

## طراحی و ساخت نانوحسگر زیستی چندگانه برای تشخیص همزمان گازهای دی اکسید کربن، متان،

### اتانول و آمونیاک

حمیدرضا مشیدی<sup>۱</sup>، محمد ربیعی<sup>۲</sup>، نوید ربیعی<sup>۳</sup>

۱ دانشجوی دکتری، گروه بیو متریا، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ دانشیار، گروه بیو متریا، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۰/۱۴

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۲/۱۱

در این مطالعه یک نانوحسگر زیستی چندگانه برای تشخیص همزمان گازهای دی اکسید کربن، متان، اتانول و آمونیاک ساخته شد و پاسخ الکتروشیمیایی آن به غلظت‌های مختلف این گازها مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت آن از نانوکامپوزیت گرافن اکساید/پلی آنیلین که در تحقیق قبل ساخته بودیم و ترکیب شیمیایی و ریخت شناسی و ساختار آن را با آنالیزهای FT-IR، FE-SEM، HR-TEM و XRD مورد بررسی قرار داده بودیم بهره جستیم. در این تحقیق نانو کامپوزیت تشکیل شده را بر روی الکترودهای جدیدی با روکش نقره قرار داده و سپس با قرار دادن نانو ذرات اکسید آلومینیوم، اکسید روی، اکسید قلع و اکسید تیتانیوم قسمت‌های مختلف نانوحسگر زیستی چندگانه به ترتیب نسبت به گازهای دی اکسید کربن، متان، اتانول و آمونیاک حساس شد و میزان پاسخ و حساسیت آن نسبت به هریک از گازها با انجام آزمایش‌های آمپرومتریکی مورد سنجش قرار گرفت و نتایج نشان داد که حساسیت حسگرهای ساخته شده برای تشخیص گازهای فوق قابل قبول می باشد. بررسی نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان داد که پاسخ هر جز نانوحسگر زیستی چندگانه نسبت به مخلوطی از ۴ گاز مورد بحث به صورت یک معادله ۴ مجهولی تعریف میشود و با در نظر گرفتن پاسخ‌های ۴ جزء این حسگر چندگانه به صورت همزمان نسبت به مخلوط ۴ گاز مورد سنجش، ۴ معادله ۴ مجهولی حاصل میشود که با حل آن میتوان به غلظت دقیق هریک از ۴ گاز مورد سنجش پی برد. البته این تا زمانی معتبر است که هیچ یک از حسگرها به حالت اشباع نرفته باشند و گاز موثر دیگری به جز ۴ گاز مورد بحث در آنالیت وجود نداشته باشد.

چکیده

نانو حسگر زیستی چندگانه، اکسید گرافن، پلی آنیلین، نانو ذرات اکسید فلزی، حسگر گاز

واژگان کلیدی

## ۱) مقدمه

اغلب حسگرهای گاز که بر پایه نانوکامپوزیت‌های جدید در سال‌های اخیر طراحی و ساخته شده‌اند فاقد قابلیت انتخابگری برجسته‌ای می‌باشند [۱]. از جمله این تحقیقات می‌توان به حسگر ساخته شده توسط Satvik Kulkarni و همکارانش اشاره نمود که در تحقیقات خود موفق به طراحی و ساخت حسگر گازی شدند که می‌تواند ppm ۱۰ گاز آمونیاک در دمای اتاق اندازه‌گیری نماید اما در بررسی‌هایی که انجام دادند متوجه شدند حسگر ساخته شده توسط آن‌ها اگر در معرض گازهای LPG و CO<sub>2</sub> و اتانول قرار بگیرد نیز دارای پاسخی مشابه اما ضعیف‌تر می‌باشد [۲]. در تحقیق دیگری Ganesh Gaikwad و همکارانش نیز با عملکردی مشابه و عدم خاصیت انتخابگری در عملکرد حسگرگازی طراحی شده مواجه شدند [۳]. ما نیز در تحقیق قبلی خودمان نانوحسگر زیستی حساس به گاز اتانول را طراحی نمودیم اما در حین انجام آزمایش‌ها متوجه شدیم این نانوحسگر زیستی به گاز منواکسید کربن نیز حساس می‌باشد. هرچند حساسیت آن نسبت به گاز منواکسید کربن کمتر از حساسیت آن نسبت به گاز اتانول است اما همین میزان اندک خاصیت انتخابگری سنسور را نقض نموده و کاربرد و صحت نتایج خروجی نانوحسگر زیستی منوط به عدم وجود گاز منواکسید کربن در گاز مجهول می‌باشد [۴].

هدف این مطالعه ساخت نانوحسگر زیستی چندگانه‌ای است که بتواند به طور همزمان گازهای دی اکسید کربن، متان، اتانول و آمونیاک را در یک نمونه آنالیت تشخیص دهد. برای ساخت این نانوحسگر زیستی چندگانه، همانطور که در تحقیق قبل توضیح داده شد گرافن اکساید سنتز شد و سپس سطح آن با استفاده از پلی آنیلین اصلاح شد [۴]. این ساختار چند لایه و متخلخل ناشی از ذرات پلی آنیلین شکل گرفته بر سطح صاف و هموار گرافن اکساید امکان کاربرد این ترکیب استثنایی را به عنوان جاذب سطحی گازها، برای ساخت نانوحسگر زیستی چندگانه‌گازی فراهم می‌آورد [۵، ۶]. در مطالعه قبل که توسط همین گروه تحقیقاتی انجام شد ابتدا پلی آنیلین سنتز شده و در ادامه گرافن اکساید و نانوکامپوزیت گرافن اکساید پلی آنیلین سنتز و خواص ریخت‌شناسی و شیمیایی آن‌ها با هم مورد مقایسه قرار گرفت [۴، ۶]. در این مطالعه با قرار دادن نانوحسگر زیستی ساخته شده بر روی الکترودهای جدید با پوشش نقره و اضافه کردن نانوذرات اکسید آلومینیوم (برای ایجاد حساسیت نسبت به گاز دی اکسید کربن) [۷]، اکسید روی (برای ایجاد حساسیت نسبت به گاز متان) [۸]، اکسید قلع (برای ایجاد حساسیت نسبت به گاز اتانول) [۹-۱۱] و اکسید تیتانیوم (برای ایجاد حساسیت نسبت به گاز آمونیاک) [۱۲]، نانوحسگر زیستی چندگانه حساس به گازهای دی اکسید کربن، متان، اتانول و آمونیاک ساخته شد و میزان پاسخ و حساسیت نانوحسگر زیستی چندگانه نسبت به هریک از گازها با انجام آزمایش‌های الکتروآنالیتیکی مورد سنجش و بررسی قرار گرفت.

دومین هدف کلی در این مقاله اثبات این ایده است که برای سنجش

گاز مجهولی که مخلوطی از n گاز متفاوت می‌باشد، کافی است n عدد سنسور خطی (یا یک نانوحسگر زیستی n گانه خطی) داشته باشیم که هر جزء میزان حساسیت متفاوتی نسبت به هریک از گازها داشته باشد. آنگاه با انجام محاسبات ریاضی می‌توان به غلظت دقیق هر گاز پی برد.

## ۲) مواد و مراحل ساخت نانوحسگر زیستی چندگانه

### ۲(۱) مواد

۲ میلی گرم از پودر سنتز شده نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین که در تحقیق قبل حاصل شد. نانوپودر اکسید آلومینیوم فاز گاما با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و درصد خلوص ۹۹٪، نانوپودر اکسید تیتانیوم آناتاز با اندازه ذرات ۱۰ تا ۲۵ نانومتر و درصد خلوص ۹۹٪، نانوپودر اکسید روی با اندازه ذرات ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و درصد خلوص ۹۹٪ و نانوپودر اکسید قلع با اندازه ذرات ۳۵ تا ۵۵ نانومتر و درصد خلوص ۹۹/۷٪ از شرکت آلمانی سیگما خریداری شد.

### ۲(۲) طراحی و آماده‌سازی الکترودها

الکتروده طراحی شده برای این پژوهش دارای مکان‌های ویژه‌ای برای قرار دادن نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین به همراه نانوذرات اکسید فلزات مختلف است. این الکترودها این امکان را فراهم آورد که به صورت همزمان و با قرار دادن نانوپودرهای اکسید فلزات مختلف در هر قسمت، چند نانوحسگر زیستی مختلف به صورت همزمان در یک مجموعه و بسیار نزدیک به یکدیگر فعال باشند و قسمت‌های مختلف نانوحسگر زیستی چندگانه نسبت به یک نمونه برداشته شده از گاز مورد آزمون و به صورت همزمان واکنش‌های متفاوتی را نشان دهند و سیگنال‌های ایجاد شده بدون تداخل با یکدیگر مورد سنجش قرار بگیرند (شکل ۱). این طرح بصورت یک فیبر مدار چاپی با روکش نقره (با همکاری شرکت آلفا مدار) ساخته شد (شکل ۱ الف). در این الکتروده ضخامت لایه فلزی ۳۵ میکرون و بستر زیرین لایه فلزی از جنس فایبر گلاس می‌باشد. استفاده از فلز نقره در این الکتروده به دلیل هدایت الکتریکی بالا و مقاومت الکتریکی بسیار پایین آن و در نتیجه به حداقل رساندن تأثیر مقاومت الکتروده بر عبور سیگنال‌های الکتریکی بسیار ضعیف پاسخ سنسور می‌باشد [۱۳]. برای آماده‌سازی الکتروده، ۲ میلی گرم از پودر سنتز شده نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین به ۵۰۰ میکرو لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت نیم ساعت در حمام آتراسونیک قرار داده شد. بر روی هر یک از محل‌های مشخص شده بر روی الکترودها، ۱۰ میکرو لیتر از مخلوط ذرات پراکنده حاصل بوسیله نمونه بردار نشانده شد و الکترودها به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه در آن قرار داده شدند. به این صورت ۶ الکتروده آماده شد (شکل ۱ ب).

### ۳(۲) ساخت نانوحسگرهای زیستی چندگانه

در این تحقیق ۶ عدد نانوحسگر زیستی چندگانه هم شکل با اضافه نمودن مقادیر مختلفی از نانو ذرات اکسید فلزهای مختلف به الکترودهای آماده شده، ساخته شد که از لحاظ ظاهری مشابه یکدیگر هستند ولی در مقدار نانو ذرات فلزی اضافه شده از یکدیگر متفاوت هستند. سازوکار تشخیص این گازها که به طور کلی آن‌ها را (VOC Volatile organic compounds) می‌نامیم در تحقیق قبل به طور کامل ارائه شد [۴].

برای ساخت ۶ نانوحسگر زیستی چندگانه ۲۴ ظرف کوچک برداشته و در هر یک ۲ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس به ۶ ظرف اول به ترتیب مقادیر ۱ و ۲ و ۴ و ۸ و ۱۶ و ۳۲ میلی گرم از نانوذرات اکسید آلومینیوم و به ۶ ظرف دوم به ترتیب همان مقادیر از نانوذرات اکسید روی و به همین ترتیب به ۶ ظرف سوم همان مقادیر از نانوذرات اکسید قلع و به ۶ ظرف چهارم نیز همان مقادیر از نانوذرات اکسید تیتانیوم اضافه شد و هر ۲۴ ظرف به مدت نیم ساعت در حمام آلتراسونیک قرار داده شدند.

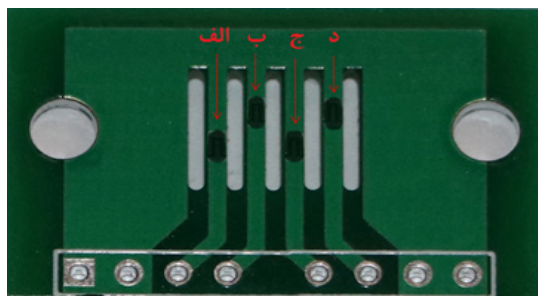
سپس بر روی محل مشخص شده با حرف (الف) از الکترودهای ۱۰ میکرولیتر از مخلوط ذرات پراکنده ۰.۵mg/ml نانو ذرات اکسید آلومینیوم بوسیله نمونه بردار نشانده شد و سپس بر روی محل مشخص شده با حرف (ب) از همان الکترودهای ۱۰ میکرولیتر از مخلوط ذرات پراکنده ۰.۵mg/ml نانو ذرات اکسید روی و به همین ترتیب بر روی محل‌های مشخص شده با حرف (ج) و (د) نیز نانو ذرات اکسید قلع و نانو ذرات اکسید تیتانیوم با غلظت مشابه و مقادیر مشابه بوسیله نمونه بردار نشانده شدند و بدین ترتیب نانوحسگر زیستی چندگانه اول (شماره ۱) ساخته شد. برای الکترودهای دیگر نیز به همین ترتیب از مخلوط‌های ذرات پراکنده ۱ و ۲ و ۴ و ۸ و ۱۶ آماده شده استفاده شد و به ترتیب نانوحسگرهای زیستی چندگانه شماره ۲ تا شماره ۶ ساخته شدند. سپس نانوحسگرهای زیستی چندگانه برای خشک شدن و تثبیت به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه در آون قرارداده شدند و در نهایت ۶ عدد نانوحسگر زیستی چندگانه حاصل شد که هر یک نسبت به گازهای دی اکسید کربن (در محل الف)، متان (در محل ب)، اتانول (در محل ج) و آمونیاک (در محل د)

حساس می‌باشند (شکل ۲). اما با توجه به اختلاف مقدار نانو ذرات فلزی بر روی الکترودها میزان حساسیت آن‌ها باهم متفاوت است که در بررسی‌های الکترو آنالیتیکی اندازه‌گیری و گزارش شده است.

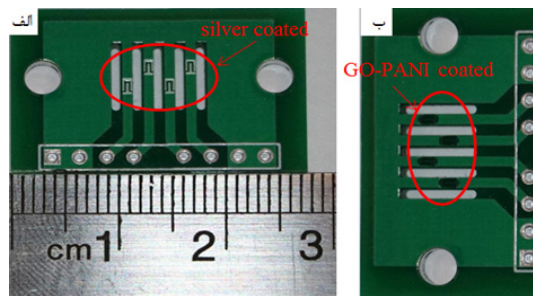
### ۴(۲) انجام آنالیزهای آمپرومتری

در این تحقیق برای انجام آزمایش‌های الکتروآنالیتیکی [۱۴]، Multi Autolab/m101 از شرکت Metrohm از کشور هلند انجام شد و گراف حاصل از هر آزمایش جهت مقایسه و تحلیل عملکرد آن نانوحسگر زیستی ذخیره شد. برای انجام آنالیزهای الکتروآنالیتیکی غلظت‌های مشخص از گازهای متان، اتانول، آمونیاک و دی اکسید کربن توسط دستگاه رقیق کننده گاز DIM200 از شرکت AMA Instruments ساخت کشور آلمان تهیه شد.

برای انجام آزمایش آمپرومتری چهار بخش (الف و ب و ج و د) نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۱ به چهار کانال موازی دستگاه آنالیز متصل شدند. سپس درحالی که نتایج آمپرومتری هر چهار کانال به صورت چهار نمودار همزمان در یک گراف ذخیره می‌شد، نانوحسگر زیستی چندگانه توسط دستگاه رقیق کننده گاز به مدت ۲۰ ثانیه در معرض گاز متان با غلظت ۰/۱ ppm قرار داده شد. سپس غلظت گاز به صورت پلکانی با فاصله زمانی ۲۰ ثانیه و به ترتیب به غلظت‌های ۱ و ۱۰ و ۵۰ و ۱۰۰ ppm افزایش یافت و همه نتایج به صورت یک گراف حاوی ۴ نمودار برای نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۱ (به نام Sensor1Metan) ذخیره شد. در مرحله بعد گاز اتانول جایگزین گاز متان شد آزمایش با گاز اتانول و با غلظت‌های ۰/۱ و ۱ و ۱۰ و ۵۰ و ۱۰۰ ppm بر روی همان نانوحسگر زیستی چندگانه انجام شد و نتایج برای نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۱ (به نام Sensor1Etanol) ذخیره شد. سپس گاز آمونیاک و بعد از آن هم گاز دی اکسید کربن جایگزین شدند و آزمایش‌ها بر روی همان نانوحسگر زیستی چندگانه تکرار شد و گراف‌های Sensor1Amuni- ac و Sensor1CarbonDioxide حاصل شد. سپس این آزمایش‌ها برای نانوحسگرهای زیستی چندگانه شماره ۲ الی ۶ نیز انجام شدند و به همان روش گراف‌ها نام‌گذاری و ذخیره شدند. در نهایت برای هر

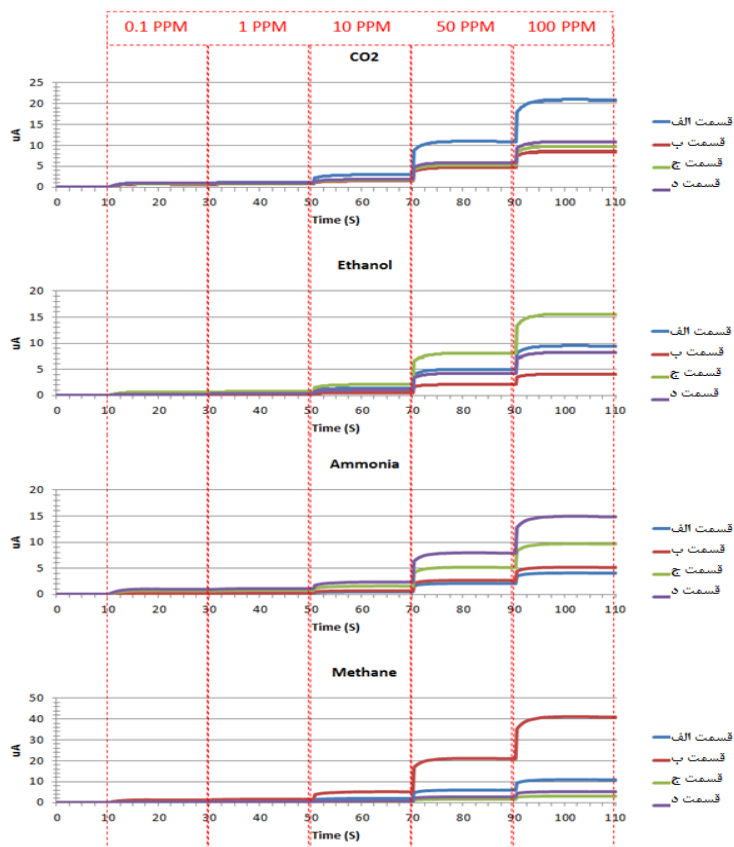


شکل ۲: هر الکتروده آماده شده دارای ۴ مکان مشخص شده با حروف (الف، ب، ج و د) است

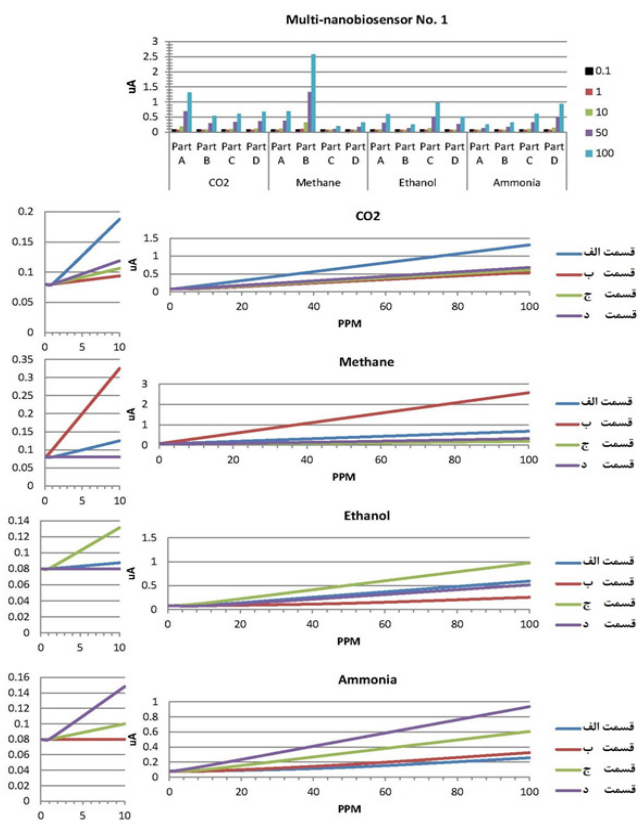


شکل ۳: الکتروده با پوشش نقره (الف) و الکتروده آماده شده (ب)





شکل ۳: گراف های حاصل از نانوحسگر زیستی چندگانه (شماره ۵)



شکل ۴: نمودار پاسخ های نهایی و حالت پایدار هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۱ به هر گاز با غلظت مشخص

با ۴ بخش سنجش گر آن نانوحسگر زیستی چندگانه هستند. در این نمودارها واضح است که هر ۴ بخش نانوحسگر زیستی چندگانه نسبت به وجود هر چهار گاز دارای پاسخی متفاوت است که شدت پاسخ هر یک متفاوت می باشد، بنابراین برای اینکه بتوان در یک نمونه گاز مجهول که مخلوطی از هر چهار گاز با غلظت های متفاوت می باشد، به طور دقیق غلظت هر یک از گازها را مشخص نمود نیاز به پردازش پاسخ های هر چهار جزء بصورت همزمان و استفاده از روابط ریاضی در این خصوص می باشد. با مشاهده و بررسی نتایج که در شکل های ۴ الی ۹ به نمایش گذاشته شده است، مشهود است که نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۵ که در مرحله ساخت آن از ۸۰ میکروگرم اکسید فلز در هر بخش استفاده شده است دارای بیشترین میزان پاسخ خطی و بهینه در کل بازه سنجش است. بنابراین این نانوحسگر زیستی چندگانه برای بررسی های ریاضی انتخاب شد.

### ۲(۳) بررسی های ریاضی عملکرد نانوحسگر زیستی چندگانه

از آنجا که همه قسمت های سنجشگر نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۵ در کل بازه سنجش، عملکردی خطی دارند، می توان با فرض

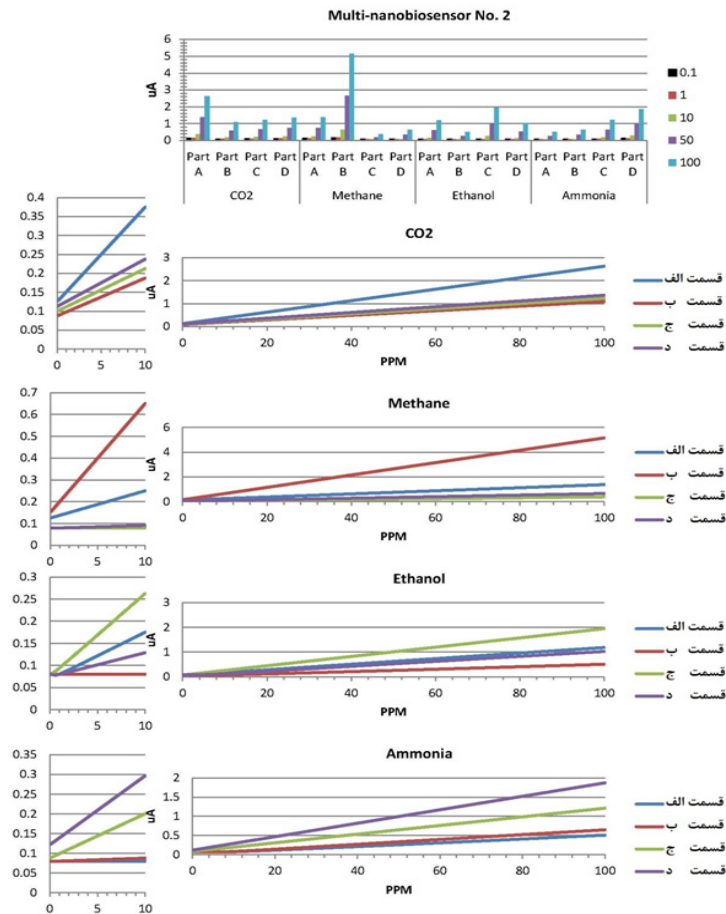
نانوحسگر زیستی چندگانه ۴ گراف و در مجموع ۲۴ گراف حاصل شد. همه آزمایش ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شدند. در شکل ۳ گراف های حاصل از آزمایش یکی از نانوحسگر زیستی چندگانه به عنوان نمونه نمایش داده شده اند.

### ۳) نتایج و بحث

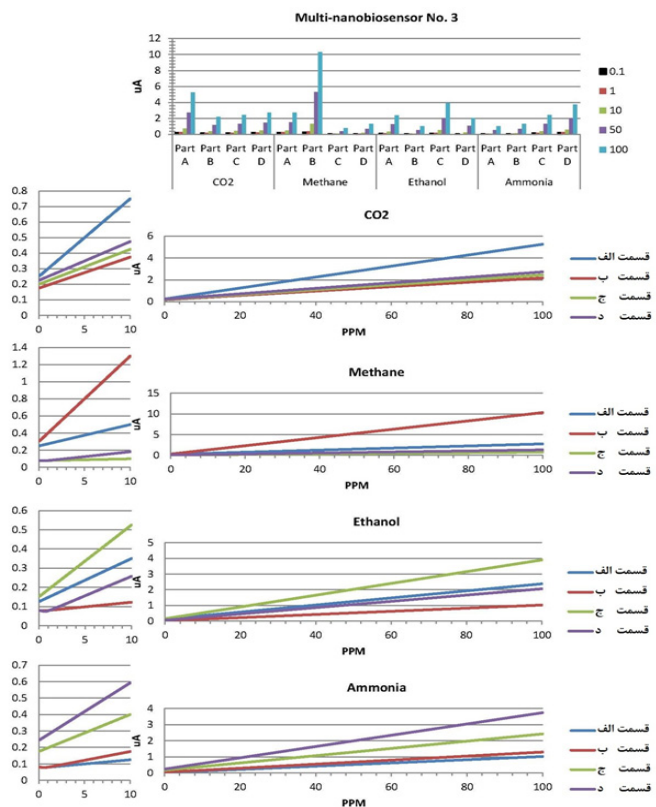
در تحقیق قبل آنالیزهای شناسایی و ارزیابی از جمله (FE-SEM)، (XRD) و (FT-IR) برای نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین سنتز شده بکار گرفته و بطور کامل تحلیل شد [۴]. در این بخش نتایج حاصل از انجام آزمایش های الکتروآنالیتیکی را بررسی تحلیل می نماییم.

### ۱(۳) تحلیل نتایج آزمایش های آمپرومتری

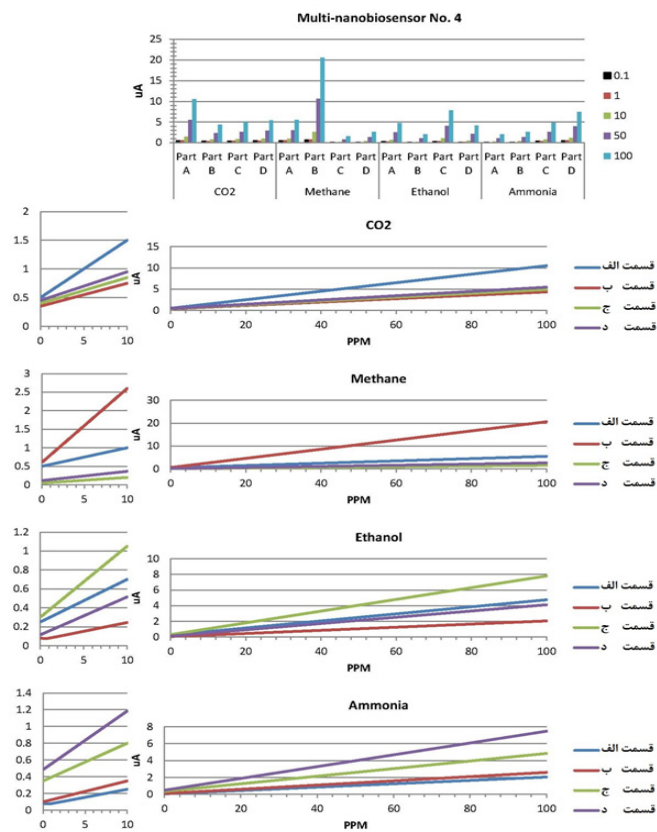
برای تحلیل نتایج آزمایش های انجام شده، پاسخ های نهایی و حالت پایدار هر ۴ جزء هر نانوحسگر زیستی چندگانه به هر گاز با غلظت مشخص در نظر گرفته شد و به صورت یک گراف برای هر نانوحسگر زیستی چندگانه رسم شد [۱۵]. این گراف ها که دارای ۴ بخش مرتبط با ۴ گاز مورد سنجش می باشند، در هر بخش دارای ۴ نمودار مرتبط



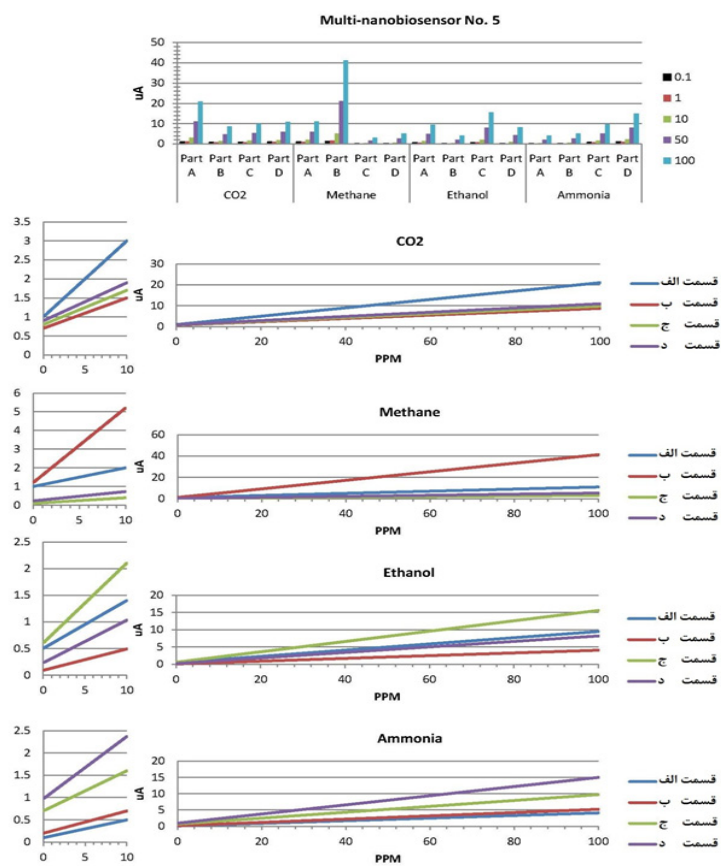
شکل ۵: نمودار پاسخ های نهایی و حالت پایدار هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۲ به هر گاز با غلظت مشخص



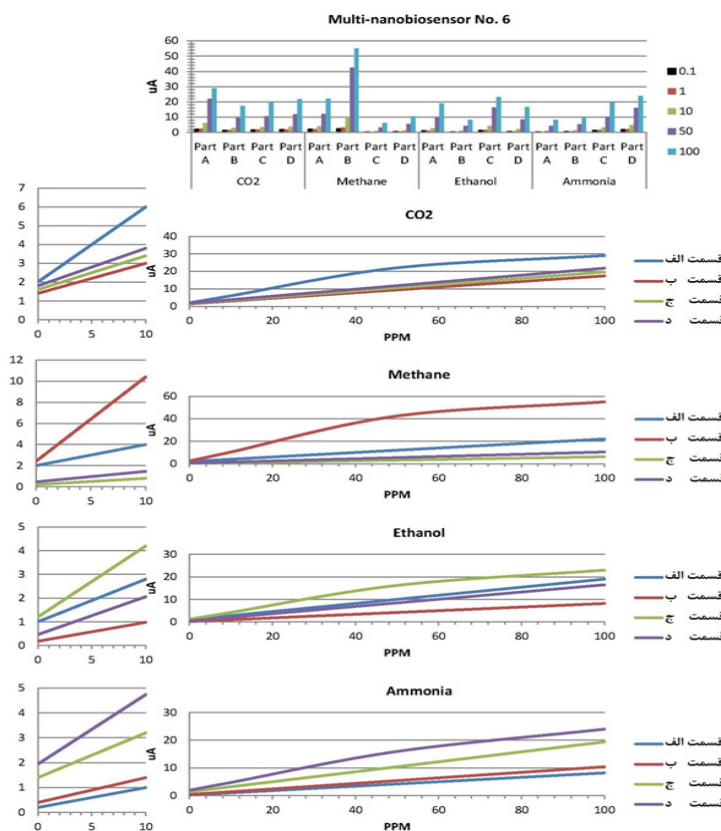
شکل ۶: نمودار پاسخ های نهایی و حالت پایدار هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۳ به هر گاز با غلظت مشخص



شکل ۷: نمودار پاسخ های نهایی و حالت پایدار هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۴ به هر گاز با غلظت مشخص



شکل ۸: نمودار پاسخ های نهایی و حالت پایدار هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۵ به هر گاز با غلظت مشخص



شکل ۹: نمودار پاسخ های نهایی و حالت پایدار هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۶ به هر گاز با غلظت مشخص



گاز متان (بر حسب ppm) و Z غلظت گاز اتانول (بر حسب ppm) و T غلظت گاز آمونیاک (بر حسب ppm) در مخلوط گاز مجهول مورد سنجش است. مقادیر RA و RB و RC و RD به ترتیب پاسخ بخش (الف) و (ب) و (ج) و (د) نانوحسگر زیستی چندگانه (بر حسب میکروآمپر) به مخلوط گاز مجهول مورد سنجش می باشد که در هر سنجش از نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۵ دریافت می گردد و با حل معادله ۱ برای این نانوحسگر زیستی چندگانه غلظت دقیق هر گاز در مخلوط ۴ گاز و سایر گاز های بی اثر (هوا) مشخص می شود.

### ۳(۳) بررسی عملکرد نهایی نانوحسگر زیستی چندگانه

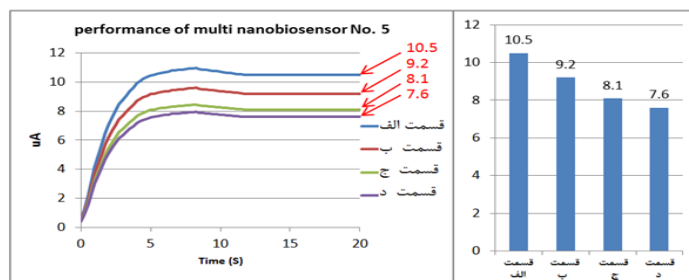
برای تعیین صحت عملکرد نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۵ و بررسی امکان تعیین غلظت گازهای مخلوط شده به این روش، این نانوحسگر زیستی چندگانه به مدت ۲۰ ثانیه در ظرفی حاوی ppm ۲۵ گاز دی اکسید کربن، ppm ۱۰ گاز متان، ppm ۲۰ گاز اتانول و ppm ۵ گاز آمونیاک قرار داده شد و پاسخ هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی

اینکه گاز مجهول مخلوطی از چهار گاز دی اکسید کربن، متان، اتانول و آمونیاک و سایر گاز های غیر موثر باشد، با استفاده از روابط ریاضی به غلظت دقیق هر گاز پی برد. قطعا این روابط تا زمانی صحیح می باشند که غلظت هیچ یک از گازها از بازه سنجش عبور نکرده و هیچ یک از بخش های نانوحسگر زیستی چندگانه وارد بازه اشباع و غیر خطی نشده باشند. بنابر این پاسخ ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه در مقابل مخلوطی از ۴ گاز مورد نظر تشکیل ۴ معادله ۴ مجهولی را می دهد که تا وقتی فرضیات فوق رعایت شده باشند با حل آن می توان غلظت دقیق هریک از ۴ گاز مورد نظر را محاسبه نمود [۱۶]. برای تعیین ضرایب ۴ معادله ۴ مجهولی پاسخ هر بخش نانوحسگر زیستی چندگانه از چهار بخش (الف و ب و ج و د) به هریک از گازها با غلظت معلوم در آزمایش های انجام شده در نظر گرفته شد و معادله ۱ تشکیل شد که بیان کننده رابطه ریاضی بین پاسخ هر جزء نانوحسگر زیستی چندگانه و غلظت گازهای مجهول می باشد. در این معادله X غلظت گاز دی اکسید کربن (بر حسب ppm) و Y غلظت

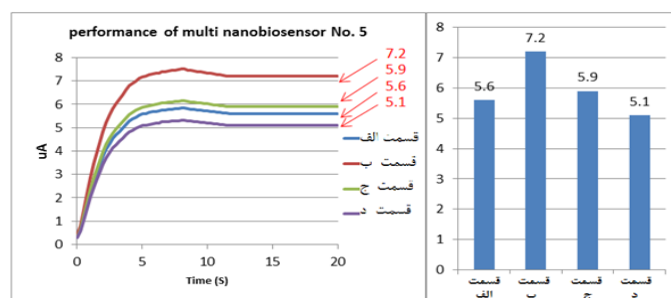
$$\begin{cases} 0.2(\mu A/ppm)X_{(ppm)} + 0.1(\mu A/ppm)Y_{(ppm)} + 0.09(\mu A/ppm)Z_{(ppm)} + 0.04(\mu A/ppm)T_{(ppm)} + 2.6 = RA(\mu A) \\ 0.08(\mu A/ppm)X_{(ppm)} + 0.4(\mu A/ppm)Y_{(ppm)} + 0.04(\mu A/ppm)Z_{(ppm)} + 0.05(\mu A/ppm)T_{(ppm)} + 2.19 = RB(\mu A) \\ 0.09(\mu A/ppm)X_{(ppm)} + 0.03(\mu A/ppm)Y_{(ppm)} + 0.15(\mu A/ppm)Z_{(ppm)} + 0.09(\mu A/ppm)T_{(ppm)} + 2.2 = RC(\mu A) \\ 0.1(\mu A/ppm)X_{(ppm)} + 0.05(\mu A/ppm)Y_{(ppm)} + 0.08(\mu A/ppm)Z_{(ppm)} + 0.14(\mu A/ppm)T_{(ppm)} + 2.33 = RD(\mu A) \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} 0.2X_{(ppm)} + 0.1Y_{(ppm)} + 0.09Z_{(ppm)} + 0.04T_{(ppm)} + 2.6 = 10.5(\mu A) \\ 0.08X_{(ppm)} + 0.4Y_{(ppm)} + 0.04Z_{(ppm)} + 0.05T_{(ppm)} + 2.19 = 9.2(\mu A) \\ 0.09X_{(ppm)} + 0.03Y_{(ppm)} + 0.15Z_{(ppm)} + 0.09T_{(ppm)} + 2.2 = 8.1(\mu A) \\ 0.1X_{(ppm)} + 0.05Y_{(ppm)} + 0.08Z_{(ppm)} + 0.14T_{(ppm)} + 2.33 = 7.6(\mu A) \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} 0.2X_{(ppm)} + 0.1Y_{(ppm)} + 0.09Z_{(ppm)} + 0.04T_{(ppm)} + 2.6 = 5.6(\mu A) \\ 0.08X_{(ppm)} + 0.4Y_{(ppm)} + 0.04Z_{(ppm)} + 0.05T_{(ppm)} + 2.19 = 7.2(\mu A) \\ 0.09X_{(ppm)} + 0.03Y_{(ppm)} + 0.15Z_{(ppm)} + 0.09T_{(ppm)} + 2.2 = 5.9(\mu A) \\ 0.1X_{(ppm)} + 0.05Y_{(ppm)} + 0.08Z_{(ppm)} + 0.14T_{(ppm)} + 2.33 = 5.1(\mu A) \end{cases} \quad (3)$$



شکل ۱۰: نمودار پاسخ هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه به مخلوطی از ۲۵ ppm گاز دی اکسید کربن، ۱۰ ppm گاز متان، ۲۰ ppm گاز اتانول و ۵ ppm گاز آمونیاک



شکل ۱۱: نمودار پاسخ هر ۴ جزء نانوحسگر زیستی چندگانه به مخلوطی از ۲۰ ppm گاز متان، ۱۰ ppm گاز اتانول، ۵ ppm گاز آمونیاک و بدون گاز دی اکسید کربن



عملکردی خطی باشند ولی لزوماً نیاز نیست که هر بخش فقط به یک گاز حساس باشد و کافی است پاسخ آن نسبت به گازهای مختلف متفاوت باشد. از این نانوحسگر زیستی چندگانه می‌توان در ساخت دستگاه‌های تشخیص افراد زنده و اجساد محبوس شده در زیر آوار ناشی از فرو ریختن ساختمان‌ها بهره برد که روند طراحی و ساخت دستگاه و نتیجه آزمایش‌های انجام شده در تحقیق بعدی به زودی منتشر خواهد شد.

چندگانه همزمان اندازه‌گیری و ذخیره شد (شکل ۱۰). با توجه به پاسخ‌های اندازه‌گیری شده معادله ۱ به صورت معادله ۲ بدست آمد. با حل این معادله غلظت اندازه‌گیری شده برای گاز دی‌اکسید کربن  $24/779 \text{ ppm}$ ، گاز متان  $9/972 \text{ ppm}$ ، گاز اتانول  $19/238 \text{ ppm}$  و گاز آمونیاک  $5/389 \text{ ppm}$  بدست آمد.

برای یک بررسی دیگر این نانوحسگر زیستی چندگانه به مدت ۲۰ ثانیه در ظرفی بدون گاز دی‌اکسید کربن و حاوی  $10 \text{ ppm}$  گاز متان،  $20 \text{ ppm}$  گاز اتانول و  $5 \text{ ppm}$  گاز آمونیاک قرار داده شد و پاسخ هر جزء نانوحسگر زیستی چندگانه همزمان اندازه‌گیری و ذخیره شد (شکل ۱۱). با توجه به پاسخ‌های اندازه‌گیری شده معادله ۱ به صورت معادله ۳ بدست آمد.

با حل این معادله غلظت اندازه‌گیری شده برای گاز دی‌اکسید کربن  $0/245 \text{ ppm}$ ، گاز متان  $9/906 \text{ ppm}$ ، گاز اتانول  $19/623 \text{ ppm}$  و گاز آمونیاک  $4/860 \text{ ppm}$  بدست آمد. این آزمایش با غلظت‌های متفاوت از گازها چندین بار دیگر انجام شد و با مقایسه نتایج اندازه‌گیری شده و غلظت‌های معلوم، خطای اندازه‌گیری سنسور برای اندازه‌گیری هر گاز به طور میانگین  $0/2 \text{ ppm}$  و حداکثر  $0/7 \text{ ppm}$  بدست آمد.

#### ۴) نتیجه‌گیری

همانطور که از نتایج مشخص شد، در این مطالعه یک نانوحسگر زیستی چندگانه برای تشخیص همزمان گازهای دی‌اکسید کربن، متان، اتانول و آمونیاک ساخته شد و پاسخ الکتروشیمیایی آن به غلظت‌های مختلف این گازها مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت این نانوحسگر زیستی چندگانه از نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی‌آنیلین که در تحقیق قبل به روش شیمیایی مستقیم با مدت زمان سنتز ۲۴ ساعت، به خوبی از روی گرافن اکساید و منومر پلی‌آنیلین سنتز شده بود استفاده نمودیم. با قراردادن نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی‌آنیلین بر روی الکتروده نقره و اضافه کردن مقادیر مختلف اکسید فلزات مختلف ۲۴ عدد نانوحسگر زیستی چندگانه ساخته شد که با بررسی‌های الکتروشیمیایی مشخص شد که نانوحسگر زیستی چندگانه شماره ۵ که دارای ۸۰ میکروگرم اکسید فلز در هر بخش خود می‌باشد دارای عملکردی بهینه و خطی در بازه سنجش است. در نهایت مشخص شد که می‌توان با استفاده از پاسخ همزمان همه بخش‌های نانوحسگر زیستی چندگانه و استفاده از روابط ریاضی (۴ معادله ۴ مجهول) غلظت دقیق هر یک از گازهای موجود در نمونه مجهول را اندازه‌گیری نمود. از آنجا که هر بخش نانوحسگر زیستی چندگانه به صورت یک معادله مستقل عمل می‌نماید می‌توان با اضافه نمودن بخش‌های سنجشگر بیشتر که به سایر گازها حساس‌تر باشند به نانوحسگر زیستی چندگانه، تعداد معادلات و مجهولات را افزایش داد و در واقع برای اندازه‌گیری  $n$  نوع گاز مختلف می‌توان از یک نانوحسگر زیستی چندگانه با  $n$  بخش حسگر حساس به گازهای مختلف و تشکیل  $n$  معادله  $n$  مجهولی بهره برد و باید توجه داشت که همه بخش‌ها باید در بازه سنجش دارای

mediator. Vol. 13. 2017.

[16] Bodewig, E., CHAPTER 4 - THE METHOD OF SOLVING LINEAR EQUATIONS, in Matrix Calculus (Third Edition), E. Bodewig, Editor. 2014, North-Holland. p. 341-344.

## ۵) مراجع

- [1] Gao, F., et al., Dual transduction on a single sensor for gas identification. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019. 278: p. 21-27.
- [2] Kulkarni, S., et al., Synthesis and evaluation of gas sensing properties of PANI, PANI/SnO<sub>2</sub> and PANI/SnO<sub>2</sub>/rGO nanocomposites at room temperature. *Inorganic Chemistry Communications*, 2018. 96: p. 90-96.
- [3] Gaikwad, G., et al., Synthesis and evaluation of gas sensing properties of PANI based graphene oxide nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, 2017. 218: p. 14-22.
- [۴] مشیدی، ح.ر.، م. ربیعی، and ن. ربیعی، ساخت نانوبیوسنسور گاز اتانول بر پایه کامپوزیت GO/PANI/SnO<sub>2</sub>. مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۲۰۱۸، ۷(۲۶): p. ۱۷۸۹-۱۷۹۸.
- [5] Wu, Y., et al., Tuning the Surface Properties of Graphene Oxide by Surface-Initiated Polymerization of Epoxides: An Efficient Method for Enhancing Gas Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017. 9(5): p. 4998-5005.
- [6] Lawal, A.T., Progress in utilisation of graphene for electrochemical biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018. 106: p. 149-178.
- [7] Nemade, K.R. and S.A. Waghuley, Highly responsive carbon dioxide sensing by graphene/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots composites at low operable temperature. *Indian Journal of Physics*, 2014. 88(6): p. 577-583.
- [8] Galstyan, V., et al., Nanostructured ZnO chemical gas sensors. *Ceramics International*, 2015. 41(10, Part B): p. 14239-14244.
- [9] Chang, Y., et al., Reduced Graphene Oxide Mediated SnO<sub>2</sub> Nanocrystals for Enhanced Gas-sensing Properties. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013. 29(2): p. 157-160.
- [10] Inyawilert, K., et al., Rapid ethanol sensor based on electrolytically-exfoliated graphene-loaded flame-made In-doped SnO<sub>2</sub> composite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015. 209: p. 40-55.
- [11] Zhang, D., et al., Characterization of a hybrid composite of SnO<sub>2</sub> nanocrystal-decorated reduced graphene oxide for ppm-level ethanol gas sensing application. *RSC Advances*, 2015. 5(24): p. 18666-18672.
- [12] Ye, Z., et al., Excellent ammonia sensing performance of gas sensor based on graphene/titanium dioxide hybrid with improved morphology. *Applied Surface Science*, 2017. 419: p. 84-90.
- [13] Naghib, S., M. Rabiee, and E. Omidinia, Electrochemical Biosensor for L-phenylalanine Based on a Gold Electrode Modified with Graphene Oxide Nanosheets and Chitosan. Vol. 9. 2014. 2341-2353.
- [14] Abdorahim, M., et al., Nanomaterials-based electrochemical immunosensors for cardiac troponin recognition: An illustrated review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016. 82: p. 337-347.
- [15] Poursadeghian, S., et al., Development of electrochemical noninvasive glucose nanobiosensor using antioxidants as a novel