

ساخت نانوحسگر زیستی گاز اتانول بر پایه کامپوزیت $GO/PANI/SnO_2$

حمیدرضا مشیدی^۱، محمد ربیعی^۲، نوید ربیعی^۳

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

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

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



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۸/۱۵

تاریخ پذیرش:

۹۷/۰۹/۲۸

چکیده

در این مطالعه یک نانوحسگر زیستی برای تشخیص گاز اتانول ساخته شد. در مرحله اول نانوکامپوزیت گرافن اکساید/پلی آنیلین سنتز و برای بررسی ترکیب شیمیایی و ریخت شناسی و ساختار آن آنالیزهای $FT-IR$ ، $FE-SEM$ ، $HR-TEM$ و XRD انجام شد و نتایج نشان دهنده این است که سنتز گرافن اکساید به درستی انجام شده و ذرات پلی آنیلین به خوبی و به صورت فیزیکی و شیمیایی بر سطح صفحات گرافن اکساید پیوند یافته اند. در مرحله دوم نانوکامپوزیت تشکیل شده را بر روی الکترودهایی با روکش نقره قرار داده و سپس با قرار دادن نانوذرات اکسید قلع نانوحسگر زیستی نسبت به گاز اتانول حساس شد. میزان پاسخ و حساسیت نانو حسگر زیستی نسبت به هریک از گازهای اتانول، دی اکسید کربن، متان و آمونیاک، با انجام آزمایش های آمپرومتریک مورد سنجش قرار گرفت و نتایج نشان داد که حساسیت نانو حسگر زیستی ساخته شده برای تشخیص گاز اتانول قابل قبول می باشد.

نانو کامپوزیت، نانو مواد بر پایه کربن، نانو بیوسنسور

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

ساخت حسگرهای گاز بر پایه نانوکامپوزیت‌های جدید در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. از این میان نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن اکساید به علت خواص فوق‌العاده آن از قبیل آبدوستی، رسانایی حرارتی و هدایت الکتریکی و غیره کاربردهای وسیعی در وسایل الکترونیکی، تجهیزات پزشکی و غیره فراهم کرده است [۱-۹]. گرافن اکساید برای اولین بار در سال ۱۸۵۵ میلادی توسط brodie معرفی شد و سپس تا سال ۲۰۰۴ میلادی که خواص و کاربردهای جدیدی برای آن معرفی شد به طور عمده استفاده نشد [۱۰]. امروزه روش اصلاح شده ی هامرز (Hummers method through modified) رایج‌ترین روش سنتز نانوذره گرافن اکساید از گرافیت (Graphite) می‌باشد [۱۱]. بنا به کاربردهای مورد نیاز، نانوذرات صفحه‌ای گرافن اکساید می‌توانند به صورت نانوکامپوزیت و ترکیب با سایر مواد و پلیمرها اصلاح سطحی شوند. این ساختار کربنی به دلیل سطح مخصوص بالا و تنوع گروه‌های عاملی روی آن، امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کامپوزیت حاصل از گرافن اکساید و پلیمرهای هادی خصوصیات قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. پژوهشگران دریافته‌اند که هدایت الکتریکی کامپوزیت PANI/GO به طور چشمگیری بیشتر از گرافن اکساید و پلی‌انیلین به تنهایی می‌باشد. آن‌ها دریافته‌اند که در تشکیل این کامپوزیت گرافن اکساید نه فقط به عنوان یک قالب برای رشد پلی‌انیلین، بلکه به عنوان دویانت نیز به کار می‌رود [۱۲، ۱۳]. هدف این مطالعه ساخت نانوحسگر زیستی‌ای است که بتواند به طور دقیق گاز اتانول را در هوا تشخیص دهد. برای ساخت این نانوحسگر زیستی، گرافن اکساید سنتز شد و سپس سطح آن با استفاده از پلی‌انیلین اصلاح شد. پلی‌انیلین یک شاخه‌ی پلیمری سنگین است که کاربردهای موفقیت‌آمیز آن در صنایع مختلف موجب جلب توجه بسیاری به آن شده است و مونومر آن ارزان قیمت و قابل تهیه می‌باشد. پلی‌انیلین خواص جالبی از قبیل هدایت الکتریکی، نوری و الکترواکتیویته دارد. از جمله ضعف‌های پلی‌انیلین می‌توان به خواص ضعیف مکانیکی آن اشاره نمود. یکی از کاربردهای جذاب پلی‌انیلین خاصیت سد شونده‌ی صفحات گرافن اکساید می‌باشد. به دلیل رسانایی گرافن اکساید و پلی‌انیلین و تقویت این خاصیت در نانوکامپوزیت تشکیل شده از این دو ماده، کاربردهای الکتریکی زیادی برای آن در نظر گرفته شده است. همچنین به علت ساختار چند لایه و متخلخل ناشی از ذرات پلی‌انیلین شکل گرفته بر سطح صاف و هموار گرافن اکساید امکان کاربرد این ترکیب استثنایی به عنوان جاذب سطحی گازها برای ساخت نانوحسگر زیستی‌گازی وجود دارد [۱۴]. در این مطالعه ابتدا پلی‌انیلین سنتز شده و در ادامه گرافن اکساید و نانوکامپوزیت گرافن اکساید پلی‌انیلین سنتز و خواص ریخت‌شناسی و شیمیایی آن‌ها با هم مورد مقایسه قرار گرفت [۱۵] سپس با قرار دادن نانوکامپوزیت حاصل بر روی الکترودهایی با پوشش نقره و اضافه کردن نانوذرات اکسید قلع [۱۶-۱۸] نانوحسگر

زیستی حساس به گاز اتانول ساخته شد و میزان پاسخ و حساسیت نانو حسگر زیستی نسبت به هریک از گازهای اتانول، دی‌اکسید کربن، متان و آمونیاک با انجام آزمایش‌های الکتروآنالیتیکی مورد سنجش و بررسی قرار گرفت.

۲) بخش تجربی

۱) مواد

پودر گرافیت انبساطی با اندازه متوسط ذرات ۳۰۰ میکرومتر از شرکت آلمانی کرایموفیل گرافیت خریداری شد. اکسید قلع با اندازه ذرات ۳۵ تا ۵۵ نانومتر و درصد خلوص ۹۹/۷٪، اسید سولفوریک (H₂SO₄) ۹۸٪، اسید هیدروکلریک (HCL) ۳۷٪، مونومر آنیلین تک لایه، سدیم نیترات (NaNO₃) و پتاسیم پرمنگنات (KMnO₄) و هیدروژن پروکساید از شرکت آلمانی مرک و آمونیوم پروسولفات ((NH₄)₂S₂O₈) نیز به عنوان آغازکننده از شرکت آلمانی سیگما خریداری شد.

۲) سنتز پلی‌انیلین

برای سنتز پلی‌انیلین ۶/۴ میلی‌مول آنیلین به ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید اضافه و توسط همزن هم زده شد، سپس ۱/۶ میلی‌مول آمونیوم پروسولفات در محلول حل شد و محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن قرار داده شد تا واکنش به طور کامل انجام شود و در نهایت محلول حاصله جمع‌آوری و سانتریفیوژ شد و سپس با آب دیونیزه شسته شد تا pH آن به ۶ برسد. محصول نهایی که به رنگ سبز تیره است پلی‌انیلین می‌باشد [۱۹].

۳) سنتز گرافن اکساید

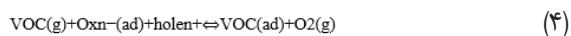
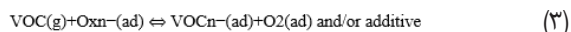
گرافن اکساید به روش هامرز اصلاح شده سنتز شد [۲۰، ۲۱]. برای این منظور یک گرم پودر گرافیت با ۱۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک و یک گرم سدیم نیترات مخلوط شد، پس از آنکه این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن همزده شد ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات به آن افزوده شد و نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد سپس محلول با آب دیونیزه رقیق شد و با H₂O₂ واکنش اکسیداسیون اختتام داده شد و مشاهده شد که رنگ محلول از سبز تیره به زرد آجری تبدیل شد. رسوب زیرین برای ادامه کار جدا شده و ۴ بار با هیدروکلریک اسید یک مولار و آب دیونیزه شسته و به مدت ۱۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول نهایی پایدار در آب دیونیزه گرافن اکساید است [۲۰، ۲۱].

۴) سنتز گرافن اکساید-پلی‌انیلین

گرافن اکساید تهیه شده به روش هامرز اصلاح شده با استفاده از پلی‌انیلین (PANI) اصلاح سطحی شد. برای این کار ۳/۲ میلی‌مول آنیلین و ۰/۸ میلی‌مول آمونیوم پروسولفات در ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریک حل شد و توسط همزن به مدت ۳۰ دقیقه

۶(۲) ساخت نانو حسگر زیستی

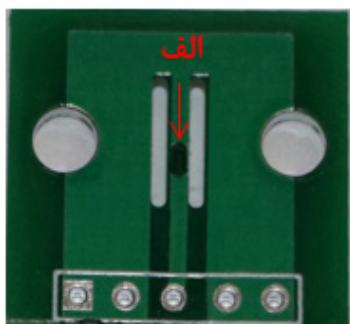
در این پژوهش با اضافه نمودن مقادیر مختلفی از نانو ذرات اکسید قلع به الکترودهای آماده شده، ۶ عدد نانوحسگر زیستی هم شکل ساخته شد که از لحاظ ظاهری مشابه یکدیگر هستند ولی در مقدار نانو ذرات فلزی اضافه شده از یکدیگر متفاوت هستند. سازوکار تشخیص گاز اتانول که از جمله ترکیبات آلی فرار یا اصطلاحاً VOC (Volatile organic compounds) می باشد در این نوع نانو حسگرهای زیستی اکسید فلز - گرافن به این صورت است [۲۴، ۲۵]:



معادله ۱ معادله جذب اکسیژن بر روی اکسید های فلزی است و معادلات ۲ تا ۴ معادلاتی است که می تواند در برخورد مولکول VOC و اکسید فلز رخ دهد. معادله ۲ واکنش اکسیداسیون عمومی VOC است که در سطح دانه با یون های اکسیژن واکنش انجام می شود، معادله ۳ بیانگر جذب رقابتی بین VOC و O₂ است و معادله ۴ جایگزینی اکسیژن جذب شده توسط مولکول VOC را نشان می دهد. نوع واکنش که بین سطح اکسید فلزی و VOC رخ می دهد می تواند توسط بسیاری از عوامل، مانند اجزای شیمیایی سطح، ریخت شناسی سطح و میکرو سازه های لایه های حساس سطحی و نیز دما و رطوبت، تحت تأثیر قرار گیرد [۲۶].

برای ساخت ۶ نانو حسگر زیستی ۶ ظرف کوچک برداشته و در هر یک ۲ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس به این ۶ ظرف به ترتیب مقادیر ۱ و ۲ و ۴ و ۸ و ۱۶ و ۳۲ میلی گرم از نانوذرات اکسید قلع اضافه شد و هر ۶ ظرف به مدت نیم ساعت در حمام آتراسونیک قرار داده شدند.

سپس بر روی محل مشخص شده با حرف (الف) از الکتروده اول، ۱۰ میکرولیتر از دیسپرسنت ۰/۵ mg/ml نانو ذرات اکسید قلع بوسیله سمپلر نشانده شد و بدین ترتیب نانو حسگر زیستی اول (شماره ۱) ساخته شد. برای ۵ الکتروده دیگر نیز به همین ترتیب از

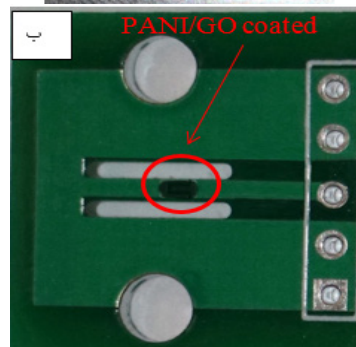
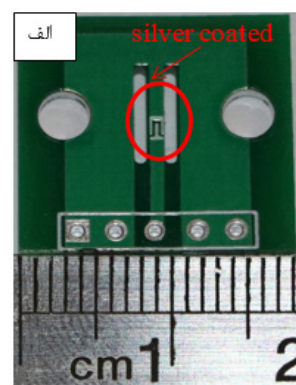


شکل ۲: الکتروده آماده شده دارای مکان مشخصی برای قراردادن اکسید فلز است.

بر روی حمام یخ هم زده شد سپس ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی ۰/۲۵ گرم بر لیتر گرافن اکساید به محلول اضافه و محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن قرار داده شد تا واکنش به طور کامل انجام شود. در انتها با سانتیفیوژ کردن محصول رسوب آن جمع آوری و با آب دیونیزه شسته شد تا pH آن به ۶ برسد. محصول نهایی گرافن اکساید-پلی آنیلین است که به رنگ سبز تیره می باشد. [۲۲، ۲۳]. به منظور تهیه پودر نانو کامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین، رسوب جمع آوری شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۵ درجه در آون قرار داده شد.

۵(۲) طراحی و آماده سازی الکتروده

الکتروده طراحی شده برای این پژوهش دارای مکان ویژه ای برای قرار دادن نانو کامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین به همراه نانو ذرات اکسید قلع است. (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 می باشد. برای آماده سازی الکتروده، ۲ میلی گرم از پودر سنتز شده نانو کامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین به ۵۰۰ میکرولیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت نیم ساعت در حمام آتراسونیک قرار داده شد. بر روی محل مشخص شده بر روی الکترودها، ۱۰ میکرولیتر از دیسپرسنت حاصل بوسیله سمپلر نشانده شد و الکترودها به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه در آون قرار داده شدند. به این صورت ۶ الکتروده آماده شد (شکل ۱ ب).



شکل ۱: الکتروده با پوشش نقره ای (الف) و الکتروده آماده شده (ب)

TEM با دستگاه TECNAI G2 F20S-TWIN-200 KV استفاده شد. برای انجام آزمایش های الکتروآنالیتیک، آنالیزهای آمپرومتری برای هر یک از نانوحسگرهای زیستی با دستگاه 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 الکتروآنالیتیک غلظت های مشخص از گازهای متان، اتانول، آمونیاک و دی اکسید کربن توسط دستگاه دقیق کننده گاز DIM200 از شرکت AMA Instruments ساخت کشور آلمان تهیه شد.

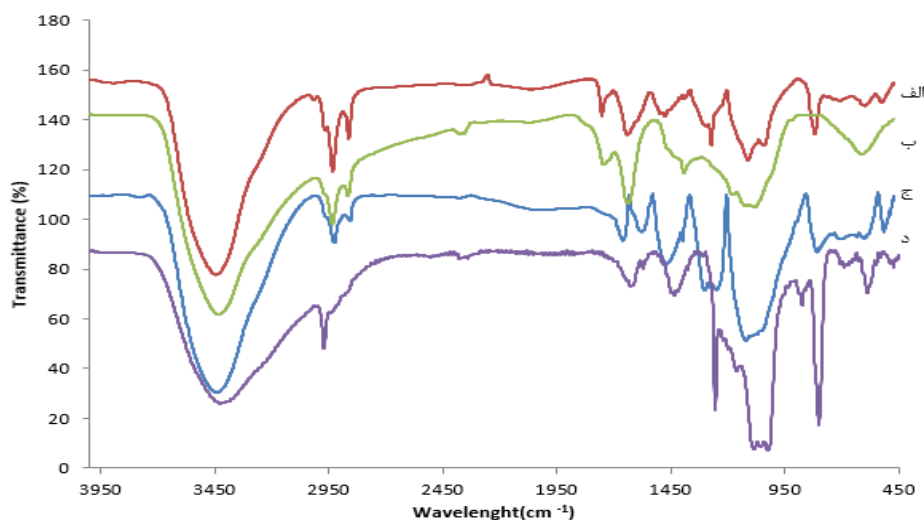
۱(۳) آنالیز FT-IR

آنالیز FT-IR برای مطالعه شیمی سطح PANI، GO و PANI/GO در شکل ۳ مشاهده می شود. همانطور که در شکل ۳ دیده می شود برای پلی آنیلین خالص (PANI) پیوندهای دوگانه کربن در حلقه های کیتونی و بنزنی پیک هایی را در نقاط 1568 cm^{-1} و 1484 cm^{-1} به وجود آورده است. باند مشاهده شده در ناحیه 1298 cm^{-1} مربوط به C-N در دومین حلقه آمین و باند مشاهده شده در ناحیه 1241 cm^{-1} مربوط به C-N ارتعاشی در پروتونیک اسید تشکیل شده در پلی آنیلین و باند مشاهده شده در ناحیه 1123 cm^{-1} مربوط به C=N ارتعاشی و باند مشاهده شده در 819 cm^{-1} مربوط به C-H موجود در حلقه های آروماتیک می باشد [۲۲]. از طرفی برای گرافن اکساید همانطور که مشاهده می شود پیوندهای O-H (گروه هیدروکسیل) در ناحیه 3437 cm^{-1} پیوند C=O مربوط به گروه های کربونیل یا کربوکسیل در ناحیه 1734 cm^{-1} و پیوند C=C در حلقه فنولی در ناحیه 1630 cm^{-1} و پیوندهای ارتعاشی C-O و C-OH در ناحیه 1218 cm^{-1} قابل مشاهده است [۲۷-۲۹] که درستی فرایند سنتز GO را نشان می دهد. از طرفی برای نانویوسنسور کامپوزیت PANI/GO

دیسپرسنت های 1 mg/ml و 2 و 4 و 8 و 16 آماده شده استفاده شد و به ترتیب نانوحسگرهای زیستی شماره ۲ تا شماره ۶ ساخته شدند. سپس نانوحسگرهای زیستی برای خشک شدن و تثبیت به مدت 2 ساعت در دمای 45 درجه در آون قرار داده شدند و در نهایت 6 عدد نانوحسگر زیستی حاصل شد که هر یک نسبت به گازها اتانول حساس می باشند (شکل ۲). اما با توجه به اختلاف مقدار نانوذرات فلزی بر روی الکترودها میزان حساسیت آن ها باهم متفاوت است که در بررسی های الکتروآنالیتیک اندازه گیری و گزارش شده است.

۳) نتایج و بحث

برای تعیین خصوصیات نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین از تکنیک های متداولی مثل میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) استفاده شد. برای بررسی بهتر علاوه بر نانوکامپوزیت گرافن اکساید-پلی آنیلین، پلی آنیلین سنتز شده و گرافن اکساید سنتز شده نیز بصورت مجزا، همزمان مورد بررسی قرار گرفتند. برای انجام آزمون FT-IR از دستگاه FT-IR PERKIN ELMER ساخت کشور ایالات متحده آمریکا استفاده شد. برای تعیین ترکیب فازی و مشخص کردن فاصله صفحه های اتم های گرافن اکساید و همچنین نانوصفات گرافن اکساید اصلاح سطحی شده با پلی آنیلین از آنالیز XRD استفاده شد که این کار با دستگاه فیلیپس ساخت کشور هلند (PHILIPS X-RAY ESPECTROMETER PW 1800 TYPE) (NETHERLANDS) انجام شد که دارای رشته Cu-Ka و طول موج اشعه ایکس $1/5406$ انگستروم می باشد. به منظور شناسایی پیوندهای PANI بر روی سطح GO از لحاظ شیمیایی و فیزیکی و بررسی ساختار و ریخت شناسی GO و PANI از آنالیز FE-SEM با دستگاه MIRA TESCAN و آنالیز HR-



شکل ۳: آنالیز شیمیایی FT-IR نمونه گرافن اکساید / پلی آنیلین (الف)، اکسید گرافن (ب)، پلی آنیلین (ج) گرافیت (د).

۳(۳) آنالیز XRD برای گرافن اکساید و گرافن اکساید- پلی آنیلین

ترکیب فازی GO و PANI/GO از طریق آزمون XRD مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ دیده می شود الگوی شکست گرافن اکساید یک قله تیز در موقعیت ۲ تا برابر با $10/25$ درجه (0.1) از خود نشان می دهد، که این قله تیز نشان دهنده ساختار کریستالی برای GO می باشد که فاصله صفحات آن 3.7 نانگستروم است که درستی سنتز گرافن اکساید را تایید می کند [$27, 28$]. الگوی XRD برای PANI/GO نشان می دهد که علاوه بر قله اختصاصی GO خود را در $9/951$ (0.3) نشان می دهد (به دلیل نسبت زیاد PANI به GO این قله بسیار کوتاه و ظریف است و در شکل علامت گذاری شده است). قله های اختصاصی پلی آنیلین نیز در الگوهای شکست ۲ تا برابر با $21/41$ درجه (0.11)، $19/951$ (1.0) و $25/151$ (1.1) اتفاق می افتد [28] و نشان دهنده ساختار زنجیره ای پلیمر PANI هستند، خود را به صورت یک قله پهن برای PANI/GO به طوری که در موقعیت 0.2 دیده می شود نشان می دهند که بیانگر آن است که نانو فیبرهای PANI با سطح GO وارد پیوند شده اند و سطح گرافن اکساید را به خوبی پوشانده اند. مقدار فاصله صفحه ای اتم ها برای PANI/GO برابر با $12/57$ نانگستروم است [$28, 31, 32$].

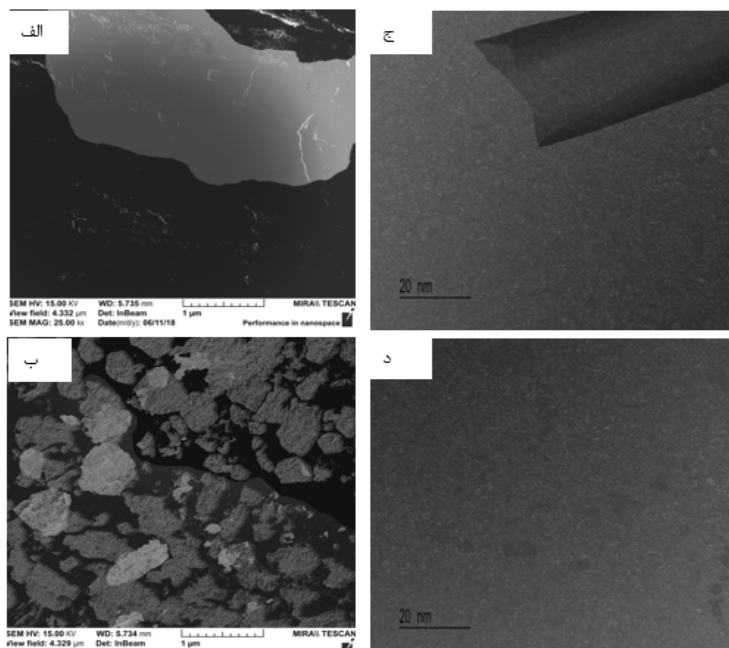
۴(۳) انجام آنالیزهای آمپرومتری

برای انجام آزمایش آمپرومتری نانوحسگر زیستی شماره ۱ به دستگاه آنالیز متصل شد. سپس درحالی که نتایج آمپرومتری به صورت نمودار ذخیره می شد، نانوحسگر زیستی توسط دستگاه رقیق کننده گاز

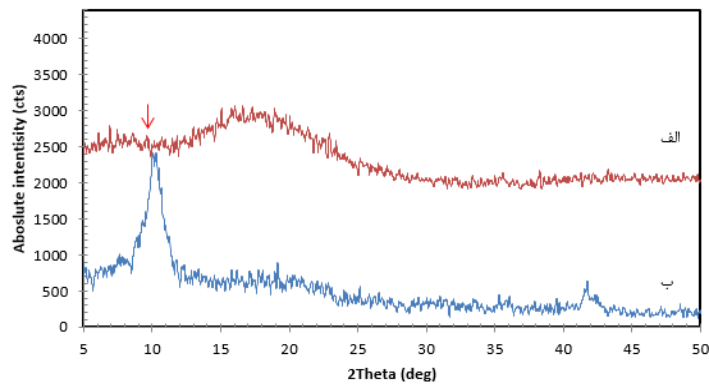
همانطور که در شکل قابل مشاهده است، در نواحی 1745 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} پیوند $C=N$ و ناحیه 1487 cm^{-1} مربوط به ساختار حلقه بنزنی موجود در پلی آنیلین می باشد [30]. از طرفی ناحیه 1302 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C-N در دومین حلقه آمین و ناحیه 1152 cm^{-1} مربوط به C-N ارتعاشی می باشد. ناحیه 801 cm^{-1} ناشی از پیوندهای C-H خارج از صفحات است [23]. این گروه های آمین و حلقه ی بنزنی PANI بر روی صفحات گرافن اکساید (GO) نشان می دهد نانو فیبرهای پلی آنیلین به خوبی سطح GO را پوشانده و نانوکامپوزیت PANI/GO به درستی سنتز شده است.

۲(۳) آنالیز FE-SEM و HR-TEM برای گرافن اکساید و گرافن اکساید- پلی آنیلین

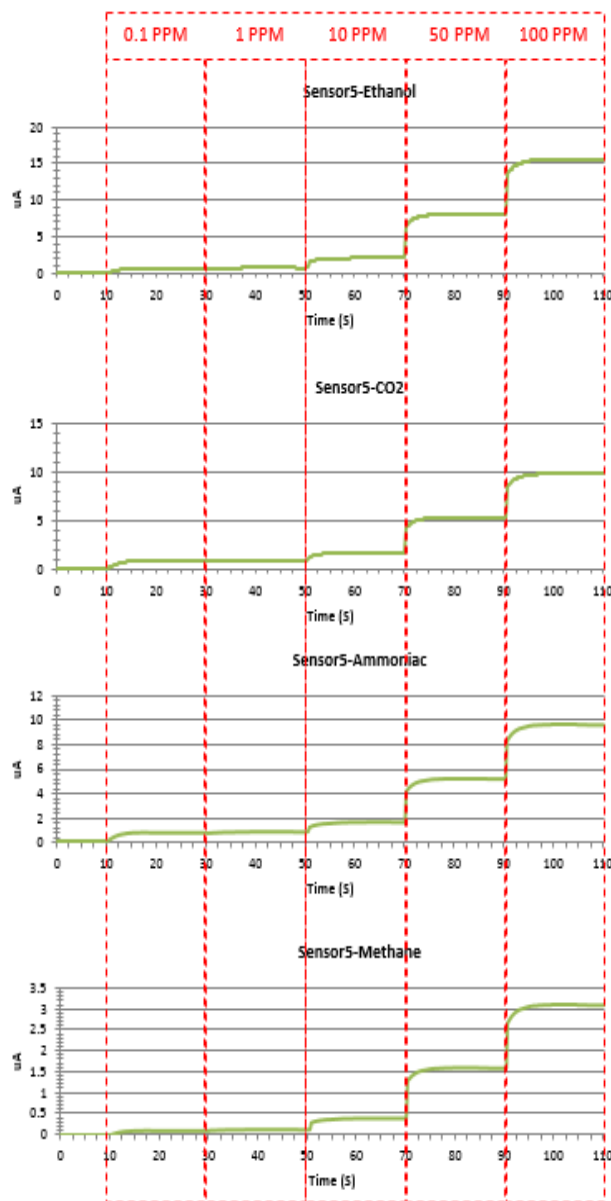
ریخت شناسی GO و PANI/GO از طریق آنالیزهای FE-SEM و HR-TEM مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل (۴- الف) دیده می شود گرافن اکساید دارای صفحات یکنواخت و تمیز می باشد. از طرفی نانو کامپوزیت گرافن اکساید پلی آنیلین که در شکل (۴- ب) قابل مشاهده است به صورت صفحات غیر یکنواخت که پلی آنیلین بین صفحات آن قرار گرفته قابل مشاهده است که نشان دهنده تشکیل ذرات پلی آنیلین بر روی صفحات صاف و یکنواخت گرافن اکساید می باشد. در تصاویر HR-TEM نیز مشاهده می شود که گرافن اکساید از صفحات صاف و گرافن اکساید- پلی آنیلین دارای ذرات پلی آنیلین ریز تشکیل شده در لایه لای صفحات گرافن اکساید است شکل (۴- ج و د) [$22, 23$].



شکل ۴: تصاویر آنالیزهای FE-SEM و HR-TEM به ترتیب برای گرافن اکساید (الف و ج) و گرافن اکساید / پلی آنیلین (ب و د).



شکل ۵: آنالیز XRD برای نانوکامپوزیت های گرافن اکسید/پلی آنیلین (الف) و گرافن اکسید (ب)



شکل ۶: گراف های حاصل از آزمایش های الکتروآنالیتیکی بر روی نانوحسگر زیستی شماره ۵

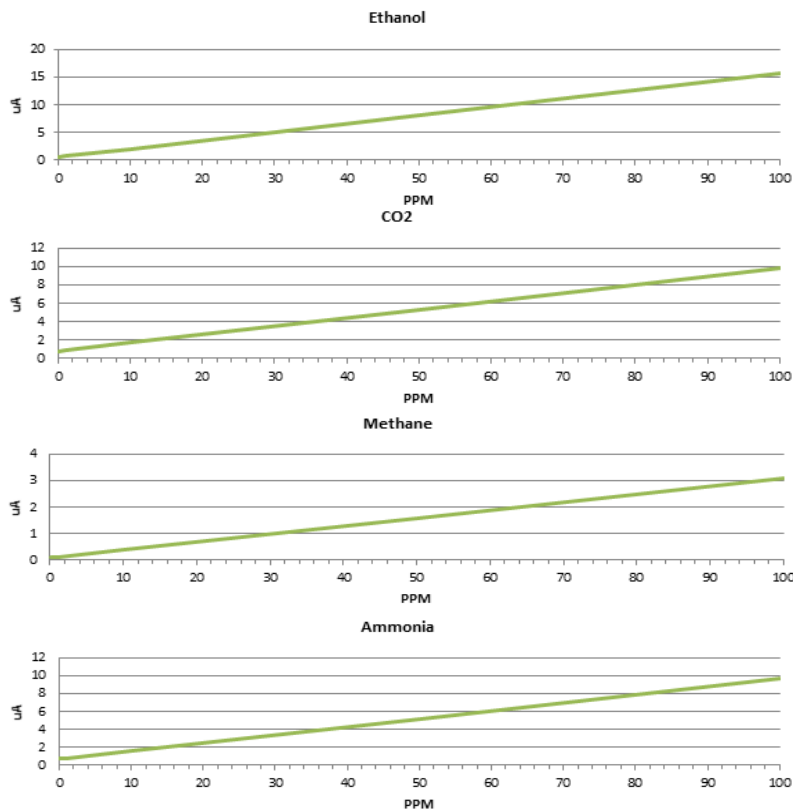
زیستی رسم شد. با مشاهده و بررسی این نمودارها مشاهده شد که نانوحسگر زیستی شماره ۵ که در مرحله ساخت آن از ۸۰ میکروگرم اکسید قلع استفاده شده است دارای رفتاری خطی و بهینه در کل بازه سنجش می باشد بنابراین، این نانو حسگر زیستی برای بررسی اثر وجود گازهای دی اکسید کربن، متان و آمونیاک در نظر گرفته شد. همچنین برای بررسی های ریاضی و یافتن ارتباط دقیق میان غلظت گاز اتانول در هوا و پاسخ الکتروآنالیتیکی حسگر زیستی (منحنی استاندارد)، نتایج مربوط به این نانوحسگر زیستی در نظر گرفته شد. در شکل ۷ میزان پاسخ این نانو حسگر زیستی به وجود غلظت های مختلف گاز اتانول، متان، دی اکسید کربن و آمونیاک قابل مشاهده می باشد.

۶(۳) بررسی های ریاضی نانو حسگر زیستی شماره ۵
از آنجا که نانوحسگر زیستی شماره ۵ در کل بازه سنجش دارای عملکردی خطی می باشد با استفاده از شیب نمودار و روابط ریاضی معادله ی شماره ۵ به دست می آید. با اندازه گیری پاسخ آمپرومتری این نانو حسگر زیستی به غلظت مجهولی از گاز متان در هوا (بر حسب میکرو آمپر) و قرار دادن آن در این معادله (y) غلظت دقیق گاز متان در هوا (بر حسب ppm) (x) مشخص می شود. از طرفی با بررسی پاسخ آمپرومتری یک این نانوحسگر زیستی به گازهای دی اکسید کربن، متان و آمونیاک مشخص شد که وجود این گازها در نمونه مجهول می تواند باعث وجود خطا در اندازه گیری گاز متان شود و معادله شماره ۵ فقط

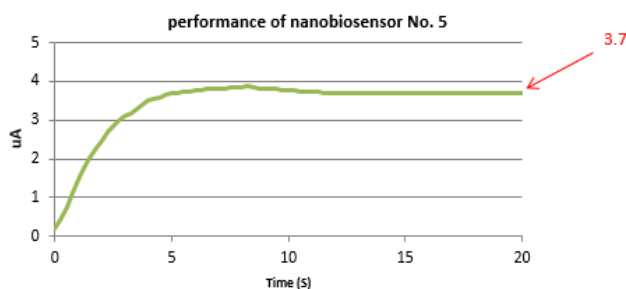
به مدت ۲۰ ثانیه در معرض گاز اتانول با غلظت ppm ۰/۱ قرار داده شد. سپس غلظت گاز به صورت پلکانی با فاصله زمانی ۲۰ ثانیه و به ترتیب به غلظت های ۱ و ۱۰ و ۵۰ و ۱۰۰ ppm افزایش یافت و همه نتایج به صورت یک گراف برای نانوحسگر زیستی شماره ۱ (به نام Sensor1Etanol) ذخیره شد. در مرحله بعد گاز متان جایگزین گاز اتانول شد. آزمایش با گاز متان و با غلظت های ppm ۰/۱ و ۱ و ۱۰ و ۵۰ و ۱۰۰ بر روی همان نانوحسگر زیستی انجام شد و نتایج برای نانوحسگر زیستی شماره ۱ (به نام Sensor1Metan) ذخیره شد سپس گاز آمونیاک و بعد از آن هم گاز دی اکسید کربن جایگزین شدند و آزمایش ها بر روی همان حسگر زیستی تکرار شد و گراف های Sen- sor1Amuniac و Sensor1CarbonDioxide به عنوان نتایج این آزمایش ها رسم و ذخیره شدند. سپس این آزمایش ها برای حسگرهای شماره ۲ الی ۶ نیز انجام شدند و به همان روش گراف ها نام گذاری و ذخیره شدند. در نهایت برای هر نانوحسگر زیستی ۴ گراف و در مجموع ۲۴ گراف حاصل شد. همه آزمایش ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شدند. گرافهای حاصل از نانوحسگر زیستی شماره ۵ در شکل ۶ قابل مشاهده هستند.

۵(۳) تحلیل نتایج آزمایش های آمپرومتری

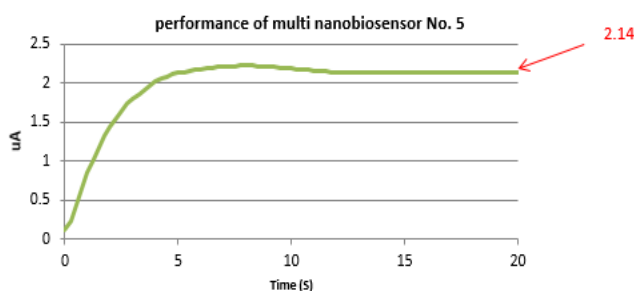
برای تحلیل نتایج آزمایش های انجام شده پاسخ های نهایی و حالت پایدار نانوحسگرهای زیستی ساخته شده به غلظت های مختلف گاز اتانول در نظر گرفته شد و به صورت یک گراف برای هر نانوحسگر



شکل ۷: نمودار پاسخ های نهایی و حالت پایدار نانوحسگر زیستی شماره ۵ به وجود غلظت های مختلف گاز اتانول، متان، دی اکسید کربن و آمونیاک



شکل ۸: نمودار پاسخ آمپرو متریک نانوحسگر زیستی به ۲۰ ppm گاز اتانول



شکل ۹: نمودار پاسخ آمپرو متریک نانوحسگر زیستی به ۱۰ ppm گاز اتانول

۴ نتیجه گیری

همانطور که از نتایج مشخص شد، در این مطالعه یک نانوحسگر زیستی برای تشخیص گاز اتانول ساخته شد و پاسخ الکتروشیمیایی آن به غلظت های مختلف این گاز مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت این نانو حسگر زیستی، نانوکامپوزیت گرافن اکساید- پلی آنیلین به روش شیمیایی مستقیم با مدت زمان سنتز ۲۴ ساعت، به خوبی از روی گرافن اکساید و منومر پلی آنیلین سنتز شد. در این روش از آمونیوم پر اکساید سولفات استفاده شد که یک اکسیدان بسیار خوب به منظور اکسایش شیمیایی آنیلین و تبدیل آن به زنجیره های پلیمری هادی پلی آنیلین بر سطح گرافن اکساید و تشکیل نانوکامپوزیت هادی گرافن اکساید- پلی آنیلین می باشد. نتایج FT-IR به خوبی تشکیل گروه های آمین و حلقه بنزنی پلی آنیلین بر روی صفحات گرافن اکساید (GO) را به اثبات رسانید و تصاویر ناشی از آنالیزهای (FE-SEM و HR-TEM) به وضوح تشکیل زنجیره های پلی آنیلین بر سطح صفحات تمیز گرافن اکساید را به تصویر کشید. مجموعه مشاهدات و آنالیزها واقعیت تشکیل نانوکامپوزیت گرافن اکساید- پلی آنیلین را به وضوح به اثبات رسانید. با قراردادن نانوکامپوزیت گرافن اکساید- پلی آنیلین بر روی الکترود نقره و اضافه کردن مقادیر مختلف اکسید قلع ۶ عدد نانوحسگر زیستی ساخته شد که با بررسی های الکتروشیمیایی مشخص شد که نانوحسگر زیستی شماره ۵ که دارای ۸۰ میکروگرم اکسید قلع می باشد دارای عملکردی بهینه و خطی در بازه سنجش است. در نهایت مشخص شد که نانو حسگر زیستی ساخته شده حساسیت خوبی نسبت به گاز اتانول

در صورتی می تواند منجر به تخمین دقیق گاز اتانول موجود در هوا شود که غلظت گازهای دی اکسید کربن، متان و آمونیاک در هوا بسیار ناچیز باشد.

$$0.15 \left(\frac{\mu A}{ppm} \right) x_{(ppm)} + 0.6 = y_{(\mu A)} \quad (5)$$

۷(۳) بررسی عملکرد نهایی نانو حسگر زیستی

برای تعیین صحت عملکرد نانوحسگر زیستی ساخته شده و امکان تشخیص غلظت گاز اتانول در هوا با این نانوحسگر زیستی چند آزمایش ترتیب داده شد. در آزمایش اول نانوحسگر زیستی به مدت ۲۰ ثانیه در ظرفی حاوی ۲۰ ppm گاز اتانول مخلوط در هوا قرار داده شد. پاسخ آمپرومتریک آن در شکل ۸ قابل مشاهده است. با توجه به پاسخ اندازه گیری شده معادله ۵ به صورت معادله ۶ به دست آمده و با حل آن غلظت گاز اتانول مخلوط در هوا ۱۹/۲۳۸ ppm تخمین زده شد.

$$0.15 \left(\frac{\mu A}{ppm} \right) x_{(ppm)} + 0.6 = 37_{(\mu A)} \quad (6)$$

در یک آزمایش دیگر این نانوحسگر زیستی به مدت ۲۰ ثانیه در ظرفی حاوی ۱۰ ppm گاز اتانول مخلوط در هوا قرار داده شد. در شکل ۹ پاسخ آمپرومتریک این نانوحسگر زیستی قابل مشاهده است. با قرار دادن پاسخ حالت پایدار نانوحسگر زیستی در معادله ۵، معادله ۷ به دست می آید که با حل آن غلظت گاز اتانول ۹/۹ ppm تخمین زده شده است. این آزمایش با غلظت های متفاوت گاز اتانول در هوا چندین بار دیگر انجام شد و با مقایسه نتایج اندازه گیری شده و غلظت های از پیش تعیین شده خطای اندازه گیری حسگر برای اندازه گیری هر گاز به طور میانگین ۰/۲ ppm و حداکثر ۰/۷ ppm بدست آمد.

$$0.15 \left(\frac{\mu A}{ppm} \right) x_{(ppm)} + 0.6 = 2.14_{(\mu A)} \quad (7)$$

۵ مراجع

- [1] Ahmad, H., M. Fan, and D. Hui, Graphene oxide incorporated functional materials: A review. *Composites Part B: Engineering*, 2018. 145: p. 270-280.
- [2] Amirov, R.R., et al., Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations. *Carbon*, 2017. 116: p. 356-365.
- [3] Park, J., et al., Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. *Energy Storage Materials*, 2018. 14: p. 8-21.
- [4] Abdolrahim, M., et al., Development of optical biosensor technologies for cardiac troponin recognition. *Anal Biochem*, 2015. 485: p. 1-10.
- [5] 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.
- [6] Ghasemi, A., et al., Optical assays based on colloidal inorganic nanoparticles. *Analyst*, 2018. 143(14): p. 3249-3283.
- [7] Kharati, M., et al., Early Diagnosis of Multiple Sclerosis based on Optical and Electrochemical Biosensors: Comprehensive Perspective. Vol. 14. 2018.
- [8] 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.
- [9] Rabiee, N., M. Safarkhani, and M. Rabiee, Ultra-sensitive electrochemical on-line determination of Clarithromycin based on Poly(L-Aspartic Acid)/Graphite Oxide/Pristine Graphene/Glassy Carbon Electrode. *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, 2018. 1(Issue 2. pp. 52-103): p. 63-73.
- [10] Lim, J.Y., et al., Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018. 66: p. 29-44.
- [11] Muzyka, R., et al., Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. *New Carbon Materials*, 2017. 32(1): p. 15-20.
- [12] Huang, Y.F. and C.W. Lin, Facile synthesis and morphology control of graphene oxide/polyaniline nanocomposites via in-situ polymerization process. *Polymer*, 2012. 53(13): p. 2574-2582.
- [13] Park, S. and R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 2009. 4: p. 217.
- [14] 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.
- [15] Lawal, A.T., Progress in utilisation of graphene for electrochemical biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018. 106: p. 149-178.
- [16] Chang, Y., et al., Reduced Graphene Oxide Mediated SnO₂ Nanocrystals for Enhanced Gas-sensing Properties. *Journal of Ma-*

دارد اما در حضور گاز دی اکسید کربن نیز از خود واکنش نشان می دهد که این بدان معناست که وجود گاز دی اکسید کربن بیشتر از غلظت نرمال موجود در هوای آزاد باعث افزایش خطا در عملکرد آن می گردد. این نانو حسگر زیستی در حضور گازهای متان و آمونیاک پاسخی بسیار اندک دارد اما کاربرد آن صرفا در مواردی خواهد بود که از عدم وجود گازهای دی اکسید کربن و متان و آمونیاک اطمینان حاصل گردد. در انتها به این نکته اشاره می گردد که این گروه تحقیقاتی در ادامه پژوهش های خود موفق به طراحی و ساخت یک نانو زیست حسگر چندگانه (Multi Nano Bio Sensor) شده است که می تواند غلظت هر ۴ گاز فوق را به طور همزمان و دقیق در حالی که با یکدیگر مخلوط شده اند مورد سنجش قرار دهد. نتایج حاصل از این تحقیقات در مقاله دیگری به زودی انتشار خواهد یافت.

p. 6181-6189.

[32] Liu, F., et al., Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012. 4(2): p. 922-927.

Materials Science & Technology, 2013. 29(2): p. 157-160.

[17] Inyawilert, K., et al., Rapid ethanol sensor based on electrochemically-exfoliated graphene-loaded flame-made In-doped SnO₂ composite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015. 209: p. 40-55.

[18] Zhang, D., et al., Characterization of a hybrid composite of SnO₂ nanocrystal-decorated reduced graphene oxide for ppm-level ethanol gas sensing application. *RSC Advances*, 2015. 5(24): p. 18666-18672.

[19] Jiménez, P., et al., Carbon Nanotube Effect on Polyaniline Morphology in Water Dispersible Composites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. 114(4): p. 1579-1585.

[20] Yoo, M.J. and H.B. Park, Effect of Hydrogen Peroxide on Properties of Graphene Oxide in Hummers Method. *Carbon*, 2018.

[21] Zaaba, N.I., et al., Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 2017. 184: p. 469-477.

[22] Xu, G., et al., Preparation of Graphene Oxide/Polyaniline Nanocomposite with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide for Supercapacitor Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51(44): p. 14390-14398.

[23] Yan, X., et al., Fabrication of Free-Standing, Electrochemically Active, and Biocompatible Graphene Oxide-Polyaniline and Graphene-Polyaniline Hybrid Papers. Vol. 2. 2010. 2521-9.

[24] Mori, M., et al., Influence of VOC structures on sensing property of SmFeO₃ semiconductive gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 202: p. 873-877.

[25] Zhu, B.L., et al., Improvement in gas sensitivity of ZnO thick film to volatile organic compounds (VOCs) by adding TiO₂. *Materials Letters*, 2004. 58(5): p. 624-629.

[26] Wang, C., et al., Metal Oxide Gas Sensor: Sensitivity and Influencing Factors. Vol. 10. 2010. 2088-106.

[27] Mohamadzadeh Moghadam, M.H., et al., Graphene oxide-induced polymerization and crystallization to produce highly conductive polyaniline/graphene oxide composite. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014. 52(11): p. 1545-1554.

[28] Rana, U. and S. Malik, Graphene oxide/polyaniline nanostructures: transformation of 2D sheet to 1D nanotube and in situ reduction. *Chemical Communications*, 2012. 48(88): p. 10862-10864.

[29] Xu, L.Q., et al., Reduction of graphene oxide by aniline with its concomitant oxidative polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2011. 32(8): p. 684-8.

[30] Bhanvase, B.A., M.A. Patel, and S.H. Sonawane, Kinetic properties of layer-by-layer assembled cerium zinc molybdate nanocontainers during corrosion inhibition. *Corrosion Science*, 2014. 88: p. 170-177.

[31] Chen, X. and B. Chen, Macroscopic and Spectroscopic Investigations of the Adsorption of Nitroaromatic Compounds on Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide, and Graphene Nanosheets. *Environmental Science & Technology*, 2015. 49(10):