

ساخت حسگر الکتروشیمیایی اندازه‌گیری رودامین B با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده و نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید

مینا وفاخواه، مصطفی رحیم‌نژاد*، رزان زختاره

مرکز تحقیقات سوخت‌های زیستی و انرژی‌های تجدیدپذیر، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

الکتروود خمیر کربن، حسگر الکتروشیمیایی، رودامین B، نانولوله‌های کربنی، نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید

Keywords:

Carbon paste electrode, Electrochemical sensor, Rhodamine B, Carbon nanotubes, Titanium dioxide nanoparticles

کاربرد غیر مجاز رنگ‌های سنتزی در فرآورده‌های غذایی، اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان دارد و تهدیدی جدی برای نسل‌های آینده‌ی بشر محسوب می‌شود. بنابراین، پژوهش حاضر با هدف ارائه‌ی یک حسگر الکتروشیمیایی کارآمد برای شناسایی رنگ رودامین B (RhB) در نمونه‌های غذایی انجام شد. برای این منظور، از یک الکتروود خمیر کربن (CPE) اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی چندجداره‌ی عامل‌دار شده (F-MWCNTs) و نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید (TiO₂NPs) استفاده شد. فرایند عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی (CNTs) و ریخت شناسی سطح حسگر طراحی شده به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. همچنین، برای دستیابی به بهترین عملکرد حسگر، رفتار الکتروشیمیایی RhB در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE به دقت مورد مطالعه قرار گرفت و متغیرهای گوناگون بهینه شدند. با به کار گرفتن روش ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) مشخص شد که در شرایط بهینه، پاسخ حسگر به RhB در دو محدوده‌ی غلظت $1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-1}$ و $6.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-2}$ nM خطی است و حد تشخیص (LOD)، حد مقدارسنجی (LOQ) و حساسیت حسگر در محدوده‌ی خطی اول به ترتیب برابر با $1/46$ nM، $4/87$ nM و $1.092/0.2$ $\mu A/\mu M \text{ cm}^2$ محاسبه شدند. حسگر پیشنهادی همچنین پایداری، تکرارپذیری و گزینش‌پذیری خود را در اندازه‌گیری RhB به نمایش گذاشت.

دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۰۱

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۲

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: rahimnejad@nit.ac.ir

رجاغ، مینا وفاخواه، مصطفی رحیم‌نژاد، رزان زختاره، ساخت حسگر الکتروشیمیایی اندازه‌گیری رودامین B با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده و نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۴: ۸۷ تا ۱۰۱ (۱۴۰۴).

مقدمه

کاربرد گسترده‌ی رنگ‌های خوراکی در انواع غذاهای فرآوری شده، بهداشت و ایمنی غذایی را به موضوع پرتطرفداری در سراسر جهان تبدیل کرده است. استفاده از رنگ‌ها در صنعت غذا به دلایل گوناگون مانند افزایش جذابیت بصری محصولات غذایی، جبران کاهش رنگ طی فرآوری و ایجاد ظاهر یکنواخت انجام می‌شود. رنگ‌ها ممکن است از منابع طبیعی استخراج شده یا به صورت شیمیایی سنتز شوند و نقش مهمی در پذیرش محصولات غذایی توسط مصرف‌کنندگان ایفا می‌کنند [۱]. مصرف زیاد رنگ‌های خوراکی سنتزی را می‌توان به برخی از مزایای آن‌ها از جمله pH مناسب، پایداری در برابر گرما و اکسایش، احتمال کم آلودگی میکروبی، حالیت خوب در آب، یکنواختی رنگ تحسین برانگیز و مقرون به صرفه بودن نسبت داد. با این حال، گزارش‌های زیادی از اثرات منفی این رنگ‌ها و متابولیت‌های آن‌ها بر سلامت انسان، به ویژه در غلظت‌های بیش از حد مجاز، وجود دارد. رودامین B (RhB) یک رنگ فلورسنت آلی قرمز روشن با خاصیت بازی و بسیار محلول در آب است که به گروه رنگ‌های زانتن^۳ تعلق دارد و به طور قابل توجهی در صنعت نساجی مورد استفاده قرار گرفته است [۲]. این رنگ سنتزی همچنین در صنعت چاپ، چرم، کاغذسازی و رنگ آمیزی آزمایش‌های زیستی و ظروف چینی به کار می‌رود. سمی بودن RhB برای انسان و حیوانات تأیید شده است و مصرف آن به ایجاد مشکلات پوستی، التهاب تنفسی، تحریک چشم، همولیز^۴، تغییرات دژنراتیو^۵ در کبد و کلیه‌ها و تغییرات انکوژنیک^۶ می‌انجامد [۳]. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان^۷ (IARC)، RhB را به عنوان یک سرطان‌زای گروه سوم معرفی کرده و استفاده از آن به عنوان افزودنی غذایی ممنوع شده است؛ اما پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه‌ی ایمنی مواد غذایی، ثابت می‌کند که این رنگ همچنان در برخی از نقاط جهان به طور غیرقانونی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. از این رو، ارائه‌ی روش کارآمدی برای شناسایی و اندازه‌گیری RhB در نمونه‌های گوناگون اهمیت بسزایی دارد. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۸ (HPLC)، الکتروفورز مووین^۹، فلورومتري^{۱۰}، پراکندگی رامان ارتقایافته‌ی سطحی^{۱۱} (SERS)،

طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش^{۱۲} (UV-vis)، طیف‌سنجی فلوروسانس^{۱۳} و سنسج‌های ایمنی^{۱۴} از جمله روش‌های معتبری هستند که در سال‌های اخیر برای شناسایی RhB به کار گرفته شده‌اند؛ اما پیچیدگی، هزینه‌ی زیاد، نیاز به افراد متخصص، وقت‌گیر بودن و مصرف حلال‌های آلی سمی کاربرد آن‌ها را محدود کرده است [۵، ۶]. در مقابل، حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل برخورداری از ویژگی‌های جذابی مانند قیمت مناسب، کارکرد ساده، پاسخ سریع و قابلیت آنالیز در محل، انتخاب مناسبی به عنوان ابزار سنسج به شمار می‌روند [۷، ۸]؛ اگرچه، الکترودهای برهنه^{۱۵} به دلیل انتقال ضعیف الکترون بین RhB و فصل مشترک، اغلب پاسخ مطلوبی را ارائه نمی‌کنند. بنابراین، توسعه‌ی الکترودهای اصلاح‌شده با استفاده از مواد دارای مساحت زیاد، توانایی جذب مناسب و رسانایی الکتریکی مطلوب، مسأله‌ی مهمی است. الکترودهای کربن شیشه‌ای^{۱۶} (GCE) اصلاح‌شده با چارچوب فلزی-آلی^{۱۷} (MOF) نئودیموم [۹]، الکترودهای کربن^{۱۸} (CPE) اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی چندجداره^{۱۹} (MWCNTS) [۱۰]، الکترودهای صفحه-چاپی کربنی^{۲۰} (SPCE) اصلاح‌شده با نانوصفحه‌های گرافن و نانوذره‌های نقره [۱۱]، CPE اصلاح‌شده با نانوصفحه‌های گرافن اکساید [۱۲] و GCE اصلاح‌شده با چارچوب زئولیت ایمیدازولات-۶۷^{۲۱} (ZIF-۶۷) و گرافن اکساید کاهش‌یافته^{۲۲} (rGO) [۱۳] از جمله حسگرهای ارائه‌شده برای شناسایی RhB هستند. علی‌رغم نتایج موفقیت‌آمیز گزارش‌شده در پژوهش‌های گوناگون، با توجه به اهمیت شناسایی بقایای RhB در مواد غذایی و محیط زیست، تلاش‌ها برای معرفی حسگرهای الکتروشیمیایی کارآمد ادامه دارد. در میان انواع الکترودهای کار^{۲۳} (WEs) مورد استفاده در پژوهش‌های الکتروشیمیایی، CPE ابزاری کاملاً شناخته‌شده و پرکاربرد است. این الکترودها به دلیل بهره‌مندی از مزایایی چون روش آماده‌سازی ساده، قیمت مناسب، فرآیند اصلاح و تجدید سطح آسان، بی‌اثری شیمیایی، پاسخ پایدار، جریان پس‌زمینه‌ی کم و سازگاری با محیط زیست، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است [۱۴، ۱۵] و تاکنون آنالیت‌های^{۲۴} متفاوتی مانند آرسنیک [۱۶]،

(۱) Rhodamine B

(۳) Xanthene

(۵) Degenerative

(۷) International Agency for Research on Cancer

(۹) Capillary electrophoresis

(۱۱) Surface enhanced raman scattering

(۱۳) Fluorescence spectroscopy

(۱۵) Bare

(۱۷) Metal-organic frameworks

(۱۹) Multi-walled carbon nanotubes

(۲۱) Zeolite imidazolate framework-67

(۲۳) Working electrodes

(۲) Fluorescent

(۴) Hemolysis

(۶) Oncogenic

(۸) High-performance liquid chromatography

(۱۰) Fluorometry

(۱۲) Ultraviolet visible spectroscopy

(۱۴) Immunoassays

(۱۶) Glassy carbon electrode

(۱۸) Carbon paste electrode

(۲۰) Screen-printed carbon electrode

(۲۲) Reduced graphene oxide

(۲۴) Analytes

این آنالیت با استفاده از CPE بهبود یافته با F-MWCNTs/TiO₂NPs است. پاسخ الکتروشیمیایی RhB در سطح حسگر ارائه شده توسط روش‌های ولتامتری چرخه‌ای^{۱۳} (CV) و ولتامتری پالس تفاضلی^{۱۴} (DPV) بررسی شد و نتایج به دست آمده کارایی F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE را در شناسایی آنالیت به طور کامل تأیید کردند. همچنین، حسگر پیشنهادی در مقایسه با الکترودهای اصلاح شده با هر یک از نانو مواد به طور جداگانه، عملکرد بهتری را ارائه داد که اثر مثبت پدیده‌ی هم‌افزایی^{۱۵} را نشان می‌دهد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

رودامین B (Analytical standard)، پودر گرافیت (Analytical grade)، روغن پارافین (Analytical grade)، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (K₂HPO₄، ≥ ۹۸٪)، دی پتاسیم هیدروژن فسفات (K₂HPO₄، ≥ ۹۸٪)، اسید فسفریک (H₃PO₄، ۹۹٪)، اسید نیتریک (HNO₃، ۶۵٪)، اسید سولفوریک (H₂SO₄، ۹۸٪)، پتاسیم فری سیانید (K₃[Fe(CN)₆]، ≥ ۹۹٪)، پتاسیم فرو سیانید (K₄[Fe(CN)₆]، ≥ ۹۹٪)، سدیم کلرید (NaCl، ۹۹/۵٪)، و پتاسیم کلرید (KCl، ۹۹/۵٪) از شرکت مرک^{۱۶} (آلمان) تهیه شدند. نانولوله‌های کربنی (≥ ۹۵٪) و نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید (۱۸ nm، ۹۹/۹٪) از شرکت یواس ریسرچ نانومتریالز^{۱۷} (آمریکا) خریداری شدند. محلول بافر فسفات^{۱۸} (pH ۷/۰۰، ۰/۱ M، PBS) با مخلوط کردن حجم‌های مناسب از K₂HPO₄، K₂HPO₄ و K₂HPO₄ با غلظت ۱ M تهیه و به عنوان الکترولیت حامل استفاده شد. محلول ذخیره‌ی RhB (۱/۰×۱۰^{-۲} M) با حل کردن مقدار مناسبی از این ماده در آب دی‌یونیزه^{۱۹} تهیه شد.

آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از یک پتانسیواستات/گالوانواستات^{۲۰} (SAMA-۵۰۰، ایران) متصل به یک سل الکتروشیمیایی حاوی سه الکترود مرجع^{۲۱} (Ag | AgCl | KCl ۳ M)، کمی^{۲۲} (سیم پلاتین) و کار (F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE) انجام شدند. برای تنظیم pH الکترولیت از مدول FE۲۰/EL۲۰ (متلر تولدو^{۲۳}، سوئیس) و برای ارزیابی فرایند عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی از طیف‌سنج تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز^{۲۴} (FTIR)

بنزیل پنسیلین^۱ [۱۷]، تارترازین^۲ [۱۸]، وانیلین^۳ [۱۹] و لینورون^۴ [۲۰] با استفاده از بستر خمیر کربن شناسایی شده‌اند. ویژگی‌های CPE با اصلاح ساختار آن تا حد زیادی بهبود پیدا می‌کند. بنابراین، کشف مواد اصلاح‌کننده با مشخصه‌های مطلوب یکی از مهم‌ترین اهدافی است که در پیکربندی حسگرهای الکتروشیمیایی به آن پرداخته می‌شود. در میان انواع اصلاح‌کننده‌ها، نانولوله‌های کربنی^۵ (CNTs) به دلیل بهره‌مندی از ویژگی‌های جذابی همچون ساختار منحصربه‌فرد، مساحت زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، رسانایی الکتریکی مناسب و فعالیت الکتروکاتالیستی^۶ مطلوب، در حوزه‌ی حسگرهای الکتروشیمیایی به جایگاه ویژه‌ای دست یافته‌اند [۲۱]. همچنین، این نانولوله‌ها می‌توانند به منظور ارتقای عملکرد حسگرها با مواد مناسب دیگر مانند نانوذره‌های فلزی و اکسید فلزی، MOFs و پلیمرهای گوناگون ادغام شوند. اگرچه، آب‌دوستی ضعیف، کاربرد CNTs بکر^۷ را در واکنش‌های الکتروشیمیایی دشوار می‌کند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن^۸ (OxFGs)، به ویژه گروه‌های کربونیل، بر فعالیت الکتروشیمیایی CNTs اثرگذار هستند و به عنوان مکان‌های فعال در واکنش‌های کاتالیزوری ایفای نقش می‌کنند. از این رو، عامل‌دار کردن CNTs با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن راه‌کار مناسبی برای بهبود آب‌دوستی و فعالیت الکتروکاتالیستی آن‌ها به نظر می‌رسد [۴]. نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید^۹ (TiO₂NPs) از جمله اکسیدهای فلزات واسطه^{۱۰} (TMO) هستند که برخورداری از ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند قیمت مناسب، زیست‌سازگاری^{۱۱}، سمی نبودن، نسبت سطح به حجم زیاد و رسانایی قابل قبول، آن‌ها را به ماده‌ی مطلوبی برای کاربردهای الکتروشیمیایی تبدیل کرده است [۲۳، ۲۲]. بنابراین، با توجه به مشخصه‌های جذاب هر دو نانوماده، به نظر می‌رسد که حضور هم‌زمان CNTs و TiO₂NPs در ساختار حسگر می‌تواند کارایی آن را بهبود بخشد. در این مطالعه، از ادغام الکتروشیمی و نانوفناوری برای توسعه‌ی ابزار سنجش کارآمدی بر مبنای CPE اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی چندجداره‌ی عامل‌دار شده^{۱۲} (F-MWCNTs) و TiO₂NPs بهره گرفته شد. با توجه به مطالعات انجام شده در زمینه‌ی اندازه‌گیری الکتروشیمیایی RhB، پژوهش حاضر نخستین تلاش برای شناسایی

(۱) Benzylpenicillin

(۳) Vanillin

(۵) Carbon nanotubes

(۷) Pristine

(۹) Titanium dioxide nanoparticles

(۱۱) Bio-compatibility

(۱۳) Cyclic voltammetry

(۱۵) Synergistic

(۱۷) US Research Nanomaterials

(۱۹) Deionized water

(۲۱) Reference electrode

(۲۳) Metler Toledo

(۲) Tartrazine

(۴) Linuron

(۶) Electrocatalytic

(۸) Oxygen-containing functional groups

(۱۰) Transition metal oxides

(۱۲) Functionalized multi-walled carbon nanotubes

(۱۴) Differential pulse voltammetry

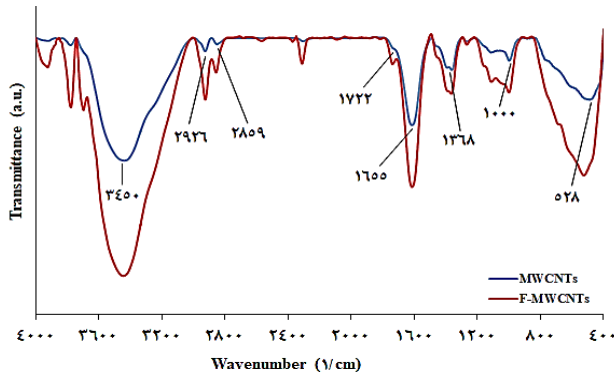
(۱۶) Merck

(۱۸) Phosphate buffer solution

(۲۰) Potentiostat/galvanostat

(۲۲) Auxiliary electrode

(۲۴) Fourier transform infrared spectrometer



شکل ۱- طیف‌های FTIR حاصل از MWCNTs و F-MWCNTs

در عدد موج 3450 1/cm به ارتعاش کششی پیوندهای O-H در گروه‌های هیدروکسیل یا آب جذب سطحی شده مربوط است [۲۵]. افزایش چشم‌گیر شدت این پیک پس از عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی، به دلیل تعداد بیشتر پیوندهای O-H در F-MWCNTs است. همچنین، حضور گروه‌های کربوکسیل، به افزایش آب‌دوستی نانولوله‌ها و جذب آب بیشتر در سطح آن‌ها می‌انجامد که این مورد نیز باعث تشدید پیک مذکور شده است. پیک‌های واقع شده در عدد موج‌های 2926 1/cm و 2859 1/cm به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای C-H در سطح و مناطق نقص نانولوله‌های کربنی مربوط هستند [۲۶]. افزایش شدت این پیک در F-MWCNTs می‌تواند به افزایش تعداد نقص‌های ساختار نانولوله‌ها پس از عامل‌دار کردن نسبت داده شود. پیک‌های واقع شده در 1722 1/cm و 1655 1/cm نیز به ترتیب به ارتعاش کششی پیوندهای C=O و C=C و ارتعاش خمشی پیوند O-H در گروه‌های کربونیل و کربوکسیل و همچنین حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار نانولوله‌ها مربوط است [۲۷، ۲۶]. افزایش شدت پیک مربوط به ارتعاش کششی C=O پس از فرایند عامل‌دار کردن، حضور گروه‌های کربوکسیل در سطح F-MWCNTs را اثبات می‌کند. پیک مربوط به ارتعاشات خمشی C-H در 1368 1/cm و پیک‌های مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-O در محدوده 1000 1/cm تا 1200 1/cm قرار گرفته‌اند [۲۷، ۲۸] و افزایش شدت پیک‌ها پس از عامل‌دار کردن، بیان‌گر بیشتر شدن گروه‌های عاملی اکسیدی و هیدروکربنی در سطح نانولوله‌های کربنی است. پیک قرار گرفته در 528 1/cm به ارتعاش خمشی پیوندهای C=C در ساختارهای آروماتیک مربوط است [۲۹]. این پیوند به دلیل متقارن بودن، ارتعاشی که بتواند توسط پرتوی فرسوخ ایجاد شده و با استفاده از شناساگر FTIR شناسایی شود، ایجاد نمی‌کند و تنها در حالتی که تقارن آن با اضافه شدن گروه‌های اکسیدی تغییر کند، در طیف FTIR پیک جذب نشان می‌دهد. پس از عامل‌دار کردن،

مدل Spectrum Two (پرکین المر^۱، آمریکا) استفاده شد. ریخت شناسی سطح الکترودهای برهنه و اصلاح‌شده و ترکیب عناصر تشکیل‌دهنده الکتروده کار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FESEM) و طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس^۳ (EDS) مدل MIRA^۳ (تسکان^۴، جمهوری چک) مورد بررسی قرار گرفتند.

عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی

برای عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی، $1/0000 \text{ g}$ MWCNTs به 100 mL از مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک با نسبت حجمی (۱:۳) افزوده شده و به مدت 6 h فراصوت شد. سپس، نمونه با آب دیونیزه شست‌وشو داده شد تا به pH خنثی برسد و سرانجام به مدت 1 شب در آن خلأ با دمای 60°C خشک شد [۲۴، ۲۱].

ساخت الکترودهای کار

برای تهیه الکتروده خمیر کربن برهنه، ابتدا سه قطره روغن پارافین به $0.5/000 \text{ g}$ پودر گرافیت افزوده شده و مخلوط به مدت 30 min در هاون ساییده شد تا خمیر نرم و یکنواختی فراهم شود [۱۵]. پس از آن، خمیر به دست آمده به کمک یک سیم مسی درون لوله‌ی شیشه‌ای باریکی با دو سر باز به قطر 3 mm ، فشرده و به طور کامل یک‌دست شد. سیم مسی که از یک سمت درون خمیر کربن است و از سمت دیگر توسط رابط به پتانسیواستات وصل می‌شود، اتصال الکتریکی را برقرار می‌کند. پیش از هر بار استفاده از الکتروده، سطح خمیری آن به صورت دایره‌ای روی کاغذ فشرده شد تا سطحی یکنواخت، هموار و آینه‌ای حاصل شود. برای ساخت الکترودهای اصلاح‌شده نیز از همین روش استفاده شد و تنها در ابتدا مقدار مشخصی از وزن پودر گرافیت طبق محاسبات به اصلاح‌کننده‌ی مورد نظر اختصاص داده شد.

آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

از سس فلزلی (مهرام) و نوشیدنی توت‌فرنگی (موگو موگو) به عنوان نمونه‌ی حقیقی برای شناسایی الکتروشیمیایی RhB استفاده شد. $10/0000 \text{ g}$ سس فلزلی و 10 mL نوشیدنی به طور جداگانه با الکترولیت حامل مخلوط شده و پس از 10 min فراصوت از کاغذ واتمن^۵ شماره‌ی ۱ عبور داده شدند تا ذره‌های حل‌نشده جدا شوند.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی بدون عامل و عامل‌دار شده با استفاده از

آنالیز FTIR

طیف‌های FTIR نانولوله‌های کربنی بدون عامل و عامل‌دار شده در شکل ۱ نمایش داده شده است. مطابق با این شکل، پیک پهن قرار گرفته

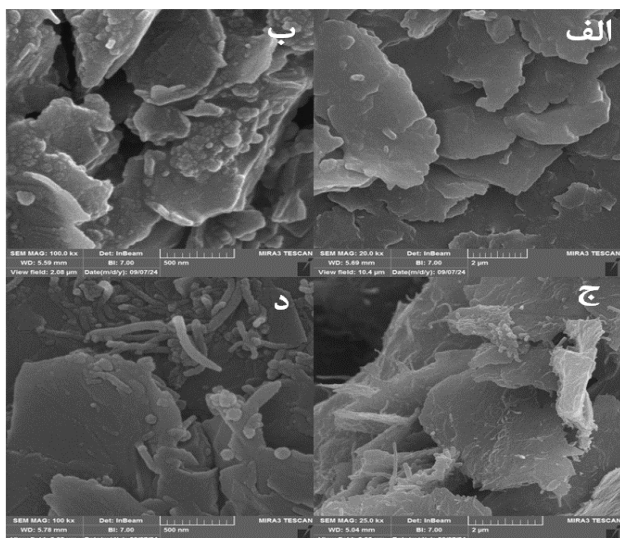
(۱) PerkinElmer

(۳) Energy dispersive X-ray spectrometer

(۵) Whatman

(۲) Field emission scanning electron microscope

(۴) TESCAN



شکل ۲- تصاویر FESEM از سطوح الف) CPE، ب) $\text{TiO}_2\text{NPs/CPE}$ ، ج) F-MWCNTs/CPE و د) $\text{F-MWCNTs/TiO}_2\text{NPs/CPE}$

شدت پیک‌ها افزایش و اختلاف پتانسیل میان آن‌ها (ΔE_p) کاهش یافته است. جریان بیشتر و ΔE کمتر پیک‌های اکسایش و کاهش از سهولت انتقال بار میان زوج ردوکس و سطح الکتروود کار حکایت دارد که دلیل آن را می‌توان در رسانایی الکتریکی و سطح زیاد اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده جست‌وجو کرد. بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکتروود پدیده‌ای است که از ویژگی‌های منحصر به فرد نانومواد مورد استفاده برای اصلاح سطح آن نشأت می‌گیرد. فعالیت الکتروکاتالیستی عالی نانومواد یکی از مهم‌ترین دلایل کاربرد گسترده‌ی آن‌ها در واکنش‌های شیمیایی متعدد است. به دلیل سرعت انتقال بار قابل توجه و سطح ویژه‌ی بزرگ‌تر، مواد نانوساختار می‌توانند مکان‌های جذب فراوانی را در سطح الکتروودهای کار ایجاد کنند [۳۰]. در این میان، بیشترین جریان و کمترین ΔE_p به الکتروود اصلاح‌شده با TiO_2NPs و F-MWCNTs به صورت هم‌زمان تعلق داشت. بنابراین، می‌توان استنباط کرد که حضور هم‌زمان این دو نانوماده در ساختار الکتروود و بهره‌مندی از اثر هم‌افزایی، تعداد مکان‌های فعال، سرعت انتقال الکترون و فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود را به‌طور چشم‌گیری افزایش داده است.

EIS، روش ارزشمندی برای به‌دست آوردن ویژگی‌های سطحی، پارامترهای جنبشی و انتقال جرم و مقاومت الکتروودهای کار در برابر انتقال بار است. به کمک نمودارهای نایکوئیست^۳ حاصل از این روش، که عمدتاً به صورت نیم‌دایره‌ای که خط راستی در امتداد آن قرار دارد شکل می‌گیرند، می‌توان به نکات جالبی در مورد چگونگی انتقال بار و مقاومت‌هایی که در برابر آن وجود دارد، پی برد. به‌طور کلی، نیم‌دایره در فرکانس‌های زیاد پدیدار می‌شود و قطر آن به مقاومت در برابر انتقال بار^۴ (R_{ct}) در فصل مشترک الکتروود کار و الکتروولیت اشاره دارد.

تقارن این پیوند دست‌خوش تغییر بیشتری شده و بنابراین شدت پیک آن افزایش پیدا کرده است که اثبات دیگری بر حضور گروه‌های کربوکسیل در سطح نانولوله‌های کربنی است.

مشخصه‌یابی الکتروودهای کار با استفاده از FESEM و EDS

از آنجایی که اصلاح سطح الکتروودها بر سطح فعال آن‌ها و مناطق جذب آنالیت اثرگذار است، بررسی ساختار و مشخصه‌های سطح الکتروودهای کار یکی از مراحل مهم در مطالعات الکتروشیمیایی به‌شمار می‌رود. بنابراین، سطح الکتروودهای کار توسط فیس^۱ مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۲). با توجه به شکل ۲-الف، مشخص است که سطح CPE اصلاح‌نشده از صفحات گرافیتی جداگانه و یکنواخت تشکیل شده است؛ در حالی که شکل ۲-ب، افزوده شدن نانوذره‌های کروی شکل TiO_2 به ورقه‌های گرافیت را نمایش می‌دهد که می‌تواند بر بهبود سطح مؤثر الکتروود اثرگذار باشد. توزیع نسبتاً یکنواخت F-MWCNTs در ماتریس کربنی با توجه به ساختار لوله‌ای آن در شکل ۲-ج مشخص است که در افزایش کانال‌های انتقال الکترون نقش دارد. مشاهده‌ی هم‌زمان نقاط کروی و رشته‌های کربنی در شکل ۲-د نشان‌دهنده‌ی اصلاح موفق سطح الکتروود با $\text{F-MWCNTs/TiO}_2\text{NPs}$ است که در مقایسه با الکتروودهای قبلی می‌تواند سطح مؤثر بیشتری را فراهم کرده و جذب آنالیت را آسان‌تر کند. برای ارزیابی دقیق‌تر ساختار الکتروود اصلاح‌شده‌ی نهایی و مشخص شدن عناصر تشکیل‌دهنده‌ی آن از آنالیز EDS استفاده شد. با توجه به شکل ۳، حضور عناصر کربن ($67/03\% \text{ W}$)، اکسیژن ($28/65\% \text{ W}$) و تیتانیوم ($4/32\% \text{ W}$) در $\text{F-MWCNTs/TiO}_2\text{NPs/CPE}$ مشخص است. این نتیجه تأیید می‌کند که F-MWCNTs و TiO_2NPs با موفقیت در پیکره‌ی خمیر کربن توزیع شده‌اند.

ارزیابی الکتروشیمیایی سطح الکتروودهای کار

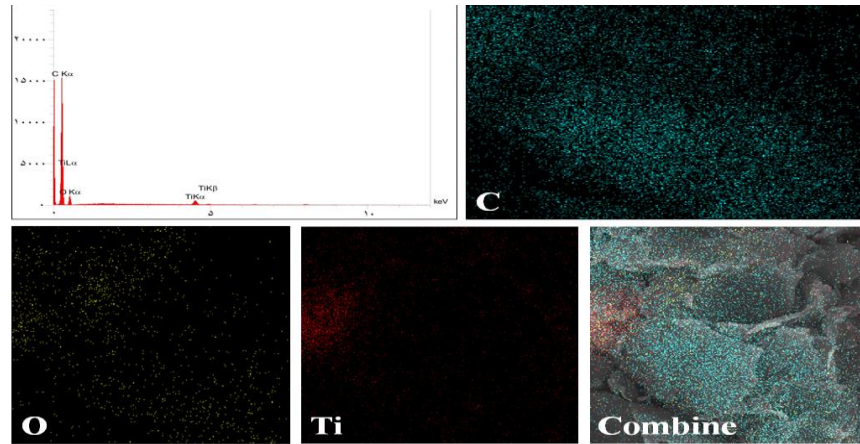
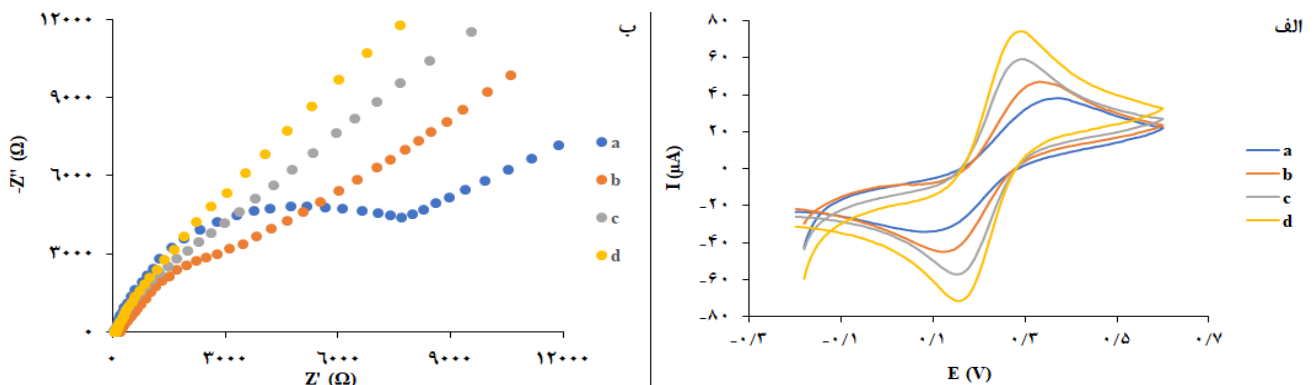
از آنجایی که ویژگی‌های مواد اصلاح‌کننده و نحوه‌ی اصلاح سطح الکتروودها بر مساحت آن‌ها، رسانایی و سرعت انتقال بار اثرگذار است، عملکرد الکتروودها کاملاً به این دو عامل بستگی دارد. بنابراین، ارزیابی ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکتروودهای برهنه و اصلاح‌شده و همچنین مقایسه‌ی عملکرد آن‌ها که با استفاده از روش‌های CV و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۲ (EIS) انجام می‌شود، ضروری به‌نظر می‌رسد. در شکل ۴-الف، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای CPE، $\text{TiO}_2\text{NPs/CPE}$ ، F-MWCNTs/CPE و $\text{F-MWCNTs/TiO}_2\text{NPs/CPE}$ در محلول ۱ mM زوج ردوکس $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و $[\text{KCl}] (0/1 \text{ M})$ رسم شده است. با توجه به این شکل، در سطح همه‌ی الکتروودها یک جفت پیک ردوکس مشاهده می‌شود؛ اما پس از هر مرحله اصلاح سطح،

(۱) FESEM

(۳) Nyquist

(۲) Electrochemical impedance spectroscopy

(۴) Charge transfer resistance

شکل ۳- طیف EDS و تصاویر نقشه‌ی عنصری F-MWCNTs/TiO_۲NPs/CPEشکل ۴- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و ب) نمودارهای نایکوئیست (a) CPE، (b) TiO_۲NPs/CPE، (c) F-MWCNTs/CPE و (d) F-MWCNTs/TiO_۲NPs/CPE در محلول ۱ mM زوج ردوکس [Fe(CN)_۶]^{۳-۴-} و KCl (۰/۱ M)

نیم‌دایره به یک خط تقریباً صاف تبدیل شد که کاهش قابل توجه R_{ct} را در سطح الکتروود نشان می‌دهد. بنابراین، در مقایسه با سایر الکتروودهای کار، بهترین پاسخ با کمترین مقدار مقاومت به F-MWCNTs/TiO_۲NPs/CPE تعلق داشت که می‌تواند به حضور هم‌زمان دو اصلاح‌کننده نسبت داده شود. در پایان، از داده‌های امپدانس چنین برآورد می‌شود که F-MWCNTs/TiO_۲NPs/CPE قادر است سرعت انتقال بار را به شکل چشمگیری افزایش دهد و نتایج CV و EIS با یکدیگر هماهنگی کامل دارند.

محاسبه‌ی سطح فعال الکتروودهای کار

کرونوکولومتري^۱ (CC)، یک روش مرحله‌ای و سودمند در زمینه‌ی مطالعات الکتروشیمیایی است که تغییرات بار (کولمب^۲) در مقابل زمان را نمایش می‌دهد و محاسبه‌ی سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروودهای کار گوناگون از جمله کاربردهای آن است. شکل ۵-الف، کرونوکولوگرام‌های به‌دست آمده از CPE، TiO_۲NPs/CPE، F-MWCNTs/CPE و F-MWCNTs/TiO_۲NPs/CPE را در محلول ۱ mM زوج ردوکس [Fe(CN)_۶]^{۳-۴-} و KCl (۰/۱ M) نمایش می‌دهد.

از این‌رو، می‌توان قطر نیم‌دایره را به‌عنوان پارامتر مفیدی برای ارزیابی محدودیت‌های سینتیکی فرآیند انتقال بار در نظر گرفت؛ به‌طوری که کاهش یا جایگزینی آن با یک خط نسبتاً صاف نشان‌دهنده‌ی تسهیل انتقال الکترون در نزدیکی سطح الکتروود کار است. همچنین، خطی که در ادامه‌ی نیم‌دایره و در فرکانس‌های کم پدید می‌آید، با پدیده‌ی انتشار و فرآیندهای انتقال جرم در ارتباط است. داده‌های EIS حاصل از CPE، TiO_۲NPs/CPE، F-MWCNTs/CPE و F-MWCNTs/TiO_۲NPs/CPE در محلول ۱ mM زوج ردوکس [Fe(CN)_۶]^{۳-۴-} و KCl (۰/۱ M) در شکل ۴-ب رسم شده‌اند. با توجه به شکل، الکتروود برهنه بزرگ‌ترین نیم‌دایره را تشکیل داده است و بنابراین بیشترین مقدار R_{ct} به آن تعلق دارد. این در حالی است که کاهش قطر نیم‌دایره پس از اصلاح سطح الکتروود با TiO_۲NPs، بیان‌گر تسریع انتقال بار در سطح TiO_۲NPs/CPE است. پس از اصلاح سطح CPE با F-MWCNTs، شیب نیم‌دایره کاهش چشمگیری پیدا کرد که از عملکرد عالی نانولوله‌های کربنی در افزایش رسانایی و مسیرهای انتقال بار و کاهش R_{ct} حکایت دارد. سرانجام، برای الکتروود اصلاح‌شده با TiO_۲NPs و F-MWCNTs به‌صورت هم‌زمان،

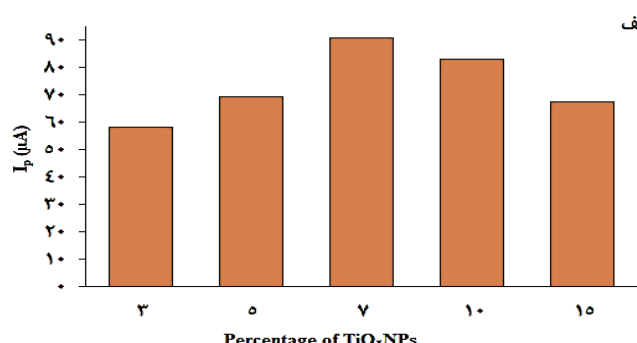
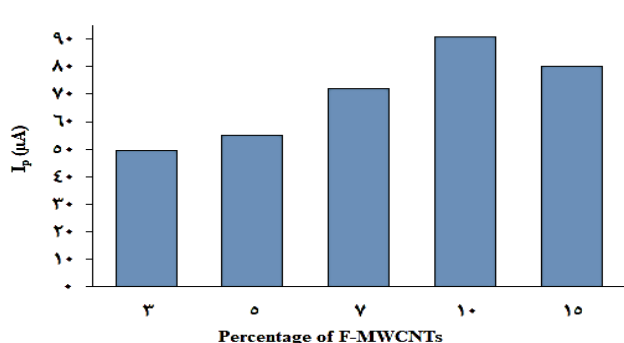
(۱) Chronocoulometry

(۲) Coulomb

جدول ۱- اثر مقادیر گوناگون الف (TiO₂NPs) و ب (F-MWCNTs) بر اکسایش الکتروشیمیایی M RhB 10⁻⁴ × 1/0 در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE

| آزمایش DPV | مقدار TiO ₂ NPs در F-MWCNTs/TiO ₂ NPs/CPE | مقدار F-MWCNTs در F-MWCNTs/TiO ₂ NPs/CPE | جریان پیک اکسایشی RhB در سطح F-MWCNTs/TiO ₂ NPs/CPE (μA) | پتانسیل پیک اکسایشی RhB در سطح F-MWCNTs/TiO ₂ NPs/CPE (V) |
|------------|---|---|---|--|
| ۱ | ۳٪ | ۱۰٪ | ۵۸/۳۹۹ | ۰/۸۹۱ |
| ۲ | ۵٪ | ۱۰٪ | ۶۹/۳۷۲ | ۰/۸۹۳ |
| ۳ | ۷٪ | ۱۰٪ | ۹۰/۹۵۹ | ۰/۸۹۲ |
| ۴ | ۱۰٪ | ۱۰٪ | ۸۳/۰۶۰ | ۰/۸۹۰ |
| ۵ | ۱۵٪ | ۱۰٪ | ۶۷/۴۹۵ | ۰/۸۹۱ |
| ۶ | ۱۰٪ | ۳٪ | ۴۹/۳۳۶ | ۰/۸۹۱ |
| ۷ | ۱۰٪ | ۵٪ | ۵۵/۰۵۹ | ۰/۸۹۲ |
| ۸ | ۱۰٪ | ۷٪ | ۷۲/۱۷۲ | ۰/۸۹۰ |
| ۹ | ۱۰٪ | ۱۵٪ | ۶۴/۱۶۵ | ۰/۸۹۰ |

الف

شکل ۷- اثر مقادیر گوناگون الف (TiO₂NPs) و ب (F-MWCNTs) بر اکسایش الکتروشیمیایی M RhB 10⁻⁴ × 1/0 در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در محلول بافر فسفات (۰/۱ M، pH ۷/۰۰) حاوی NaCl (۱۰۰ mM) در سرعت روبش ۱۰۰ mV/s

بررسی اثر pH الکتروولت بر رفتار الکتروشیمیایی RhB

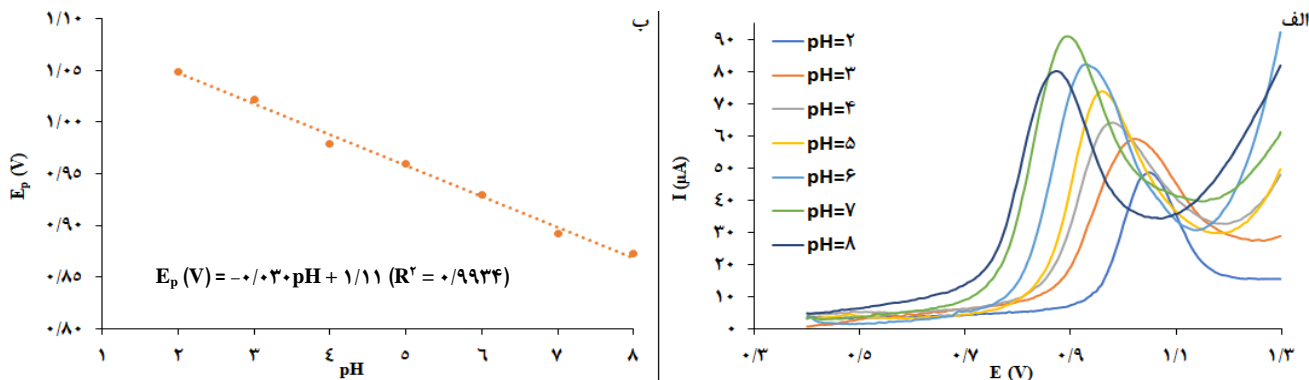
عملکرد حسگر ساخته شده و مکانیزم واکنش با توجه به pH الکتروولت متغیر است. بنابراین، اثر این پارامتر بر عملکرد حسگر پیشنهادی بررسی شد. شکل ۸-الف، اثر pH الکتروولت را بر جریان اکسایشی F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE نسبت به M RhB 10⁻⁴ × 1/0 نشان می‌دهد که توسط روش DPV در محلول بافر فسفات ۰/۱ M حاوی سدیم کلرید ۱۰۰ mM با pH های گوناگون (از ۲/۰۰ تا ۸/۰۰) انجام شده است و وابستگی جریان و پتانسیل پیک های اکسایشی RhB را به pH الکتروولت آشکار می‌کند. همچنین، بیشترین جریان پیک اکسایشی RhB در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در pH ۷/۰۰ مشاهده می‌شود. به همین دلیل، pH ۷/۰۰ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. جابه‌جایی پتانسیل پیک های RhB در جهت منفی همراه با افزایش pH دلیلی بر مشارکت پروتون ها در واکنش الکتروشیمیایی این ماده است. میان پتانسیل پیک های RhB و pH محلول رابطه‌ای خطی وجود دارد (شکل ۸-ب) که توسط معادله‌ی رگرسیون (($E_p (V) = -0.030 \cdot pH + 1.11$ ($R^2 = 0.9934$) نزدیک بودن شیب این معادله به نصف مقدار تئوری حاصل از معادله‌ی نرنست^۱ ($-0.059 V/pH$) نشان می‌دهد که تعداد پروتون های مبادله شده در فرایند اکسایش RhB، نصف الکترون ها است.

و کمترین پتانسیل پیک، بهترین فعالیت الکتروکاتالیستی را ارائه داد و به عنوان الکتروود بهینه برای شناسایی RhB انتخاب شد.

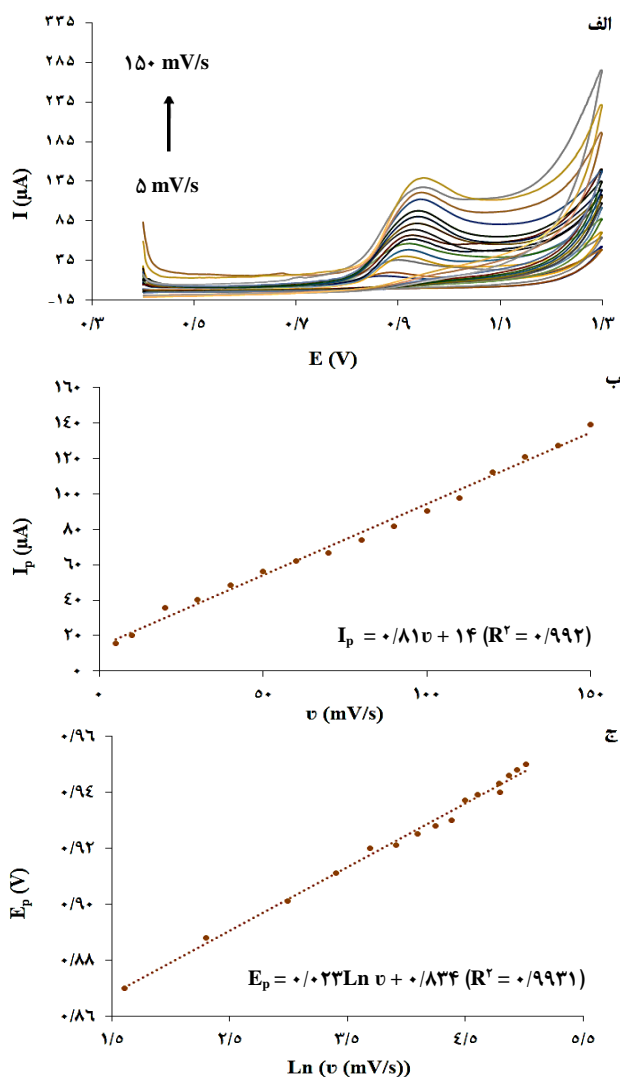
تعیین نسبت بهینه‌ی اصلاح‌کننده‌ها

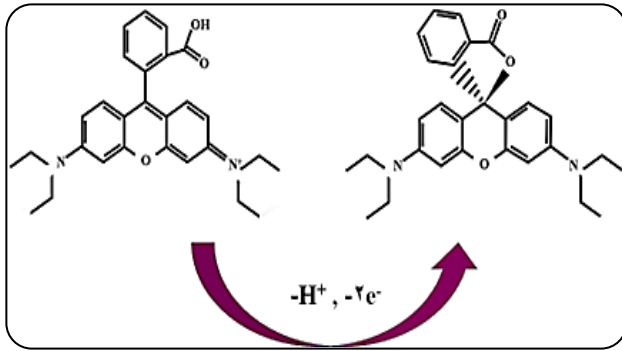
بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر شناسایی آنالیت در ارتقای عملکرد حسگر پیشنهادی نقش بسزایی دارد. بنابراین، در گام نخست، نسبت دو اصلاح‌کننده بهینه شد. به این صورت که ابتدا پنج الکتروود F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE حاوی مقادیر گوناگون از TiO₂NPs (۳٪، ۵٪، ۷٪، ۱۰٪ و ۱۵٪) ساخته شدند؛ در حالی که مقدار F-MWCNTs ثابت و برابر با ۱۰٪ بود. اثر مقدار TiO₂NPs بر اکسایش الکتروشیمیایی M RhB 10⁻⁴ × 1/0 در محلول بافر فسفات (۰/۱ M، pH ۷/۰۰) حاوی سدیم کلرید ۱۰۰ mM در سرعت روبش ۱۰۰ mV/s به کمک روش DPV مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۷-الف نمایش داده شده است، بهترین پاسخ با استفاده از الکتروود حاوی ۷٪ TiO₂NPs به دست آمد؛ به‌طور مشابه، مقدار بهینه‌ی F-MWCNTs نیز برابر با ۱۰٪ تعیین شد (شکل ۷-ب). بنابراین، اصلاح سطح CPE با اختصاص دادن ۷٪ از وزن کل خمیر به TiO₂NPs و ۱۰٪ آن به F-MWCNTs انجام شد. جزئیات مربوط به این بخش در جدول ۱ قابل مشاهده است.

(1) Nernst equation

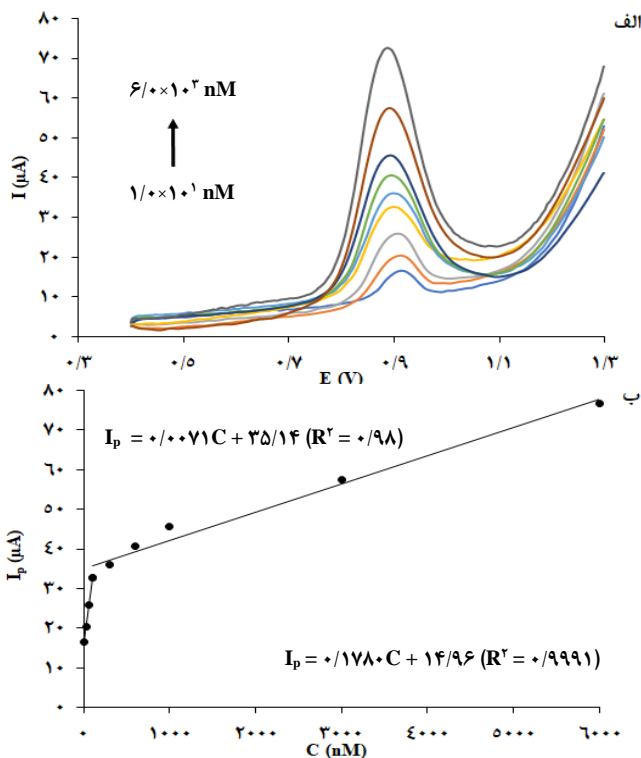


شکل ۸-الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی 1.0×10^{-4} M RhB در محلول بافر فسفات 0.1 M حاوی 1.0 mM NaCl در pH های متفاوت ($2.00-8.00$) در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در سرعت روبش 0.10 mV/s (ب) نمودار تغییرات پتانسیل پیک‌های اکسایشی RhB بر حسب pH





شکل ۱۰- مکانیزم احتمالی اکسایش RhB در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE



شکل ۱۱- الف) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی RhB با غلظت‌های متنوع در محلول بافر فسفات (۰/۱ M، pH ۷/۰۰) حاوی NaCl (۱۰۰ mM) در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در سرعت روبش ۱۰۰ mV/s. ب) نمودار کالیبراسیون بر مبنای پاسخ‌های DPV

حساسیت یک حسگر الکتروشیمیایی عامل مهمی است که از تقسیم شیب منحنی کالیبراسیون بر سطح الکتروفعال الکتروکاتود کار به دست می‌آید. با توجه به محدوده خطی گسترده، LOD کم و حساسیت مطلوب حسگر طراحی شده، می‌توان نتیجه گرفت که عملکرد F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در اندازه‌گیری RhB، با وجود طراحی ساده و قیمت مناسب آن، کاملاً رضایت‌بخش و قابل مقایسه با سایر حسگرهای ارائه شده برای این ماده است (جدول ۲).

$$E_{pa} = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{RTK^{\circ}}{nF}\right) + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln v \quad (2)$$

در این معادله، E° ، T ، R ، F ، n و α به ترتیب پتانسیل ردوکس فرمال (V)، دمای مطلق (K)، ثابت جهانی گازها (J/mol K)، ثابت فارادی (۹۶۴۸۵ C/mol)، ثابت سرعت واکنش (۱/s)، تعداد الکترون‌های مبادله شده و ضریب انتقال الکترون را نشان می‌دهند. با استفاده از معادله‌ی رگرسیون به دست آمده از شکل ۹-ج (با $E_p = 0.023 \ln v + 0.834$ ($R^2 = 0.9931$)) معادله‌ی ۲ و قرار دادن α برابر با ۰/۵، برای فرایندهای الکتروشیمیایی کاملاً برگشت‌ناپذیر، مقدار n برابر با ۲/۲۵ محاسبه شد. بنابراین، بر مبنای اطلاعات حاصل از مطالعه‌ی اثر pH و v بر رفتار الکتروشیمیایی RhB، می‌توان دریافت که واکنش الکتروشیمیایی این ماده در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE فرایند اکسایش برگشت‌ناپذیری است که با مبادله‌ی دو الکترون و یک پروتون همراه است. مکانیزم احتمالی واکنش RhB در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در شکل ۱۰ قابل مشاهده است.

تعیین محدوده‌ی خطی غلظت و محاسبه‌ی حد تشخیص

بررسی تغییرات جریان پیک‌های ردوکس در غلظت‌های متنوع آنالیت، راه‌کار شناخته شده‌ای برای سنجش حساسیت حسگر و همچنین تعیین ناحیه‌ی خطی، حد تشخیص (LOD) و حد مقدارسنجی (LOQ) محسوب می‌شود. برای دستیابی به این اهداف، از روش DPV که از ویژگی‌هایی چون تشخیص سریع و حساسیت مطلوب بهره‌مند است، برای اندازه‌گیری کمی RhB استفاده شد. شکل ۱۱-الف، ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی RhB را در محلول بافر فسفات (۰/۱ M، pH ۷/۰۰) حاوی سدیم کلرید ۱۰۰ mM در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در سرعت روبش ۱۰۰ mV/s و در غلظت‌های گوناگون این ترکیب نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، با افزایش غلظت RhB، جریان پیک‌های اکسایشی آن افزایش یافته‌اند. همچنین، نمودار کالیبراسیون (شکل ۱۱-ب) نشان می‌دهد که جریان پیک‌های اکسایشی RhB در دو محدوده‌ی غلظت 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-2} nM بر اساس معادله‌ی رگرسیون $I_p = 0.1780C + 14/96$ ($R^2 = 0.9991$) و 1.0×10^{-2} - 6.0×10^{-3} nM بر اساس معادله‌ی رگرسیون $I_p = 0.0071C + 35/14$ ($R^2 = 0.98$) به صورت خطی تغییر می‌کند. بنابراین، LOD و LOQ بر مبنای معادله‌های ۳/s/m و ۱۰s/m (m: شیب منحنی کالیبراسیون و s: انحراف استاندارد محلول شاهد^(۳)) برابر با ۱/۴۶ nM و ۴/۸۷ nM محاسبه شدند. همچنین، حساسیت حسگر پیشنهادی برابر با $1092/02 \mu A/\mu M \text{ cm}^2$ به دست آمد. حساسیت حسگر به عنوان تغییرات مشاهده شده در سیگنال خروجی به ازای تغییرات ایجاد شده در مقدار محرک ورودی تعریف می‌شود.

(۱) Limit of detection

(۲) Limit of quantification

(۳) Blank

جدول ۲- مقایسه‌ی عملکرد F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE با سایر حسگرهای الکتروشیمیایی مورد استفاده برای شناسایی RhB

| منبع | حساسیت ($\mu\text{A}/\mu\text{M cm}^2$) | LOD (nM) | محدوده‌ی خطی (nM) | الکترولیت | روش | الکتروود |
|------------|--|-----------------------|--|--------------------|-------|-----------------------------------|
| [۳۲] | - | ۶/۰۰ | $2/0 \times 10^{-1} - 1/0 \times 10^{-3}$ $1/0 \times 10^{-3} - 2/0 \times 10^{-4}$ | PBS (pH ۶/۰۰) | SDLSV | MnO ₂ NRs-ERGO/GCE |
| [۷] | - | $8/00 \times 10^{-2}$ | $5/0 \times 10^{-3} - 5/0 \times 10^{-4}$ | PBS (pH ۶/۰۰) | DPV | GOQDs/GCE |
| [۴] | - | ۳/۲۰ | $5/0 \times 10^{-1} - 1/0 \times 10^{-5}$ | PBS (pH ۶/۵۰) | DPV | F-MWCNT/GCE |
| [۵] | - | ۶/۰۰ | $1/0 \times 10^{-1} - 1/0 \times 10^{-4}$ | PBS (pH ۶/۵۰) | SDLSV | MWCNT-PEI/GCE |
| [۳۳] | - | ۶/۰۰ | $1/0 \times 10^{-1} - 2/0 \times 10^{-4}$ | HAc-NaAc (pH ۶/۶۰) | LSV | CuO ₂ NRs-ERGO/GCE |
| [۹] | - | ۳/۶۰ | $8/0 \times 10^{-1} - 2/0 \times 10^{-3}$ $2/0 \times 10^{-3} - 4/0 \times 10^{-2}$ | PBS (pH ۶/۰۰) | DPV | Nd-MOF/GCE |
| [۳۴] | - | $3/78 \times 10^{-2}$ | $1/0 \times 10^{-2} - 4/0 \times 10^{-2}$ | PBS (pH ۷/۲۰) | CV | GASDSS/CPE |
| پژوهش حاضر | ۱۰۹۲/۰۲ | ۱/۴۶ | $1/0 \times 10^{-1} - 6/0 \times 10^{-2}$ | PBS (pH ۷/۰۰) | DPV | F-MWCNTs/TiO ₂ NPs/CPE |

جدول ۳- نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری RhB در نمونه‌های واقعی با استفاده از F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE

| نمونه | مقدار افزوده‌شده (nM) | مقدار یافت‌شده (nM) | RSD (%، n = ۵) | بازیابی (%) |
|-------------------|-----------------------|---------------------|----------------|-------------|
| سس فلفلی | ۰/۰۰ | - | - | - |
| | ۳۰/۰۰ | ۲۸/۶۹ | ۱/۶۴ | ۹۵/۶۵ |
| | ۶۰/۰۰ | ۵۷/۶۹ | ۱/۲۴ | ۹۶/۱۵ |
| نوشیدنی توت‌فرنگی | ۰/۰۰ | - | - | - |
| | ۳۰/۰۰ | ۳۰/۱۳ | ۱/۳۱ | ۱۰۰/۴۳ |
| | ۶۰/۰۰ | ۵۹/۱۲ | ۱/۲۱ | ۹۸/۵۴ |
| | ۱۰۰/۰۰ | ۹۸/۲۴ | ۱/۰۱ | ۹۸/۲۴ |

Mg²⁺ و Cu²⁺ با غلظت ۱۰۰ برابر RhB بررسی شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده که در جدول ۴ قابل مشاهده هستند، جریان پیک اکسایشی RhB در حضور انواع مداخله‌گرها تغییر چشم‌گیری نداشته است (کمتر از ۵٪) و می‌توان نتیجه گرفت که F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE از گزینش‌پذیری مطلوبی بهره‌مند است. برای ارزیابی پایداری F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE آنالیز DPV پس از یک ماه قرار گرفتن الکتروود در دمای محیط، تکرار شده و پاسخ آن با پاسخ اولیه‌ی الکتروود مقایسه شد. کاهش ۳/۶۲ درصدی در جریان تولیدشده پس از یک ماه، حاکی از پایداری فوق‌العاده‌ی حسگر پیشنهادی است. برای ارزیابی تکرارپذیری و قابلیت تولید مجدد حسگر، جریان حاصل از اکسایش الکتروشیمیایی RhB $1/0 \times 10^{-4}$ M در محلول بافر فسفات (۰/۱ M، pH ۷/۰۰) حاوی سدیم کلرید ۱۰۰ mM در پنج چرخه به‌ترتیب با یک الکتروود و پنج الکتروود ساخته‌شده به روش مشابه، ثبت شده و مقادیر RSD برابر با ۳/۱۱٪ و ۱/۵۶٪ محاسبه شدند. با به‌دست آمدن RSD ناچیز در هر دو حالت،

اندازه‌گیری RhB در نمونه‌های حقیقی

برای سنجش کارایی و عملکرد حسگر طراحی شده در شناسایی RhB در نمونه‌های واقعی، از F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE برای تعیین مقدار این رنگ در سس فلفلی و نوشیدنی توت‌فرنگی استفاده شد. برای این منظور، نمونه‌های خوراکی با محلول بافر فسفات (۰/۱ M، pH ۷/۰۰) حاوی سدیم کلرید ۱۰۰ mM رقیق شده و اندازه‌گیری RhB به‌کمک آنالیز DPV و روش افزایش استاندارد انجام شد؛ به‌این ترتیب که جریان به‌دست آمده از نمودار ولتامتری پالس تفاضلی RhB در نمونه‌های واقعی در هر مرحله، در معادله‌ی رگرسیون مستخرج از شکل ۱۱-ب، قرار گرفت تا غلظت RhB مجهول محاسبه شود. مقادیر رضایت‌بخش انحراف استاندارد نسبی^۱ (RSD) و بازیابی (به‌دست آمده از فرمول ۳) که در جدول ۳ قابل رؤیت هستند، ثابت می‌کند که F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE از دقت مناسب برای اندازه‌گیری RhB در نمونه‌های واقعی بهره‌مند است.

$$\text{بازیابی (\%)} = \frac{\text{مقدار ماده‌ی یافت‌شده}}{\text{مقدار ماده‌ی افزوده‌شده}} \times 100 \quad (3)$$

بررسی گزینش‌پذیری، پایداری، تکرارپذیری^۲ و قابلیت تولید مجدد^۳ حسگر

یکی از عوامل تعیین‌کننده‌ی کارایی حسگر پیشنهادی، گزینش‌پذیری آن در حضور مداخله‌گرهایی^۴ است که ممکن است در محیط وجود داشته باشند و در شناسایی الکتروشیمیایی آنالیت اختلال ایجاد کنند. بنابراین، گزینش‌پذیری حسگر طراحی شده با ثبت ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی RhB $1/0 \times 10^{-4}$ M در محلول بافر فسفات (۰/۱ M، pH ۷/۰۰) حاوی سدیم کلرید ۱۰۰ mM در سطح F-MWCNTs/TiO₂NPs/CPE در سرعت روبش ۱۰۰ mV/s و در حضور گلوکز، ساکارز، اسید سیتریک، Na⁺، K⁺، Ca²⁺، Cl⁻، Zn²⁺

(۱) Relative standard deviation

(۲) Repeatability

(۳) Reproducibility

(۴) Interferers

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، از F-MWCNTs و TiO_2NPs استفاده شد تا پیکره‌ی CPE اصلاح شده و حسگر حساس و معتبری برای اندازه‌گیری رنگ سنتزی RhB طراحی شود. بررسی رفتار الکتروشیمیایی RhB در سطح CPE، $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{CPE}$ ، F-MWCNTs/CPE و F-MWCNTs/ $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{CPE}$ با استفاده از روش DPV آشکار کرد که حضور هم‌زمان دو اصلاح‌کننده‌ی مناسب در ماتریس کربنی، در بهبود سیگنال پاسخ نقش مهمی ایفا می‌کند. به‌علاوه، با به‌کار گرفتن روش CV مشخص شد که مکانیزم واکنش اکسایش RhB در سطح F-MWCNTs/ $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{CPE}$ با جذب سطحی کنترل می‌شود. CPE بهبودیافته با F-MWCNTs/ TiO_2NPs همچنین پایداری و تکرارپذیری عالی در تشخیص RhB به‌نمایش گذاشت. با توجه به طراحی ساده و کم‌هزینه و حساسیت، گزینش‌پذیری و قابلیت بازیابی مطلوب، به‌نظر می‌رسد حسگر ساخته شده در تشخیص RhB در نمونه‌های واقعی چشم‌انداز روشنی دارد.

جدول ۴- اثر حضور مداخله‌گرها با غلظت 1.0×10^{-2} M بر جریان پیک‌های اکسایشی RhB 1.0×10^{-4} M

| مداخله‌گر | جریان پیک RhB (μA) | RSD (%، n = 3) |
|------------------|---------------------------------|----------------|
| - | ۹۰/۹۵۹ | ۱/۵۸ |
| گلوکز | ۹۲/۴۵۶ | ۱/۱۸ |
| ساکارز | ۸۹/۴۵۰ | ۱/۷۶ |
| اسید سیتریک | ۹۱/۳۵۳ | ۳/۰۸ |
| Na^+ | ۸۸/۴۲۶ | ۱/۱۳ |
| K^+ | ۹۲/۱۰۶ | ۲/۴۴ |
| Ca^{2+} | ۸۸/۳۱۲ | ۱/۲۰ |
| Cl^- | ۹۱/۴۰۱ | ۱/۰۰ |
| Zn^{2+} | ۸۹/۹۱۰ | ۱/۰۸ |
| Mg^{2+} | ۹۱/۳۱۳ | ۱/۰۳ |
| Cu^{2+} | ۸۹/۳۰۲ | ۱/۳۴ |

تکرارپذیری و قابلیت تولید مجدد F-MWCNTs/ $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{CPE}$ نیز مورد تأیید قرار گرفت.

مراجع

- [1] Affat S.S., Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A Review. *UTJsci.* **8(1)**: 130-135 (2021).
- [2] Imam S.S., Babamale H.F., A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using Agricultural Waste-Based Adsorbents. *Asian J. Chem. Sci.* **7(1)**: 25-37 (2020).
- [3] Namlı H., Bişgin A.T., Simultaneous Deep Eutectic Solvent Based Microextraction for Monitoring Brilliant Blue and Rhodamine B in Foodstuff and Industrial Samples. *J. Food Compos. Anal.* **127**: 105980 (2024).
- [4] Li K., Xiao Y., Zhao Y., Xia Y., Ding J., He Q., Ling J., Li G., A Metal-Free Voltammetric Sensor for Sensitive Determination of Rhodamine B Using Carboxyl-Functionalized Carbon Nanomaterials. *Inorg. Chem. Commun.* **145**: 110025 (2022).
- [5] Deng P., Xiao J., Chen J., Feng J., Wei Y., Zuo J., Liu J., Li J., He Q., Polyethylenimine-Carbon Nanotubes Composite as an Electrochemical Sensing Platform for Sensitive and Selective Detection of Toxic Rhodamine B in Soft Drinks and Chilli-Containing Products. *J. Food Compos. Anal.* **107**: 104386 (2022).
- [6] بیت الهی، هادی؛ تاجیک، سمیه؛ ساخت حسگر الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروود صفحه چاپی اصلاح شده با نانومیله‌های MnO_2 برای اندازه‌گیری دوپامین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۹: ۱۱۹ تا ۱۲۷ (۱۳۹۹).
- [7] Liu W., Wei X., Wang Z., Chu G., Wang X., Rapid Determination of Rhodamine B in Chilli Powder by Electrochemical Sensor Based on Graphene Oxide Quantum Dots. *Int. J. Electrochem. Sci.* **17(12)**: 221217 (2022).

[۸] قاسمی میر، شهرام؛ حسینی زوار محله، سید رضا؛ حسن پور، فائزه؛ نبی پور، شیما؛ حسگر آمپرومتری بیس فنول A بر پایه نانورقه‌های گرافنی دارای نانوذره‌های دو فلزی پلاتین-پالادیوم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۲)**: ۱۱۹ تا ۱۳۲ (۱۳۹۹).

- [9] Feng S., Ding W., Zhang Y., Wu J., Zou Z., Wu T., Tang Q., **A Nanoscale Nd-Based Metal-Organic Framework Electrochemical Sensor for Rapid Detection of Rhodamine B**. *J. Solid State Chem.* **303**: 122508 (2021).
- [10] Golestaneh M., Ghoreishi S.M., **Sensitive Determination of Rhodamine B in Real Samples at the Surface of a Multi-Walled Carbon Nanotubes Paste Electrode**. *Anal. Bioanal. Electrochem.* **12**: 81-92 (2020).
- [11] Kartika A.E., Setiyanto H., Manurung R.V., Jenie S.N.A., saraswaty V., **Silver Nanoparticles Coupled with Graphene Nanoplatelets Modified Screen-Printed Carbon Electrodes for Rhodamine B Detection in Food Products**. *ACS omega.* **6(47)**: 31477-3.1484 (2021).
- [12] Golestaneh M., **Applicability of a Graphene Oxide Nanocomposite for Fabrication of an Electrochemical Sensor for Simultaneous Detection of Sunset Yellow and Rhodamine B in Food Samples**. *Analytical Methods.* **15(41)**: 5500-5509 (2023).
- [13] Ngo H.T., Nguyen V.T., Manh T.D., Toan T.T.T., Triet N.T.M., Binh N.T., Hoan N.T.V., Thien T.V., Khieu D.Q., **Voltammetric Determination of Rhodamine B Using a ZIF-67/Reduced Graphene Oxide Modified Electrode**. *J. Nanomater.* **2020(1)**: 4679061 (2020).
- [14] Tajika S., Beitollahi H., Garkani Nejad F., Safaei M., Zhang K., Van Le Q., Varma R.S., Jang H.W., Shokouhimehr M., **Developments and Applications of Nanomaterial-Based Carbon Paste Electrodes**. *RSC Adv.* **10(36)**: 21561-21581 (2020).
- [15] Zokhtareh R., Rahimnejad M., Najafpour-Darzi G., Karimi-Maleh H., **A New Approach to Electrochemical Sensing of a Wildly Used Antibiotic; Ciprofloxacin**. *Measurement.* **215**: 112872 (2023).
- [16] Ramezani M.A., Najafi M., Karimi-Harandi M.H., **Highly Sensitive Determination of Trace Arsenic (III) onto Carbon Paste Electrode Modified with Graphitic Carbon Nitride Decorated Fe-MOF**. *Food Chem.* **458**: 140296 (2024).
- [17] Nourbakhsh-Amiri S.Z., Najafpour-Darzi G., **Novel Electrochemical Sensing Platform for Accurate Detection of Benzylpenicillin Based on a Graphene Oxide-Manganese Ferrite Modified Carbon Paste Electrode**. *J. Ind. Eng. Chem.* (2024).
- [18] State R.G., Staden J.K.F.V., State R.N., Papa F., **Rapid and Sensitive Electrochemical Determination of Tartrazine in Commercial Food Samples Using IL/AuTiO₂/GO Composite Modified Carbon Paste Electrode**. *Food Chem.* **385**: 132616 (2022).
- [19] Taouri L., Bourouina M., Bourouina-Bacha S., Hauchard D., **Fullerene-MWCNT Nanostructured-Based Electrochemical Sensor for the Detection of Vanillin as Food Additive**. *J. Food Compos. Anal.* **100**: 103811 (2021).

- [20] Prabhu K., Malode S.J., Shetti N.P., [Highly Sensitive Electrochemical Sensor for the Detection and Quantification of Linuron Based on Silica Gel Modified Carbon Paste Electrode](#). *Environ. Sci. Technol.* **23**: 101687 (2021).
- [21] Shamsuddin S.A., Derman M.N., Hashim U., Kashif M., Adam T., Abdul Halim N.H., Tahir M.F.M., [Nitric Acid Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes Optimized by Taguchi Method](#). in *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing. (2016).
- [22] Mavrič T., Benčina M., Imani R., Junkar I., Valant M., Kralj-Iglič V., Iglič A., [Electrochemical Biosensor Based on TiO₂ Nanomaterials for Cancer Diagnostics](#), in *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*. Elsevier. 63-105 (2018).
- [23] Patel B.R., Imran S., Ye W., Weng H., Noroozifar M., Kerman K., [Simultaneous Voltammetric Detection of Six Biomolecules Using a Nanocomposite of Titanium Dioxide Nanorods with Multi-Walled Carbon Nanotubes](#). *Electrochim.Acta.* **362**: 137094 (2020).
- [24] Zhao Z., Yang Z., Hu Y., Li J., Fan X., [Multiple Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Carboxyl and Amino Groups](#). *Appl. Surf. Sci.* **276**: 476-481 (2013.)
- [25] Stegarescu A., Cabrera H., Budasheva H., Soran M.L., Lung I., Limosani F., Korte D., Amati M., Borodi G., Kacso I., Opris O., Dan M., Bellucci S., [Synthesis and Characterization of MWCNT-COOH/Fe₃O₄ and CNT-COOH/Fe₃O₄/NiO Nanocomposites: Assessment of Adsorption and Photocatalytic Performance](#). *Nanomater.* **12(17)**: 3008 (2022).
- [26] Arrechea S., Gutierrez E.M.A., Velasquez L., Cardona J., Posadas R., Callejas K., Torres S., Diaz R., Barrientos C., Garcia E., [Effect of Additions of Multiwall Carbon Nanotubes \(MWCNT, MWCNT-COOH and MWCNT-Thiazol\) in Mechanical Compression Properties of a Cement-Based Material](#). *Scr.Mater.* **11**: 100739 (2020).
- [27] Zhao B., Zhao Y., Liu P., Men Y.L., Pan Y.X., [Boosting the Adsorption and Removal of Dye From Water by COOH-Functionalized Carbon Nanotubes](#). *GreenChE.* **4(1)**: 98-88 (2023).
- [28] Razali M.H., Fauzi M.A.F.M., Azam B.M., Yusoff M., [g-C₃N₄/TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst for Methylene Blue Photodegradation Under Visible Light](#). *Appl.Nanosci.* **12(11)**: 3197-3206 (2022).
- [29] Javidparvar A.A., Naderi R., Ramezanzadeh B., Bahlakeh G., [Graphene Oxide as a pH-Sensitive Carrier for Targeted Delivery of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors in Chloride Solution: Experimental and Theroretical Investigations](#). *J. Ind. Eng. Chem.* **72**: 196-213 (2019).
- [30] Tonelli D., Scavetta E., Gualandi I., [Electrochemical Deposition of Nanomaterials for Electrochemical Sensing](#). *Sensors.* **19(5)**: 1186 (2019).
- [31] Lu X., Yim W.L., Suryanto B.H.R., Zhao C., [Electrocatalytic Oxygen Evolution at Surface-Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes](#). *J. Am. Chem. Soc.* **137(8)**: 2901-2907 (2015).
- [32] He Q., Liu J., Xia Y., Deng P., Tian Y., Wu Y., Li G., Chen D., [Rapid and Sensitive Voltammetric Detection of Rhodamine B in Chili-Containing Foodstuffs Using MnO₂ Nanorods/Electro-Reduced Graphene Oxide Composite](#). *J. Electrochem. Soc.* **166(10)**: B805 (2019).

- [33] He Q., Liu J., Tian Y., Wu Y., Magesa F., Deng P., Li G., [Facile Preparation of Cu₂O Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Electrochemical Sensing of Rhodamine B](#). *Nanomater.* **9**(7): 958 (2019).
- [34] Rajendrachari S., Vinaykumar R., Katti R., Koujalagi B.G., Jayaprakash G.K., Ramkumar R., [Cyclic Voltammetric Determination of Rhodamine B Dye Using a Gas-Atomized Duplex Stainless Steel Powder-Modified Carbon Paste Electrode](#). *Top. Catal.* 1-12 (2024).