پیشرفت‌های سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی در شناسایی یون‌های فلزی خطرناک در پساب‌های پالایشگاهی

سمیه تاج الدینی[*,۱]، یاسمن شول[*,۲]، امیرحسین خالقی[*,۳].

***- این نویسندگان سهم مساوی در طراحی، اجرا و نگارش مقاله داشته اند.**

۱- مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

رایانامه : somayehtajadini@gmail.com

۲- مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

رایانامه : y.shool2003@gmail.com

۳- مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

رایانامه : amirkhaleghiofficial@gmail.com

چکیده

پساب‌های صنعتی، به‌ویژه در صنایع پالایشگاهی، حاوی یون‌های فلزی خطرناکی مانند کادمیوم(Cd^{2+})، سرب(Pb^{2+})، آرسنیک(As^{3+})، نیکل(Ni^{2+}) و جیوه(Hg^{2+}) هستند که حتی در مقادیر پایین، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شوند، لذا پایش مداوم این یون‌ها در پساب‌های پالایشگاهی از اهمیت زیادی برخوردار است. سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانومواد، به‌ویژه نانولوله‌های کربنی، به دلیل خواص ویژه‌ای همچون سطح ویژه بالا، هدایت الکتریکی عالی و سازگاری با سایر نانومواد، توانایی شناسایی دقیق و سریع این یون‌ها را دارند. این سنسورها با حساسیت بالا، پاسخ‌دهی سریع و قابلیت عملکرد در شرایط صنعتی سخت، می‌توانند جایگزین مناسبی برای روش‌های سنتی مانند جذب اتمی و طیف‌سنجی باشند. در این مقاله، نقش سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی در پایش یون‌های فلزی خطرناک در پساب‌های پالایشگاهی بررسی می‌شود.

کلمات کلیدی: سنسورهای الکتروشیمیایی، نانولوله‌های کربنی، یون‌های فلزی خطرناک، پساب‌های پالایشگاهی، شناسایی آلاینده‌ها، پایش محیطی، مواد نانوساختار، آلودگی آب، شناسایی یون‌های سمی فلزی، تصفیه پساب، فناوری سنسورها، نظارت بر فاضلاب صنعتی.

۱. مقدمه

پساب‌های صنعتی، به‌ویژه پساب‌های حاصل از پالایشگاه‌ها، یکی از منابع اصلی آلودگی محیط زیست محسوب میشوند. این جریان‌های خروجی اغلب حاوی ترکیبات آلاینده‌ای هستند که در صورت عدم مدیریت صحیح، آسیب‌های جدی بر اکوسیستم‌های آبی و خاکی و همچنین سلامت انسان‌ها وارد می‌کند. در میان این آلاینده ها، یون‌های فلزی سنگین به دلیل پایداری زیستی، سمیت بالا و تجمع‌پذیری در موجودات زنده، از اهمیت بالایی برخوردارند. یون‌هایی مانند کادمیوم(Cd^{2+})،

سرب(Pb^{2+})، آرسنیک(As^{3+})، نیکل(Ni^{2+}) و جیوه (Hg^{2+})، حتی در غلظت‌های بسیار پایین تهدیدی جدی برای موجودات زنده و منابع آبی به‌شمار می‌آیند. حضور این یون‌ها در پساب‌های پالایشگاهی، نه تنها سلامت اکوسیستم‌های آبی را به خطر می اندازد، بلکه کیفیت آب شرب و کشاورزی را نیز به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. از این رو، پایش مستمر و دقیق این ترکیبات فلزی در محیط زیست از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اگر چه روش‌های متداولی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی[۱] کروماتوگرافی و مابقی روش ها، برای شناسایی این یون‌ها وجود دارد، اما بسیاری از این روش‌ها معمولا گران، زمان بر، نیازمند تجهیزات پیچیده و غیرمیدانی[۲] هستند. در این میان، سنسورهای الکتروشیمیایی به‌عنوان گزینه‌ای نوین و کارآمد، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند. این سنسورها به دلیل حساسیت بالا، سرعت پاسخ‌دهی مناسب، قابلیت طراحی قابل حمل و هزینه پایین، به‌ویژه با بهره‌گیری از فناوری نانو، عملکرد چشمگیری در پایش آلاینده‌ها از خود نشان داده‌اند. ورود نانومواد به عرصه ساخت سنسورها، گامی بزرگ در افزایش دقت و کارایی این فناوری به شمار می‌آید. در این میان، نانولوله‌های کربنی[۳] به دلیل سطح ویژه بالا، هدایت‌پذیری الکتریکی مطلوب و خواص شیمیایی منحصربه‌فرد، نقش مهمی در ارتقای عملکرد سنسورهای الکتروشیمیایی ایفا کرده‌اند. این مطالعه با تمرکز بر پیشرفت‌های صورت‌گرفته در زمینه سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی، کاربرد، مزایا و چالش‌های این سنسورها در طی سال های اخیر مورد بررسی جامع قرار گرفته است و همچنین در این مطالعه به بررسی نقش آن‌ها در شناسایی یون‌های فلزی خطرناک موجود در پساب‌های پالایشگاهی، تحلیل ابعاد زیست محیطی و خطرات ناشی از این یون‌ها پرداخته خواهد شد[1].

۲. پیشینه تحقیقاتی

افزایش آلودگی فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی، به‌ویژه در صنایع پالایشگاهی، به یکی از نگرانی‌های مهم زیست‌محیطی و بهداشتی تبدیل شده است. سازمان جهانی بهداشت[۴](WHO) یون‌هایی نظیر جیوه(Hg^{2+})، سرب(Pb^{2+})، کادمیوم(Cd^{2+})، آرسنیک(As^{3+}) و نیکل(Ni^{2+}) را به‌عنوان آلاینده‌های سمی، سرطان‌زا و دارای قابلیت تجمع زیستی طبقه‌بندی کرده است. وجود این یون‌ها حتی در غلظت‌های بسیار پایین، تهدیدی برای انسان و اکوسیستم‌های آبی است. بنابراین، شناسایی و حذف آن‌ها از فاضلاب‌های صنعتی، به‌ویژه در مقیاس پالایشگاهی ضرورت دارد. در میان این یون‌ها، کادمیوم(Cd^{2+})، به دلیل مصادر مختلفی مانند آبکاری فلزات، تولید فسفاته و پالایش نفت یکی از مهم‌ترین آلاینده‌ها به شمار می رود. این یون از طریق گوارش و تنفس جذب شده، به‌کندی دفع می‌شود و در بدن تجمع می‌یابد[2].

واکنش‌هایی مانند:

$$CdO + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + H_2O \quad (1)$$

$$CdS + O_2 \rightarrow CdO + SO_2 \quad (2)$$

نشان‌دهنده مسیرهای رایج آزادسازی کادمیوم در محیط صنعتی هستند. یون کادمیوم(Cd^{2+}) از عوامل بروز بیماری‌های کلیوی، اختلال در متابولیسم استخوان، پوکی استخوان، و سرطان‌های ریه و پروستات به شمار می‌رود. سرب(Pb^{2+}) نیز یکی دیگر از آلاینده‌های رایج صنایعی مانند فلزکاری، رنگ‌سازی و ساخت باتری است. این فلز سنگین با تأثیر بر سیستم عصبی مرکزی، کلیه‌ها، سیستم قلبی- عروقی و تولید مثل، به‌ویژه در کودکان، اثرات مخربی دارد. ورود Pb^{2+} از طریق پساب‌های صنعتی به محیط، سبب آلودگی منابع آبی و تجمع زیستی در بدن آبزیان می‌شود. استاندارد سختگیرانه ده میکروگرم بر لیتر برای Pb^{2+} در آب آشامیدنی از سوی WHO بیانگر حساسیت بالای این مسئله است. آرسنیک As^{3+} و As^{5+}، به‌عنوان یک

[۱] AAS: Atomic Absorption Spectroscopy
[۲] Off-situ
[۳] CNTs: Carbon Nanotubes
[۴] WHO: World Health Organization

متالوئید سمی و سرطان‌زا، در صنایعی چون استخراج فلزات، تولید شیشه، پالایش نفت و دفع نامناسب پسماندهای صنعتی دیده می‌شود. دو گونه اصلی آرسنیک در پساب‌ها، آرسنیت(As^{3+}) و آرسنات(As^{5+})، از طریق واکنش‌های زیر قابلیت تبدیل متقابل دارند[3]:

$$H_3As\,O_4 + 2e^- \rightarrow As(OH)_3 + OH^- \quad (3)$$
$$As(OH)_3 + O_2 \rightarrow H_3AsO_4 \quad (4)$$

آرسنیت از سمیت بیشتری برخوردار است و به دلیل پایداری بالای این گونه‌ها در محیط، حذف آن‌ها با دشواری و هزینه بالا همراه است. جیوه(Hg^{2+}) نیز از خطرناک‌ترین آلاینده‌های پساب‌های صنعتی محسوب می‌شود. جیوه معدنی، مانند$HgSO_4$، در تماس با آب به آسانی به یون‌های آزاد Hg^{2+} تجزیه میشوند[4]:

$$HgSO_4 + H_2O \rightarrow Hg^{2+} + SO_4{}^{2-} \quad (5)$$

در محیط‌های آبی، میکروارگانیسم‌ها قادرندHg^{2+} را به متیل‌جیوه (MeHg) تبدیل کنند؛ ترکیبی بسیار سمی که به راحتی در زنجیره غذایی تجمع می‌یابد. مطالعات متعددی، قرارگیری مزمن در معرض جیوه و بروز اختلالات عصبی، ناباروری، و بیماری‌های خودایمنی را مرتبط دانسته‌اند. در همین راستا، نیکل(Ni^{2+}) نیز که در صنایع آبکاری، پالایش فلزات و استخراج معدنی مورد استفاده است، در غلظت‌های بالا اثرات مخربی مانند واکنش‌های آلرژیک، اختلالات تنفسی، بیماری‌های قلبی و حتی سرطان دارد. واکنش‌های شیمیایی زیر نشان‌دهنده آزادسازی نیکل در جریان فرآیندهای صنعتی هستند[5]:

$$NiSO_4 + H_2O \rightarrow Ni^{2+} + SO_4{}^{2-} \quad (6)$$
$$(Ni,Fe)_9S_8 + O_2 + H_2O \rightarrow Ni^{2+} + Fe^{2+} + SO_4^{2-} \quad (7)$$

نیکل نیز مانند سایر یون‌های فلزی، در محیط‌های آبی وارد زنجیره غذایی می‌شود و به دلیل بزرگ‌نمایی زیستی اثرات سمی آن در سطح اکوسیستم تقویت می‌شود[6].

با توجه به سمیت بالا و پایداری شیمیایی یون‌های فلزات سنگین، پایش مستمر آن‌ها در پساب‌های پالایشگاهی امری حیاتی است. روش‌های متداولی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی، طیف‌سنجی جرمی با پلاسمای جفت‌شده القایی[1]، طیف‌سنجی نشری[2]، و کروماتوگرافی مایع، با وجود دقت بالا، به دلیل هزینه زیاد، آماده سازی زمان بر و ناتوانی در نمونه برداری آنی محدودیت‌هایی در کاربردهای صنعتی و پایش آنلاین دارند. از این رو، توسعه سامانه‌های قابل حمل و کم هزینه با دقت و سادگی بالا ضروری است. سنسورهای الکتروشیمیایی، به‌ویژه انواع مبتنی بر پایه نانولوله‌های کربنی ساخته شده‌اند، به دلیل سطح ویژه بالا، رسانایی مناسب، و قابلیت اصلاح‌پذیری شیمیایی، گزینه‌ای امید بخش برای پایش سریع و دقیق فلزات سنگین محسوب می‌شوند. در ادامه مقاله، به بررسی دقیق‌تر این سنسورها، مزایا، چالش‌ها و جهت‌گیری‌های آینده در این حوزه پرداخته خواهد شد[7].

۱.۲. سنسورهای الکتروشیمیایی : اصول و عملکرد

سنسورهای الکتروشیمیایی یکی از راهکارهای مؤثر برای پایش یون‌های فلزی در پساب‌ها به شمار می‌روند. این سنسورها قادرند به‌طور سریع و دقیق غلظت یون‌های فلزی را اندازه‌گیری کنند و از آن‌ها به‌عنوان ابزارهایی با هزینه پایین و عملکرد بالا برای نظارت بر کیفیت محیطی و صنعتی استفاده شود. سنسورهای الکتروشیمیایی با بهره‌گیری از واکنش‌های اکسایش-کاهش[3] در سطح الکترودها، قادر به شناسایی و اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلزی در نمونه‌های محیطی و صنعتی هستند. عملکرد این سنسورها مبتنی بر اندازه‌گیری پاسخ‌های الکتروشیمیایی نظیر جریان، پتانسیل یا ولتاژ در اثر تعامل بین گونه‌های

[1] ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
[2] ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
[3] Redox

فلزی و سطح فعال الکترود کاری است. طراحی استاندارد این سامانه‌ها شامل سه الکترود اصلی است: الکترود کاری[1]، الکترود مرجع[2] و الکترود کمکی[3] از آنجا که هر یون فلزی دارای پتانسیل اکسیداسیون - احیای مشخصی است، می‌توان بدون نیاز به پروب‌های اختصاصی مولکولی (مانند آنچه در سنسورهای نوری به‌کار می‌رود) آن‌ها را با دقت بالا شناسایی کرد. بر اساس این ویژگی، روش‌های مختلفی برای آشکارسازی الکتروشیمیایی یون‌های فلزی توسعه یافته‌اند که شامل تکنیک‌های آمپرومتریک، ولتامتریک، پتانسیومتریک، کنداکتومتریک، ایمپدیمتریک هستند[8].

۱.۱.۲. سنسورهای آمپرومتریک

سنسورهای آمپرومتریک از جمله روش‌های مهم در حوزه‌ی سنسورهای الکتروشیمیایی به شمار می‌روند که عملکرد آن‌ها بر پایه‌ی اندازه‌گیری جریان الکتریکی ناشی از واکنش‌های اکسایش - کاهش استوار است. در این تکنیک، ولتاژ ثابتی به‌عنوان نیروی محرکه برای انجام واکنش‌های الکتروکاتالیتیکی اعمال می‌شود و جریان تولید شده با غلظت آنالیت (یون فلزی) متناسب است. به دلیل سادگی و حساسیت بالای این سنسورها، آن‌ها قادرند حتی به غلظت‌های بسیار پایین یون‌های فلزی پاسخ دهند. برای دستیابی به عملکرد دقیق، معمولاً از سامانه‌های با پتانسیل کنترل‌شده استفاده می‌شود. طراحی معمول این سنسورها شامل یک سلول سه الکتروده است که از اجزای زیر تشکیل می‌شود[9]:
الکترود کاری، محل انجام واکنش الکتروشیمیایی، الکترود مرجع مانند Ag/AgCl یا Hg/Hg_2Cl_2 با پتانسیل پایدار، الکترود کمکی از جنس مواد رسانای خنثی مانند پلاتین یا گرافیت علاوه بر این، از الکترولیت پشتیبان نیز به منظور جلوگیری از اثرات الکترومایگریشن[4]، کاهش مقاومت محلول و حفظ قدرت یونی ثابت در محیط واکنش استفاده می‌شود. سنسورهای آمپرومتریک به دلیل حساسیت بالا و پاسخ‌دهی سریع، در پایش آلودگی‌های فلزی در محیط‌های صنعتی و پساب‌ها، کنترل کیفیت در صنایع غذایی و دارویی، اندازه‌گیری ترکیبات زیستی در پزشکی، و همچنین در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌ها برای نظارت دقیق بر غلظت یون‌های فلزی خطرناک و بهینه‌سازی فرآیندهای تصفیه کاربرد گسترده‌ای دارند[10].

۲.۱.۲. سنسورهای ولتامتریک

سنسورهای ولتامتریک جریان الکتریکی را به‌عنوان تابعی از پتانسیل ثبت می‌کنند. در این نوع سنسورها، تغییرات ولتاژ در پاسخ به تغییرات غلظت یون‌های فلزی اندازه‌گیری می‌شود. طی فرآیند اندازه‌گیری، پتانسیل به‌صورت مرحله‌ای یا پیوسته به سیستم اعمال می‌شود تا ولتاموگرام مربوطه به دست آید. چندین نوع سنسور الکتروشیمیایی مبتنی بر تکنیک ولتامتری توسعه یافته‌اند که شامل موارد مذکور می‌باشند، ولتامتری چرخه‌ای، پالس تفاضلی، موج مربعی، پویش خطی، استریپینگ و هیدرودینامیکی. این تکنیک‌ها معمولاً برای تحلیل طیف گسترده‌ای از نمونه‌ها شامل نمونه‌های بالینی، فرمولاسیون‌های دارویی و نمونه‌های زیست‌محیطی به کار گرفته می‌شوند. به‌ویژه ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری موج مربعی به دلیل حساسیت بالا و کارایی مناسب در سطح ردیابی، کاربرد فراوانی دارند. این سنسورها که قابلیت تحلیل کیفی و کمی دقیق را فراهم می‌کنند، برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی در غلظت‌های پایین بسیار مؤثر بوده و به دلیل عملکرد مناسب در محیط‌های

[1] Working Electrode
[2] Reference Electrode
[3] Counter/Auxiliary Electrode
[4] اثرات الکترومایگریشن شامل ایجاد ترک، نازک‌شدن یا قطع مسیرهای فلزی در مدارهاست که به کاهش عمر و خرابی تجهیزات الکترونیکی منجر می‌شود.

پیچیده صنعتی، گزینه‌ای ایده‌آل برای پایش آلاینده‌های فلزی و بررسی رفتار مواد در صنایع مختلف از جمله پتروشیمی و پالایشگاه‌ها محسوب می‌شوند[11].

۳.۱.۲. سنسورهای پتانسیومتریک

سنسورهای پتانسیومتریک بر پایه اندازه‌گیری پتانسیل الکتروشیمیایی ناشی از برهم‌کنش یون‌های هدف با سطح الکترود عمل می‌کنند. این پتانسیل که معمولاً در شرایط بدون جریان اندازه‌گیری می‌شود، با غلظت یون مورد نظر رابطه‌ای لگاریتمی دارد و امکان تعیین غیرمستقیم فعالیت گونه‌های یونی را فراهم می‌سازد. این دسته از سنسورها به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند، الکترودهای انتخابی یون(ISE[1])، الکترودهای سیمی با پوشش انتخاب‌گر(CWE[2])، ترانزیستورهای اثر میدانی حساس به یون(ISFET[3]) در طراحی این سنسورها، غشای انتخابی نقشی کلیدی در ایجاد حساسیت و گزینش‌پذیری بالا نسبت به یون‌های خاص ایفا می‌کند. بسته به نوع غشاء، ISE ها به سه دسته‌ی شیشه‌ای، مایع و جامد طبقه‌بندی می‌شوند. در حال حاضر، بیش از بیست نوع ISE تجاری در دسترس است که برای پایش انواع کاتیون‌ها و آنیون‌ها در حوزه‌های مختلف کاربرد دارند، علاوه بر این، این سنسورها به واسطه ساختار ساده و عدم نیاز به عبور جریان، ابزارهای ایده‌آلی برای تعیین غلظت یون‌ها در نمونه‌های زیست‌محیطی، آب‌های صنعتی و پساب‌ها به شمار می‌روند. این تکنیک‌ها به دلیل دقت کافی هزینه پایین و قابلیت استفاده در طیف وسیعی از شرایط محیطی، در صنایع دارویی، غذایی و پتروشیمی برای پایش مداوم کیفیت و کنترل فرایندهای شیمیایی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. همچنین، توانایی تشخیص سریع و دقیق یون‌های فلزی سمی و آلاینده‌های محیطی، جایگاه ویژه‌ای به این سنسورها بخشیده است[12].

۴.۱.۲. سنسورهای کنداکتومتریک

سنسورهای کنداکتومتری بر پایه‌ی اندازه‌گیری هدایت الکتریکی محلول عمل می‌کنند. در این روش، تغییر غلظت گونه‌های یونی باعث تغییر در میزان هدایت الکتریکی شده و از این طریق می‌توان حضور آنالیت را آشکارسازی کرد. این سنسورها معمولاً از فیلم‌ها یا توده‌های رسانا بهره می‌برند که خواص الکتریکی آن‌ها تحت تأثیر آنالیت قرار می‌گیرد. الکترودهای مورد استفاده می‌توانند به‌صورت مستقیم در تماس با محلول باشند یا با لایه‌ای عایق پوشانده شوند. در حالت تماسی، الکترودها مستقیماً با نمونه تماس دارند که این موضوع منجر به زمان پاسخ سریع‌تر و حساسیت بالاتر می‌شود، اما ممکن است با خطر خوردگی الکترودها و آلودگی نمونه همراه باشد. در مقابل، در اندازه‌گیری‌های بدون تماس، الکترودها از نمونه توسط لایه‌ای نازک از عایق الکتریکی جدا می‌شوند. این روش خطرات ذکر شده را حذف می‌کند و برای عملکرد بهینه، ضخامت این لایه باید حداقل ممکن باشد تا کوپلینگ خازنی[4] مؤثر برقرار شود. سنسورهای کنداکتومتریک با بهره‌گیری از حساسیت بالا به تغییرات رسانایی الکتریکی و قابلیت اندازه‌گیری غیرمخرب، در ردیابی تغییرات شیمیایی محلول‌ها و شناسایی ناخالصی‌های یونی نقش مهمی ایفا می‌کنند. این سنسورها به دلیل عملکرد پایدار در محیط‌های متنوع، به‌ویژه درکنترل کیفیت فرآیندهای تصفیه آب، تنظیم غلظت الکترولیت‌ها در واکنش‌های شیمیایی و پایش دینامیک سیستم‌های بیولوژیکی کاربرد گسترده‌ای دارند[13].

---

[1] ISE: Ion-Selective Electrode
[2] CWE: Coated-Wire Electrode
[3] ISFET: Ion-Sensitive Field-Effect Transistor
[4] کوپلینگ خازنی به انتقال سیگنال بین دو مدار از طریق یک خازن گفته می‌شود که مانع عبور مؤلفه DC و اجازه عبور مؤلفه AC را می‌دهد.

۵.۱.۲. سنسورهای ایمپدیمتریک

سنسورهای ایمپدیمتریک بر پایه‌ی تکنیک طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی[۱] طراحی شده‌اند و به‌عنوان ابزارهایی قدرتمند برای پایش فرآیندهای بین‌سطحی در سیستم‌های الکتروشیمیایی شناخته می‌شوند. عملکرد این سنسورها مبتنی بر اندازه‌گیری تغییرات امپدانس کل سلول الکتروشیمیایی در پاسخ به برهم‌کنش یون‌های فلزی با سطح اصلاح‌شده‌ی الکترود است. این تغییرات معمولاً به دلیل تغییر در مقاومت انتقال بار، ظرفیت دوگانه‌ی لایه الکتریکی یا ویژگی‌های نفوذپذیری لایه‌ی شناسایی رخ می‌دهند. تکنیک EIS از دقت و حساسیت بالایی برخوردار است و قادر است پاسخ‌های الکتروشیمیایی را حتی در غلظت‌های بسیار پایین یون‌های هدف، به‌ویژه در محیط‌های زیستی، شناسایی کند. این مزایا، همراه با ماهیت غیرمخرب و قابلیت آنالیز در زمان واقعی، موجب شده‌اند که سنسورهای ایمپدیمتریک برای کاربردهایی مانند تشخیص فلزات سنگین، زیست سنسوری، و پایش واکنش‌های سطحی در مقیاس ریز بسیار مناسب باشند. با این حال، تفسیر داده‌های حاصل از EIS نیازمند تحلیل مداری دقیق و گاه پیچیده‌ای است که مستلزم دانش تخصصی در مدل‌سازی سیستم‌های الکتروشیمیایی می‌باشد[14].

در میان این روش‌ها، ولتامتری زدایش آند[۲] به‌عنوان یکی از حساس‌ترین وگزینش‌پذیرترین تکنیک‌ها برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز یون‌های فلزی مطرح است. ASV معمولاً با مدولاسیون‌های مختلف پتانسیل مانند ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری موج مربعی ترکیب می‌شود که در مقایسه با ولتامتری روبشی خطی دارای حساسیت بالاتر و حد تشخیص پایین‌تر هستند[15].

فرآیندASV شامل دو مرحله کلیدی است:

۱. مرحله پیش تغلیظ[۳]

در این مرحله، یون‌های فلزی از محلول تحت پتانسیل ثابت احیا شده و به صورت فلز خنثی روی سطح الکترود کاری رسوب می‌کنند. این فرآیند سبب افزایش غلظت محلی فلز روی سطح الکترود می‌شود[16].

۲. مرحله زدایش آندی[۴]

در این مرحله با اعمال یک اسکن پتانسیل در جهت آندی، فلزات رسوب کرده دوباره به یون‌های محلول اکسید می‌شوند. این اکسایش سریع باعث تولید جریان مشخصی می‌شود که مقدار آن متناسب با غلظت اولیه یون فلزی در نمونه است. از آنجا که هر فلز در پتانسیل خاصی اکسید می‌شود، این روش از ویژگی اختصاصی بودن پاسخ نیز برخوردار است[17].

در مقایسه با روش‌های سنتی، سنسورهای الکتروشیمیایی از مزایای فراوانی برخوردار هستند. مهم‌ترین این مزایا شامل هزینه پایین، زمان پاسخ‌دهی سریع، قابلیت استفاده در شرایط محیطی مختلف و امکان اندازه‌گیری در مقیاس میکرو و نانو است. علاوه بر این، این سنسورها به دلیل کاربرد در صنایع مختلف، می‌توانند در محیط‌های سخت و پیچیده، همچون پالایشگاه‌ها و دیگر صنایع آلاینده، عملکردی موثر داشته باشند. با توجه به اهمیت اندازه‌گیری دقیق در ابعاد نانو و نیاز به افزایش حساسیت، استفاده از مواد نانوساختار که قابلیت تقویت پاسخ الکتروشیمیایی را دارند، به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مهم‌ترین این مواد، نانولوله‌های کربنی هستند که ویژگی‌های منحصر به فردشان آنها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای بهبود عملکرد سنسورها تبدیل کرده است[18].

---

[۱] EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy
[۲] AVS: Anodic Stripping Voltammetry
[۳] Preconcentration
[۴] Anodic Stripping

۶.۱.۲ مروری عددی بر حساسیت، حد تشخیص و پاسخ‌دهی سنسورهای الکتروشیمیایی با کاربرد در محیط‌های واقعی

جدول ۱- مقایسه مشخصات عملکردی سنسورهای الکتروشیمیایی مختلف (آمپرومتریک، ولتامتریک، پتانسیومتریک، کنداکتومتریک و ایمپدیمتریک) اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی، در تشخیص یون‌ها و ترکیبات آلی در ماتریس‌های مختلف نمونه‌ای[19,20].

پاسخ دهی	حساسیت	حد تشخیص	محدوده کاری	آنالیت	ماتریس نمونه	هزینه	نوع سنسور
≥30ثانیه	0.0283 $A.L.mol^{-1}$	0.16 $\mu mol.L^{-1}$	20-32.5 $\mu mol.L^{-1}$	ترکیبات فنولی	پساب شستشو دانه های قهوه	پایین (الکترود یکبار مصرف)	آمپرومتریک
تقریبا 10 ثانیه	0.79 µA/µM	0.006µM برای سرب و 0.009 µM برای کادمیوم	10-0.01 µM	سرب و کادمیوم	پساب های صنعتی	متوسط	ولتامتریک
10-20 ثانیه	شیب 29.1 Mv/decade برای مس	0.1µm	0.1-10 µM-mM	مس	پساب صنعتی	پایین	پتانسیومتریک
≥ 5 ثانیه	4.2 µS/µM	0.05 µM	5-0.05 µM	کروم	پساب صنعتی	پایین	کنداکتومتریک
کمتر از 20 ثانیه	319.6 $\mu A.mM^{-1}$	0.94 $\mu mol.L^{-1}$	10-1 $mmol.L^{-1}$	یون نیتریت	آب آشامیدنی، آب صنعت	پایین (الکترود چاپ شده یکبار مصرف)	ایمپدیمتریک

جدول بالا عملکرد پنج نوع سنسور الکتروشیمیایی بر پایه نانولوله‌های کربنی را در سنجش ترکیبات مختلف در ماتریس‌های واقعی نظیر پساب صنعتی و آب آشامیدنی مقایسه می‌کند. داده‌ها نشان می‌دهد که سنسورهای ایمپدیمتریک و کنداکتومتریک معمولاً دارای حساسیت بالاتر و زمان پاسخ‌دهی سریع‌تری هستند. به‌ویژه، سنسور ایمپدیمتریک توانسته با حساسیت(319.6 $\mu A \cdot mM^{-1}$) و حد تشخیص پایین(0.94 $\mu mol \cdot L^{-1}$)، عملکرد بسیار مناسبی در شناسایی یون نیتریت از خود نشان دهد. همچنین، محدوده کاری سنسور پتانسیومتریک برای یون مس با پوشش گسترده از ۰.۱ µM تا ۱۰ mM، نشان‌دهنده قابلیت انعطاف‌پذیر این نوع سنسور در مواجهه با مقادیر متغیر آنالیت‌ها است[21].

ولتامتریک‌ها نیز با استفاده از نانو ذرات طلا عملکرد خوبی در شناسایی یون‌های فلزی Pb^{2+} و Cd^{2+} در محیط‌های پیچیده نظیر پساب صنعتی دارند. از سوی دیگر، آمپرومتریک‌ها برای ترکیبات فنولی مانند کاتکول کاربرد دارند و با طراحی ساده، مقرون به صرفه و مصرف پایین، مناسب برای کاربردهای میدانی هستند. در نهایت، این جدول چارچوب جامعی از مزایا، معایب نسبی، حساسیت، و محدوده عملکردی سنسورهای مختلف فراهم می‌سازد که می‌تواند به محققان در انتخاب روش مناسب برای کاربردهای خاص تحلیلی کمک کند[22].

۳. نانومواد و کاربرد آن‌ها در سنسورهای الکتروشیمیایی : نانولوله‌های کربنی

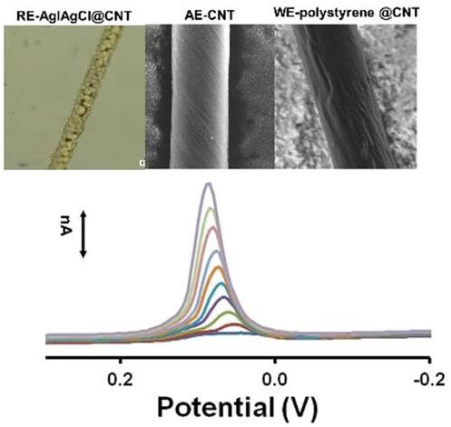
پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوتکنولوژی، امکان استفاده از نانومواد برای بهبود ویژگی‌های سنسورهای الکتروشیمیایی را فراهم کرده است. نانومواد به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه به‌طور چشمگیری عملکرد سنسورها را بهبود بخشیده‌اند. نانومواد مختلفی از جمله نانوذرات طلا، نانوذرات نقره، گرافن و نانولوله‌های کربنی در ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از این بین، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین نانومواد در ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی شناخته می‌شوند. نانولوله‌های کربنی (CNT) مواد نانویی هیجان‌انگیزی هستند که از کربن ساخته

شده‌اند و شامل یک یا چند لوله گرافیتی متحدالمرکز می‌باشند. دو گروه اصلی CNT شامل چند جداره (MWCNT[1]) که از چند لایه گرافن ساخته شده‌اند و قطر آنها ۵ تا ۵۰ نانومتر است، و تک جداره(SWCNT[2]) که از یک لایه گرافن تشکیل شده و قطرشان بین ۱ تا ۲ نانومتر است. CNT ها دارای سطح ویژه بزرگی بین ۶۰ تا ۶۰۰ متر مربع بر گرم هستند. این نانولوله‌ها با سطح فعال بالا و تشکیل گروه‌های عاملی در فرآیند اکسیداسیون، انتقال الکترون و دقت سنسورهای الکتروشیمیایی را بهبود می‌بخشند. علاوه بر این، آنها می‌توانند به‌طور خاص با یون‌های فلزی مانند کادمیوم، سرب و جیوه واکنش نشان دهند و در نتیجه دقت و انتخاب‌پذیری سنسور را در مقایسه با سنسورهای مبتنی بر مواد دیگر افزایش دهند[23,24]. مطالعات متعددی نشان داده‌اند که سنسورهای الکتروشیمیایی اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی کارایی بالایی در شناسایی یون‌های فلزی سنگین و خطرناک از جمله کادمیوم(Cd^{2+})، سرب(Pb^{2+})، جیوه(Hg^{2+})، آرسنیک(As^{3+}) و نیکل(Ni^{2+}) دارند. نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانو ساختارهایی رسانا، با ویژگی‌هایی مانند رسانایی الکتریکی بالا، سطح ویژه گسترده، ساختار منظم و قابلیت اصلاح شیمیایی آسان، موجب بهبود عملکرد سنسورها از طریق افزایش انتقال الکترون، افزایش سطح واکنش‌پذیر، و کاهش تداخل یون‌های مزاحم در ماتریس‌های پیچیده می‌شوند. برای نمونه، در پژوهشی که توسط Xu و همکاران(2020) انجام شد، یک سنسور آمپرومتریک مبتنی بر CNT برای شناسایی یون‌های کادمیوم و سرب در پساب پالایشگاهی طراحی گردید. این سنسور قادر بود یون‌های هدف را در محدوده نانومولار تشخیص دهد و در عین حال، پایداری و پاسخ‌پذیری بالایی در برابر تغییرات محیطی از خود نشان داد. در مطالعه‌ای دیگر، Wang و همکاران (2021) یک سنسور پتانسیومتریک مبتنی بر نانولوله‌های کربنی برای شناسایی یون جیوه توسعه دادند. این سنسور دقت بالایی در اندازه‌گیری غلظت‌های بسیار پایین Hg^{2+}داشت و عملکرد پایداری در محیط‌های صنعتی پیچیده از خود نشان داد. همچنین، Wang و همکاران (2009) در مطالعه‌ای کلاسیک، از نانولوله‌های کربنی در طراحی یک سنسور الکتروشیمیایی برای تشخیص یون سرب استفاده کردند. نتایج این پژوهش حاکی از آن بود که حضورCNT ها سبب کاهش حد تشخیص، افزایش شدت سیگنال و کاهش اثر تداخلات در نمونه‌های واقعی می‌شود. برآیند این مطالعات نشان می‌دهد که استفاده از نانولوله‌های کربنی در طراحی سنسورهای الکتروشیمیایی، نه‌تنها موجب افزایش دقت و حساسیت در تشخیص یون‌های فلزی سنگین می‌شود، بلکه با فراهم‌سازی امکان اندازه‌گیری بلادرنگ[۳] و پایش میدانی، می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های پیچیده و پرهزینه‌ای همچون طیف‌سنجی جذب اتمی و پلاسمای جفت شده القایی در کاربردهای زیست‌محیطی و صنعتی باشد[25].

۱.۳. طراحی و ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی

در طراحی سنسورهای الکتروشیمیایی بر پایه نانولوله‌های کربنی، هدف اصلی بهره‌گیری از این نانوساختارها به‌عنوان ماده فعال الکترود است تا از طریق آن، واکنش‌های اکسایش - کاهش با یون‌های فلزی در نمونه‌هایی مانند پساب‌های صنعتی و پالایشگاهی به‌طور مؤثر انجام گیرد. این واکنش‌ها منجر به تولید سیگنال‌های الکتروشیمیایی قابل اندازه‌گیری می‌شوند که مستقیماً با غلظت یون‌های هدف مرتبط هستند. فرآیند ساخت این نوع سنسورها معمولاً شامل چهار مرحله اصلی است که در بخش بعد، به توضیح این چهار مرحله می پردازیم[26,27,28].

[1] MWCNT: Multi-Walled Carbon Nanotubes
[2] SWCNT : Single-Walled Carbon Nanotubes
[۳] real-time



شکل ۶ – در تصویر فوق یک تصویر میکروسکوپی (SEM) از ساختار الکترود نوار کربن نانولوله‌ای واقعی را مشاهده می‌کنید که به وضوح ساختار رشته‌ای، پوشش Ag/AgCl در الکترود مرجع و الکترود کاری از نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد تا برای اندازه‌گیری یون‌های فلزات سنگین مانند Hg^{2+}، Pb^{2+} و Cu^{2+} با روش ولتامتری آندی تبخیری (ASV) مورد استفاده قرار گیرد.

۱.۱.۳. سنتز و تهیه نانولوله‌های کربنی

در میان این روش‌ها،CVD[1] به‌دلیل دمای پایین‌تر، بازده بالا، و قابلیت کنترل ابعاد و کیفیت نانولوله‌ها، کاربرد گسترده‌تری در سنتز صنعتی و پژوهشی دارد. بسته به نوع کاربرد، ممکن است از نوع نانولوله‌های کربنی تک جداره یا چند جداره استفاده شود؛ SWCNT ها دارای رسانایی بالاتر و پاسخ الکتروشیمیایی قوی‌تر هستند، در حالی‌که MWCNT ها از لحاظ مکانیکی پایدارتر و ارزان‌ترند[29].

نخستین گام در طراحی سنسورهای مبتنی بر نانولوله‌های کربنی، سنتز نانولوله‌هایی با ویژگی‌های ساختاری و سطحی بهینه است. برای تولید نانولوله‌های کربنی(CNT) ، روش‌های مختلفی وجود دارد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به لایه‌نشانی بخار شیمیایی(CVD)، تبخیر قوس الکتریکی[۲] و لیزر ابلیشن[۳] اشاره کرد. در میان این روش‌ها، CVD به دلیل قابلیت کنترل دقیق شرایط فرآیند، دمای پایین‌تر، بازده بالا و امکان تنظیم ابعاد و کیفیت نانولوله‌ها، به‌طور گسترده‌ای در تولید صنعتی و پژوهشی نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرد[30].

انتخاب نوع نانولوله‌های کربنی SWCNT یا MWCNT به ویژگی‌های کاربردی و نیازهای خاص سیستم وابسته است. نانولوله‌های کربنی تک جداره به دلیل رسانایی الکتریکی فوق‌العاده و پاسخ الکتروشیمیایی قوی‌تر، برای کاربردهایی که نیاز به دقت و حساسیت بالا دارند، مناسب‌تر هستند. در مقابل، نانولوله‌های کربنی چند جداره به دلیل پایداری مکانیکی بالاتر و هزینه کمتر، در کاربردهایی که شرایط محیطی سخت و چالش‌برانگیز دارند، ترجیح داده می‌شوند. انتخاب مناسب نوع نانولوله‌ها به‌طور مستقیم بر عملکرد سنسورهای الکتروشیمیایی تاثیرگذار است و می‌تواند در بهبود کارایی و عمر مفید سنسورها نقش کلیدی ایفا کند[31].

[1] CVD : Chemical Vapor Deposition
[۲] Arc Discharge
[۳] Laser Ablation

۲.۱.۳. اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی

اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی به‌منظور بهبود عملکرد سنسورها و ارتقاء ویژگی‌هایی نظیر حساسیت، انتخاب‌پذیری و پایداری، یکی از مراحل کلیدی در توسعه فناوری‌های سنسوری پیشرفته محسوب می‌شود. این فرآیند اصلاح سطح می‌تواند به‌صورت شیمیایی یا فیزیکی انجام گیرد و شامل چندین رویکرد مختلف باشد. یکی از متداول‌ترین روش‌ها، افزودن نانوذرات فلزی مانند طلا(Au)، نقره(Ag)، پلاتین(Pt) یا پالادیم(Pd) به سطح نانولوله‌ها است که این نانوذرات به تسهیل انتقال الکترون‌ها و تقویت واکنش‌های الکتروکاتالیتیکی کمک می‌کنند. این ویژگی به‌ویژه در سنسورهای الکتروشیمیایی که نیاز به کاتالیز واکنش‌های خاص دارند، اهمیت فراوانی دارد[32].

در کنار این، اتصال گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل یا آمین به سطح نانولوله‌های کربنی، به بهبود پیوند مولکولی و شیمیایی آن‌ها با یون‌های فلزی خاص کمک می‌کند و می‌تواند انتخاب‌پذیری سنسور را نسبت به یون‌های خاص مانند Pb^{2+} یا Cd^{2+} به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. این اصلاحات گروه‌های عاملی باعث افزایش دقت و حساسیت سنسور در شناسایی این یون‌ها در غلظت‌های پایین می‌شود[33].

علاوه بر این، ترکیب نانولوله‌های کربنی با مواد رسانای دیگر نظیر گرافن، پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و نقاط کوانتومی[۱] از دیگر روش‌های اصلاح سطح است که می‌تواند سطح فعال نانولوله‌ها را به‌طور چشمگیری افزایش دهد. این ترکیبات به کاهش نویز زمینه و بهبود کارایی سنسور در محیط‌های پیچیده کمک می‌کنند. بنابراین، اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی نه‌تنها باعث بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی آن‌ها می‌شود، بلکه موجب افزایش دقت و انتخاب‌پذیری سنسور در شناسایی و اندازه‌گیری یون‌های خاص در محیط‌های مختلف می‌گردد[34].

۳.۱.۳. ساخت و آماده‌سازی الکترود

در فرآیند ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی(CNT)، مرحله‌ی آماده‌سازی الکترود از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مرحله، نانولوله‌های کربنی (چه اصلاح‌شده و چه خام) به‌عنوان لایه فعال روی سطح الکترود کاری قرار می‌گیرند. الکترودهای کاری معمولاً از جنس طلا، کربن شیشه‌ای یا گرافیت ساخته می‌شوند، که هر یک به‌طور خاص برای کاربردهای مختلف انتخاب می‌شوند. روش‌های مختلفی برای تثبیت نانولوله‌های کربنی بر روی سطح الکترود وجود دارد که به انتخاب روش مناسب بستگی به نوع کاربرد و ویژگی‌های مورد نظر دارد[35].

یکی از روش‌های معمول برای تثبیت نانولوله‌های کربنی، لایه‌نشانی چرخشی[۲] است که در آن یک محلول حاویCNT ها بر روی سطح الکترود پاشیده می‌شود و سپس با چرخش سریع الکترود، لایه‌ای یکنواخت و نازک از نانولوله‌ها بر سطح آن ایجاد می‌شود. این روش، به دلیل سادگی و امکان کنترل دقیق ضخامت لایه، یکی از روش‌های متداول در تولید سنسورهای الکتروشیمیایی است[36].

قطره‌چکانی و خشک‌سازی[۳] یکی دیگر از روش‌های تثبیتCNT ها بر روی الکترود است که در آن یک قطره از محلول CNTروی سطح الکترود قرار داده می‌شود و سپس به‌صورت طبیعی یا با استفاده از جریان هوای گرم خشک می‌شود. این روش نیز به دلیل هزینه پایین و سادگی اجرا، کاربرد زیادی در ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی دارد[37].

---

[۱] Quantum Dots
[۲] Spin Coating
[۳] Drop Casting & Drying

چاپ جوهرافشان یا اسپری‌پاشی[1] به‌ویژه برای تولید سنسورهای با ساختار پیچیده و سطح وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، محلول CNT ها به‌صورت ریز قطرات روی سطح الکترود پاشیده می‌شود، که امکان ایجاد لایه‌های نانومتری با دقت بالا و سطح تماس گسترده را فراهم می‌آورد[38].

الکترودپوزیشن[2] نیز به‌عنوان روشی پیشرفته در مواردی که نیاز به قرارگیری همزمان مواد اصلاح‌کننده و نانولوله‌های کربنی بر روی سطح الکترود باشد، استفاده می‌شود. در این روش، از تکنیک‌های الکتروشیمیایی برای کاهش مواد از محلول الکترولیت و ایجاد لایه‌ای متشکل از CNT ها و اصلاح‌کننده‌ها استفاده می‌شود. از مهم‌ترین چالش‌های این مرحله، ثبات مکانیکی لایه نانولوله‌های کربنی و چسبندگی مناسب آن به سطح الکترود است. این ویژگی‌ها تأثیر زیادی بر عملکرد بلندمدت سنسور و دقت آن در اندازه‌گیری‌ها دارند. لایه‌های ناپایدار یا با چسبندگی ضعیف می‌توانند موجب افت کارایی سنسور در طول زمان شوند. بنابراین، انتخاب روش مناسب تثبیت و بهبود چسبندگی لایه CNT به سطح الکترود، از جمله عوامل کلیدی در طراحی سنسورهای با عمر طولانی و عملکرد پایدار است[39].

۴.۱.۳. ساخت و آماده‌سازی الکترود

پس از ساخت، سنسور باید از لحاظ عملکردی کالیبره و ارزیابی شود. این فرآیند شامل اندازه‌گیری پاسخ سنسور در حضور استانداردهای شناخته شده یون‌های فلزی در غلظت‌های مختلف است. ویژگی‌هایی که در این مرحله بررسی می‌شوند عبارت‌اند از[40,41,42]:

حساسیت
حد تشخیص[3]
پاسخ‌پذیری زمانی
پایداری بلندمدت و قابلیت تکرارپذیری
انتخاب‌پذیری در برابر یون‌های مزاحم

این داده‌ها برای طراحی مدل کالیبراسیون و اعتبارسنجی کارایی سنسور در شرایط واقعی ضروری هستند[44].

[1] Inkjet/Spray Coating
[2] Electrodeposition
[3] LOD : Limit of Detection

جدول ۲- جدول زیر خلاصه‌ای از مهم‌ترین ویژگی‌های سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی، به‌همراه مزایا و محدودیت‌های هر ویژگی را ارائه می‌دهد.

ویژگی عملکردی	عملکرد مطلوب /مزایا علمی	ملاحظات عملیاتی /محدودیت‌ها
حساسیت	توانایی شناسایی یون‌های فلزی در غلظت‌های بسیار پایین با دقت بالا	نیاز به کالیبراسیون مکرر و دقیق برای حفظ صحت اندازه‌گیری
پایداری	عملکرد نسبتاً پایدار در شرایط محیطی متعارف و بلند مدت	کاهش عملکرد در محیط‌های قلیایی شدید، دماهای بالا یا در حضور ترکیبات تداخلی
زمان پاسخ‌دهی	پاسخ‌دهی سریع به تغییرات غلظت یون‌های هدف	ممکن است تحت تأثیر نوسانات ناگهانی دما یا ترکیبات مزاحم قرار گیرد
هزینه ساخت و اجرا	هزینه کلی پایین‌تر نسبت به روش‌های سنتی به دلیل استفاده از نانومواد پیشرفته	هزینه اولیه بالای تجهیزات مرتبط با سنتز و اصلاح نانومواد مانند نانولوله‌های کربنی

۴. مزایای سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی

سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی، به‌ویژه در مقایسه با روش‌های سنتی، مزایای چشمگیری در پایش یون‌های فلزی از خود نشان می‌دهند. این سنسورها به دلیل ویژگی‌های ساختاری و عملکردی منحصر به فرد خود، به ابزارهایی کارآمد و جذاب در محیط‌های صنعتی، به‌ویژه در پالایشگاه‌ها و سایر صنایع آلاینده، تبدیل شده‌اند[45,46].

یکی از برجسته‌ترین مزایای این سنسورها، حساسیت بالا به یون‌های فلزی است. نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن سطح ویژه بسیار بالا و ساختار لوله‌ای منحصر به فرد، بستر ایده‌آلی برای جذب مؤثر یون‌های فلزی ایجاد می‌کنند. این ویژگی موجب می‌شود که سنسورهای مبتنی بر نانولوله‌های کربنی قادر به شناسایی یون‌ها در غلظت‌های بسیار پایین (در حد نانومولار) باشند. به‌عنوان مثال، در پژوهشی توسط Xu و همکاران(2020)، یک سنسور آمپرومتریک مبتنی بر نانولوله‌های کربنی موفق به شناسایی یون کادمیوم در غلظت ۱ نانومولار شد، که این سطح تشخیص به مراتب پایین‌تر از حد تشخیص روش‌های متداولی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی است[47].

افزون بر حساسیت بالا، پاسخ‌دهی سریع یکی دیگر از ویژگی‌های کلیدی این سنسورها است. هدایت الکتریکی عالی نانولوله‌های کربنی، به‌ویژه در زمینه انتقال سیگنال‌های الکتروشیمیایی ناشی از واکنش‌های سطحی، اجازه می‌دهد که سنسورها در زمانی کوتاه به تغییرات غلظتی یون‌ها پاسخ دهند. این ویژگی به‌ویژه در محیط‌های صنعتی و فرآیندهایی که نیاز به پایش آنی دارند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به‌طور مثال، در مطالعه‌ای توسط Wang و همکاران(2021)، سنسورهای مبتنی بر نانولوله‌های کربنی در کمتر از یک دقیقه به تغییرات غلظت یون‌های سرب واکنش نشان دادند، که این زمان پاسخ‌دهی سریع، دقت و کارایی این سنسورها را در شرایط زمان واقعی به وضوح نشان می‌دهد[48].

پایداری شیمیایی و مقاومت بالا در برابر شرایط محیطی متغیر از دیگر ابعاد برجسته عملکرد این سنسورها است. نانولوله‌های کربنی به دلیل ساختار کربنی مقاوم و پایداری شیمیایی فوق‌العاده خود، قادر به تحمل تغییرات شدیدpH ، دما، فشار و حضور گونه‌های مزاحم در محیط‌های سخت هستند. این ویژگی، آن‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در محیط‌های صنعتی

مانند پالایشگاه‌ها تبدیل می‌کند، جایی که سنسورها باید قادر به حفظ عملکرد پایدار خود در شرایط متغیر و سخت باشند[49]. از جنبه اقتصادی، سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی به‌طور قابل توجهی مقرون‌به‌صرفه‌تر از روش‌های سنتی هستند. برخلاف روش‌های تحلیلی متداول که به تجهیزات پیشرفته، اپراتورهای متخصص و فرآیندهای پیچیده آماده‌سازی نمونه نیاز دارند، این سنسورها هزینه تولید و نگهداری کمتری دارند. این ویژگی، به‌ویژه در پایش مداوم یون‌های فلزی در پساب‌ها و محیط‌های آلوده، از مزایای اصلی این سنسورها به‌شمار می‌آید. علاوه بر این، طراحی ساده و نیاز به عملیات آزمایشگاهی کم‌هزینه، این سنسورها را برای توسعه فناوری‌های قابل حمل و کاربردهای میدانی مناسب می‌سازد [50].

۱.۴. چالش های سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی

با وجود مزایای چشمگیر سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی در شناسایی یون‌های فلزی، چالش‌هایی در مسیر گسترش کاربرد این سنسورها در محیط‌های صنعتی و زیست‌محیطی وجود دارد که می‌تواند بر عملکرد، دقت و پایداری بلندمدت آن‌ها تأثیر منفی بگذارد. این چالش‌ها از جمله مسائلی هستند که باید در طراحی و بهینه‌سازی این فناوری‌ها مورد توجه قرار گیرند[51,52].

یکی از اصلی‌ترین مشکلات، کاهش انتخاب‌پذیری در محیط‌های پیچیده است. ترکیبات متعدد موجود در پساب‌های صنعتی، به‌ویژه در پالایشگاه‌ها، می‌توانند باعث تداخل در پاسخ سنسورها شوند. یون‌هایی نظیر Fe^{3} و Cu^{2+} می‌توانند با سطح سنسور واکنش داده و موجب تولید پاسخ‌های کاذب شوند، به‌ویژه در صورتی که سطح نانولوله‌های کربنی به‌درستی اصلاح نشده باشد. برای رفع این مشکل، اصلاح سطح نانولوله‌ها با نانوذرات فلزی مانند طلا(Au) و نقره(Ag) یا ترکیب با موادی همچون گرافن، به‌طور چشمگیری می‌تواند انتخاب‌پذیری و پاسخ‌دهی اختصاصی سنسور را بهبود بخشد و عملکرد آن را در محیط‌های پیچیده افزایش دهد[53].

چالش دیگر، پایداری عملکرد سنسورها در شرایط محیطی متغیر است. علی‌رغم این که نانولوله‌های کربنی به‌طور طبیعی از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار هستند، اما در شرایط شدیدpH و دما ممکن است سطح نانولوله‌ها دچار تخریب یا اکسیداسیون شود که منجر به کاهش حساسیت و عملکرد سنسور می‌گردد. به‌منظور افزایش دوام این سنسورها در کاربردهای صنعتی، استفاده از پوشش‌های محافظ همچون گرافن یا پلیمرهای مقاوم به اکسیداسیون، به‌عنوان راهکاری موثر پیشنهاد شده است[54].

علاوه بر مسائل عملکردی، هزینه بالای تولید و محدودیت در مقیاس‌پذیری یکی دیگر از موانع مهم برای گسترش کاربرد این فناوری‌ها به‌شمار می‌رود. تولید نانولوله‌های کربنی با خلوص بالا از طریق روش‌هایی مانند CVD یا پلاسما پالس نیازمند تجهیزات پیشرفته و سرمایه‌گذاری قابل توجه است. این هزینه‌ها به‌ویژه در تولید انبوه سنسورها می‌تواند مانعی برای تجاری‌سازی این فناوری‌ها باشد، هرچند تلاش‌هایی برای توسعه روش‌های ساده‌تر و اقتصادی‌تر در دست انجام است[55].

در نهایت، پیچیدگی فرآیند اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی یکی از چالش‌های فنی اصلی در مسیر بهینه‌سازی این سنسورها است. اصلاحات سطحی اگر چه موجب بهبود حساسیت و انتخاب‌پذیری می‌شوند، اما نیاز به کنترل دقیق فرآیند و سازگاری شیمیایی و ثبات ساختاری دارند. به‌عنوان مثال، برخی ترکیبات مانند پلی‌اتیلن گلیکول می‌توانند عملکرد انتخابی سنسور را بهبود دهند، اما در عین حال هزینه‌های تولید را نیز افزایش دهند[56].

در مجموع، برای عبور از این چالش‌ها و محدودیت‌ها، بهینه‌سازی طراحی مواد، ساده‌سازی فرآیندهای تولید و اصلاح، و افزایش مقاومت شیمیایی و مکانیکی سنسورها از جمله گام‌های ضروری در راستای توسعه پایدار و صنعتی‌سازی این فناوری پیشرفته به‌شمار می‌روند[57].

۵. جهت‌گیری‌های تحقیقاتی و آینده فناوری سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی

تحقیقات آینده در حوزه سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی(CNTs)، به‌طور فزاینده‌ای به سمت توسعه ابزارهایی با انتخاب‌پذیری بالا، عملکرد پایدار و قابلیت صنعتی‌سازی گسترده سوق پیدا کرده است. یکی از محورهای اصلی، ارتقاء عملکرد سنسورها در محیط‌های پیچیده و آلوده صنعتی است، جایی که حضور یون‌های مزاحم، ترکیبات آلی و شرایط متغیر محیطی، چالش‌هایی اساسی برای دقت سنجش ایجاد می‌کنند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که پوشش‌دهی CNT با نانوذرات فلزی نظیر طلا و نقره یا صفحات گرافن، می‌تواند به‌صورت چشمگیر گزینش‌پذیری سنسورها را نسبت به یون‌هایی مانند Pb^{2+} و Cd^{2+} افزایش دهد[58,59].

از دیگر اولویت‌های تحقیقاتی، پایداری عملکرد سنسورها در برابر عوامل محیطی ناپایدار مانند تغییرات شدیدpH، دمای بالا یا حضور ترکیبات خورنده است. تحقیقات Chen وهمکاران(2020) نشان می‌دهد که استفاده از لایه‌های مقاوم سطحی نظیر پلیمرهای مهندسی‌شده یا نانوکامپوزیت‌های گرافنی، پایداری بلندمدت و دقت عملکرد سنسورها را بهبود می‌بخشد. در همین راستا، توجه به دوام عملکرد در شرایط عملیاتی پالایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی، برای تجاری‌سازی گسترده این فناوری حیاتی است[60].

در بعد فناوری تولید، هزینه بالا و مقیاس‌پذیری پایین روش‌های فعلی سنتز CNT مانند رسوب‌دهی بخار شیمیایی(CVD)، مانع بزرگی در مسیر تولید انبوه محسوب می‌شود. پژوهش‌هایی همچون Li وهمکاران(2021) و Das وهمکاران(2018) با تمرکز بر روش‌های کم‌هزینه‌تر مانند سنتز شیمیایی محلولی، اسپری‌پیرولیز و تکنیک‌های مبتنی بر الکتروریسی[1]، به‌دنبال ارائه راه‌کارهایی برای کاهش هزینه‌ها و ارتقاء قابلیت تولید صنعتی هستند.

از منظر عملکردی، طراحی و توسعه سنسورهای چندکاره و هوشمند یکی دیگر از جهت‌گیری‌های نوظهور در این عرصه است. این سنسورها نه‌تنها قادر به شناسایی هم‌زمان چند آلاینده (یون‌های فلزی، ترکیبات آلی، گازهای سمی) هستند، بلکه با تلفیق الگوریتم‌های یادگیری ماشین و سیستم‌های پایش آنلاین، می‌توانند به ابزارهایی برای پایش بلادرنگ، تحلیل داده، و حتی تصمیم‌گیری خودکار تبدیل شوند. این رویکرد زمینه‌ساز سامانه‌های پایش محیطی نسل جدید خواهد بود که با دقت و سرعت بالا، به حفظ سلامت منابع آبی و محیط زیست کمک می‌کنند[61].

۶. نتیجه‌گیری

سنسورهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی (CNTs) در سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین فناوری‌ها برای شناسایی و پایش یون‌های فلزی سمی در پساب‌های صنعتی، به‌ویژه در صنایع پالایشگاهی، مطرح شده‌اند. ساختار لوله‌ای این نانوذرات به‌همراه رسانایی الکتریکی بالا، سطح تماس مؤثر، و قابلیت اصلاح‌پذیری شیمیایی، بستر مناسبی را برای طراحی سنسورهایی با دقت، حساسیت و سرعت بالا فراهم ساخته است. برخلاف روش‌های پیچیده و پرهزینه مانند طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) یا ICP-MS، این سنسورها قابلیت اندازه‌گیری یون‌هایی مانند سرب، کادمیوم و جیوه را با

[1] Electrospinning

دقت بالا و در زمان کوتاه و هزینه کم در محیط‌های واقعی دارا هستند. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که در محیط‌های پیچیده واقعی، عواملی چون ترکیبات مزاحم، تغییرات pH و شرایط دمایی ناپایدار ممکن است بر عملکرد سنسورها اثر منفی بگذارند. همچنین، در مرحله تولید، استفاده از فناوری‌های گران‌قیمت مانند رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) برای تهیه نانولوله‌های کربنی با کیفیت بالا، مانعی جدی در مسیر تولید صنعتی به‌شمار می‌رود. با این وجود، تحقیقات نشان داده‌اند که اصلاح سطح سنسورها با نانوذرات فلزی (مثل نقره یا طلا)، گرافن و پلیمرهای رسانا می‌تواند گزینش‌پذیری و پایداری عملکرد سنسورها را به‌طور چشمگیری بهبود دهد[62].

بر مبنای تجارب صنعتی داخلی در صنایع نفت و گاز کشور، و نیز با توجه به بار آلودگی بالای برخی واحدهای پالایشی جنوب کشور، استفاده از این سنسورها می‌تواند در نظارت پیش‌دستانه و لحظه‌ای کیفیت پساب بسیار مؤثر واقع شود. پیشنهاد می‌شود که توسعه این فناوری با همکاری دانشگاه‌ها، مراکز پژوهشی محیط‌زیست و پالایشگاه‌ها در قالب پروژه‌های مشترک پژوهشی و پایلوت صنعتی دنبال شود.

۷. چشم‌انداز آینده

در مسیر توسعه آتی این فناوری، طراحی سنسورهای چندکاره[1] که بتوانند به‌صورت هم‌زمان چندین نوع آلاینده شامل یون‌های فلزی، ترکیبات آلی فرار، و حتی گازهای آلاینده را شناسایی کنند، از محورهای نوظهور و مهم به‌شمار می‌رود. همچنین، ادغام این سنسورها با فناوری‌های نوین مانند اینترنت اشیاء (IoT[2]) و الگوریتم‌های یادگیری ماشین، می‌تواند ابزارهایی هوشمند و بلادرنگ برای پایش کیفیت آب ایجاد کند؛ نمونه‌هایی از این کاربردها در پژوهش‌ها به‌صورت موفق گزارش شده است.

در حوزه تولید، تغییر رویکرد از روش‌های فیزیکی پرهزینه مانند CVD به تکنیک‌های مقرون‌به‌صرفه‌تری همچون سنتز شیمیایی مرطوب، اسپری‌پیرولیز یا الکتروریسی، می‌تواند نقش مهمی در کاهش هزینه‌ها و ارتقاء بهره‌وری تولید ایفا کند. از سوی دیگر، ترکیب فناوری سنسوری با فرایندهای تصفیه - مانند ادغام سنسورهای CNT با غشاهای نانوفیلتراسیون یا بسترهای نانوکاتالیستی می‌تواند امکان توسعه سامانه‌های یکپارچه پایش-تصفیه را فراهم آورد؛ سیستمی که همزمان با شناسایی آلاینده‌ها، قابلیت حذف آن‌ها را نیز داشته باشد.

۱. توسعه پوشش‌های گزینش‌پذیر محلی با استفاده از نانوذرات بومی مثل نانوذرات اکسیدآهن یا سیلیکای ایرانی، که هزینه تولید پایین‌تری نسبت به نانوذرات وارداتی دارند.
۲. برنامه‌ریزی برای پایلوت‌های نیمه‌صنعتی در پالایشگاه‌های نفتی استان خوزستان یا بوشهر، برای بررسی عملکرد واقعی سنسورها در پساب‌های حاوی فلزات سنگین.
۳. ایجاد پایگاه داده محیطی بر اساس داده‌های لحظه‌ای سنسورها، به‌منظور تحلیل روندهای آلودگی و تصمیم‌گیری مدیریتی در صنایع.
٤. ادغام سنسورهای CNT با سیستم‌های انرژی تجدیدپذیر (مانند پنل خورشیدی) برای استفاده در مناطق دورافتاده یا ایستگاه‌های پایش محیطی.

[1] Multifunctional Sensors
[2] IOT : Internet of Things

با تداوم تحقیقات بین رشته‌ای میان متخصصان نانو، مهندسی محیط زیست، و صنایع فرایندی، می‌توان انتظار داشت که این سنسورها در دهه آینده به ابزاری استاندارد و استراتژیک برای پایش و مدیریت آلاینده‌های خطرناک در صنایع کشور و جهان بدل شوند؛ گامی مؤثر در راستای حفظ منابع آبی، سلامت انسان و توسعه پایدار.

۸. مراجع

1. Xu, Z., Zhang, Y., & Li, Y. (2020). Electrochemical sensors based on carbon nanotubes for trace detection of toxic metal ions: A review. Sensors and Actuators B: Chemical, 318, 128332.

2. Li, L., Li, H., & Zhang, X. (2021). Development of high-performance electrochemical sensors for heavy metal detection in environmental monitoring: A review. Environmental Science & Technology, 55(3), 1125-1137.

3. Oladimeji, T. E., et al. (2024). Review on the impact of heavy metals from industrial wastewater effluent and removal technologies. Heliyon, 10, e040370.

4. Chen, S., Li, Z., & Wang, X. (2020). Functionalized carbon nanotube-based electrochemical sensors for environmental monitoring. Electrochimica Acta, 345, 136264.

5. Kim, H., & Kim, D. (2018). Electrochemical sensing of heavy metal ions using carbon nanotubes and their composites: A review. Electroanalysis, 30(9), 2090-2102.

6. Zhang, X., Zhang, W., & Li, X. (2021). Development of intelligent electrochemical sensors based on carbon nanotubes for environmental monitoring. Sensors, 21(9), 3117.

7. Li, X., Zhang, Y., & Li, H. (2020). Cost-effective and scalable fabrication of carbon nanotube-based sensors for heavy metal detection in industrial wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(5), 104199.

8. Sharma, S., Pandey, R., & Kumar, M. (2021). Carbon nanotube-based sensors for monitoring water and wastewater quality: Recent advancements and future perspectives. Environmental Science and Pollution Research, 28(15), 19245-19264.

9. Wang, H., & Chen, W. (2021). Electrochemical detection of environmental pollutants: Carbon nanotube-based sensors. Journal of Electroanalytical Chemistry, 877, 114944.

10. Yuan, X., Li, X., & Chen, Z. (2018). Amperometric electrochemical sensor based on carbon nanotubes for the detection of cadmium ions in environmental samples. Analytical Methods, 10(6), 738-746.

11. Li, Y., & Zhang, Q. (2021). Recent advances in carbon nanotube-based electrochemical sensors for heavy metal detection in industrial wastewater. Sensors & Actuators B: Chemical, 331, 129441.

12. Kumar, A., & Kumar, P. (2019). Electrochemical sensors based on carbon nanotubes for heavy metal ion detection in wastewater. Journal of Environmental Management, 246, 718-726.

13. Sun, M., & Zhao, Q. (2020). Advances in electrochemical sensors for the detection of toxic metals in environmental monitoring. Environmental Pollution, 265, 114900.

14. Li, Z., & Wang, L. (2021). Carbon nanotube-based electrochemical sensors for environmental applications. Analytical Chemistry, 93(8), 4581-4591.

15. Hu, X., & Zhang, W. (2021). Review on the recent advancements of carbon nanotube-based electrochemical sensors for environmental monitoring. Environmental Science and Pollution Research, 28(9), 10453-10465.

16. Yang, F., & Wang, L. (2020). Electrocatalytic properties of carbon nanotubes for environmental pollution detection and their applications in sensors. Journal of Hazardous Materials, 392, 122246.

17. Yu, J., & Yang, X. (2019). Recent developments of carbon nanotube-based electrochemical sensors for environmental pollution monitoring. Environmental Chemistry Letters, 17(4), 1459-1468.

18. Zhang, Y., & Xu, Z. (2020). Electrochemical sensors based on functionalized carbon nanotubes for selective detection of heavy metals in environmental samples. Sensors and Actuators B: Chemical, 320, 128184.

19. Liao, L., & Zhao, L. (2021). Carbon nanotube-based electrochemical sensors for the detection of heavy metals in wastewater: A review. Journal of Environmental Science and Technology, 40(2), 412-421.

20. Zhang, W., & Wang, X. (2020). The applications of carbon nanotubes in environmental monitoring: A review. Environmental Pollution, 262, 114280.

21. Wang, S., & Sun, Y. (2019). Electrochemical sensors based on carbon nanotubes for monitoring water quality. Environmental Monitoring and Assessment, 191(10), 627.

22. Wang, H., & Li, X. (2020). Recent advances in the development of electrochemical sensors for environmental monitoring based on carbon nanotubes. Environmental Science & Technology, 54(12), 7396-7405.

23. Liu, J., & Wang, W. (2020). Nanomaterials-based electrochemical sensors for environmental monitoring. Journal of Electrochemical Science and Technology, 11(2), 156-167.

24. Wang, C., & Li, H. (2019). Carbon nanotube-based sensors for heavy metals: Advances in detection methods and applications. Journal of Environmental Monitoring, 21(7), 1232-1243.

25. Liu, S., & Wang, Y. (2021). Electrochemical sensors for environmental monitoring based on carbon nanotubes: Current progress and future perspectives. Environmental Pollution, 276, 116671.

26. Zhang, Z., & Li, L. (2019). Carbon nanotube-based electrochemical sensors for detection of environmental pollutants in complex media. Environmental Science and Technology Letters, 6(10), 579-584.

27. Li, X., & Zhang, Z. (2020). Electrochemical sensors for environmental monitoring based on carbon nanotubes: Recent advances and future directions. Science of the Total Environment, 724, 138290.

28. Zhan, L., & Li, J. (2021). Carbon nanotube-based electrochemical sensors for selective and sensitive detection of heavy metals in environmental samples. Sensors and Actuators B: Chemical, 334, 129731.

29. Yu, L., & Liu, Y. (2020). Electrochemical sensors for heavy metals detection based on carbon nanotubes: Recent developments and future challenges. Sensors, 20(12), 3446.

30. Zhang, W., & Liu, Y. (2019). The development of carbon nanotube-based electrochemical sensors for environmental monitoring. Environmental Research Letters, 14(5), 053003.

31. Bakker, E., Bührer, M., & Pretsch, E. (1997). Potentiometric sensors for trace-level analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 16(4), 215–220.

32. Wang, J., Liu, G., & Jan, M. R. (2009). Electrochemical biosensors based on carbon nanotubes. Electrochemistry Communications, 11(4), 889–894.

33. Xu, X., et al. (2020). Carbon Nanotube-Based Amperometric Sensor for Detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} in Industrial Wastewater. Journal of Electroanalytical Chemistry, 858, 113823.

34. Wang, Y., et al. (2021). Potentiometric Detection of Hg^{2+} Using a Carbon Nanotube-Modified Electrode. Sensors and Actuators B: Chemical, 330, 129311.

35. Wang, L., Wang, J., & Zhang, Y. (2021). Carbon nanotube-based electrochemical sensors for environmental monitoring. Journal of Environmental Monitoring, 23(7), 1345-1361.

36. Chowdhury, I. R., et al. (2022). Removal of lead ions (Pb^{2+}) from water and wastewater: A review on the low-cost adsorbents. Applied Water Science, 12, 185.

37. Saputra, H. A. (2023). Electrochemical sensors: basic principles, engineering, and state of the art. Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly.

38. Schreiber, M. E., & Cozzarelli, I. M. (2020). Arsenic release to the environment from hydrocarbon production, storage, transportation, use and waste management. Journal of Hazardous Materials, 423, 126105.

39. Baranwal, J., et al. (2022). Electrochemical sensors and their applications: A review. Chemosensors, 10(9), 363.

40. Cho, G., et al. (2021). Electrical and electrochemical sensors based on carbon nanotubes for the monitoring of chemicals in water—A review. Sensors, 22(18), 7218.

41. Duarte, R. R., et al. (2021). Development of electrochemical HRP-MWCNT-based screen-printed biosensor for the determination of phenolic compounds in effluent from washing coffee beans. Revista Virtual de Química, 13(1), 1–15.

42. Zhou, Y., et al. (2020). A voltammetric sensor based on AuNPs and carbon nanotubes for simultaneous detection of lead and cadmium. Sensors and Actuators B: Chemical, 309, 127779.

43. Singh, A. K., et al. (2019). Potentiometric determination of Cu^{2+} using carbon nanotube-based ion-selective electrode in industrial wastewater. Sensors and Actuators B: Chemical, 296, 126647.

44. Alavi, S. M., et al. (2019). An impedance-based conductometric sensor using MWCNT-chitosan nanocomposite for Cr^{3+} ion detection in wastewater. Electrochimica Acta, 297, 135080.

45. Chen, Y., Zhang, W., & Liu, Y. (2018). Highly sensitive voltammetric detection of Zn^{2+} ions based on Nafion–carbon nanotube nanocomposite modified electrode. Talanta, 178, 278–285.

46. Rodríguez, M. C., et al. (2020). Applications of carbon nanotubes-based electrochemical sensing strategies for heavy metals and arsenic quantification. In Carbon-Based Nanomaterials in Analytical Chemistry (pp. 189–210). Taylor & Francis.

47. Srivastava, N., & Mishra, G. (2022). Nanotechnology for environmental pollution detection and remedies. In Miniaturized Analytical Devices (Chapter 13). Wiley.

48. Zhao, K., et al. (2021). Near real-time analysis of para-cresol in wastewater with a laccase-carbon nanotube-based biosensor. Chemosphere, 276, 130179.

49. Chen, T. W., et al. (2019). A review of the advanced developments of electrochemical sensors for the detection of toxic and bioactive molecules. Inorganic Chemistry Frontiers, 6(6), 1603–1628.

50. Basheer, A. O., & Al-Douri, Y. (2022). Industrial applications of nanotubes. In Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology for Environmental Applications (Chapter 2). Elsevier.

51. Mukherjee, A. (2024). Carbon nanotubes-based sensors for environmental applications. In Carbon Nanotube-Based Sensors (pp. 133–155). Taylor & Francis.

52. Sharma, R., Kumar, V., & Singh, A. (2021). Integration of carbon nanotube-based sensors with water purification systems. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 15, 100424.

53. Das, R. (2018). Carbon nanotubes for clean water. Springer.

54. Zhou, Y., Li, X., & Zhang, H. (2024). Machine learning-integrated CNT sensors for smart environmental monitoring. Sensors and Actuators B: Chemical, 408, 134120.

55. Musameh, M. M., Hickey, M., & Kyratzis, I. L. (2011). Carbon nanotube-based extraction and electrochemical detection of heavy metals. Research on Chemical Intermediates, 37(6), 675–689.

56. Bansod, B. K., et al. (2017). A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. Biosensors and Bioelectronics, 94, 443–455.

57. Kempahanumakkagari, S., et al. (2017). Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic – A review. Biosensors and Bioelectronics, 95, 106–117.

58. Carbon Nanomaterials-Based Electrochemical Sensors for Heavy Metal Detection: Critical Reviews in Analytical Chemistry, 54(7).

59. Ye, H., Zuo, G., & Li, R. (2022). Rapid electrochemical detection of heavy metal ions Pb^{2+} and Cd^{2+} in petroleum wastewater. International Journal of Electrochemical Science, 17, 221136.

60. Shukla, P., et al. (2022). Metal-organic-frames (MOFs) based electrochemical sensors for sensing heavy metal contaminated liquid effluents: A review. Nanoarchitectonics, 3(2), 46–63.

61. Ding, Q., et al. (2021). Electrochemical detection of heavy metal ions in water. Chemical Communications, 57(59), 7215–7231.

62. Zhao, D., Siebold, D., Alvarez, N. T., Shanov, V. N., & Heineman, W. R. (2017). Carbon Nanotube Thread Electrochemical Cell: Detection of Heavy Metals. Analytical Chemistry, 89(17), 8880–8885.