

## تعیین الکتروشیمیایی فنتانیل با استفاده از الکتروود اصلاح شده با نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبدر مانند از اکسید مس (I) دوپ شده با یورویوم

محمد مهدی فروغی<sup>۱\*</sup> و شهره جهانی<sup>۲</sup>

۱- شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۲- شیمی معدنی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۰/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۱/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۲/۱۷

### چکیده

در این تحقیق یک روش ساده با حساسیت زیاد و سریع برای تعیین فنتانیل در محلول‌های آبی توسعه داده شد. در این کار پژوهشی حاضر ابتدا نانوساختار 3D مکعبی با وجه‌های شبدر مانند از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs) به روش هیدروترمال سنتز شد. نانوساختار سنتز شده با روش‌های مختلف از جمله XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX) مورد شناسایی قرار گرفت. الکترودهای کربن شیشه‌ای با استفاده از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs به منظور دستیابی به یک حسگر الکتروشیمیایی با حساسیت بالا اصلاح شدند. سپس، الکترواکسیداسیون فنتانیل در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، کرونوآمپرومتری (CHA) و ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج، هنگام مقایسه با سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، بهبود قابل توجهی در پاسخ ولتامتری فنتانیل در سطح  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs/GCE نشان داد. تحت شرایط بهینه‌سازی شده، جریان پیک ولتامتری پالس تفاضلی با افزایش فنتانیل در محدوده ۰/۱ تا  $9000 \mu\text{M}$  افزایش یافت. حد تشخیص فنتانیل در این روش  $0.1 \mu\text{M}$  بدست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** فنتانیل، نانوساختار سه بعدی  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$ ، الکتروود کربن شیشه‌ای، ولتامتری.

### ۱- مقدمه

آرام‌بخش قبل از بیهوشی در اتاق عمل است. امروزه، فنتانیل بطور گسترده‌ای برای بیهوشی و تسکین درد استفاده می‌شود. فنتانیل به عنوان یک آگونیست با گیرنده‌های شبه‌تریپاک پیوند می‌یابد و بر احساس درد تأثیر می‌گذارد و از این طریق اثر ضد درد خود را برای دردهای متوسط تا شدید اعمال

فنتانیل (Fentanyl) (شکل ۱) با قدرت اثر ضد دردی ۸۰ برابر مرفین، در دهه ۱۹۶۰ به پزشکی به عنوان هوشبر داخل وریدی معرفی شد. کاربرد اصلی آن به عنوان پیش دارو و

\* عهده‌دار مکاتبات: محمد مهدی فروغی

نشانی: کرمان، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی

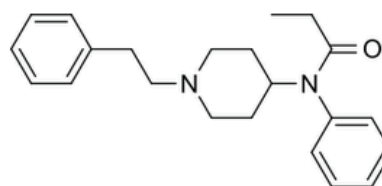
تلفن: ۰۳۴-۳۳۲۱۰۰۴۳، دورنگار: ۰۳۴-۳۳۲۱۰۰۵۱، پست الکترونیکی: foroughi@iauk.ac.ir

نقش به سزایی دارد، که می‌توان با اصلاح کردن آن با انواع مختلف نانومواد خصوصیات آن‌ها را بهبود بخشید [۱۳].

اکسید مس یک ترکیب با فرمول شیمیایی  $\text{Cu}_2\text{O}$  می‌باشد. شکل ظاهری این ترکیب، جامدی با رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز است. نانوپودر اکسید مس، متعلق به دسته نیمه هادی نوع p با فاصله باند  $2\text{ eV}$  است. از این اکسید فلزی در بسیاری از زمینه‌ها به دلیل خواصی مانند فعالیت الکتروشیمیایی خوب، سطح ویژه بالا، پتانسیل ردوکس مناسب و پایداری عالی در هوا و محلول‌های مختلف استفاده شده است [۱۴].

این ویژگی‌ها  $\text{Cu}_2\text{O}$  را به یک کاندید عالی برای مواد الکتروکاتالیست فعال حسگرهای الکتروشیمیایی تبدیل می‌کند، جایی که انتقال بار و جذب روی سطح الکتروکاتالیست مهمی ایفا می‌کند. از طرفی دوپ کردن فلزات واسطه داخلی به اکسیدهای فلزی باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری آن‌ها می‌شود [۱۵]. دستیابی به مورفولوژی کنترل شده و یکنواخت نانوساختارهای  $\text{Cu}_2\text{O}$  در حسگرهای الکتروشیمیایی مهم است. پیش از این، تلاش‌هایی برای سنتز نانوساختارهای مختلف  $\text{Cu}_2\text{O}$  استفاده از روش‌های مختلف، مانند رسوب الکتروکاتی، حرارتی، و روش‌های سونوشیمیایی گزارش شده است [۱۶-۲۱]. با این حال، همه این روش‌ها نه تنها از یک عامل هدایت کننده آلی استفاده می‌کنند، بلکه مراحل سنتز پیچیده‌ای نیز دارند، که ممکن است خواص حسگر را تحت تاثیر قرار دهد. از این رو در این کار تحقیقاتی، ما یک روش هیدروترمال آسان، کم هزینه و سازگار با محیط را برای سنتز نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبدر مانند از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs (Eu<sup>3+</sup>/Cu<sub>2</sub>O CLFNs) گزارش می‌کنیم، و از نانوساختارهای سنتز شده برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی فنتانیل استفاده شد. با توجه به مطالعات صورت گرفته تاکنون از این نانوساختار برای اندازه‌گیری فنتانیل استفاده نشده است. نتایج نشان دادند که الکتروکاتالیست اصلاح شده اثر الکتروکاتالیستی برجسته‌ای نسبت به الکتروکاتالیست فنتانیل نشان می‌دهد که منجر به بهبود قابل توجه جریان پیک اکسایشی فنتانیل می‌شود. به علاوه پایداری، طول عمر و

می‌کند. فنتانیل دارای عوارض جانبی مانند اثرات قلب-عروقی، تنگی نفس، کاهش یا افزایش فشار خون، برافروختگی پوستی و غیره دارد. به دلیل قوی بودن و شروع اثر سریع حتی با دور کم می‌تواند باعث مرگ ناگهانی بیمار شود [۱-۳]. از این رو اندازه‌گیری فنتانیل در سیالات بدن از اهمیت بالایی برخوردار است. تکنیک‌های متعددی برای سنجش فنتانیل ارائه شده است که می‌توان به اسپکتروسکوپی، کروماتوگرافی و غیره اشاره نمود [۴-۶]. تمام این روش‌ها با اینکه حساس هستند ولی به زمان زیاد، دستگاه‌های گران قیمت و حلال‌های آلی برای تجزیه نیاز دارند. از این رو توسعه روش‌های کم هزینه و ساده برای تعیین این دارو امری بسیار ضروری است. از این رو امروزه روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل هزینه کم، سهولت، افزایش حساسیت و صحت اندازه‌گیری‌ها مطلوب‌تر بیشتر مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند [۷-۹].



شکل ۱: ساختار شیمیایی فنتانیل.

حسگرهای الکتروشیمیایی زیر شاخه مهمی از حسگرهای شیمیایی را بوجود می‌آورند که در آن‌ها الکتروکاتالیست، به عنوان عنصر انتقال دهنده علائم مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ابزارها طوری طراحی می‌شوند که توانایی تشخیص گونه موجود (آنالیت) در یکی از فازهای جامد، مایع و گاز را دارند. چنین ابزارهایی در حال حاضر از موقعیت برجسته‌ای در میان حسگرهای موجود برخوردار می‌باشند و به مرحله تجاری رسیده و گستره وسیعی از کاربردهای مهم در زمینه‌های تجزیه بالینی، صنعتی، زیست محیطی، کشاورزی، دکتورهای کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و موئینه الکتروفورز (Capillary electrophoresis) را در بر گرفته‌اند [۱۰-۱۲]. در روش‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای الکتروکاتالیست

- دستگاه اولتراسونیک با کنترل دمای دستی، مدل LBS<sub>2</sub> ساخت کارخانه فالک ایتالیا.  
- همزن مغناطیسی با دور متغیر ساخت شرکت جنوی آلمان.

## ۲-۳- تهیه نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های

### شبردر مانند از Eu<sup>3+</sup>/Cu<sub>2</sub>O

برای تهیه نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبردر مانند از Eu<sup>3+</sup>/Cu<sub>2</sub>O ابتدا ۱۰ mL محلول PVP (۰/۳ g)، ۱۰ mL محلول کلرید یورویوم (۰/۰۱ M) (۰/۳۷ g، ۰/۰۳۷ g) (EuCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) و ۱۰ mL محلول کلرید مس (۰/۲ M) (۰/۳۴ g، ۰/۳۴ g) (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) ترکیب شدند. سپس ۷۰ mL آب دیونیزه به آن‌ها اضافه شد. پس از آن، به مدت ۱۰ min همزده شد و ۱۰ mL محلول سیترات سدیم (۰/۶ M) (۰/۵۵ g، ۰/۵۵ g) (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) و ۱۰ mL محلول کربنات پتاسیم (۰/۱ M) (۰/۱۰ g، ۰/۱۰ g) (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) به مخلوط بالا اضافه شد. در انتها ۱۰ mL گلوکز (۰/۱ M) (۰/۱۰ g، ۰/۱۰ g) اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. سپس، محلول بدست آمده به داخل اتوکلاو ۱۵۰ mL منتقل شد. اتوکلاو به مدت ۲ h در دمای ۸۰ °C درون آون قرار گرفت. پس از انجام واکنش و سرد شدن اتوکلاو تا دمای اتاق، محصول جمع آوری و با اتانول و آب سه بار شسته شد و به مدت ۸ h در دمای ۸۰ °C خشک شد [۲۲].

## ۲-۴- آماده‌سازی بافر فسفات

تهیه بافر فسفات، ابتدا محلولی ۰/۱ M از فسفریک اسید با آب دیونیزه تهیه گردید (برای این کار ۱/۶۷ mL فسفریک اسید با خلوص ۸۵ درصد در بالن ژورنه ۱۰۰۰ mL به حجم رسانده شد)، سپس توسط دستگاه pH متر و با استفاده از محلول سود، pH مورد نظر بدست آمد.

## ۲-۵- ساخت الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبردر مانند

### از Eu<sup>3+</sup>/Cu<sub>2</sub>O

جهت تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده، ابتدا ۱ mg از نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبردر مانند از

خواص شیمیایی الکتروود اصلاح شده جدید بررسی شدند و بر اساس نتایج حاصله، روش الکتروشیمیایی جدیدی جهت اندازه‌گیری تکرارپذیر و حساس فتانیل در نمونه‌های حقیقی توسعه داده شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: فهرست مواد استفاده شده در این کار تحقیقاتی.

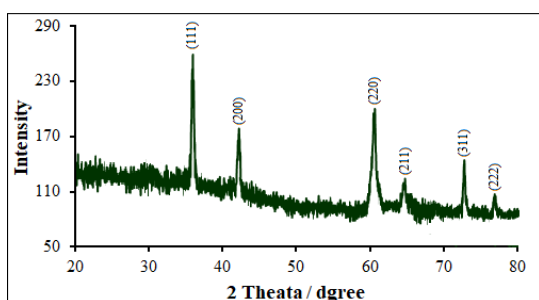
| ردیف | نام ترکیب شیمیایی   | نام تجاری شرکت |
|------|---------------------|----------------|
| ۱    | فتانیل              | سیگما          |
| ۲    | فسفریک اسید         | مرک            |
| ۳    | سدیم هیدروکسید      | مرک            |
| ۴    | اتانول              | مرک            |
| ۵    | کلرید یورویوم شش آب | سیگما          |
| ۶    | کلرید مس دو آب      | سیگما          |
| ۷    | پلی وینیل کلراید    | سیگما          |
| ۸    | سدیم سترات          | سیگما          |
| ۹    | پتاسیم کربنات       | سیگما          |
| ۱۰   | گلوکز               | سیگما          |

## ۲-۲- وسایل و تجهیزات

- جهت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی، از تجهیزات زیر استفاده شد:

- دستگاه الکتروآنالیزور ایرانی سما SAMA 500.
- سل الکتروشیمیایی از نوع متروم (Metrohm)، به عنوان ظرف آزمایش استفاده شد. این سل دارای درپوش سه حفره‌ای جهت شناور کردن الکتروودها می‌باشد.
- pH متر دیجیتالی، مدل ۸۲۷ ساخت شرکت متروم کشور سوئیس، مجهز به الکتروود ترکیبی کالومل شیشه‌ای برای تنظیمات pH.
- ترازوی آنالیتیکی، ساخت کارخانه متلر سوئیس، مدل AE-۱۶۰ با دقت یک ده هزارم گرم.
- ظروف شیشه‌ای از نوع براند یا دوران.

پراش‌ها فقط مربوط به نانوکریستال اکسید مس (I) می‌باشند و پراش‌های ناخالصی مانند  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  در آن مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده این امر است که یوروپیم به صورت دوپ شده در کریستال‌های اکسید مس (I) قرار گرفته است. فقط پراش‌ها اندکی به  $2\theta$  های کوچکتر شیفت پیدا کرده‌اند که به دلیل بزرگتر بودن شعاع یوروپیم ( $0/1087 \text{ nm}$ ) نسبت به شعاع مس ( $0/096 \text{ nm}$ ) است.



شکل ۲: الگوی XRD نانوساختار  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs.

شکل ۳ نشان دهنده تصاویر SEM نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبدر مانند از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$ -CLFNs) است. همانطور که در شکل ۳a مشخص است مورفولوژی ذرات به صورت مکعب سه بعدی با وجه‌های شبدر مانند است. اندازه این مکعب‌های سه بعدی بین  $80-140 \text{ nm}$  است. با توجه به شکل ۳b به خوبی مشخص می‌شود که این نانوساختار دارای چهار گلبرگ مانند شبدر با سطح صاف و یکنواخت است که طول هر گلبرگ بین  $80-100 \text{ nm}$  است. شکل خاص و منحصر بفرد این نانوساختار به دلیل دارا بودن مساحت سطح زیاد و خلل و فرج بسیار آن را به اصلاح گری عالی برای روش‌های الکتروشیمیایی تبدیل می‌کند. از طرفی  $\text{Eu}^{3+}$  دوپ شده در  $\text{Cu}_2\text{O}$  به عنوان یک اسید لوئیس یک چاه پتانسیل عالی برای گرفتن الکترون از فنتانیل و اکسایش سریع آن را فراهم می‌کند.

$\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  مورد نظر را وزن کرده و در میکروتیوب ریخته شد و به آن  $1 \text{ mL}$  آب مقطر اضافه شد و سپس، میکروتیوب را به مدت  $30 \text{ min}$  داخل حمام اولتراسونیک گذاشته تا نانوذرات به صورت یکنواخت پخش شود و  $5 \mu\text{L}$  از محلول داخل میکروتیوب را با استفاده از سمپلر روی قسمت الکتروود کار الکتروود کربن شیشه‌ای چکانده و به مدت  $20 \text{ min}$  به آن زمان داده شد تا الکتروود خشک شود.

## ۲-۶- تهیه نمونه‌های حقیقی

برای بررسی توانایی حسگر پیشنهادی در آنالیز نمونه‌های حقیقی از نمونه سرم خون و ادرار استفاده شد. مقدار موجود در این نمونه‌ها از طریق افزایش استاندارد تعیین شد. برای تهیه نمونه حقیقی سرم خون و ادرار، نمونه‌ها جمع‌آوری شد، سپس روی  $10/0 \text{ mL}$  از آن به مدت  $15 \text{ min}$  با سرعت  $2000$  دور بر دقیقه سانتریفیوژ انجام شد. محلول رویی از کاغذ صافی به قطر  $0/45 \mu\text{m}$  عبور داده شد. در ادامه حجم‌های متفاوتی از این محلول رقیق شده به بالن حجمی  $25$  میلی‌لیتری منتقل شد و به وسیله بافر فسفات  $0/1 \text{ M}$  با  $\text{pH}=7/0$  به حجم رسید.

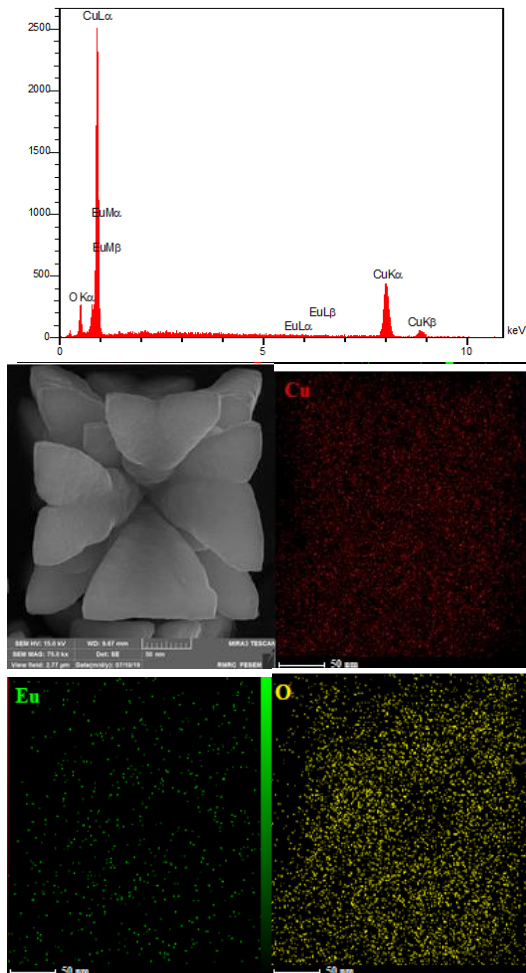
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- شناسایی نانوساختار سه بعدی مکعبی با

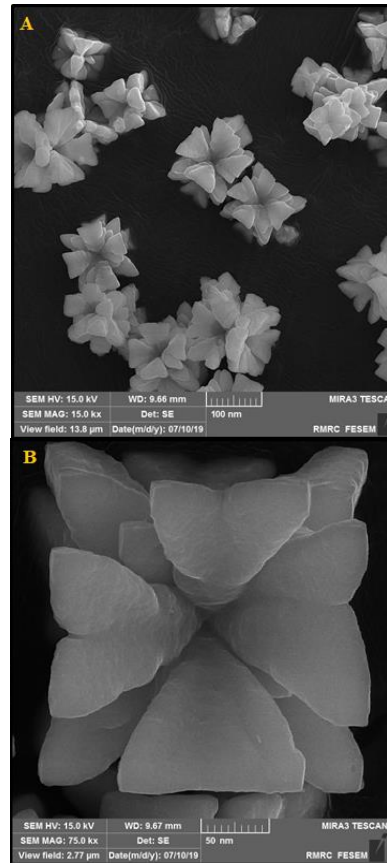
#### وجه‌های شبدر مانند از $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$

الگوی XRD، محصول در شکل ۲ نشان داده شده است که با نمونه استاندارد ترکیب اکسید مس (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (JCPDScard No. 77-0199) کاملاً مطابقت دارد و بوسیله پراش‌ها در مقادیر  $2\theta$ ،  $28/6$ ،  $33/0$ ،  $47/5$ ،  $56/4$ ،  $59/3$  و  $69/6$  از  $2\theta$  مشخص می‌شود [۲۲]. با توجه به الگوی XRD نانوساختار سنتز شده مشخص می‌شود با استفاده از روش هیدروترمال

حسگر مبادله الکترون جهت آنالیز فنتانیل استفاده شد و از نانوذره برای اندازه گیری که در ادامه نتایج آن بررسی خواهد شد.



شکل ۴: طیف EDX نانوساختار  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs.



شکل ۳: تصویر SEM نانوساختار  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs.

شکل ۴ طیف EDX نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبدر مانند از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود نانوساختار از عناصر مس، یورانیوم و اکسیژن تشکیل شده است و با توجه به آنالیز نقطه‌ای مشخص می‌شود که پراکندگی ذرات به صورت یکنواخت است.

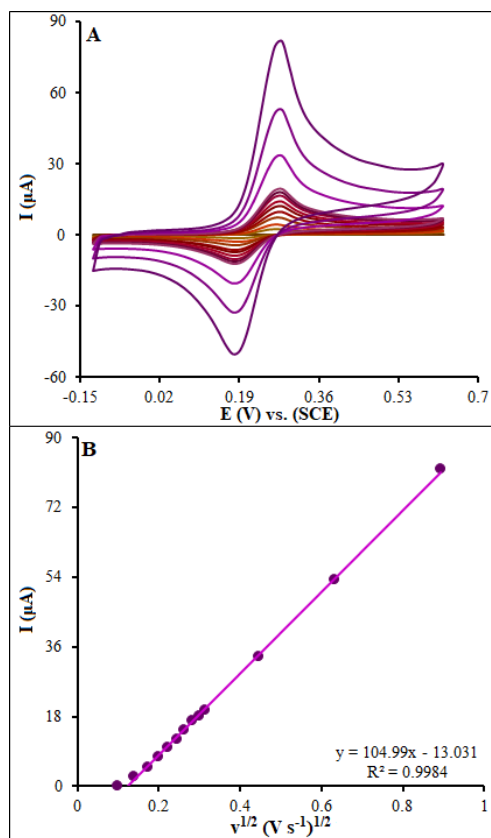
### ۳-۲-۱- بررسی مشخصات الکتروشیمیایی سطح

#### الکتروکد کردن شیشه‌ای اصلاح شده

به منظور بدست آوردن سطح مقطع الکتروشیمیایی  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs/GCE در محلول  $0.5 \text{ mM}$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  حاوی  $0.1 \text{ M}$  KCl، قرار گرفت و روبش پتانسیل در سرعت‌های مختلف در محدوده  $10 \text{ mV/s}$  تا  $800 \text{ mV/s}$  انجام شد (شکل ۵a). طبق معادله راندلس-سویک برای یک سیستم برگشت پذیر (معادله ۱)، شدت جریان دماغه با جذر سرعت روبش ارتباط خطی دارد [۲۳]. خطی بودن این نمودار تایید

### ۳-۲-۲- بررسی‌های الکتروشیمیایی

در ادامه از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs و  $\text{H}_2\text{O}_2$  برای تهیه حسگر الکتروشیمیایی مبادله الکترون در آنالیز ترکیبات الکتروفعال استفاده شد. با توجه به رسانندگی مبادله الکترون بالای این نانوساختارها، استفاده از آن احتمال کاهش ولتاژ اضافی در آنالیز داروها و ترکیبات بیولوژیک را داشته و حساسیت آنالیز را به خوبی افزایش خواهد داد. لذا، در این کار تحقیقاتی از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs برای تهیه حسگر و زیست



شکل ۵: بررسی تغییرات رفتار  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}/\text{GCE}$  در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با  $\text{pH} = 7/0$  شامل ۰/۱ M پنتاسیم کلرید و ۰/۱ mM فری سیانید ۳-۶- $\text{Fe}(\text{CN})_6$ . منحنی‌ها به ترتیب رفتار الکتروود را در سرعت روبش‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ mV/s نشان می‌دهد، (B) نمودار تغییرات جریان آنودی بر حسب جذر سرعت روبش.

برای انجام این مطالعات الکتروودها در محلول ۰/۱ mM از  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  حاوی KCl، ۰/۱ M قرار گرفتند. پس از پردازش داده‌ها میزان مقاومت انتقال بار برای الکتروودهای GCE (منحنی a)،  $\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}/\text{GCE}$  (منحنی b) و  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}/\text{GCE}$  (منحنی c) به ترتیب برابر است با  $1426 \Omega$ ،  $609 \Omega$  و  $325 \Omega$  محاسبه شد (شکل ۶). همانطور که مشاهده می‌شود، میزان مقاومت انتقال بار در حضور  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}$  کاهش می‌یابد که این امر نشانگر اصلاح موفق سطح الکتروود به وسیله  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}$  است.

کننده نفوذی بودن فرآیند انتقال الکترون در سطح الکتروود اصلاح شده و الکتروود اصلاح نشده است.

$$I_p = \pm(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

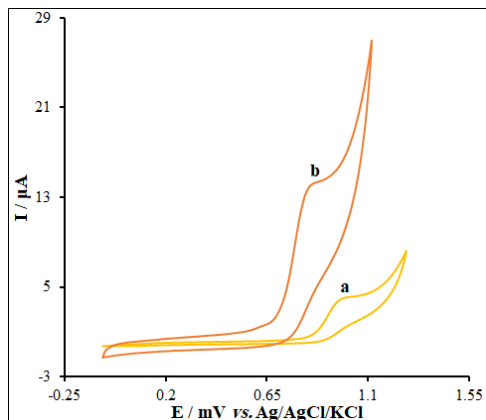
که در آن  $n=1$  تعداد الکترون‌های مشارکت کننده در فرآیند ردوکس،  $A$  مساحت الکتروود ( $\text{cm}^2$ )،  $D$  ضریب نفوذ مولکول است ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) که برابر با  $7/6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  می‌باشد،  $C$  غلظت گونه الکتروفعال موجود در محلول است ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) و  $v$  سرعت روبش پتانسیل می‌باشد ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) می‌باشد با استفاده از شیب نمودار شکل ۵b یعنی نمودار خطی  $I$  بر حسب جذر سرعت روبش مقدار سطح الکتروودها بدست می‌آید. سطوح الکتروفعال الکتروودهای  $\text{GCE}$ ،  $\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}/\text{GCE}$  و  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}/\text{GCE}$  به ترتیب برابر با  $0/11 \text{ cm}^2$ ،  $0/22 \text{ cm}^2$  و  $0/30 \text{ cm}^2$  محاسبه شد که نشانگر افزایش چشمگیر سطح الکتروود اصلاح شده با استفاده از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}$  است. با استفاده از روش فوق می‌توان سطح الکتروفعال الکتروودهای اصلاح شده را که قیاسی از همان مساحت میکروسکوپی سطح در دسترس الکتروود می‌باشد محاسبه می‌گردد و می‌توان از تقسیم مساحت الکتروفعال  $\text{GCE}$  و  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O-CLFNs}/\text{GCE}$  فاکتور زبری سطح را به مقدار  $2/7$  محاسبه نمود که این نسبت تقریباً با نسبت جریان دماغه‌ها هم برابر می‌باشد.

### ۳-۲-۲- بررسی امپدانس اسپکتروسکوپی در سطح الکتروودهای اصلاح شده و اصلاح نشده

نمودارهای نایکوئیست در طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی ابزاری برای اندازه‌گیری میزان مقاومت انتقال بار بین واکنش‌گر و سطح الکتروود هستند. در این بخش از مطالعه با بررسی نمودارهای نایکوئیست الکتروودهای اصلاح شده و اصلاح نشده اطلاعات مفیدی در زمینه مقاومت در برابر انتقال بار هر یک از این الکتروودها بدست آمد.

### ۳-۲-۳- اکسایش الکتروشیمیایی فتانیل در سطح الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده

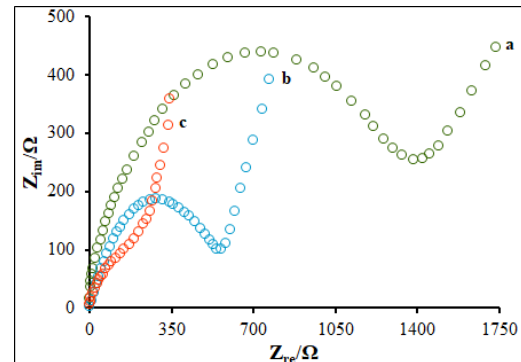
نمودارهای نایکوئیست در طیف بینی شکل ۷ و ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (GCE) (a) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs (b) در حضور  $150/0 \mu\text{M}$  فتانیل در  $\text{pH}=7/0$  در سرعت روبش  $50 \text{ mV/s}$  را نشان می‌دهد. با افزایش  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs به الکتروود کربن شیشه‌ای پتانسیل اکسایش فتانیل در  $130 \text{ mV}$  کمتر از الکتروود اصلاح نشده و در  $870 \text{ mV}$  اتفاق می‌افتد. از طرفی همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs به الکتروود کربن شیشه‌ای باعث افزایش جریان (افزایش حساسیت اندازه‌گیری) به میزان  $3/5$  نسبت به الکترودهای GCE می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند اکسیداسیون فتانیل بر روی  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs/GCE نسبت به GCE راحتتر و با ستیک بالائی صورت می‌گیرد که این کارایی مناسب و موثر اصلاحگر  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs را برای اکسیداسیون فتانیل به اثبات می‌رساند.



شکل ۷: ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (GCE) (a) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$ -CLFNs (b) در حضور  $150/0 \mu\text{M}$  فتانیل در  $\text{pH}=7/0$  در سرعت روبش  $50 \text{ mV/s}$ .

با استفاده از مقاومت انتقال بار  $R_{ct}$  بدست آمده برای الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده را می‌توان با جایگزینی پارامترهای بدست آمده برای الکتروود در معادله (۲) [۲۳]:

$$k^0 = \frac{RT}{F^2 R_{ct} A C} \quad (2)$$



شکل ۶: طیف امپدانس الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (GCE) (a)، الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوساختارهای شیدر مانند اکسید مس (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs/GCE (b) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوساختارهای شیدر مانند اکسید مس (I) دوپ شده با یورویوم  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs/GCE (c) در محلول بافر فسفات  $0/1 \text{ M}$  با  $\text{pH}=7/0$  شامل  $0/1 \text{ M}$  پتاسیم کلرید و  $0/1 \text{ mM}$  فری سیانید  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  در رنج فرکانس  $0/1$  هرتز تا  $100000$  هرتز.

که در آن  $F$ : عدد فارادی  $96485 \text{ C/mol}$ ،  $T$ : دمای ترمودینامیکی  $(5/998 \text{ K})$ ،  $A$ : سطح الکتروود بر حسب  $\text{cm}^2$ ،  $R$ : ثابت گازها  $(8/314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$ ،  $R_{ct}$ : مقاومت انتقال بار بر حسب اهم،  $K^0$ : ثابت سرعت استاندارد بر حسب  $\text{cm/s}$  است. مقدار  $K^0$  الکترودهای GCE،  $\text{Cu}_2\text{O}$  CLFNs/GCE و  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$ -CLFNs/GCE به ترتیب برابر است با  $1/7 \times 10^{-3}$ ،  $2/0 \times 10^{-2}$  و  $2/7 \times 10^{-2}$  که این خود نشان می‌دهد که  $K^0$  (ثابت سرعت استاندارد) برای سطح الکترودهای اصلاح شده بیشتر از الکتروود اصلاح نشده می‌باشد.

شکل ۸b نشان می‌دهد که تغییرات جریان دماغه آندی مربوط به اکسایش فنتانیل بطور خطی متناسب با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل ( $v^{1/2}$ ) در محدوده  $10^{-1}$  تا  $900 \text{ mV s}^{-1}$ ، افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان بر اساس معادله ۱ نتیجه گرفت که فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی فنتانیل در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده مورد نظر، تحت کنترل انتقال جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکتروود نفوذ می‌کند [۲۳].

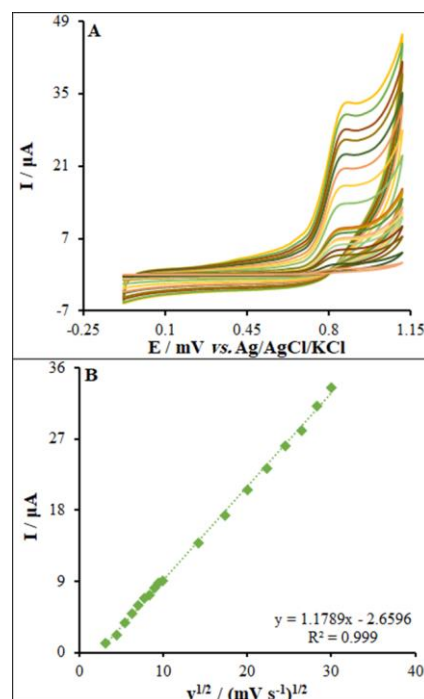
### ۳-۲-۵- بررسی اکسایش الکتروشیمیایی فنتانیل به روش ولتامتری پالس تفاضلی

روش ولتامتری پالس تفاضلی با نمونه‌برداری از جریان در آخرین لحظات عمر پالس پتانسیل، موجب می‌شود که قسمت‌هایی از جریان خازنی که از تغییر مستمر پتانسیل در طول زمان نشأت می‌گیرند به میزان قابل توجهی کاهش یابند و حساسیت روش افزایش یابد. لذا برای اندازه‌گیری‌های کمی در این کار تحقیقاتی از روش ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد، آنالیز داده‌های حاصل از ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی در شکل ۹a آورده شده است. نمودار تغییرات جریان ولتاموگرام‌های رسم شده بر حسب فنتانیل دارای محدوده خطی در غلظت‌های  $0.1$  تا  $900 \mu\text{M}$  می‌باشد (شکل ۹b). حد تشخیص فنتانیل در این روش به ترتیب  $0.1 \mu\text{M}$  بدست آمد. جدول ۲ مقایسه‌ای از عملکرد حسگر  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CLFNs}/\text{GCE}$  ساخته شده، در این تحقیق با دیگر حسگرهای بکار گرفته شده برای اندازه‌گیری فنتانیل را نشان می‌دهد [۲۶-۲۴]. روش پیشنهادی از نظر حد تشخیص نسبت به روش‌های گزارش شده در تحقیقات گذشته پایین تر بوده و از رنج خطی گسترده‌تری برخوردار است. این ثابت می‌کند که حسگر پیشنهادی دارای رفتار تحلیلی مطلوبی برای تعیین فنتانیل از نظر حد تشخیص بسیار کم، رنج خطی گسترده، تکرارپذیری عالی و حساسیت بالا نسبت به روش‌های ذکر شده در دیگر کارهای تحقیقاتی است.

به عبارت دیگر خصوصیات الکتروکاتالیزوری، رسانایی و مکانیکی مخلوط یورویوم دوپ شده به نانوساختار اکسید مس (I) باعث بهبود اکسایش الکتروشیمیایی فنتانیل می‌شود.

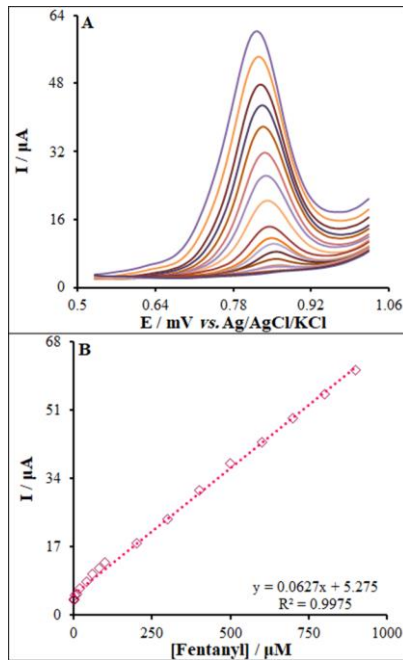
### ۳-۲-۴- اثر سرعت روبش پتانسیل در رفتار الکتروشیمیایی فنتانیل در سطح $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CLFNs}/\text{GCE}$

شکل ۸a ولتاموگرام‌های چرخه‌ای را در محلول بافر فسفات  $0.1 \text{ M}$  با  $\text{pH}=7.0$  که نسبت به نویراپین  $15/0 \mu\text{M}$  می‌باشد ( $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CLFNs}/\text{GCE}$ )، در سرعت‌های روبش مختلف نشان می‌دهد. طبق معادله راندلس-سوئیچ برای یک سیستم برگشت پذیر (معادله ۱)، شدت جریان دماغه با جذر سرعت روبش ارتباط خطی دارد [۲۳]. خطی بودن این نمودار تایید کننده نفوذی بودن فرآیند انتقال الکترون در سطح الکتروود اصلاح شده و الکتروود اصلاح نشده است.



شکل ۸: (A) ولتاموگرام‌های روبش خطی  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}-\text{CLFNs}/\text{GCE}$  در محلول بافر فسفات  $0.1 \text{ M}$  با  $\text{pH}=7.0$  حاوی  $15.0 \mu\text{M}$  فنتانیل در سرعت روبش‌های مختلف، اعداد از پایین به بالا مربوطند به سرعت روبش‌های  $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300 \text{ mV s}^{-1}$  (B) نمودار تغییرات جریان آندی و کاتدی بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل برای فنتانیل.





شکل ۹: ولتاموگرام‌های پالس تقاضلی در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده ( $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O CLFNs/GCE}$ ) در غلظت‌های مختلف فنتانیل، به ترتیب از پایین به بالا غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۵/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۴۰/۰، ۶۰/۰، ۸۰/۰، ۱۰۰/۰، ۲۰۰/۰، ۳۰۰/۰، ۴۰۰/۰، ۵۰۰/۰، ۶۰۰/۰، ۷۰۰/۰، ۸۰۰/۰ و ۹۰۰/۰  $\mu\text{M}$  فنتانیل در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با  $\text{pH}=7/0$  است و (B) نمودار تغییرات جریان بر حسب غلظت فنتانیل در محدوده غلظتی  $0/1-900/0 \mu\text{M}$ .

#### ۴- نتیجه گیری

در ابتدا نانوساختار سه بعدی مکعبی با وجه‌های شبر مانند از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O}$  با استفاده از XRD، SEM و EDX شناسایی شد. سپس الکتروود اصلاح شده در شرایط بهینه ساخته شد و سپس رفتار الکتروشیمیایی این الکتروود در بافر فسفات به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از رفتار الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر یک گونه الکترواکتیو شناخته شده مانند فروسیانید سطح الکتروفعال الکتروود با روش‌هایی مانند امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت و سطح الکتروود اصلاح شده محاسبه گردید. سپس رفتار اکسایش الکتروشیمیایی فنتانیل در بافر فسفات ۰/۱ M با  $\text{pH}=7/0$  مورد بررسی قرار گرفت و پتانسیل اکسایش فنتانیل در سطح این الکتروود در  $870 \text{ mV}$  مشاهده شد. منحنی کالیبراسیون برای فنتانیل در محدوده

جدول ۲: مقایسه عملکرد حسگر پیشنهادی در این کار تحقیقاتی برای اندازه‌گیری فنتانیل با دیگر حسگرها.

| روش      | اصلاح کننده   | حد تشخیص           | رنج خطی ( $\mu\text{M}$ ) | رفرنس    |
|----------|---|--------------------|---------------------------|----------|
| ولتامتری | Carbon nanoions   | $300/0 \text{ nM}$ | $1/0-60/0$                | [۳]      |
| ولتامتری | Single-walled carbon nanotube   | $11/0 \text{ nM}$  | $0/01-1/0$                | [۲۴]     |
| ولتامتری | Zinc-based metal-organic framework                                    | $0/3 \mu\text{M}$  | $1/0-100/0$               | [۲۵]     |
| ولتامتری | multi wall carbon nanotubes and $\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles | $45/0 \text{ nM}$  | $0/08-100/0$              | [۲۶]     |
| ولتامتری | $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O CLFNs}$                            | $7/1 \text{ nM}$   | $0/01-900/0$              | کار حاضر |

#### ۳-۲-۶- تجزیه نمونه‌های حقیقی

به منظور ارزیابی الکتروود ساخته شده برای سنجش فنتانیل در نمونه‌های حقیقی، از الکتروود مورد نظر برای اندازه‌گیری فنتانیل در نمونه‌های سرم خون و ادرار استفاده شد. بدین منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های حقیقی (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام گرفت) به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و توسط الکتروود ساخته شده اندازه‌گیری‌ها انجام شد. نتایج حاصل بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق شده می‌باشند و بیانگر کارآیی بالای الکتروود ساخته شده در اندازه‌گیری فنتانیل در نمونه‌های حقیقی می‌باشد (جدول ۳).

جدول ۳: استفاده از  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}_2\text{O CLFNs/GCE}$  برای اندازه‌گیری فنتانیل در نمونه‌های حقیقی ( $n=5$ ).

| نمونه   | غلظت افزوده شده ( $\mu\text{M}$ ) | غلظت یافت شده ( $\mu\text{M}$ ) | درصد بازایی |
|---------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------|
| سرم خون | -                                 | -                               | -           |
|         | $5/0$                             | $2/8 \pm 4/9$                   | $98/0$      |
|         | $10/0$                            | $2/2 \pm 10/1$                  | $101/0$     |
| ادرار   | -                                 | -                               | -           |
|         | $7/5$                             | $2/9 \pm 7/3$                   | $97/3$      |
|         | $12/5$                            | $2/4 \pm 12/4$                  | $99/2$      |

- [۱۱] امید رمضانی ازغندی، محمد جواد مغربی، علیرضا تیمورتاش، "تاثیر نانوذرات طلا و نانولوله‌های کربنی در یوسنسور گلوکز اکسیداز و بهینه‌یابی شرایط به کمک روش ناگوجی"، مجله نانومواد، شماره ۷، ۱۳۹۴، ۲۱۹-۲۰۷.
- [12] N. Sheibani, M. Kazemipour, S. Jahani, M.M. Foroughi, *Microchemical Journal*, **149**, 2019, 103980.
- [۱۳] محمد میرک، فرشید طهماسبی، "ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی نیکل/اکسید تیتانیوم/اکسید آلومینیوم به روش رسوب‌دهی الکتریکی" مجله نانومواد، شماره ۸، ۱۳۹۰، ۱۲۴-۱۱۷.
- [14] M. Mallik, S. Monia, M. Gupta, A. Ghosh, H. Roy, *Journal of Alloys and Compounds*, **829**, 2020, 154623.
- [15] M.M. Foroughi, S. Jahani, M. Rajaei, *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, 2019, B1300.
- [16] J. Wang, T. Fu, F. Meng, D. Zhao, S.S.C. Chuang, Z. Li, *Applied Catalysis B*, **303**, 2022, 120890.
- [17] E. Guneri, F. Gode, M. Ari, B. Saatci, *Journal of Molecular Structure*, **1241**, 2021, 130679.
- [18] N. Hayashi, K. Machida, K. Otawara, A. Hasegawa, N. Kosaka, *Optical Material*, **77**, 2018, 111.
- [19] E. Alp, *Powder Technology*, **394**, 2020, 1111.
- [20] W. Gu, F. Teng, Z. Yang, Z. Liu, *Materials Chemistry and Physics*, **236**, 2021, 124415.
- [21] Y. Wang, N. Yu, Y. Wu, *Nano-Struct. Nano-Objects*, **23**, 2020, 100494.
- [22] M.M. Foroughi, S. Jahani, Z. Aramesh-Boroujeni, K. Shahbazkhani, *Ceramics International*, **47**, 2021, 19727.
- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Second*, Wiley, New York, 2001.
- [24] N. Wester, E. Mynttinen, J. Etula, T. Lilius, E. Kalso, B.F. Mikkladal, Q. Zhang, H. Jiang, S. Sainio, D. Nordlund, E.I. Kauppinen, T. Laurila, J. Koskinen, *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 2020, 1203.
- [25] E. Naghian, E. Marzi-Khosrowshahi, E. Sohoul, F. Ahmadi, M. Rahimi-Nasrabadi, V. Safarifard, *New Journal of Chemistry*, **44**, 2020, 9271.
- [26] M. Najafi, S. Sohuli, *Journal of Applied Chemical Research*, **12**, 2018, 103.

خطی غلظت‌های  $0.1-90.0 \mu\text{M}$  می‌باشد. حد تشخیص فنتانیل در این روش  $0.1 \mu\text{M}$  بدست آمد.

## مراجع

- [1] J. Trawinski, P. Szpot, M. Zawadzki, R. Skibinski, *Science of the Total Environment*, **791**, 2021, 148171.
- [2] M.W. Glasscott, K.J. Vannoy, P.U. Ashvinresh Fernando, G.K. Kosgei, L.C. Moores, J.E. Dick, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **132**, 2020, 116037.
- [3] E. Sohoul, A.H. Keihan, F. Shahdost-fard, E. Naghian, M.E. Plonska, M. Rahimi-Nasabadi, F. Ahmadi, *Materials Science and Engineering: C*, **110**, 2020, 110684.
- [4] F. Vincenti, C. Montesano, S. Gobbi, M. Sergi, R. Curini, D. Compagnone, *Journal of Chromatography Open*, **1**, 2021, 100006.
- [5] L. Xu, Y. Wang, D.F. Wu, F.M. Sun, B. Di, H. Xu, T.J. Hang, *Science of the Total Environment*, **797**, 2021, 149109.
- [6] Q. Nan, X. Ping, S. Baohua, Z. Xianyi, S. Yan, S. Fenyun, *Journal of Chromatography B*, **1124**, 2019, 82.
- [7] N. Arefi-Nia, M.M. Foroughi, S. Jahani, *Talanta*, **222**, 2020, 121563.
- [8] N. Jandaghi, S. Jahani, M.M. Foroughi, M. Kazemipour, M. Ansari, *Microchim. Acta*, **187**, 2020, 24.
- [۹] عطیه احمدی رسکتی، منصور عرب جم‌چنگلی، ناصر گودرزی، قدمعلی باقریان، مجید سلامی، "الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و پلی آلزاین قرمز S به عنوان حسگر ولتامتری جدید برای اندازه‌گیری جم فیروزیل"، مجله نانومواد، شماره ۹، ۱۳۹۶، ۳۶-۲۳.
- [10] M. Vakili-Fathabadi, H. Hashemipour Rafsanjani, M.M. Foroughi, S. Jahani, N. Arefi Nia, *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, 2020, 027509.