

اندازه گیری آمپرومتری گلوکز به کمک نانو حسگر بدون آنزیمی بر پایه الکتروکامپوزیت اصلاح شده با کامپوزیت نانوسولوز/نانوذرات اکسید مس/گرافن اکساید

متین مشهدی آقایی، رامین محمد علی تهرانی*

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۴/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۰۶

چکیده:

در این مطالعه، یک حسگر جدید اندازه گیری گلوکز با حساسیت و پایداری بالا و بدون بکارگیری آنزیم، بر پایه الکتروکامپوزیت خمیری گرافن اکساید/نانوسولوز/نانوذرات اکسید مس (GO/CuO/NC-CPE) ساخته شد. شناسایی نانوکامپوزیت به کمک میکروسکوپ نوری ریشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. مطالعه اکسایش الکتروکاتالیتیکی گلوکز در محیط قلیایی بر روی حسگر GO/CuO/NC-CPE به کمک تکنیک های ولتامتری چرخه ای و آمپرومتری انجام شد. حد تشخیص ۷/ میکرو مولار (نسبت علامت به نوفه=۳) در گستره خطی ۰/۵ تا ۱۳ میلی مولار بدست آمد. الکتروکامپوزیت اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیتیکی بسیار عالی نسبت به اکسیداسیون گلوکز در پتانسیل پایین (۰/۴۵ ولت نسبت به SCE) نشان داد. بر اساس نتایج، این نتیجه بدست آمد که در حضور نانوسولوز مسیر اندازه گیری گلوکز بوسیله بیوسنگر GO/CuO/NC-CPE هموار می شود. حسگر گلوکز جدید همچنین نشان داد با تجدید پذیری، پایداری طولانی مدت و عدم تاثیر مزاحمت های اسید اوریک، فروکتوز و گالاکتوز، دلایل قابل قبولی را دارا می باشد تا بتوان پیشنهاد نمود از این نانوحسگر برای اندازه گیری بدون آنزیم گلوکز در نمونه های فیزیولوژیکی استفاده نمود.

واژگان کلیدی: بدون آنزیم- گرافن اکساید- نانو سلولز- نانو ذرات اکسید مس- الکتروکامپوزیت گرافیت.

۱- مقدمه

به دلیل عدم تعادل و بالا بودن میزان قند خون در افراد بشر و بیماران دیابتی، نیاز به کنترل سطح گلوکز احساس می شود. بنابراین محققان همواره به دنبال روش هایی آسان و دقیق برای دستیابی به این هدف می باشند. روش های الکتروشیمیایی به دلیل حساسیت بالا، گزینش پذیری خوب و ساده بودن همواره مورد تایید در اندازه گیری میزان گلوکز بوده است. یکی از این موارد سنسورهای بدون آنزیم است که پایداری بالا، عدم تاثیر پذیری از محیط و حساسیت بالا از مزایای این نوع بیوسنسورها می باشد [۱]. CuO، ZnO و NiO به دلیل خواص نوری، کاتالیتیکی، الکتریکی و فیزیکی در زمینه های مختلف کاربرد دارند. در این راستا CuO این پودر قهوه ای رنگ با خاصیت آنتی باکتریایی و کاتالیستی مورد توجه زیادی واقع شده

است. در بیوسنسورها ی بدون آنزیمی گلوکز می توان از خاصیت کاتالیستی CuO (جایگزین آنزیم در الکترودهای آنزیمی) در جهت اکسیداسیون گلوکز بهره مند شد. گرافن اکساید نیز با ویژگی های منحصر به فرد قادر به فراهم نمودن سطح وسیع و مناسب برای انجام واکنش های الکتروشیمیایی با رسانایی مطلوب است. نانو سلولز (NC) به دو صورت فیبر و کریستالی به دلیل بهبود عملکرد بیوسنسورها توجه زیادی را به خود جلب نموده است. نانو سلولز با ایجاد پایداری در نانو کامپوزیت و برقراری پیوند با نانوذرات اکسید مس سبب بهبود خواص کامپوزیت موجود در الکتروود کار می شود [۲]. هدف از این تحقیق، تهیه بیوسنسور بدون آنزیم بر پایه الکتروود خمیری کربن شامل گرافن اکساید/ نانو سلولز و نانو ذرات اکسید مس جهت اندازه گیری میزان گلوکز با دقت و حساسیت بالا به روش آمپرومتری می باشد.

۲- مواد و روش ها

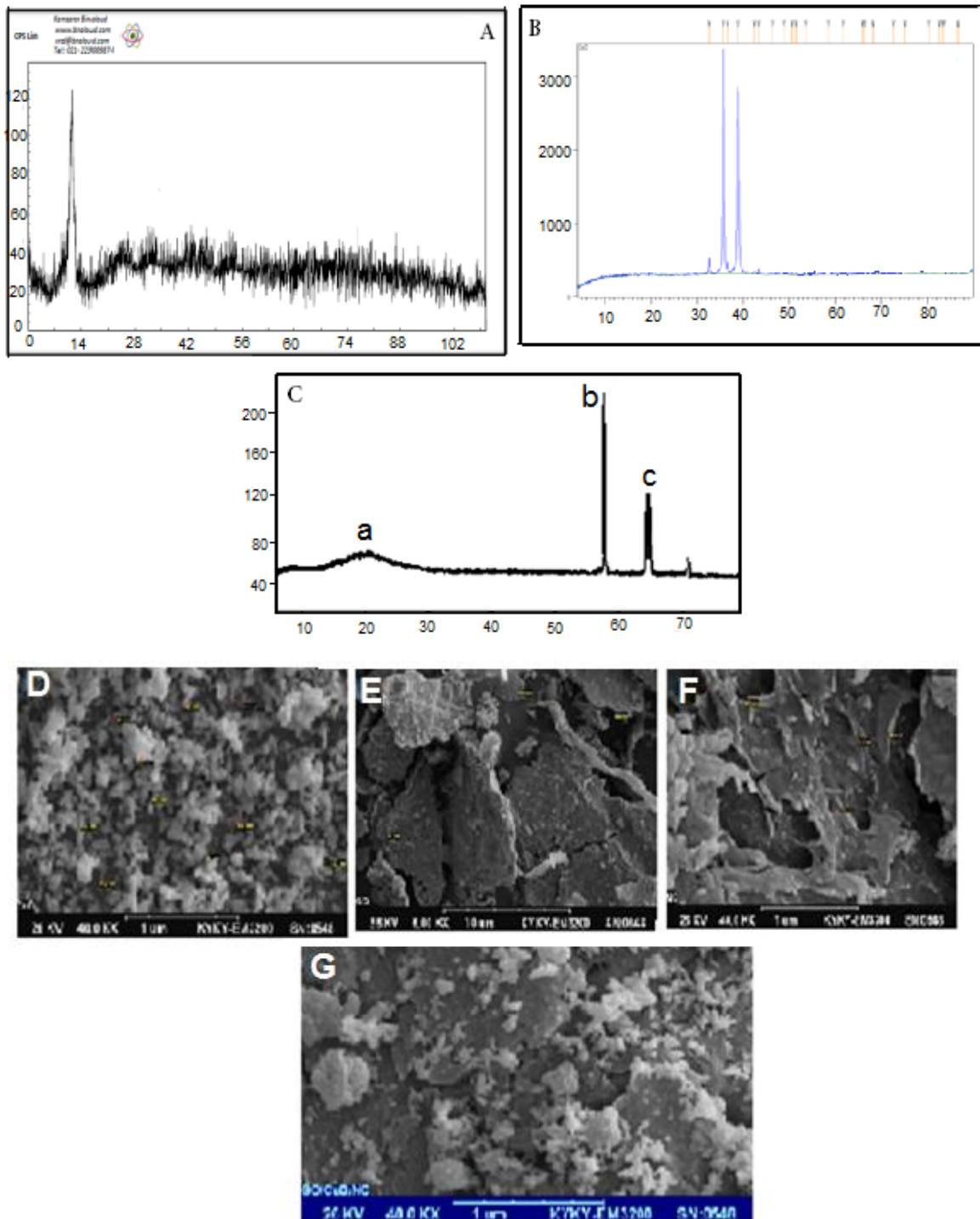
گلوکز و روغن معدنی از شرکت Sigma Aldrich USA تهیه شده است. ورقه های گرافن اکساید با ضخامت ۳۰ تا ۵۰ نانومتر و نانوذرات اکسید مس با سایز ۲۰ تا ۵۰ از شرکت داخلی نانوثانی تهیه گردید. نانو سلولز به شکل فیبر از شرکت داخلی نانونوین پلیمر تهیه گردید. در این آزمایشات از یک سیستم ۳ الکتروودی شامل الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود خمیرگرافیتی اصلاح شده با کامپوزیت نانوسلولز/ نانو اکسید مس و گرافن اکساید به عنوان الکتروود کار برای اندازه گیری میزان گلوکز استفاده گردید. همه آزمایش های الکتروشیمیایی صورت گرفته در محیط حاوی محلول تازه از سود ۰/۱ مولار انجام شد. به منظور شناسایی، بررسی خلوص و مطالعه مورفولوژی اجزا و ترکیب کامپوزیت، آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Shimadzu XD-3A، با وضوح بالا و توسط تشعشعات $\text{Cu } \alpha$ در $1/54$ آنگسترم و در 2θ ، ۴ تا ۹۰ انجام گرفت. تصویر برداری به روش SEM توسط دستگاه JEOL2011 microscope ساخت کشور ژاپن صورت گرفت.

۲-۱- تهیه الکتروود خمیری نانوسلولز / نانو اکسید مس و گرافن اکساید

ابتدا ۳۰٪ از گرافن اکساید، ۱۰٪ از نانو ذرات اکسید مس و ۶۰٪ از نانو سلولز را به عنوان فاز زمینه در حضور روغن معدنی به طور کامل مخلوط نموده سپس کامپوزیت تهیه شده در داخل یک لوله شیشه ای فشرده شد و سپس در مرحله بعد جهت برقراری اتصال و ایجاد رسانایی بین الکتروود کار و دستگاه اندازه گیری حضور یک عدد سیم مسی در داخل الکتروود ضروری می باشد. الکتروود خمیری تهیه شده قبل و بعد از هر بار استفاده نیاز است تا صیقل داده شود [۳].

۳- نتایج و بحث

در ابتدا با استفاده از تصاویر XRD وجود نانو صفحات گرافن اکساید و نانوذرات اکسید مس مورد شناسایی قرار می گیرد. همان طور که نتایج نشان می دهد، مشاهده یک پیک واضح در ناحیه 2θ برابر ۱۴ دلیل بر حضور گرافن اکساید می باشد [۴]



شکل ۱- (تصویر XRD از A) گرافن اکساید، B) نانوذرات اکسید مس C) نانو اکسید مس/گرافن اکساید a) گرافن اکساید، b,c) نانو اکسید مس. تصویر SEM از D) نانوذرات اکسید مس، E) گرافن اکساید، F) نانوسلولز، G) نانوسلولز/نانوذرات اکسید مس/گرافن اکساید (شکل 1A). همچنین وجود ۲ پیک شاخص در ناحیه ۳۶ و ۳۹ در طیف XRD (شکل 1B)، تأیید کننده وجود نانوذرات اکسید مس می باشد که به خوبی مورد تایید قرار می گیرد [۵]. در ادامه در تصویر حاصل از نانوکامپوزیت گرافن اکساید و

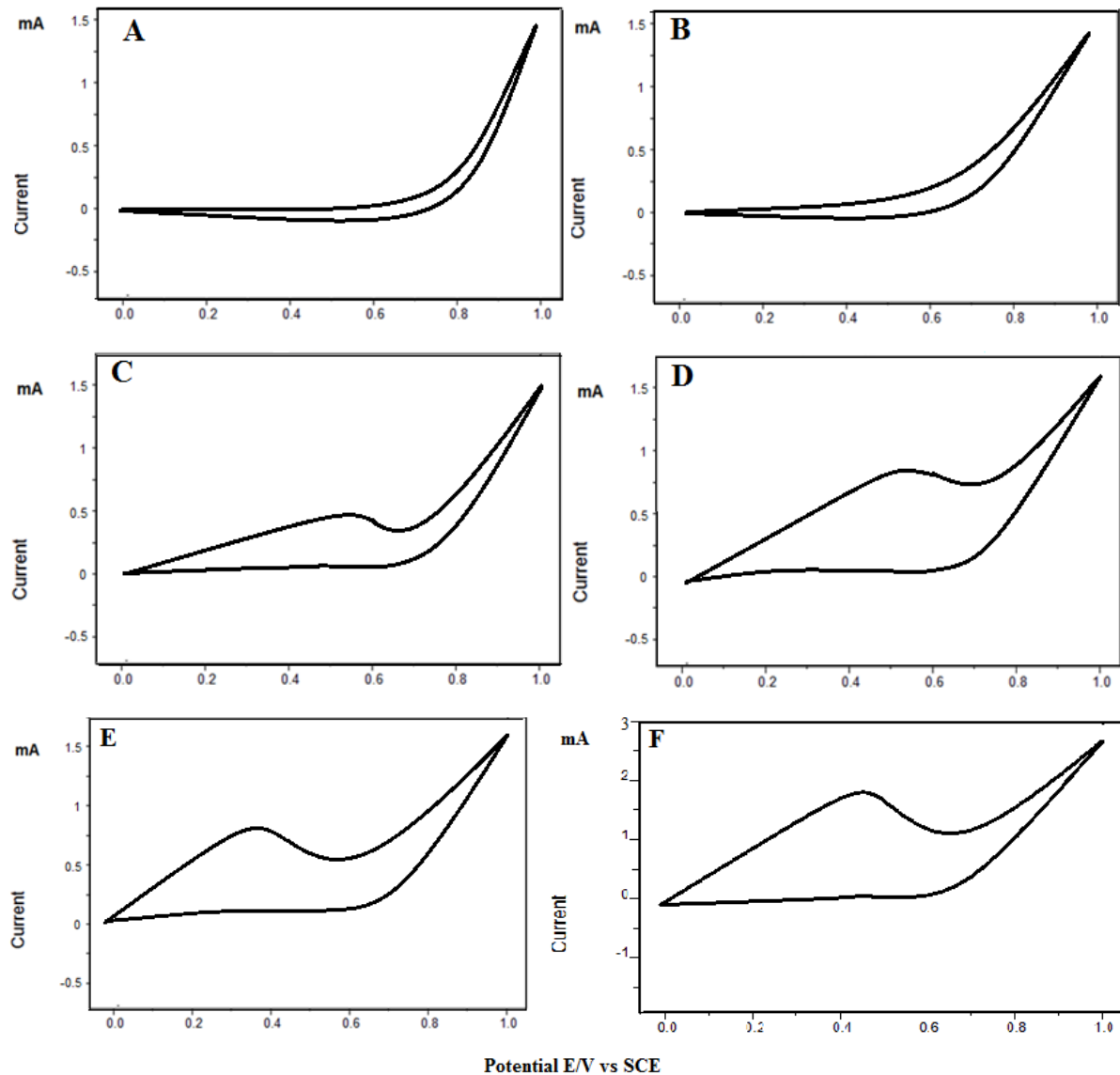
نانواکسید مس، می توان به خوبی ظهور یک پیک پهن مربوط به گرافن اکساید در ناحیه 2θ برابر ۱۵ (پیک a) و ۲ پیک حاصل از تشکیل نانوذرات اکسید مس در ناحیه ۳۹ و ۳۵ (پیک c, b) را مشاهده نمود.

جهت بررسی مورفولوژی و ساختار سطحی نانوساختارها، تصویر SEM تهیه گردید. تصویر حاصل از نانوذرات اکسید مس بیانگر وجود ذرات کروی توده ای شکل اکسید مس با اندازه متوسط ۳۵ نانومتر (شکل ۱D) و ورقه های گرافن اکساید با ضخامت کمتر از ۵۰ نانومتر می باشد (شکل ۱E). همچنین ساختار فیبر مانند نانوسلولز با اندازه متوسط ۲۵ نانومتر در شکل ۱E قابل مشاهده می باشد. در نهایت حضور هر ۳ نانو ساختار در کنار یکدیگر (شکل F ۱) به خوبی بیانگر تشکیل نانوکامپوزیت ۳ جزئی متشکل از ۶۰٪ نانوسلولز، ۳۰٪ گرافن اکساید و ۱۰٪ از نانوذرات اکسید مس می باشد.

۳-۱- خواص الکتروشیمیایی اکسایش گلوکز در سطح الکتروود خمیری نانوسلولز/ نانوذرات اکسید مس / گرافن

اکساید

همان طور که نتایج حاصل از اندازه گیری میزان گلوکز در سطح الکتروودهای خمیری کربن اصلاح شده با نانوذرات مختلف نشان می دهد، با اکسایش گلوکز در سطح الکتروود خمیری تک جزئی گرافن اکساید و یا نانوسلولز هیچ جریانی مشاهده نمی شود (شکل ۲A,B) و نتایج نشان می دهد که گرافن اکساید و نانوسلولز به تنهایی هیچ گونه توانایی در اکسیداسیون گلوکز ندارند و نمی توان در شرایط عدم حضور آنزیم به تنهایی از آن ها در جهت اکسیداسیون گلوکز استفاده نمود. سپس با تهیه الکتروود تک جزئی از نانوذرات اکسید مس، جریان بسیار اندکی در حدود ۰/۵ میلی آمپر مشاهده شده است (شکل ۲C). با توجه به بررسی های انجام گرفته در شرایط عدم حضور گلوکز و در محیط زمینه (محلول سود) نیز مقدار مختصری جریان در حدود ۰/۳ میلی آمپر مشاهده گردید که بیانگر اکسید شدن مس (تبدیل مس II به III) می باشد [۶] و طبیعتاً با افزودن محلول گلوکز به محلول زمینه، افزایش جریان تا حدود ۰/۵ میلی آمپر می تواند مربوط به اکسید شدن گلوکز باشد. از نتایج حاصل این گونه استنباط می گردد که می توان از خاصیت الکتروکاتالیزی اکسید مس در روند اکسیداسیون گلوکز استفاده نمود اما آنچه مورد بحث می باشد اکسیداسیون گلوکز در جریان بسیار پایین و در حدود ۰/۵ میلی آمپر می باشد که دلیل بر عدم استفاده از عوامل تقویت کننده می باشد. به همین دلیل جهت بررسی حضور عوامل تقویت کننده (گرافن اکساید و نانوسلولز)، الکتروود خمیری ۲ جزئی از نانوذرات اکسید مس و گرافن اکساید (GO-CuO-PE) و الکتروود خمیری ۲ جزئی نانوذرات اکسید مس و نانوسلولز (NC/CuO-PE) تهیه گردید.

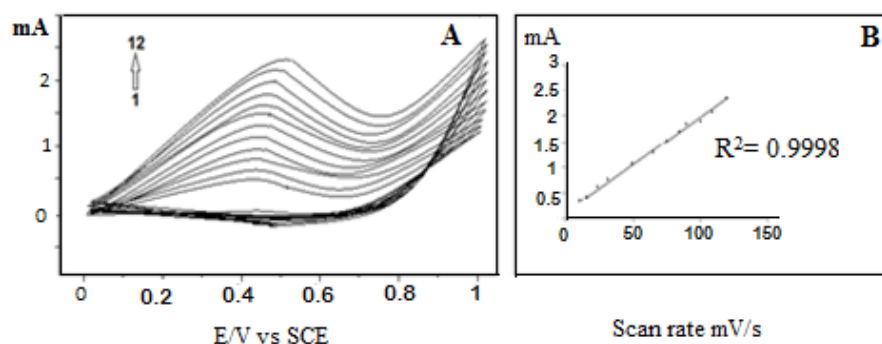


شکل ۲- ولتاموگرام چرخه ای در سطح الکتروود (A) GO-PE، (B) NC-PE، (C) CuO-PE، (D) CuO/GO-PE، (E) CuO/NC-PE، (F) CuO/GO/NC-PE در گلوکز و در حضور محلول الکترولیت سود

با تهیه الکتروود خمیری GO/CuO-PE و قرار دادن در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار، می توان نقش حضور گرافن اکساید را در روند اکسیداسیون گلوکز مشاهده نمود و همان طور که نتایج نشان می دهد (شکل ۲D) گرافن اکساید به عنوان یک عامل تقویت کننده در کنار اکسید مس، قادر به افزایش جریان تا حدود ۰/۸ میلی آمپر می باشد. سپس جهت بررسی نقش نانوسولوز در روند اکسیداسیون و اندازه گیری گلوکز، الکتروود خمیری NC/CuO-PE تهیه گردید و همان طور که نتایج نشان می دهد (شکل ۲E) این الکتروود ۲ جزئی نیز قادر به سنجش گلوکز در جریان حدود ۰/۸ میلی آمپر در سطح خود می باشد و نکته حائز اهمیت آن است که حضور نانوسولوز علاوه بر افزایش جریان، باعث کاهش پتانسیل نیز می گردد و سرعت انجام واکنش را تا مقادیر ۰/۳ ولت رسانده است و بدین ترتیب واکنش با سرعت بالایی انجام می گیرد. در انتها به منظور مشاهده

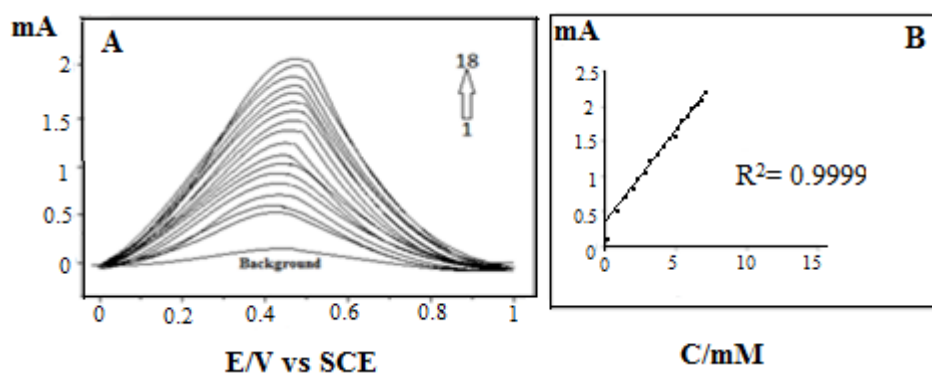
تاثیر هر ۳ نانو ساختار در کنار یکدیگر با تهیه الکتروکد خیمیری نانوسلولز / نانوذرات اکسید مس و گرافن اکساید، اکسیداسیون گلوکز در جریان های فوق العاده بالا و مناسب در حدود ۱/۸ میلی آمپر انجام گرفت (شکل ۲F) و همچنین با تاثیر حضور نانوسلولز پتانسیل نیز در حدود ۰/۴۵ ولت مشاهده گردید [۷]. از نتایج حاصل این گونه استنباط می شود که با تغییر سطح الکتروکد از CuO-PE به CuO/GO-PE و CuO/GO/NC-PE و افزایش سطح موثر الکتروکد در حضور گرافن اکساید به عنوان بستری با مساحت سطح بالا و همچنین حضور نانوسلولز که ضمن افزایش سطح سبب کاهش پتانسیل و فرایند واکنش الکتروکاتالیستی اکسیداسیون گلوکز تسهیل شده و جریان حاصل نیز تا حدود ۱/۸ میلی آمپر افزایش یابد.

جهت بررسی اثر سرعت اسکن بر روند اکسیداسیون گلوکز در سطح الکتروکد خیمیری نانوسلولز / نانواکسید مس و گرافن اکساید، ولتامتری چرخه ای در سطح الکتروکد خیمیری ۳ جزئی و در رنج ۱۰ تا ۱۲۰ میلی ولت بر ثانیه انجام گرفت. نتایج نشان می دهد، با افزایش سرعت اسکن، به طور کاملا صعودی و با شیفت مثبت از پتانسیل جریان نیز افزایش می یابد که بیانگر تاثیر نفوذ در سطح الکتروکد مذکور می باشد [۸] (شکل ۳A). سپس به منظور مشاهده و بررسی رنج خطی در افزایش سرعت اسکن، نمودار سرعت اسکن بر حسب جریان رسم گردید و همان طور که نتایج نشان می دهد رنج بررسی شده کاملا خطی بوده و سرعت اسکن ۸۰ میلی ولت بر ثانیه به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. همان طور که ولتاموگرام حاصل نشان می دهد، با افزایش میزان سرعت اسکن از ۸۰ به ۱۰۰ و بالاتر، ضمن افزایش جریان آندی مقدار شیفت مثبت پتانسیل نیز رو به افزایش می باشد و در عین حال که افزایش جریان پارامتر مثبتی بوده ولیکن تغییر در روند سرعت انجام واکنش الکتروکاتالیستی اکسیداسیون گلوکز از دیدگاه الکتروشیمیایی مطلوب نمی باشد [۹]. به همین دلیل سرعت اسکن ۸۰ میلی ولت بر ثانیه که در آن هر دو پارامتر شدت جریان و پتانسیل متناسب با سینتیک فرایند اکسایش گلوکز می باشد به عنوان سرعت بهینه انتخاب گردید. همچنین خطی بودن کامل منحنی تغییرات جریان آندی نسبت به سرعت روبش (شکل ۳B) نشان می دهد فرایند الکترواکسایش گلوکز بر روی الکتروکد GO/CuO/NC تحت کنترل پدیده نفوذ می باشد [۹ و ۱۰].



شکل ۳- A ولتاموگرام چرخه ای در سطح الکتروکد GO/CuO/NC-PE و حضور گلوکز ۱۰ mM و در سود ۰/۱ M سرعت های روبش متغیر از ۱ تا ۱۲ به ترتیب ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۸۵، ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۲۰ mV/s. B- نمودار تغییرات جریان اکسایش گلوکز از ولتاموگرام چرخه ای بر حسب سرعت روبش.

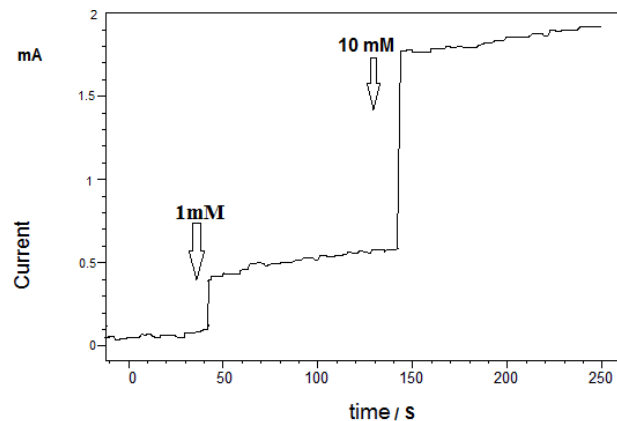
به منظور بررسی تاثیر غلظت در اکسیداسیون گلوکز در سطح الکتروکد خمیری نانوسلولز / نانوذرات اکسید مس / گرافن اکساید، ولتامتری پالس تفاضلی در سطح الکتروکد مذکور و در رنج غلظت ۰/۴ تا ۱۳ میلی مولار انجام گرفت. همان طور که نتایج نشان می دهد با افزایش غلظت، به تدریج جریان با شیفیت مثبت در پتانسیل افزایش می یابد [۹] (شکل ۴A) و با رسم نمودار غلظت-جریان، به خوبی می توان رنج خطی را با $R=0/999$ مشاهده نمود (شکل ۴B). با استفاده از نمودار غلظت بر حسب جریان میزان حد تشخیص روش برابر با ۰/۰۵ میکرو مولار با انحراف معیار نسبی ۴/۳۴ درصد محاسبه گردید. همان طور که نتایج حاصل از جدول ۱ نشان می دهد در مقایسه با نانوکامپوزیت های به کار رفته در چند سال اخیر، نانوکامپوزیت به کار رفته در تحقیق حاضر دارای حد تشخیص بسیار مطلوبی می باشد، ضمن آنکه در هیچ یک از گزارشات معتبر منتشر شده حضور این ۳ نانو ساختار در کنار یکدیگر بصورت کامپوزیت مشاهده نشده است. همانطور که قبلا اشاره گردید، نانوسلولز به عنوان یک بستر مناسب می تواند ضمن کاهش پتانسیل اکسایش گلوکز، سبب افزایش سرعت واکنش نیز گردد که این خود بیانگر وجه تمایز نانوکامپوزیت GO/CuO/NC از دیگر سنسورهای توسعه یافته بدون آنزیمی گلوکز می باشد.



شکل ۴- A ولتامتری پالس تفاضلی در سطح الکتروکد GO/CuO/NC-PE و غلظت های متغییر ۱ تا ۱۸ mM (۰، ۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۸/۵، ۹، ۹/۵، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳) گلوکز در محلول سود ۰/۱ M و سرعت روبش ۸۰ mV/s
B - نمودار تغییرات جریان اکسایش گلوکز از ولتاموگرام چرخه ای بر حسب تغییرات غلظت در سرعت روبش ۸۰ mV/s

۳-۲- اندازه گیری آمپرومتری گلوکز در سطح الکتروکد GO/CuO/NC-PE

سنجش آمپرومتری گلوکز در سطح الکتروکد خمیری ۳ جزئی انجام گرفت و همان طور که نتایج نشان می دهد الکتروکد اصلاح شده از سرعت پاسخ دهی قابل ملاحظه ای برخوردار می باشد و با تغییر میزان غلظت از ۱ به ۱۰ میلی مولار تغییرات آمپرومتری قابل مشاهده می باشد و جریان اکسایش گلوکز در عرض ۴۰ ثانیه قابل توجه بوده است (شکل ۵).



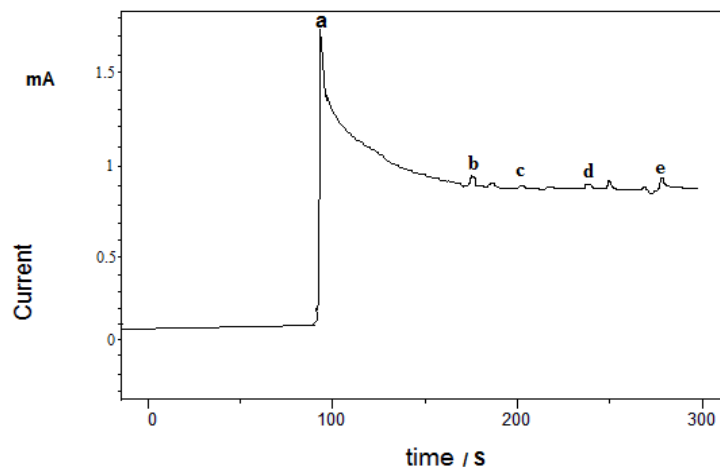
شکل ۵- پاسخ آمپرومتری الکتروود خمیری GO/CuO/NC-PE نسبت به تزریق های متوالی محلول گلوکز به محلول سود 0.1 M (در حال همزدن). پتانسیل اعمال شده 0.45 V نسبت به SCE

جدول ۱- برخی از نانوکامپوزیت های به کار رفته جهت اندازه گیری گلوکز در چند سال اخیر

مرجع	حد تشخیص	نوع الکتروود
[۸]	$2/4 \mu\text{M}$	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Carbon Vulcan XC-72}$
[۹]	$33 \mu\text{M}$	MWCNT-ruthenium oxide
[۷]	$0/5 \mu\text{M}$	Cu nanoparticle-graphene sheets
[۶]	$0/1 \mu\text{M}$	CuO nanoneedle/graphene/ carbon nanofiber
[۱۰]	$3/3 \mu\text{M}$	Graphene wrapped Cu_2O nanocubes
این تحقیق	$0/05 \mu\text{M}$	GO/CuO/NC-CPE

۳-۳- بررسی اثر مزاحمت در اندازه گیری الکتروشیمیایی گلوکز در سطح الکتروود GO/CuO/NC-PE

به منظور بررسی اثر مزاحمت در اندازه گیری آمپرومتری گلوکز از گونه های اسید اسکوربیک، اسید اوریک، فروکتوز و گالاکتوز استفاده شد و پاسخ الکتروشیمیایی آن ها در سطح الکتروود خمیری نانوسلولز/ نانواکسید مس / گرافن اکساید و به روش آمپرومتری بررسی گردید (شکل ۶). نتایج نشان می دهد در شرایط عدم حضور گلوکز جریان قابل توجهی مشاهده نمی شود در حالی با اضافه کردن گلوکز، جریان به طور قابل ملاحظه و تا حدود $1/8$ میلی آمپر افزایش می یابد (منحنی a). سپس در فاصله زمانی 150 تا 300 ثانیه ابتدا اسید اوریک (منحنی b) در ادامه اسید اسکوربیک (منحنی c)، فروکتوز (منحنی d) و گالاکتوز (منحنی e) اضافه گردید اما همان طور که مشاهده می شود پاسخ قابل توجهی مبنی بر ایجاد مزاحمت حاصل نشده است که این دلیل بر گزینش پذیری الکتروود تهیه شده نسبت به حضور گلوکز می باشد. قابل ذکر می باشد که تمام محلول ها با غلظت 10 میلی مولار تهیه شده است [۱۰].



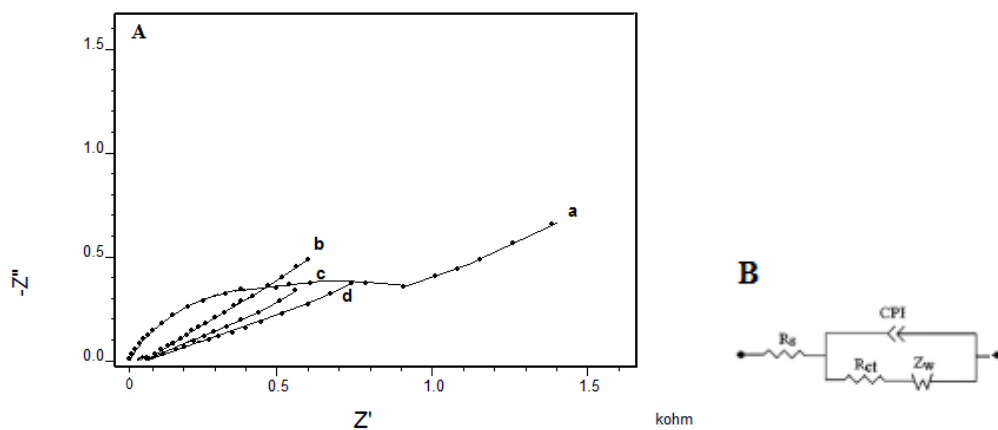
شکل ۶- پاسخ آمپرومتری در سطح الکتروود GO/CuO/NC-PE در حضور (a) گلوکز (b) اسید اوریک (c) اسید آسکوربیک (d) فروکتوز (e) گالاکتوز ۱۰ mM در محلول سود ۰/۱ M. پتانسیل اعمال شده ۰/۴۵ V نسبت به SCE

۳-۴- بررسی اثر اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در سطح الکتروودهای CPE, CuO-PE, CuO/GO-PE, GO/CuO/NC-PE

با استفاده از امپدانس الکتروشیمیایی می‌توان اطلاعاتی در رابطه با الکترودهای جامد و توده‌های محلول به دست آورد از جمله انتقال الکترون، مقاومت الکتروود، لایه ۲ گانه الکتريکی و مقاومت انتقال الکترون به سطح الکتروود می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی که به نایکوئیسیت معروف می‌باشد و شامل ۲ بخش است که بخش اول حالت نیم دایره داشته و در پتانسیل‌های بالا رخ می‌دهد که وابسته به فرایند انتقال الکترون می‌باشد (Rct) و بخش دوم که حالت خطی داشته و در پتانسیل‌های پایین رخ می‌دهد و مربوط به فرایند انتقال جرم می‌باشد (Rmt) و همیشه وجود بخش عمده از حالت خطی و کمترین مقدار از حالت نیم دایره بیانگر میزان مقاومت کمتر و هدایت بیشتر در سطح الکتروود می‌باشد. همان طور که نتایج نشان می‌دهد (شکل ۷A) اندازه گیری‌ها در محلول ۰/۵ میلی مولار $K_4Fe(CN)_6$ ، پتانسیل dc ۰/۲ ولت و در سطح الکتروودهای CPE, CuO, CuO/GO-PE, NC/CuO/GO-PE و در فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۰/۱ Hz انجام گرفته است. با توجه به نتایج میزان انتقال الکترون در سطح الکتروود خمیری کربن (CPE) که اصلاح نشده می‌باشد بسیار زیاد بوده و بخش موهومی منحنی انقدر افزایش یافته است که الکتروود را از یک خازن ایده آل خارج کرده است (منحنی a). سپس با اصلاح الکتروود خمیری کربن توسط نانوذرات اکسید مس و تهیه الکتروود (CuO-PE) می‌توان شرایط مساعد تری را نسبت به عدم اصلاح مشاهده نمود که نشان دهنده هدایت بیشتر بوده و مقاومت انتقال بار نیز محدود شده است (منحنی d). در مرحله بعد با ساخت الکتروود خمیری ۲ جزئی از نانوذرات اکسید مس و گرافن اکساید (CuO/GO-PE) هدایت بیشتر شده و مقاومت انتقال بار همچنان کمتر شده است (منحنی c). در آخرین مرحله از ساخت نانو کامپوزیت خمیری و اصلاح الکتروود مورد نظر NC/CuO/GO مشاهده می‌شود که الکتروود مورد نظر دارای کمترین مقدار از بخش موهومی بوده و میزان مقاومت نسبت به

الکترودهای تک جزئی و ۲ جزئی به مقدار چشم گیری کاهش یافته است (منحنی b) و بدین ترتیب با رسیدن به شرایط موجود می توان نتیجه گرفت که این سیستم ۳ الکترودی دارای محدودیت در فرایند نفوذ بوده و در عین حال میزان مقاومت با اصلاح الکترودهای خمیری هرچه بیشتر کاهش می یابد. در مرحله بعد با رسم منحنی های نایکوئیست می توان مدار معادل حاصل از آن را نیز رسم نمود (شکل VB) و از طریق آن ثابت سرعت انتقال الکترون ظاهری (k_{app}) را نیز با استفاده از رابطه ۱ محاسبه نمود. در رابطه موجود R بیانگر ثابت سرعت گاز $(J/molk \ 8/314)$ ، T دمای مطلق سیستم $(298k)$ ، F نشان دهنده ثابت فارادی $(96485 C/mol)$ و در نهایت C غلظت محلول را شامل می شود و از این طریق می توان با در اختیار داشتن الکترودهای مختلف میزان R_{ct} و k_{app} را به دست آورد و مقادیر حاصل در جدول ۲ قابل مشاهده می باشد [۱۱].

$$K = RT/F^2 R_{ct} C \quad (1)$$



شکل ۷- منحنی نایکوئیست در سطح الکترودهای (a) CPE، (b) GO/CuO/NC-PE، (c) CuO/GO-PE، (d) CuO-PE در محلول $0.5 \text{ mM } K_4Fe(CN)_6$ (B) مدار معادل حاصل از منحنی نایکوئیست.

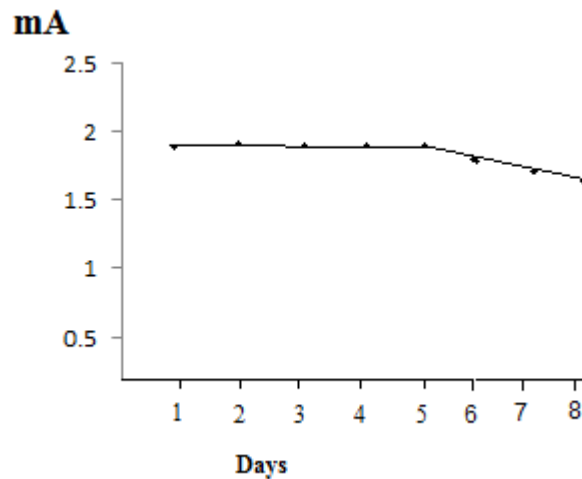
جدول ۲- مقادیر پارامترها در بررسی اسپکتروسکوپی امیدانسن الکتروشیمیایی

الکتروده	R_s (k Ω)	CPE ($\mu F/m^2$)	R_{ct} (k Ω)	Z_w ($\mu F/m^2$)	K_{app} $cm s^{-1}$
CPE	۴/۵۴۱۷۵۰	۱/۶۳۵۶۱۰	۲/۷۵۸۹۸۰	۱/۱۲۸۲۹۰	9×10^{-8}
CuO-PE	۳/۶۲۷۹۳۰	۱/۹۹۹۹۹۹	۱/۵۰۲۰۹۶	۱/۷۸۴۵۰	$1/7 \times 10^{-7}$
CuO/GO-PE	۱/۸۶۴۱۸۰	۲	۱/۲۸۶۴۵۷	۱/۰۵۹۸۲۱	$2/06 \times 10^{-7}$
NC/GO/CuO-PE	۱/۷۸۴۰۶۰	۹/۹۴۶۷۸۰	۱/۲۵۶۸۹۰	۱/۰۲۹۴۰۰	$2/11 \times 10^{-7}$

۳-۵- بررسی قابلیت ساخت مجدد و یا تجدید پذیری در سطح الکترودهای GO/CuO/NC-PE

به منظور بررسی میزان قابلیت ساخت مجدد در استفاده از الکترودهای یکسان، با تهیه ۵ الکترودهای ۳ جزئی از GO/CuO/NC و در حضور محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار اندازه گیری انجام گرفت و با محاسبه میزان RSD برابر با ۴/۱٪، مشخص گردید که

الکتروده تهیه شده متشکل از کامپوزیت نانوسلولز/ اکسیدمس/گرافن اکساید دارای تجدید پذیری بالایی می‌باشد و می‌توان این الکتروده را به کرار تهیه نمود و در راستای اندازه گیری گلوکز از آن استفاده نمود، بنابراین این نانوحسگر قابلیت‌های کاربردی زیادی خواهد داشت.



شکل ۸- نمودار کاهش جریان قله اکسایشی ولتاموگرام چرخه ای الکتروده اصلاح شده GO/CuO/NC-PE در محلول گلوکز ۱۰ mM و در حضور محلول سود ۰/۱ M بعد از گذشت ۸ روز (با ۱ ساعت کارکرد الکتروده در روز).

۳-۶- بررسی پایداری و رفتار الکتروشیمیایی الکتروده GO/CuO/NC-PE

جهت مشاهده میزان پایداری الکتروده در روند اکسیداسیون گلوکز، ولتامتری چرخه ای در سطح الکتروده خمیری GO/CuO/NC انجام گرفته و منحنی جریان نسبت به تعداد روز رسم گردید (شکل ۸). نتایج نشان می‌دهد که تا روز پنجم کاهش ناچیزی (کمتر از ۱۰ درصد) در جریان وجود دارد که این موضوع آشکار می‌کند که الکتروده خمیری تهیه شده به مدت ۵ روز (با ۱ ساعت کارکرد الکتروده در روز) پایدار بوده و قابل استفاده می‌باشد و با رفتن به روز ۶ به یکباره جریان کاهش قابل توجهی یافته است.

جدول ۳- مقادیر غلظت در نمونه حقیقی

نمونه ها	غلظت گلوکز (روش کلینیکی) mM	دقت روش RSD%	غلظت گلوکز (توسط الکتروده) mM	دقت روش RSD%	صحت روش (%)
۱	۶/۸۰	۳/۶۲	۶/۶۲	۳/۳۴	۹۷/۴
۲	۵/۵۳	۴/۲۷	۶/۶۱	۴/۲۴	۱۰۱/۵۰
۳	۶/۲۳	۳/۲۴	۶/۱۰	۳/۳۸	۹۸/۷۰
۴	۷/۲۹	۳/۹۲	۷/۳۲	۳/۸۵	۱۰۰/۵۰

۳-۷- سنجش نمونه حقیقی در سطح GO/CuO/NC-PE

جهت بررسی و اندازه گیری میزان گلوکز در نمونه حقیقی خون، اکسیداسیون گلوکز در سطح الکتروکد خیمیری نانوسلولز/ نانوذرات اکسید مس و گرافن اکساید انجام گرفت و همان طور که نتایج نشان می دهد الکتروکد مذکور به خوبی و با دقت روش بالا قادر به اندازه گیری گلوکز در سطح خود می باشد (جدول ۳).

۴- نتیجه گیری

در این پروژه هدف ساخت یک سنسور بدون آنزیم جهت اندازه گیری گلوکز بر پایه الکتروکد خیمیری نانوسلولز/ نانوذرات اکسید مس و گرافن اکساید می باشد. بدین ترتیب با استفاده از خواص گرافن اکساید به همراه نانوسلولز به عنوان بستر مناسب برای انجام واکنش های الکتروشیمیایی و ایجاد سهولت در انتقال الکترون و بهره گیری از خواص کاتالیتیکی اکسید مس، الکترو اکسیداسیون گلوکز بدون استفاده از آنزیم صورت می گیرد. آنچه تاثیر مضاعف در این اندازه گیری دارد حضور نانوسلولز به عنوان یک تقویت کننده مناسب در جهت ایجاد پیوند های مناسب با نانو ذرات اکسید مس می باشد. از مزایای وجود نانو سلولز در این الکتروکد خیمیری می توان به برقراری پیوند قوی با نانوذرات اکسید مس، افزایش قدرت اکسید کنندگی نانوذرات اکسید مس، تاثیر مثبت در سرعت انجام واکنش و ایجاد پایداری در کامپوزیت سه جزئی شامل گرافن اکساید، اکسید مس و نانو سلولز اشاره نمود. با تهیه این سنسور بدون آنزیم علاوه بر بهرمندی از شرایط مطلوب عدم حضور آنزیم (تاثیر پذیری از محیط، عدم پایداری و...) امکان اندازه گیری گلوکز با حساسیت بالا، پایداری و تکرارپذیری مناسب میسر می شود.

۵- منابع

- [1]. A. A. Saei, J. Ezzati, P. Najafi, A. Abhari, M. Guardia, *TrAC Trends in Anal.Chem.***42** (2013) 216-227.
- [2]. H. P. S. Abdul Khalil, A. H. Bhat, A. F. Ireana yusra, *Carbohydr. Polym.***87** (2012) 963-970.
- [3]. Y. Wang, X. Liu, A. Huang, Y. Xu, L. Luo, Y. Ding, *Sens. Actuators B: Chem.***151** (2010) 65-70.
- [4]. D.A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, *Nature*, **448** (2007) 457-460.
- [5]. N. Wongpisutpaisan, P. Charoonsuk, N. Vittayakorn, W. Pecharapa, *Energy Procedia*, **9** (2011) 404-409.
- [6]. D. Ye, G. Liang, H. Li, J. Luo, S. Zhang, H. Chen, J. Kong, *Talanta*, **116** (2013) 223-230.
- [7]. J. Zhao, L. Wei, Ch. Peng, Y. Su, *Biosens. Bioelectron.* **47** (2013) 86-91.
- [8]. K. M. El Khatib, R. M. Abdel Hameed, *Biosens. Bioelectron.* **26** (2011) 3542-3548.
- [9]. R. M. A. Tehrani, S. Ab. Ghani, *Biosens. Bioelectron.* **38** (2012) 278-283.
- [10]. M. Liu, R. Liu, W. Chen, *Biosens. Bioelectron.* **45** (2013) 206-212.
- [11]. F. Sun, L. Li, P. Liu, Y. Lian, *Electroanal.* **23** (2011) 359-401.