

کاربرد نانوکامپوزیتها در ساخت الکترودهای یون گزین

رویا محمدزاده کاخکی^۱

^۱ هیات علمی مجتمع آموزش عالی گناباد، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

نام نویسنده مسئول:

رویا محمدزاده کاخکی

چکیده

الکترودهای یون گزین ابزاری قدرتمند در تعیین انتخابی آنیونها و کاتیونها محسوب می شوند. این حسگرها با وجود مزایایی همچون ارزان قیمت بودن، سادگی ساخت آنها، دسترسی بودن و انتخابگری بالا اخیرا بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته اند. همین امر محققان را برآن داشته که توجه ویژه ای به ساخت الکترودهای یون گزین با کارایی بالا داشته باشند. اصلاح کردن الکترودهای یون گزین با نانوکامپوزیت ها پیشرفت جدیدی در این زمینه محسوب می شود که اخیرا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از نانوکامپوزیتها می تواند مزایای استفاده از چند نانو ذره با خواص متفاوت را داشته باشد که باین مواد می توان از مزایای نانوذرات به طور همزمان استفاده کرد. در این مقاله پیشرفت های اخیر در زمینه ساخت الکترودهای یون گزین مبتنی بر نانوکامپوزیت ها مورد بررسی قرار می گیرد.

واژگان کلیدی: الکتروود یون گزین، اصلاح شده، نانو کامپوزیت.

مقدمه

پتانسیومتری یکی از روش های الکتروشیمی است که بر پایه اندازه گیری پتانسیل سیستم الکترودی استوار است. این روش در تجزیه های کمی و کیفی دارای اهمیت بسیار است و برای اندازه گیری پتانسیل الکترو و تغییرات آنها در اثر تغییر محیط شیمیایی به کار می رود. اندازه گیریهای پتانسیومتری قادر به شناسایی انتخابی یون در حضور گروه کثیری از گونه ها است. روش های پتانسیومتری انتخابی که برای اندازه گیری گونه های مختلف استفاده می شوند، مبتنی بر الکترودهای یون گزین هستند. الکترودهای یون گزین به عنوان یک روش آنالیز ارزان و متداول برای تعیین آنیونها و کاتیونها استفاده می شود (۴-۱).

برخی از روشهای تجزیه ای مانند جذب اتمی، اسپکترومتری UV-Vis و پلاسمای جفت شده القایی (ICP) برای تعیین غلظت های کم مورد استفاده قرار گرفته اند، ولی این روش ها ممکن است به دلیل چند مرحله ای بودن تهیه نمونه وقت گیر و هزینه بر باشند. استفاده از الکترودهای یون گزین می تواند جایگزین خوبی برای این روشها باشد. روشهای پتانسیومتری مبتنی بر الکترودهای یون گزین، ساده، ارزان و انتخابگر هستند و روشهایی با سرعت و صحت بالا هستند که در زمینه های مختلف قابل استفاده هستند (۹-۵).

کامپوزیت ها از چند ماده متمایز ساخته می شوند به طوری که اجزای آن به آسانی از یکدیگر قابل تشخیص باشند. به عبارتی برای ایجاد تغییر و بهینه کردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد، آنها را ترکیب یا کامپوزیت می کنند. نانوکامپوزیت ها از یک ماده پلیمری و یک ماده تقویت کننده تشکیل شده اند که در این گونه مواد، ماده تقویت کننده باید در یکی از ابعادش در اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوکامپوزیتها به دلیل خواص ترکیبی جالب توجهی که دارند اخیرا به عنوان اصلاح کننده در ساخت الکترودهای یون گزین مورد استفاده قرار گرفته اند. در این مقاله کاربرد نانوکامپوزیتها به عنوان اصلاح کننده های موفق در ساخت الکترودهای الکترودهای یون گزین مورد در سالهای اخیر مورد بررسی قرار گرفته اند.

بحث و بررسی

الکترودهای یون گزین

الکترودهای یون گزین یک حسگر الکتروشیمیایی می باشد که به یون خاصی در محلول پاسخ الکتریکی ایجاد می کند. ولتاژ از نظر تئوری به لگاریتم غلظت یا فعالیت یونی وابسته است و بر اساس معادله نرنست تعیین می شود. اساس کار الکترودهای یون گزین، بر اساس اندرکنش یون مورد نظر با غشاء الکترودهی است که باعث ایجاد پتانسیلی می شود که این پتانسیل از طریق رابطه ای شبیه رابطه نرنست وابسته به فعالیت یون مورد نظر خواهد بود. در این الکترودها از غشاهای یون گزین برای اندازه گیری فعالیت کاتیون- آنیون و یا حتی مولکول ها استفاده می شود. الکترودهای یون گزین، که به عنوان یک الکترودهای یون-ویژه شناخته می شود، مبدلی (یا سنسوری) است که می تواند تبدیل فعالیت یون های ویژه ای در محلول را به پتانسیل الکتریکی را توسط ولتمتر یا pH متر اندازه گیری کند. قسمت حس کننده الکترودهی معمولا یک غشاء یون-ویژه است که پتانسیل آن با توجه به یک الکترودهی مرجع تعیین می شود. الکترودهای یون گزین در انجام آزمایشهای تحقیقاتی بیوشیمیایی و بیوفیزیکی، استفاده می شود که در آن اندازه گیری غلظت یک یون در محلولهای آبی مورد نیاز است.

انواع الکترودهای یون گزین متداول به چند دسته تقسیم می شوند:

۱- الکترودهای مبتنی بر غشای PVC

۲- میکروالکترودها

۳- الکترودهای سیمی پوشش داده شده

۴- الکترودهای خمیر کربنی

الکترودهای خمیر کربنی به دلیل خواصی همچون قابلیت نو شدن، پاسخ پایدار، مقاومت اهمی کم، در مقایسه با دیگر غشاهای یون گزین اهمیت بسزایی دارند.

برای ساخت این حسگرها معمولا ماده حسگر در داخل یک بافت خمیر کربنی (پودر گرافیت پخش شده در یک روغن معدنی) پخش می شود. بخاطر اینکه ساختار این الکترودها به صورتی است که می توان آنها را به آسانی اصلاح کرد تا پاسخ های خوبی بدست آید. خمیر کربنی برای ساخت حسگرها قابلیت های ویژه ای دارد. از جمله فاکتورهای مهمی که این الکترودهای خمیر کربنی را برجسته می سازد، سادگی عملکرد، اصلاح شیمیایی ساده و داشتن سطوح با قابلیت نو شدن می باشد. (۱۹-۱۰)

مزایای نانوکامپوزیت ها

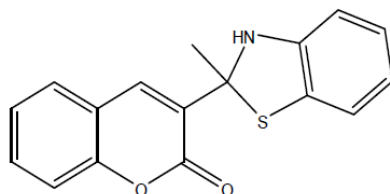
کامپوزیت ترکیبی است که از لحاظ ماکروسکوپی از چند ماده متمایز ساخته شده باشد، به طوری که این اجزاء به آسانی از یکدیگر قابل تشخیص باشند. نانوکامپوزیت نیز همان کامپوزیت است که یک یا چند جزء از آن، ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. نانوکامپوزیت ها از دو فاز تشکیل شده اند. فاز اول یک ساختار بلوری است که در واقع پایه یا ماتریس نانوکامپوزیت محسوب می شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز و یا سرامیک باشد. فاز دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتر می باشند که به عنوان تقویت کننده به منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و ... در درون فاز اول (ماده پایه) توزیع می شوند. در بحث نانومواد، نانوکامپوزیت ها از جایگاه ویژه ای برخوردار هستند.

کاربرد نانوکامپوزیتها در ساخت الکترودهای یون گزین

مواد مبتنی بر نانوسیلیکا مواد جامد معدنی مقاومی هستند که مساحت سطح بالا و ساختار ۳ بعدی دارند که فضاهای باز زیادی را در ارتباط با یکدیگر دارند. لذا سرعت نفوذ بالا برای آنالیت مورد نظر داند که این مورد برای طراحی حسگرها و حساسیت آنها بسیار حائز اهمیت است (۲۱)

در سالهای اخیر نانوتیوبهای کربنی به دلیل خواص شیمی فیزیکی فوق العاده و جذاب نظیر ساختارهای منظم و وزن بسیار پایین و هدایت گرمایی بالا، رفتار فلزی یا نیمه فلزی، مساحت سطح بالا و هدایت الکتریکی بالا و قدرت مکانیکی در خور توجه در ساخت الکترودهای خمیر کربنی مورد استفاده قرار گرفته اند. (۲۸-۲۲)

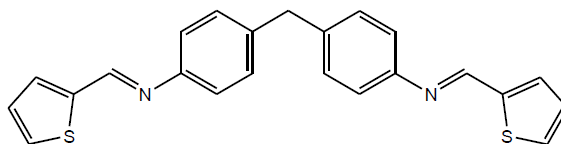
در یک کار تحقیقاتی [29] برای آنالیز مس، الکترودهای یون گزین خمیر کربن مبتنی بر نانو کامپوزیت تهیه شد. ماده مورد استفاده در این حسگر ۳- (۲- متیل-۳،۳- دی هیدروبنزوتیازول-۲-یل)-۲-کرومن-۲-اونمی باشد (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار (۲- متیل-۳،۳- دی هیدروبنزوتیازول-۲-یل)-۲-کرومن-۲-اون

در این کار برای بهبود پاسخ حسگر از نانوکامپوزیت نانو لوله چند دیواره کربنی (MWCNTs) و نانو سلیکا استفاده شد. به طور با افزودن نانوتیوب های کربنی چند دیواره عاملدار شده با خواص شیمی فیزیکی ویژه، وزن بسیار کم، قدرت مکانیکی بالا، هدایت الکتریکی زیاد، هدایت گرمایی بالا، رفتار فلزی یا نیمه فلزی و مساحت های سطح بالا، پاسخ حسگر بهبود می یابد. نانوسیلیکا یک ترکیب پر کننده است که مساحت سطح بالا دارد. این یک خاصیت هیدروفوبی دارد که استخراج یونها را به سطح CPE کمک می کند. همچنین آن خواص مکانیکی الکترودها را بهبود می بخشد. با کاربرد نانوکامپوزیت نانو لوله چند دیواره کربنی نانو سلیکا، این الکترودها در پاسخ به یون Cu^{2+} دارای شیب نرنستی 0.5 ± 29.3 میلی ولت بوده و در گستره $(10^{-6} - 10^{-1}) \text{ mol L}^{-1}$ دامنه غلظتی خطی را نشان داد. زمان پاسخ گویی الکترودها کمتر از ۱۵ ثانیه است و برای شش هفته میتوان از آن استفاده کرد. این الکترودها با موفقیت برای آنالیز مس در نمونه های فاضلاب مورد استفاده قرار گرفت.

در یک کار دیگر (۳۰)، یک الکترودها پتانسیومتری خمیر کربن برای تعیین Lu(III) ساخته شد. این سنسور کارایی بالایی با سرعت پاسخ گویی سریع، حد تشخیص پایین تر از 9.5×10^{-7} و پاسخ بالقوه ای در محدوده $1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-6}$ مولار را از خود نشان داد. ۲- $\{[2-(2\text{-aminopyridin-2-yl) imino] methyl\}-\text{phenol (TBPA)}\}$ (شکل ۲) به عنوان یک عنصرسنجش در ساختن الکترودها به کار گرفته شد. الکترودها نانوکامپوزیت خمیر کربن برای بهبود پاسخ آنالیز طراحی شد. الکترودهای خمیر کربن متصل به نانوله چند دیواره کربنی ($\text{NH}_2\text{-MWCNT}$) اصلاح شده و نانو سلیکا پاسخ بهتری به خصوص در مدت طول عمر و زمان پاسخ نشان داد. پاسخ نرنستی $(19/8 \pm 0/2)$ در محدوده غلظتی $1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-2}$ مولار با حد تشخیص 9.5×10^{-7} مولار به دست آمد. پاسخ الکترودها در محدوده ۳/۵ تا ۹ مستقل از pH بود. نانو کامپوزیت Lu(III) سنسور خمیر کربن مطرح شده انتخاب گری خوب، سرعت پاسخ دهی سریع و مدت زمان کارکرد طولانی را از خود نشان داد.



شکل ۲- ساختار TBPA

نانوساختارهای آلی-معدنی امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند، چون این ترکیبات خواص جالبی همچون پایداری حرارتی بدلیل ساختار معدنی و پایداری مکانیکی به دلیل پلیمر آلی را دارند. این ترکیبات برای اصلاح پلیمرهای آلی یا برای اصلاح مواد معدنی استفاده می شود که خواص بسیار متفاوتی از ترکیبات اولیه آن خواهد داشت. مواد مبادله گر یونی معدنی مزایای دیگری از قبیل پایداری بیشتر در برابر حرارت بالا و ... نسبت به مواد آلی دارند. (۳۱) بسیاری از خواص این ترکیبات جدید به ساختار آنها و ترکیب شیمیایی آنها وابسته است (۳۲-۳۵)

در سالهای اخیر غشاهای مبادله گر یونی آلی-معدنی کاربرد گسترده ای در زمینه های مختلف مانند الکترولیز غشایی (۳۶)؛ باتری های سل سوختی (۳۷)، جداسازی یونها (۳۸) و ساخت الکترودهای انتخابگر غشایی (۳۹-۴۳) پیدا کرده اند.

مبادله گرهای یونی مبتنی بایستی پایدار مکانیکی و حرارتی باشند. با قرار دادن بخش معدنی در بافت های پلیمری خواص این نانو کامپوزیت های آلی-معدنی بهبود پیدا می کند. بخش پلیمری آلی قدرت مکانیکی و بخش معدنی پایداری حرارتی، رفتار مبادله گر یونی، و افزایش هدایت الکتریکی را برعهده دارد.

زمینه جالب و مورد توجه زمانی است که بخش آلی با پلیمرهای هادی جایگزین شود. در سالهای اخیر نانو کامپوزیت های مبادله گر یونی معدنی-آلی هادی الکتریسیته به دلیل خواص قابل توجه در مقایسه با دیگر ترکیبات، دسته پیشرفته ای از مواد محسوب می شوند (۴۴-۴۶)

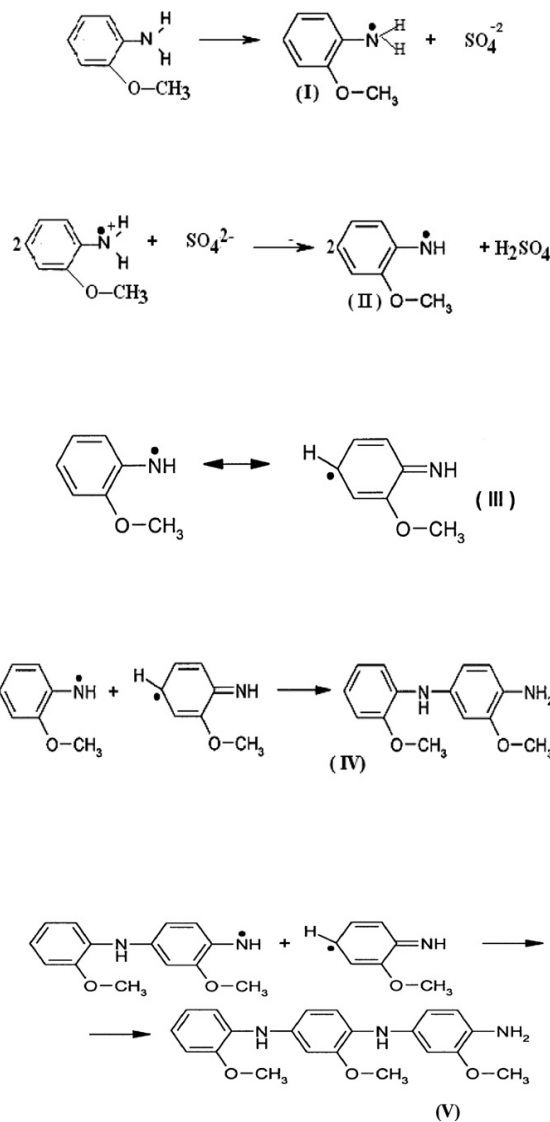
در یک کار تحقیقاتی از نانو کامپوزیت غشایی تبادلگر کاتیونی پلیمر هادی پلی آنیلین تیتانیوم (IV) برای شناسایی سرب در محلول الکتروکود انتخابگر سرب (II) استفاده شد (۴۷). این حسگر، حد تشخیص مناسب، انتخابگری بالا و محدوده دینامیکی گسترده و سرعت پاسخ سریعی را از خود نشان داد. این ویژگی ها و کاربرد های متنوع این سنسور ارایه شده برای اندازه گیری مقدار سرب (II) در نمونه های واقعی بدون هیچ اثر مزاحمتی از گونه های کاتیونی و آنیونی بود. این الکتروکود پایدار مکانیکی بوده و برای ۵ ماه قابل استفاده بود. در یک پژوهش دیگر کامپوزیت آلی-معدنی، (IV) Ce پلی-آ-تولوئیدین سلنیم ۴ فسفات- بصورت شیمیایی توسط ترکیب ارتو-تولوئیدین در ژل فسفات سلنیم در نسبت های حجمی مختلف سنتز شد (۴۸).

بدلیل طبیعت انتخاب گر مبادله گر کاتیون، الکتروکود غشایی انتخاب گر یون برای تشخیص یون های کادمیوم به کار رفت. این الکتروکود غشایی، محدوده غلظتی کاری 10^{-1} تا 10^{-6} مولار، زمان پاسخ گویی ۲۰ ثانیه، محدوده pH ۳ تا ۷ و انتخابگری در حضور دیگر یون های فلزی را نشان داده است. این ابزار عملی به عنوان حسگر پتانسیومتری برای تیتراسیون Cd(II) با استفاده از اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) به عنوان یک تیرانت تعیین شده بود.

همچنین در کاربرد وسیع نانو کامپوزیت های آلی-معدنی، پلی آنیزیدین قلع (IV) تنگستات به وسیله روش مخلوط سل - ژل از ترکیب پلیمر آلی آنیزیدین در کمپلکس معدنی قلع (IV) تنگستات با نسبت های حجمی مختلف بصورت شیمیایی سنتز شد (۴۹). این ماده انتخاب گری بسیار بالا برای Hg^{2+} بدست داد. با استفاده از نانو کامپوزیت مبدل کاتیونی به عنوان یک ماده الکترو اکتیو، یک رسوب ناهمگن جدید مستقر روی غشاء حساس یونی الکتروکود برای تعیین یون Hg^{2+} در محلول به کار رفت. الکتروکود غشایی پایدار مکانیکی بوده و در محدوده غلظتی، (10^{-7} mol L⁻¹ - 1×10^{-1})، زمان پاسخ دهی ۳۰ ثانیه و محدوده pH ۴ تا ۸ قابل استفاده بود. همچنین این الکتروکود بطور رضایت بخشی برای تیتراسیون های پتانسیومتری استفاده شد.

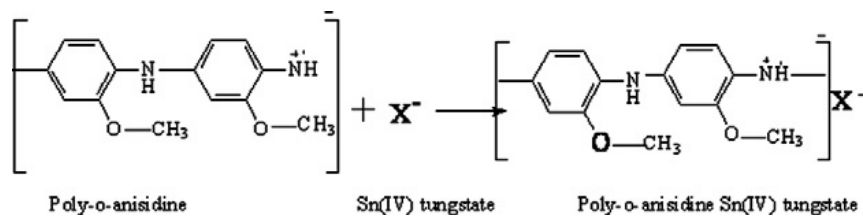
مبادله گرهای یونی در ساخت حسگرهای شیمیایی به عنوان یک ماده الکترو فعال قابل کاربرد هستند. در یک کار یک نانو کامپوزیت پلی آنیزیدین تنگستات قلع (IV) مبادله گر یون برای تعیین یون جیوه در تیتراسیون های پتانسیومتری استفاده شد.

یک نانو کامپوزیت آلی - معدنی با عنوان پلی آنیزیدین قلع (IV) تنگستات به وسیله روش مخلوط سل - ژل از ترکیب پلیمر آلی آنیزیدین در کمپلکس معدنی قلع (IV) تنگستات با نسبت های حجمی مختلف بصورت شیمیایی سنتز شد. این نانو کامپوزیت مبادله گر یونی به عنوان ماده الکترو فعال انتخاب گری بسیار بالا برای $Hg(II)$ نشان داد. ژل پلی آنیزیدین با زوج اکسید کننده پرسولفات آمونیوم در محیط اسیدی HCl با واکنش زیر ساخته شد:



شکل ۳- (I) پروتون زدایی کاتیون رادیکالی اولیه آنیزیدین (II) ایزومریزه کردن رادیکال نیترنیم (III) تشکیل مونومر (IV) ایزومریزه کردن و تشکیل دایمر (V) تشکیل پلیمر

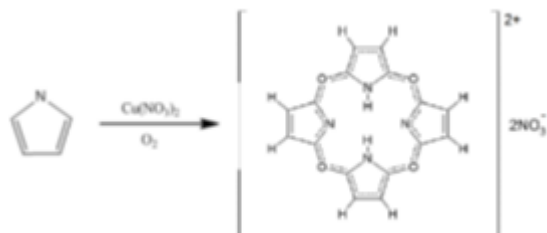
اتصال پلی آنیزیدین را به ماتریکس تنگستات قلع به صورت زیر می توان نشان داد:



شکل ۴- نحوه اتصال پلی آنیزیدین را به ماتریکس تنگستات قلع

این نانوکامپوزیت مبادله گر، ظرفیت مبادله یون Na^+ بیشتری نسبت به تنگستات قلع فیبری معدنی دارد. چراکه پلیمر معدنی پلی آنیزیدین سطح موثر جذب را افزایش می دهد و قدرت مکانیکی ماده کامپوزیتی را بهبود می بخشد. ذرات در اندازه نانو از مواد، جایگاههای مبادله یون گروههای عاملی را در ماده افزایش می دهد.

در یک تحقیق (۵۰)، یککاتیون جدید سیکلو ۴ پیرول اتر (C4PE) سنتز و با روش های مختلف طیف سنجی شناسایی شد. اطلاعات هدایت سنجی در استو نیتریل نشان می دهد که (C4PE) به عنوان یک نمک کاتیونی ۲ ظرفیتی رفتار کرده با ۲ یون نیترات ۲ هیدروژن از دست می دهد. C4PE به عنوان یک عنصر شناساگر به فرم کامپوزیت با خمیر کربن به عنوان یک الکتروود انتخابگر برای پتانسیومتری حساس به یون نیترات در نمونه های آبی استفاده می شود. الکتروود یک پاسخ خطی به نیترات با حد تشخیص $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ و با شیب نرست $\text{ph}(57.5 \pm 0.6 \text{ mV/decade})$ بین 3.6 تا 9.6 و سرعت سریع پاسخ گویی کمتر از ۱۰ ثانیه را نشان می دهد. اینالکتروودها در طی یک دوره ۶۰ روز با تکرار پذیر خوب استفاده شده است. نتایج تجزیه مناسبی از الکتروود مطرح شده برای ارزیابی مقدار یون نیترات در مواد معدنی و نمونه های آب آشامیدنی بدست آمد.



شکل ۵- طرحواره سنتز سیکلو پیرول اتر نمک نیترات (C4PE)

نتیجه گیری

الکترودهای یون گزین حسگرهای الکتروشیمیایی هستند که در زمینه آنالیزهای مختلف کاربرد گسترده ای پیدا کرده اند. چرا که این حسگرها ارزان قیمت، حساس و دارای انتخابگری بالایی هستند. کاربرد نانوکامپوزیتها در ساخت الکترودهای یون گزین اخیرا مورد توجه قرار گرفته است که البته هنوز تحقیقات کمی در این زمینه انجام شده ولی با توجه به اهمیت استفاده از نانوکامپوزیتها به دلیل خواص تلفیقی دو یا چند نانو ذره، مطالعه و بررسی در این زمینه بسیار حائز اهمیت است. در این مقاله برای آشنایی پژوهشگران با این زمینه جدید تحقیقاتی تحقیقاتی را که اخیرا در این زمینه صورت گرفته است مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از نانوکامپوزیتها در ساخت الکترودهای یون گزین با توجه به خواص فوق العاده نانوکامپوزیتها از یک سو و سادگی، ارزان قیمت بودن، حساسیت و در دسترس بودن الکترودهای یون گزین از سوی دیگر، یک زمینه رو به پیشرفت و قابل توجه پژوهشگران است که در آینده نزدیک شاهد افزایش چشمگیر پژوهش ها در این زمینه خواهیم بود.

منابع و مراجع

- [1] Rounaghi, Gh. and MohammadzadehKakhki, R., J. Electrochemical Society, 2011, vol. 158, p. F121.
- [2] Rounaghi, G.H., Mohammadzadehkakhki, R., and Sadeghian, H., ElectrochimicaActa, 2011, vol. 101, p. 9756.
- [3] Mohammad Zadehkakhki, R. and Rounaghi, Gh., Materials Science and Engineering C, 2011, vol. 31, p. 1637.
- [4] MohamadzadehKakhki, R., Russian Journal of Electrochemistry, 2013, Vol. 49, No. 5, pp. 458-465.
- [5] H.A. Zamani, G. Rajabzadeh and M.R. Ganjali, Talanta 72 (2007) 1093.
- [6] J. Koryta and K. Stulik, Ion Selective Electrodes, Cambridge University Press, Cambridge (1983).
- [7] M.R. Ganjali, T. Poursaberi, F. Basiripour, M. Salavati-Niasari, M. Yousefi, M. Shamsipur, Fresenius J. Anal. Chem., 370 (2001) 1091.
- [8] M. R. Ganjali, P. Norouzi, F. Faridbod, M. Ghorbani and M. Adib, Anal. Chim.Acta, 569 (2006) 35.
- [9] V. K. Gupta, R. N. Goyal and R. A. Sharma, Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009) 156.
- [10] Rounaghi, Gh., MohamadzadehKakhki, R. and Azizi-toupkanloo, H., Material Science and Engineering C, 2012, vol. 32, p. 172.
- [11] M. Javanbakht, A. Badieli, M. R. Ganjali, P. Norouzi, A. Hasheminasab and M. Abdouss, Anal. Chim.Acta, 601 (2007) 172.
- [12] S. Chitravathi, B. E. Kumaraswamy, E. Niranjana, U. Chandra, G. P. Mamatha and B. S. Sherigara, Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009), 223.
- [13] U. Chandra, O. Gilbert, B. E. K. Swamy, Y. D. Bodke and B. S. Sherigara, Int. J. Electrochem. Sci. 3 (2008), 1044.
- [14] J. G. Manjunatha, B. E. K. Swamy, R. Deepa, V. Krishna, G. P. Mamatha, U. Chandra, S. S. Shankar and B. S. Sherigara, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 662.
- [15] B. N. Chandrashekar, B. E. K. Swamy, K. R. V. Mahesh, U. Chandra and B. S. Sherigara, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 471.
- [16] F. Faridbod, M. R. Ganjali, B. Larijani, M. Hosseini and P. Norouzi, Mater. Sci. Eng. C, 30 (2010) 555.
- [17] F. Faridbod, M. R. Ganjali, B. Larijani, P. Norouzi, Electrochim. Acta 55 (2009) 234.
- [18] O. Gilbert, B. E. K. Swamy, U. Chandra and B. S. Sherigara, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 582.
- [19] N. Chowdappa, B. E. K. Swamy, E. Niranjana and B. S. Sherigara, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 425.
- [20] M. Pandurangachar, B. E. K. Swamy, B. N. Chandrashekar and B. S. Sherigara, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 1319.
- [21] A. Walcarius, Electroanalysis, 13 (2001) 701.
- [22] B. Rezaei and S. Damiri, IEEE Sensors, 8 (2008) 1523.
- [23] M. R. Ganjali, N. Motakef-Kazami, F. Faridbod, S. Khoei, P. Norouzi, J. Hazard. Mater. 173 (2010) 415.
- [24] H. R. Zare and N. Nasirizadeh, Int. J. Electrochem. Sci, 4 (2009) 1691.
- [25] J. B. Raoof, M. S. Hejazi, R. Ojani and E. H. Asl, Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009) 1436.
- [26] G. P. Guo, F. Q. Zhao, F. Xiao and B. Z. Zeng, Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009) 1365.
- [27] H. R. Zare, R. Samimi and M. M. Ardakani, Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009) 730.

- [28] K. Kostarelos, L. Lacerda, G. Pastorin, W. Wu, S. Wieckowski, J. Luangsivilay, S. Godefroy, D. Pantarotto, J. P. Briand, S. Muller, M. Prato and A. Bianco, *Nat. Nanotechnol.*, 2 (2007) 108.
- [29] Mohammad Reza Ganjali, SajjadAghabalazadeh, Mehdi khoobi, Ali Ramazani, AlirezaForoumadi, AbbasShafiee and ParvizNorouzi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 52 – 62.
- [30] ParvizNorouzi, MortezaPirali-Hamedani, Seyed Omid Ranaei-Siadat, Mohammad Reza Ganjali, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 3704 – 3713.
- [31] Amphlett CB. *Inorganic ion exchangers*. Amsterdam: Elsevier;1964, p. 6–7.
- [32] Khan AA, Alam MM. *Anal ChimActa*, 2004;504: 253–64.
- [33] Khan AA, Alam MM. *React FunctPolym* 2003;55: 277–90.
- [34] Varshney KG, Tayal N, Khan AA, Niwas R. *Coll Surf APhysicochemEng Asp* 2001;181:123–9.
- [35] Khan AA, Khan A. *Cent Eur J Chem*, 2010:396–408.
- [36] T. Chakrabarty, A.M. Rajesh, A. Jasti, A.K. Thakur, A.K. Singh, S. Prakash, V.Kulshrestha, V.K. Shahi, *Desalination* 282 (2011) 2.
- [37] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, *Progress in Polymer Science* 36(2011) 1521.
- [38] A.A. Khan, L. Paquiza, *Desalination* 265 (2011) 242.
- [39] A.A. Khan, T. Akhtar, *Desalination* 272 (2011) 259.
- [40] A.A. Khan, L. Paquiza, *Desalination* 272 (2011) 278.
- [41] A.A. Khan, L. Paquiza, A. Khan, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 3610.
- [42] A.A. Khan, T. Akhtar, *ElectrochimicaActa* 54 (2009) 3320.
- [43] A.A. Khan, T. Akhtar, *Solid State Sciences* 13 (2011) 559.
- [44] A.A. Khan, L. Paquiza, *Synthetic Metals* 161 (2011) 899.
- [45] A.A. Khan, A. Khan, *Materials Science and Engineering B* 158 (2009) 92.
- [46] A.A. Khan, A. Khan, *Talanta* 73 (2007) 850.
- [47] Asif Ali Khan, UmairBaig, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,18 (2012) 1937–1944.
- [48] Asif Ali Khan, TabassumAkhtar, *Solid State Sciences* 13 (2011) 559-568.
- [49] Asif A. Khan, ShakeebShaheen, UmmeHabib, *Journal of Advanced Research* (2012) 3, 269–278.
- [50] NaaderAlizadeh, SamanehNabavi, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2014),
DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.snb.2014.08.063>.