تطوير مجسات كهروكيميائية فعاله من المواد المخلبية والمواد المتناهية الصغر للكشف عن ايونات المعادن الثقيلة والكيماويات

إعداد

طاهر علي شيخ

إشراف

أ.د. عبدالله محمد عسيري أ.د. هادي محمد المرواني

المستخلص

إن التصنيع والتحضر والزراعة المكثفة والعديد من الأنشطة البشرية الأخرى للأغراض المنزلية تجعل بيئتنا ملوثة جدا بإطلاق ملوثات في كل مكان في نظامنا الإيكولوجي. بدون شك، فقد تم تطوير تقنيات عديدة للكشف عن هذه الملوثات وكذلك التخلص منها، ولكن بعضها ليست فعالة كميا. حتى و إن كانت بعض هذه التقنيات متاحة فإنها تكون مكلفة للغاية ومعقدة. لذلك أصبح لدينا حاجة إلى تصميم انظمة رخيصة وموثوق بها، انتقائية وخالية من تداخل الملوثات للتعرف و لتقدير هذه الملوثات نوعيا وكميا في كل مكان من بيئتنا البيئية. في هذه الدراسة تم تطوير أجهزة استشعار كهروكيميائية مكونة أساسا من مواد مخلبية والمواد النانوية المطعمة بعنصر الاربيوم و تم تطبيق تقنية التيار- فرق الجهد للكشف عن أيونات العناصر الثقيلة و اللوثات الكيميائية فى الأنظمة المائية كيفيا وكميا. تم تحضير المواد مخلبية بتفاعل التكاثف البسيط. المواد المخلبية المستخدمة هى: [EBDMBS] و [EDBDMBS] و [CDBDMBS] و[MPEBSH] . تم استخدام تقنيات البلوره الواحدة بواسطة ال X-Ray و-^{13}C ,^{1}H-NMR NMR, UV-Vis, FT-IR ولذلك لتوصيف هذه المواد هيكليا وطيفيا. بطريقة مشابهة، فقد تم تحضير اشباه موصلات نانوية مطعمة بعنصر الإربيوم مثل Co_3O_4@Er_2O_3 المطعم ب Er_2O_3/CuO و Er_2O_3 المطعم بالزنك بالطريقة الكيميائية المحاليل المائية. تم توصيف هذه المواد من ناحية طيف الإمتصاص و جميع وسائل التحاليل مثل: UV-Vis. و FT-IR و XRD و FE-SEM و EDS. بعد توصيف هذه المواد تم تصنيع هذه المواد علي سطح GCE بواسطة ٥ % محلول نافيون في الإيثانول كغلاف موصل للكهرباء حتى يتسنى استخدامها كمستشعرات كهروكيميائية للملوثات. مجسات المستشعرات الكهروكيميائية المختوية على المواد المخلبية مثل EBDMBS/Nafion/GCE و EDBDMBS/Nafion/GCE وCDBDMBS/Nafion/GCE و MPEBSH/Nafion/GCE انهم حساسين و إختياريين ل Co^{2+} و Ni^{2+} و Ga^{3+} و Cd^{2+} بالترتيب. أظهرت الدراسة أن أقل تركيز يمكن استشعاره ل Co^{2+} و Ni^{2+} و Ga^{3+} و Cd^{2+} كان ٠,١٧ و ٠,٧٨ و ٠,٠٢٤ و ٠,١٤ نانومول بالترتيب و في و جود أيونات اخرى متداخلة. المستشعرات الكهروكيميائية المشتقة من اشباه الموصلات النانوية المطعمة بعنصر الإربيوم مثل Co_3O_4@Er_2O_3 NRs/Nafion/GCE و doped Er_2O_3/CuO NBs/Nafion/GCE و Zn-doped Er_2O_3 nano-composites/Nafion/GCE وجد ان لها اختيارية و حساسية عالية تجاه 4-HR و 3-CP و *para*-NP فى وجود مواد سمية اخرى متداخلة، على الترتيب. أيضا فقد وجد أن أقل تركيز يمكن استشعاره من المواد 4-HR و 3-CP و *para*-NP هو 64.29 بيكو مول و0.09 نانو مول و0.033 بيكو مول، على الترتيب. اذن هذه المستشعرات الكهروكيمائية الجديدة المذكورة بعاليه اظهرت حساسية عالية و امكن استشعار تركيزات منخفضة جدا و باستجابة في وقت قصير مع انتقائية عاليه و ثبات و مصداقية للنتائج بطرية ألتيار- فرق الجهد (I-V) وصفيا و كميا. هذا النهج يقدم نظاما جديدا وجيد التنظيم لتطوير أجهزة استشعار كهروكيميائية فعالة وموثوق بها ورخيصة وحساسة وانتقائية للكشف عن أيونات المعادن الثقيلة والمواد الكيميائية السامة على نطاق واسع في مجالات الرعاية الصحية والبيئية.

Development of Efficient Electrochemical Sensors Based on Chelating Agents and Nanomaterials for the Detection of Heavy Metal Ions and Chemicals

Tahir Ali Sheikh

Supervised by

Prof. Dr. Abdullah M. Asiri **Prof. Dr. Hadi M. Marwani**

Abstract:

Industrialization, urbanization, intensive agriculture, and many other anthropogenic activities for domestic purposes make our environment very polluted by releasing ubiquitous contaminants in our ecosystem. No doubts, various techniques have been developed for their detection and removal but some are not viable quantitatively. Even if some are viable, then, they are very expensive and multifaceted. So it has become our need to design cheap, reliable, selective, and interference-free determination of ubiquitous contaminants from our eco-environment, qualitatively and quantitatively. In this study, electrochemical sensors based on chelating agents and Er-doped semiconductor nanomaterials, were developed and an electrochemical approach (I-V techniques) was applied for the detection of heavy metal ions and toxic chemicals in aqueous systems, quantitatively and qualitatively. Chelating agents such as [EBDMBS], [EDBDMBS], [CDBDMBS], & [MPEBSH] were synthesized by simple condensation reaction. Single crystal XRD, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis, and FT-IR were used for their structural and optical characterization. Similarly, Er-doped semiconductor nanostructure materials such as Co_3O_4@Er_2O_3 nanorods, doped Er_2O_3/CuO nanoblocks, and Zn-doped Er_2O_3 nanocomposites were synthesized by the wet chemical method. They were well characterized by using UV-Vis, FT-IR, powder XRD, FESEM, and EDS. After characterization, they were fabricated onto the flat surface of GCE with 5 % ethanolic nafion as a conducting binder for the development of electrochemical sensors. Electrochemical sensor probes, based on chelating agents such as EBDMBS/Nafion/GCE, EDBDMBS/Nafion/GCE, CDBDMBS/Nafion/GCE, and MPEBSH/Nafion/GCE, were found to be very sensitive and selective against Co^{2+}, Ni^{2+}, Ga^{3+}, and Cd^{2+}in the presence of other interfering heavy metal ions, respectively. The detection limits of Co^{2+}, Ni^{2+}, Ga^{3+}, and Cd^{2+} were found as 0.17, 0.78, 0.024, and 0.14 nM, respectively. So, electrochemical sensors, based on Er-doped semiconductor nanomaterials such as Co_3O_4@Er_2O_3 NRs/Nafion/GCE, doped Er_2O_3/CuO NBs/Nafion/GCE, and Zn-doped Er_2O_3 nano-composites/Nafion/GCE, were found to be very sensitive and selective against the 4-HR, 3-CP, and *para*-NP, in the presence of other interfering toxic chemicals, respectively. The detection limit of 4-HR, 3-CP, and *para*-NP were found as 64.29 pM, 0.09 nM, and 0.033 pM, respectively. These newly designed electrochemical sensors, based on the above stipulated synthesized materials

were found to be very sensitive and selective against specific heavy metal ions and toxic chemicals, even at very low concentration in short response time with good reproducibility as well as stability using the I-V technique as qualitatively and quantitatively. Therefore, this novel approach introduces a new and well organized system for the development of efficient, reliable, cheap, sensitive, and selective electrochemical sensors for the detection of heavy metal ions and toxic chemicals in the environmental and health-care fields on large scales.