL/Ni(OH)₂ was examined by scanning electron microscopy and the average particle size was calculated to be about 52 nm. The structure of the modified electrode was characterized using X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical methods. The important parameters including the electrodeposition time, electrodeposition potential and electrode

activation conditions were optimized. After electrochemical experiments, the prepared electrode was used to measure formaldehyde as a hazardous environmental pollutant in various types of detergents.

Results: Based on the experimental results, the simultaneous presence of nickel hydroxide nanoparticles and graphene nanosheets on the electrode surface increases the electron transfer rate and also increases the electrochemical active surface area of the modified electrode. The results of the experiments conducted under optimal conditions show that the GPLN/Ni(OH)₂ has a linear range of 5-175 μM , a detection limit of 2.04 μM , and a sensitivity of 0.20496 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for the measurement of formaldehyde.

Discussion: Compared to similar studies, the efficiency of the GPLN/Ni(OH)₂ in the measurement of formaldehyde is acceptable and it can be used with high accuracy and reliability in the measurement of formaldehyde in various detergents. In order to investigate the effect of interference of some species on the response of the fabricated sensor, the interference of compounds such as betaine, coconutate, texapone, urea and glycerin, which are widely used in detergents, was investigated. According to this study, the change in the response of the GPLN/Ni(OH)₂ electrode for 25 μM formaldehyde in the presence of interfering species was less than 5%, indicating good selectivity of the designed sensor. Also, the fabricated electrode maintained its efficiency for long periods of time, which indicates its commercialization. The results obtained from the spiking and the recoveries obtained indicate the high accuracy of the results obtained. The results obtained using the proposed method were compared with some other methods which indicated the high sensitivity and capability of GPLN/Ni(OH)₂ for measuring formaldehyde with high accuracy and precision.