

حس گر زیستی تهیه شده از نانوالیاف هیبریدی کیتوسان/نانولوله کربنی عامل دار به منظور شناسایی نیکوتین

ابوالفضل میرانی^۱، لاله ملک‌نیا^{۲*}، امیر امیرآبادی^۲

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی پزشکی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۰۲ و ۱۹۵۵۷۶۴۹۵۵
۲- استادیار، گروه مهندسی پزشکی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۰۲ و ۱۹۵۵۷۶۴۹۵۵

چکیده

در این تحقیق نیکوتین (NIC) با استفاده از الکتروود اصلاح شده کربن شیشه‌ای (GC) به روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) شناسایی شده است. سطح الکتروود GC با استفاده از روش الکتروریسی و تولید نانو الیاف هیبریدی اصلاح شده است. در این راستا، نانو الیاف هیبریدی از پخش کردن نانولوله کربنی با عامل کربوکسیله (MWCNT-COOH) به عنوان جزء معدنی در بستر پلیمر CS به عنوان جزء آلی با شکل منحصر به فرد و ناحیه سطح بالا تولید شده است. میانگین قطر منفذ با افزایش نانولوله کربنی عامل دار به دلیل افزایش قطر نانوالیاف افزایش یافته است. خواص الکتروشیمیایی NIC با الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH مورد بررسی قرار گرفت. NIC با الکتروود CS/MWCNT-COOH که یک فرآیند کنترل شده با ۲ پروتون و ۲ الکترون بود کاهش غیرقابل برگشت داشت. سیگنال اکسید شدن در پتانسیل پایین‌تر و جریان بالاتر برای NIC با الکتروود اصلاح شده در مقایسه با الکتروود GC به دست آمده است که نشان می‌دهد نانولیف حاوی نانولوله کربنی سرعت انتقال الکترون را افزایش می‌دهد. تحت شرایط بهینه، CV اکسید شدن NIC را در ۰.۸۲ ولت در محلول بافر فسفات pH=۷.۴ نشان می‌دهد. منحنی کالیبراسیون خطی محدوده ۰.۱ تا ۱۰۰ میکرومولار غلظت NIC ($R^2 = 0.9987$) با حد تشخیص ۹۰ نانومولار را نشان می‌دهد. برای ۱۰۰ تشخیص موازی ۱۰ میکرومولار NIC برای ۵ بار تکرار، ۹۷.۲ درصد با انحراف معیار استاندارد ۴.۰۸ توانست پایداری خود را نسبت به چرخه اول حفظ نماید که نشان می‌دهد الکتروود CS/MWCNT-COOH دارای تکرارپذیری و پایداری عالی است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۹/۱۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۱۲
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.2.3

واژه‌های کلیدی:

نیکوتین
خصوصیات الکتروشیمیایی
نانوالیاف
کیتوسان
نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار

*Corresponding author: maleknia.nrc@azad.ac.ir



Preparation of Bio-Sensor with Hybrid Nanofibers of Chitosan/ Functional Carbon Nanotubes for the Sensing of Nicotine

Abolfazl Mirani, Laleh Maleknia*, Amir Amirabadi

Department of Biomedical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 1955764955:1,2,3, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 30-11-2020

Accepted: 02-05-2021

Available online: 19-02-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.2.3

Keywords:

Nicotine

Electrochemical Properties

Nanofiber

Chitosan

Functionalized Multi-walled carbon

Nanotube

ABSTRACT

In this paper, Nicotine (NIC) was detected by cyclic voltammetry (CV) using a modified glassy carbon electrode (GC). The surface of the GC electrode was modified by hybrid Nanofiber obtained from the electrospinning method. Hybrid nanofibers were produced by dispersing carbon nanotubes with carboxylated Multi-walled carbon nanotube (MWCNT-COOH) as an inorganic component in the CS polymer matrix as an organic component. The nanofibers showed unique morphology and high surface area value. The mean pore diameter and the average nanofiber diameter increased with the increased functionalized carbon nanotube content in the nanofibers. The electrochemical properties of nanofibers toward the sensing of NIC were investigated by the cyclic voltammetry method. NIC was irreversibly reduced using the CS/MWCNT-COOH electrode, controlled with 2 protons and 2 electrons. An oxidation signal at a lower potential with a higher current was obtained for nicotine using a polymer-modified electrode compared to a glassy carbon electrode. Carbon nanotubes increase the electron transfer rate in hybrid nanofibers, implying their electrocatalytic properties. At optimum conditions, the oxidation of NIC occurred at 0.82 eV with a pH of 7.4. The linear calibration curve was in the concentration range of 0.1 to 100 μ M NIC ($R^2= 0.9987$) with a detection limit of 30 nM. For 100 parallel ten μ M NIC diagnoses for five replicates, 97.2% with a standard deviation of 4.08 maintained their stability over the first cycle. This result indicates that the CS/MWCNT-COOH electrode has excellent reproducibility and stability.

*Corresponding author: maleknia.nrc@azad.ac.ir



۱- مقدمه

نیکوتین (NIC) ماده آلكالوئیدی با سمیت بالا است و معمولاً در محصولات تنباکویی مانند سیگار و سیگارت وجود دارد [۳، ۲]. NIC تنها دارویی است که می‌تواند محرک یا آرام‌بخش باشد. گیرنده‌های NIC یک حس می‌کنند و اثرات آن را تولید می‌کنند، در همه جا گسترده هستند (تقریباً همه جای بدن). گیرنده‌های NIC در سیستم عصبی مرکزی ارتباط برقرار می‌کنند و آزادی انتقال دهنده‌های عصبی نظیر سروتونین، نوراپی نفرین، استیل کولین، دوپامین و گلوتامات را تسهیل می‌کند [۴]. با توجه به انتقال سریع دود به ریه‌ها و همچنین جذب سریع NIC در آنها، آنرا می‌توان در بافت مغزی طی ۲۰-۱۰ ثانیه پس از یک پک سیگار تشخیص داد که سریع‌ترین مسیر اندازه‌گیری از داخل ورید است [۵]. بنابراین، تشخیص سریع NIC و نظارت بر سطح NIC از دیدگاه سم‌شناسی و دارویی مهم است. مخصوصاً برای صنعت دخانیات که باید محتوای بیشینه NIC را در محصولات خود تعیین کند تشخیص سریع اهمیت دارد [۶].

تا به امروز، روش‌های مختلف تحلیلی از جمله کروماتوگرافی [۷]، طیف‌سنجی [۸] و الکتروشیمیایی [۹] برای تعیین NIC در نمونه‌های مختلف استفاده شده است. اگرچه روش‌های کروماتوگرافی مانند کروماتوگرافی گازی (GC) و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) بسیار رایج هستند، اما این روش‌ها نیاز به حلال‌های گران‌قیمت، انواع تجهیزات، پرسنل با مهارت زیاد و زمان‌های طولانی تجزیه و تحلیل دارند [۱۰]. روش‌های طیف‌سنجی نیز شامل معرف‌های سمی مانند برمید سیانوژن هستند [۱۱] و نیازمند استخراج اولیه و خالص‌سازی هستند که منجر به از بین رفتن آنالیت می‌شود. تکنیک‌های الکتروشیمیایی در مقایسه با سایر روش‌ها ساده، ارزان و قابل اعتمادتر است [۱۲].

در سال‌های اخیر پژوهشگران مختلفی بر روی زیست حس‌گرها آزمایش‌های الکتروشیمیایی انجام داده و با تغییراتی سعی در بهبود پاسخ‌های الکتریکی داشته‌اند. هوآیو ژیونگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ با استفاده از روش الکتروشیمیایی آمپرومتری با استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره که بر روی الکتروود کربن شیشه تثبیت شده است. در این پژوهش به این روش توانستند به دقت ۰٫۶۲ میلی‌مول، در ده بار آزمایش دست یابند [۱۳]. در پژوهش دیگر در سال ۲۰۱۵ برای بهبود الکتروود GC از نانو ذرات مس استفاده کردند. آنها بر روی سطح الکتروود کربن شیشه از نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده کردند. این الکتروود اصلاح شده با میکروسکوپ الکترونی اسکن شده و تحت CV آزمایش شده است. آنها در بین دو ناحیه خطی حساسیت‌های مختلفی را نشان دادند. این حساسیت در ۱،۱۲۱ (R²=۰٫۹۸۲) در محدوده ۱×۱۰^{-۶} تا ۹×۱۰^{-۵} مولار ثبت شده است و دقت آن را یک میکرومول گزارش کرده‌اند. برای ۶ بار آزمایش

۱ میلی‌مول انحراف معیار ۵٫۶۸ درصد بوده است که این نتیجه را می‌رساند که این لایه اصلاح شده دقت مناسبی را داده است. پارامترهای دیگری از جمله pH، تمرکز اصلاح‌کنندگی و نرخ سرعت اسکن این نتیجه را داده است که مقادیر بهینه برای آنها به ترتیب ۷٫۰ و ۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر و ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه می‌باشد [۱۴] گروه ژاکونگ لین و همکارانش در سال ۲۰۱۳ الکتروود حساس به NIC و نورنیکوتینی ساخته‌اند که بتواند بروش آمپرومتری، آنالیت‌های مورد نظر را در قارچ‌ها تشخیص بدهد. آنها در ولتاژ کاری ۰٫۹۵ ولت توانستند برای ۸ دقیقه ۰٫۲-۰٫۰۱ گرم بر میلی‌لیتر ناحیه خطی را حفظ نمایند [۱۵].

الکتروودهای اصلاح شده پلیمری یک دسته از الکتروودهای اصلاح شده هستند که در آنها از فیلم‌ها یا نانوالیاف پلیمری برای بهبود خواص الکتروکاتالیزوری، حساسیت، پایداری و تکرارپذیری الکتروودها استفاده می‌شود [۱۶، ۱۷]. در بین روش‌های مختلف موجود برای نشان دادن نانو الیاف بر روی سطح الکتروود، الکتروریسی به دلیل سادگی، کنترل ضخامت نانولیف، ارزانی و انعطاف‌پذیری مناسب‌ترین روش است. با این حال، بررسی پژوهش‌های گذشته نشان داد که هیچ مطالعه‌ای در مورد اصلاح الکتروود گلکسی کربن با استفاده از نانو الیاف پلیمری به روش الکتروریسی به منظور تعیین NIC وجود ندارد. در کار حاضر، ما ویژگی‌های الکتروشیمیایی NIC را توصیف کرده‌ایم و CV آنرا با الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH مورد بررسی قرار داده‌ایم. نوآوری مطالعه حاضر را می‌توان در دو مورد خلاصه کرد:

- ترکیب کیتوسان به عنوان حامل با نانولوله کربنی با شرایط بهینه به منظور اصلاح الکتروود گلکسی کربن
- استفاده از نانوالیاف به عنوان لایه اصلاح کننده

۲- مواد و روش آزمایش**۲-۱- مواد**

کیتوسان (CS) با وزن مولکولی بالا، نیکوتین استاندارد (NIC)، نمک‌های بافر فسفات یعنی مونوپتاسیم فسفات (KH₂PO₄) و دی‌پتاسیم فسفات (K₂HPO₄) از شرکت سیگما آلدریج تهیه شده است. اسید استیک از شرکت مرک آلمان تهیه و نانولوله کربنی چنددیواره با عامل کربوکسیله (MWCNT-COOH) از شرکت نانولب آمریکا تهیه شده است.

۲-۲- تهیه نانوالیاف هیبریدی کیتوسان/ نانولوله کربنی**عامل‌دار (CS/MWCNT-COOH)**

برای تهیه نانو الیاف CS/MWCNT-COOH ابتدا محلول ۲ درصد CS تهیه شد. این مخلوط به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۶۵ درجه

از الکتروروسی، الکتروُد در محلول بافر فسفات با $\text{pH}=7.4$ قرار داده شد. تعیین NIC در غلظت‌های ۰.۱ تا ۱۰۰ میکرومولار با استفاده از CV با برای ۱۰۰ چرخه در نرخ اسکن ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- تجزیه و تحلیل داده ها

۳-۱- خصوصیات میکروسکوپی CS/MWCNT-COOH

تصاویر FE-SEM نانو الیاف CS و CS/MWCNT-COOH (باصدهای مختلف) در شکل ۱ نشان داده شده است. در پژوهش‌های انجام شده توسط سایر محققان نانوالیاف CS با وزن مولکولی مشابه و شرایط الکتروروسی استفاده شده در این پژوهش تولید شده است [۱۸]. دیده شد که ریخت‌شناسی این نانو الیاف سنتزی همانند نتایج حاصل از تحقیقات مشابه کاملاً یکنواخت و جدا از هم می‌باشد. در نانو الیاف حاوی ۱، ۱.۵، ۲ درصد وزنی MWCNT-COOH بید یا دانه تسبیحی در سطح نانوالیاف مشاهده نشده است. همچنین نانوالیاف دارای سطحی صاف و یکنواخت می‌باشد. این پدیده در نتیجه پخش^۳ مناسب MWCNT-COOH در محلول پلیمری می‌باشد. این امر توسط سایر محققان نیز اظهار شده است که چنانچه پخش نانوذرات در محلول‌های پلیمری با میزان مناسب و به صورت صحیح انجام شود نانوالیاف یکنواخت حاصل می‌شود [۱۹]. همچنین بر اساس تصاویر FE-SEM چسبندگی بین نانو الیاف بخصوص در محل تلاقی الیاف مشاهده می‌شود. این شکل‌ها می‌تواند به دلیل اتصالات عرضی ما بین زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های MWCNT-COOH باشد. در نمونه نانو لیف حاوی ۲.۵ درصد وزنی MWCNT-COOH نواقصی مانند بید یا دانه تسبیحی به وضوح قابل مشاهده است. از طرف دیگر مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانوذره MWCNT-COOH علاوه بر افزایش زبری سطح که به صورت شکاف‌های کوچک بر روی سطح نانوالیاف ظاهر شده است، ساختار نانوالیاف به صورت شبکه درآمده و قطر نانوالیاف افزایش یافته است؛ که چسبندگی و تشکیل شبکه را می‌توان به اتصالات عرضی ما بین نانوذرات و زنجیر پلیمری نسبت داد. این کار با افزایش میزان نانوذرات این اتصالات زیاد شده و باعث افزایش نایکنواختی در قطر نانوالیاف شده است. همچنین می‌توان بیان کرد که ریخت نانوالیاف حاوی ۲.۵ درصد وزنی MWCNT-COOH به دلیل عدم حصول محلول ریسندگی یکنواخت است که به دلیل غلظت بالای محلول پلیمری می‌باشد مناسب نیست.

نمودارهای توزیع اندازه قطر نانو الیاف مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. میانگین قطر نانو الیاف CS و CS/MWCNT-COOH

سانتی‌گراد به منظور حصول محلولی یکنواخت بر روی گرم‌کن مغناطیسی قرار گرفت. سپس مقادیر مختلف نانولوله کربنی عامل‌دار (۱، ۱.۵، ۲، ۲.۵ درصد وزنی) به محلول اضافه گردید. به منظور پخش کامل نانولوله کربنی در ماتریس پلیمری مخلوط‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در داخل حمام فراصوت قرار داده شد. هر یک از مخلوط‌های نهایی به داخل یک سرنگ پلاستیکی جهت عملیات الکتروروسی انتقال یافت. الکتروروسی تحت میدان الکتریکی ثابت ۲۵ کیلوولت با استفاده از دستگاه الکتروروسی شرکت فناوران نانومقیاس بر روی یک لایه آلومینیومی به عنوان جمع‌کننده انجام گرفت. فاصله سر سوزن الکتروروسی تا جمع‌کننده ۱۰ سانتی‌متر و نرخ تغذیه پلیمر ۰.۷ میلی‌لیتر بر ساعت تنظیم شد.

۳-۲- ارزیابی خصوصیات شیمیایی و ریخت‌شناسی نانوالیاف هیبریدی (CS/MWCNT-COOH)

ریخت‌شناسی سطح نانو الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (FE-SEM) بررسی شد. این آنالیز با دستگاه MIRA3 شرکت TE-SCAN صورت پذیرفته است. همچنین عناصر تشکیل‌دهنده نانوالیاف توسط میکروآنالیزور پخش انرژی پرتو ایکس تعیین شد (EDS، شرکت Oxford Instruments انگلستان). ارزیابی خصوصیات شیمیایی نانوالیاف سنتزی به روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز^۲ (FTIR) با استفاده از دستگاه شرکت Bruker مدل Tensor 27، Equinox55 انجام گرفت. اندازه‌گیری ناحیه سطح نانو الیاف با استفاده از تحلیل گر Brunaur-Emmett-Teller (دستگاه BEISORP Mini از شرکت Microtrac Bel Corp) انجام شد. علاوه بر این توزیع اندازه منفذ نانوالیاف با استفاده از تحلیل گر Barrett-Joyner-Halenda بر اساس ایزوترم جذب و دفع نیتروژن به وسیله یک تخلخل منبع محاسبه شد. این آزمایش نیز توسط دستگاه BEISORP Mini از شرکت Microtrac Bel Corp انجام گردیده است. بررسی نقشه‌برداری سطح نانو الیاف مختلف با استفاده از میکروسکوپ جذب اتمی (دستگاه ENTEGRA MDT- AFMNT شرکت NT-MDT) انجام شد. تأیید ساختار نانوالیاف و حضور نانولوله کربنی توسط TEM (PHILIPS CM30، NETHERLANDS) که در ولتاژ شتاب ۲۰۰ کیلو ولت انجام شده است.

۳-۴- مطالعات الکتروشیمیایی

الکتروُد GC با پودر آلومینای ۰.۳ میکرون و ۵۰ نانومتر بر روی پارچه جلا داده و با آب مقطر شستشو شد. نانوالیاف پلیمری بر روی الکتروُد GC جلا داده شده با شرایط بهینه تعیین شده الکتروروسی شد. بعد

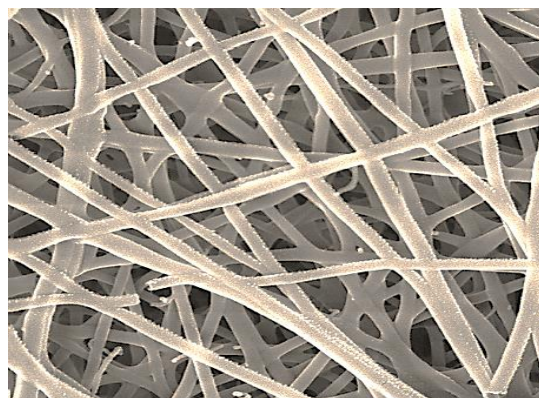
3- Disperss

1- Field Emission Scanning Electron Microscopy

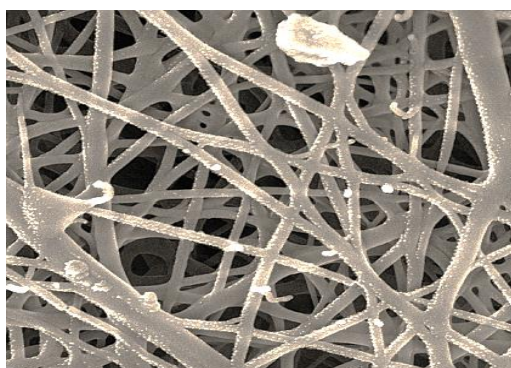
2- Fourier-transform Infrared Spectroscopy

پلیمری شده است. این نتایج تأیید کننده تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی است. در پژوهش های دیگر نیز به نتایج مشابه اشاره شده است [۲۰].

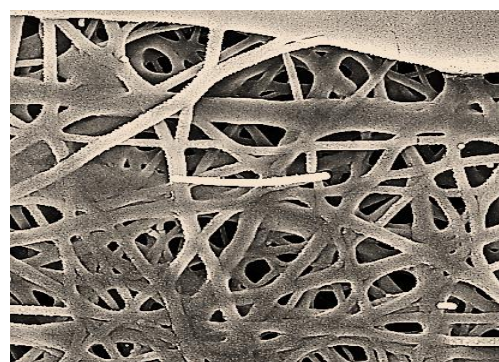
با درصدهای وزنی مختلف (۱، ۵، ۱ و ۲) به ترتیب ۹۵،۴۷، ۱۰۰،۲۵، ۱۱۷،۶۶ و ۱۳۱،۰۱ نانومتر است که می توان اظهار کرد که افزایش میزان MWCNT-COOH منجر به افزایش اتصالات عرضی با محلول



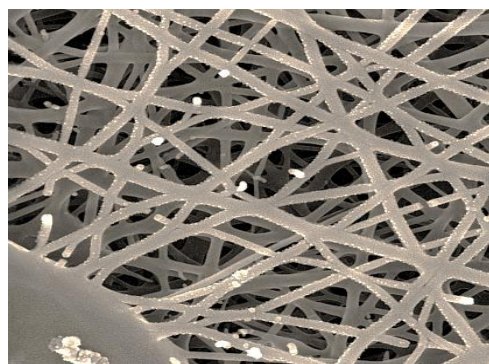
CS :(a)



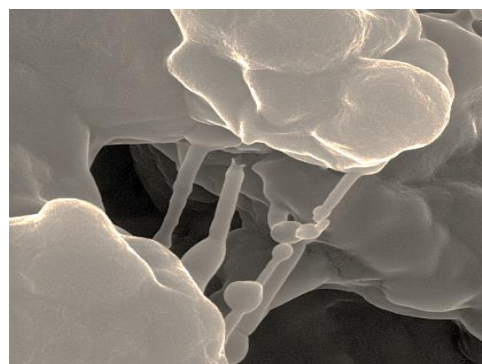
CS/(1wt.%) MWCNT-COOH:(b)



CS/(1.5wt.%) MWCNT-COOH:(c)



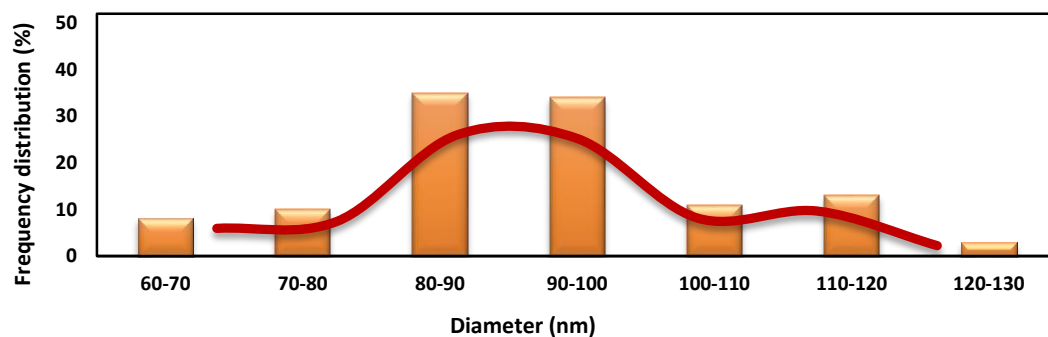
CS/(2wt.%) MWCNT-COOH:(d)



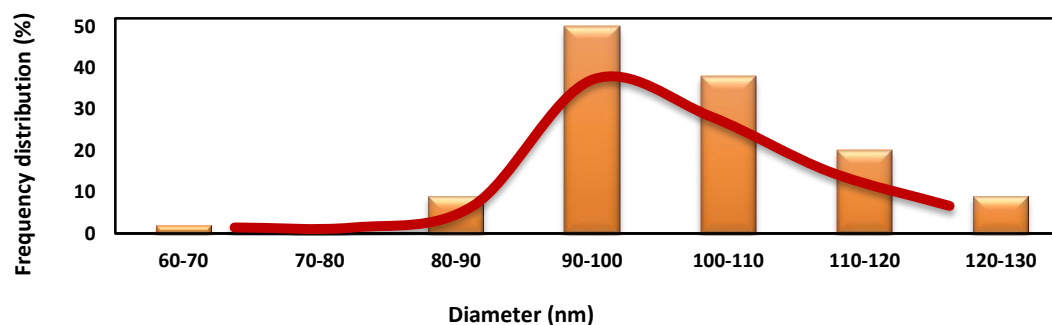
CS/(2.5wt.%) MWCNT-COOH:(e)

شکل ۱: تصاویر FE-SEM نانو الیاف.

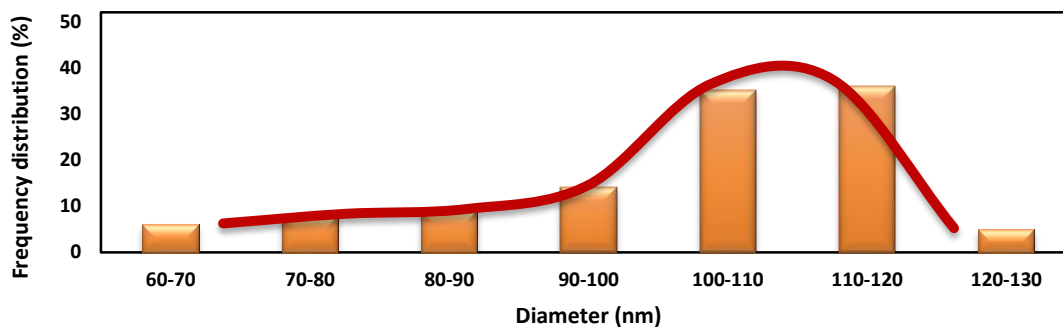
Figure 1: FE-SEM nanofiber images.



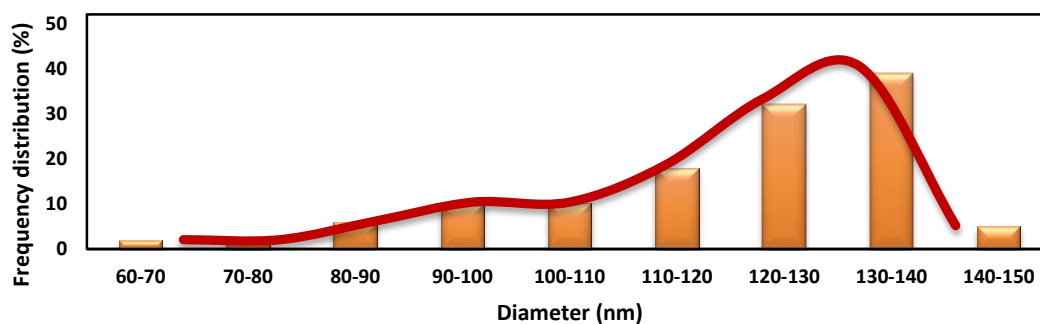
CS :(a)



CS/(1 wt.%) MWCNT-COOH:(b)



CS/(1.5 wt.%) MWCNT-COOH:(c)



CS/(2 wt.%) MWCNT-COOH:(d)

شکل ۲: نمودار توزیع قطر نانوالیاف مختلف برای شرایط بهینه تولید.

Figure 2: Diagram of diameter distribution of different nanofibers for optimal production conditions.

و ۳۴۸ نانومتر بترتیب برای نانوالیاف CS، MWCNT- (1 wt.%) CS/ و COOH و MWCNT-COOH (1.5 wt. %) CS/ مشاهده شده است. انتقال اندازه منفذ به سمت مقادیر بزرگ‌تر به دلیل افزایش میانگین قطر نانوالیاف است که در توافق با تصاویر حاصل از FE-SEM قرار دارد [۲۲].

با توجه به نتایج حاصل از بررسی FE-SEM، ناحیه سطح و توزیع اندازه منفذ نانوالیاف سنتزی مختلف نانولیف (2 wt. %) CS/ MWCNT-COOH به عنوان نمونه بهینه نانوالیاف سنتزی انتخاب شده و سایر آزمون‌ها بر روی این نانوالیاف انجام شده است.

۳-۳- طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR)

شکل ۵ طیف FTIR نانوالیاف CS و CS/MWCNT-COOH را نشان می‌دهد. در طیف CS خالص باند قوی در 3351.70 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی OH، NH و همچنین پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی است. باند جذبی در 2929.95 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن CH مربوط است که این باندها مشخصه پلی ساکاریدها هستند [۲۳-۲۵]. حضور گروه N- استیل بترتیب با باندهایی در محدوده 1655.96 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O آمید نوع I و 1416.80 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-N آمید نوع III تایید شده است. باند کوچک در 1655.96 cm^{-1} مربوط به باند NH آمین نوع اول است [۲۶]. باند جذبی در 1253.28 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند C-O-C باشد. پیک‌ها در 1079.23 cm^{-1} و 1031.25 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-O مربوط است [۲۷، ۲۸].

نتیجه آنالیز EDX در شکل ۳ و جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج درصد نیتروژن و اکسیژن بعد از افزودن شدن MWCNT-COOH افزایش یافته است. همچنین پس از پیوند هیدروژنی CS و MWCNT-COOH درصدهای وزنی بیشتر، افزایش محسوس عنصر کربن را نیز مشاهده می‌نماییم که این افزایش همان کربن موجود در ساختار MWCNT-COOH عامل‌دار با عامل کربوکسیله نیز هست.

۲-۳- ارزیابی ناحیه سطح نانو الیاف

ناحیه سطح نانوالیاف مختلف توسط آنالیز BET مورد ارزیابی قرار گرفته است. مقدار ناحیه سطح BET برای CS، MWCNT- (1 wt.%) CS/، MWCNT-COOH (1.5 wt.%) CS/، MWCNT-COOH (2 wt.%) CS/، MWCNT-COOH (2.5 wt.%) CS/ به ترتیب 213.39 ، 324.19 ، 289.60 ، 267.26 ، 233.37 مترمربع بر گرم می‌باشد. این واضح است که مقدار ناحیه سطح BET برای نمونه MWCNT-COOH (2 wt.%) CS/ بیشتر از سایر نمونه‌ها است که به شکل یکنواخت و منحصربه فرد نانوالیاف مربوط است. همچنین، مشاهده می‌شود قرارگیری MWCNT-COOH با ناحیه سطح بالا تا میزان ۲ درصد وزنی باعث افزایش ناحیه سطح و سپس به دلیل چسبندگی نانوالیاف و تجمع نانوذرات بر روی سطح نانو الیاف CS/ (2.5 wt.%) MWCNT-COOH کاهش یافته است [۲۱].

نمودار توزیع اندازه منفذ نانوالیاف که به روش نفوذ جیوه به دست آمده است (شکل ۴). همان طور که مشاهده می‌شود، توزیع اندازه منفذ نسبتاً باریک در محدوده‌ای با پیک‌های 302 ، 253 ، 200 نانومتر مشاهده می‌شود.

جدول ۱: آنالیز EDX عناصر.

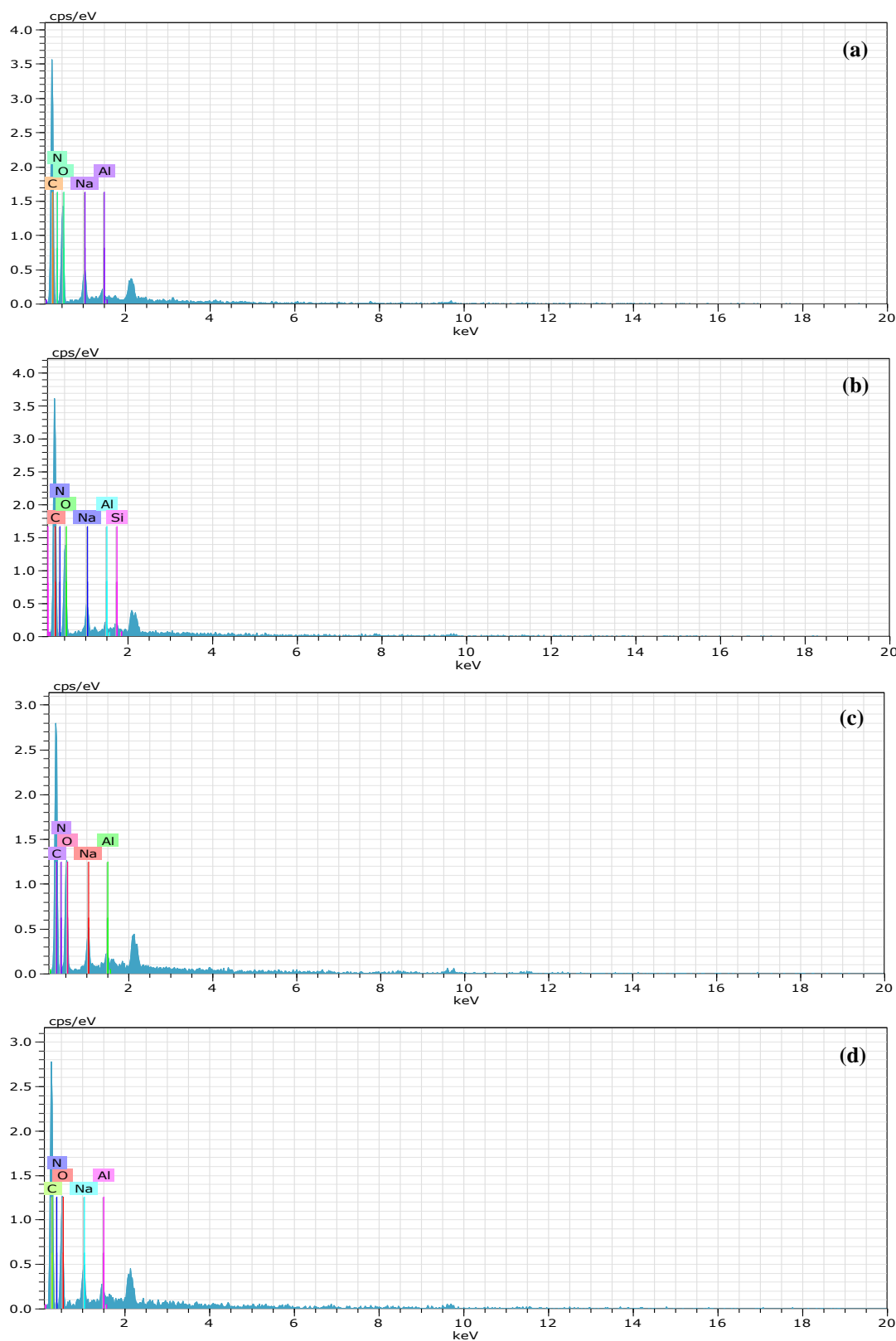
Table 1: EDX analysis of elements.

CS/ (2.5 wt.%) MWCNT-COOH			CS/ (2 wt.%) MWCNT-COOH			CS/ (1.5 wt.%) MWCNT-COOH			CS/ (1 wt.%) MWCNT-COOH			CS			نمونه
N	O	C	N	O	C	N	O	C	N	O	C	N	O	C	عنصر
۱۰.۲۵	۶۹.۰۴	۲۰.۷۱	۹.۵۱	۷۰.۰۹	۲۰.۴۰	۱۰.۷۵	۷۰.۵۸	۱۸.۶۷	۹.۴۲	۷۲.۹۵	۱۷.۶۳	۹.۰۴	۶۳.۳۰	۲۷.۶۶	%

جدول ۲: مقادیر ناحیه سطح نانو الیاف CS/MWCNT-COOH با درصد وزنی‌های مختلف.

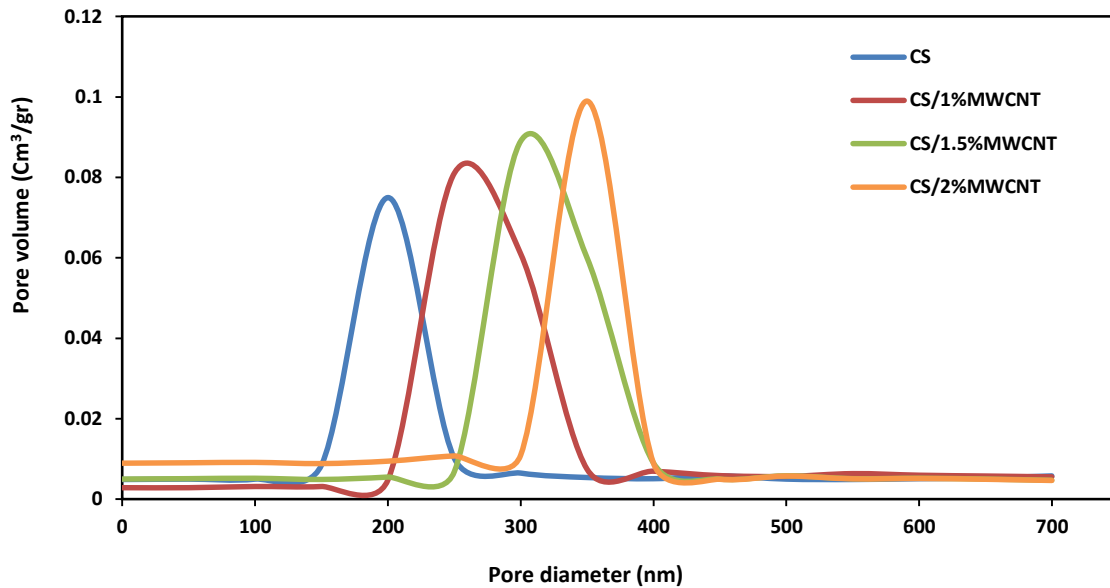
Table 2: Surface values of CS/MWCNT-COOH nanofibers with different weight percentages.

CS/ (2.5 wt.%) MWCNT-COOH	CS/ (2 wt.%) MWCNT-COOH	CS/ (1.5 wt.%) MWCNT-COOH	CS/ (1 wt.%) MWCNT-COOH	CS	نمونه
۲۱۳،۳۹	۳۲۴،۱۹	۲۸۹،۶۰	۲۶۷،۲۶	۲۳۳،۳۷	ناحیه سطح BET (m^2/gr)



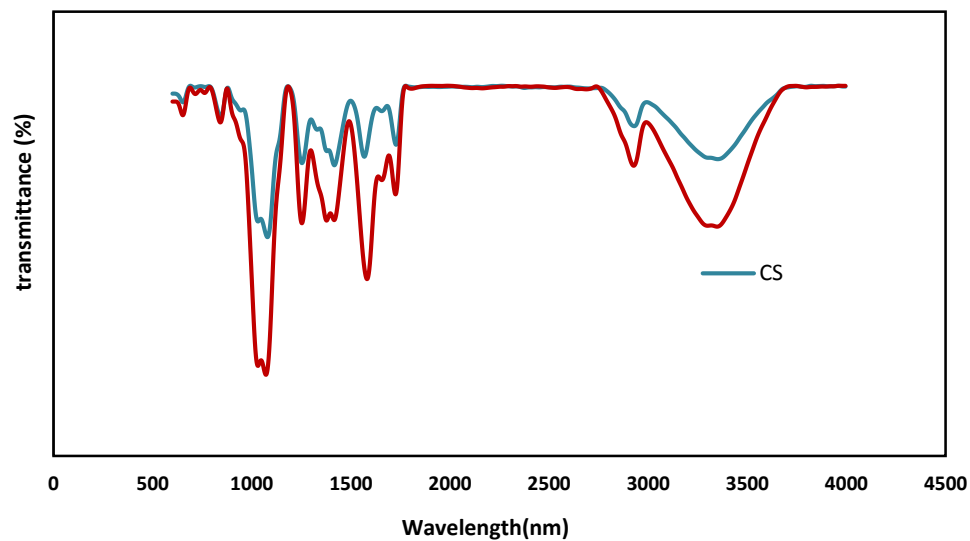
شکل ۳: نمودار EDX تهیه شده از ساختار (a) CS در مقایسه با (b) CS/(1 wt.% MWCNT-COOH) (c) CS/(1.5 wt.% MWCNT-COOH) و (d) CS/(2 wt.% MWCNT-COOH)

Figure 3: EDX diagram prepared from the structure (A)CS compared (B) CS/(1wt.% MWCNT-COOH) C) CS/(1.5wt.% MWCNT-COOH) and (D) CS/(2wt.% MWCNT-COOH).



شکل ۴: نمودار توزیع اندازه منافذ نانو الیاف با درصد وزن های مختلف.

Figure 4: Diagram of nanofiber pore size distribution with different weight percentages.



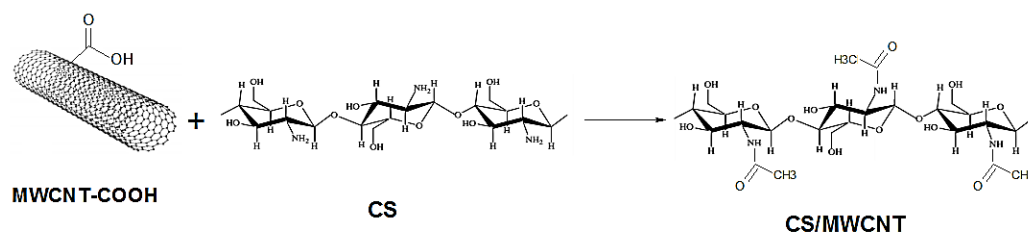
شکل ۵: طیف FTIR نانوالیاف.

Figure 5: FTIR spectrum of nanofibers.

در طیف نانوالیاف CS/MWCNT پیک په‌ن 3348.09 cm^{-1} دلیل ارتعاشات کششی -OH قرار گرفته بر روی باند کششی -NH است و په‌نای باند بدلیل پیوندهای هیدروژنی پلی ساکاریدها است. باند 1656.41 cm^{-1} به حضور گروه استیل با -C=O کششی است، باند 1581.85 cm^{-1} مربوط به باند خمشی N-H باند 1377.59 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل متقارن CH_3 - است و پیک 1071.45 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O-C است. علاوه بر این، یک پیک جدید در 1581.85 cm^{-1} ظاهر شده است که نشان دهنده هم‌پوشانی باند آمید و گروه آمین CS است که در سایر پژوهش‌ها نیز اشاره شده است [۲۹-۳۱].

بر پایه نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR سازوکار احتمالی فعل و انفعال مابین CS و MWCNT به صورت ارائه داده شده در شکل ۶ است.

در طیف نانوالیاف CS/MWCNT پیک په‌ن 3348.09 cm^{-1} دلیل ارتعاشات کششی -OH قرار گرفته بر روی باند کششی -NH است و په‌نای باند بدلیل پیوندهای هیدروژنی پلی ساکاریدها است. باند 1656.41 cm^{-1} به حضور گروه استیل با -C=O کششی است، باند 1581.85 cm^{-1} مربوط به باند خمشی N-H باند 1377.59 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل متقارن CH_3 - است و پیک 1071.45 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O-C است. علاوه بر این، یک پیک جدید در 1581.85 cm^{-1} ظاهر شده است که نشان دهنده هم‌پوشانی باند آمید و گروه آمین CS است که در سایر پژوهش‌ها نیز اشاره شده است [۲۹-۳۱].



شکل ۶: سازوکار احتمالی واکنش مابین CS و MWCNT-COOH.

Figure 6: Possible reaction mechanism between CS and MWCNT-COOH.

لایه متراکم و غیریکنواخت، تجمع نانوالیاف و خصوصیات ذاتی MWCNT-COOH باشد که این خود تأیید کننده یک اصلاح موفقیت آمیز است [۳۶].

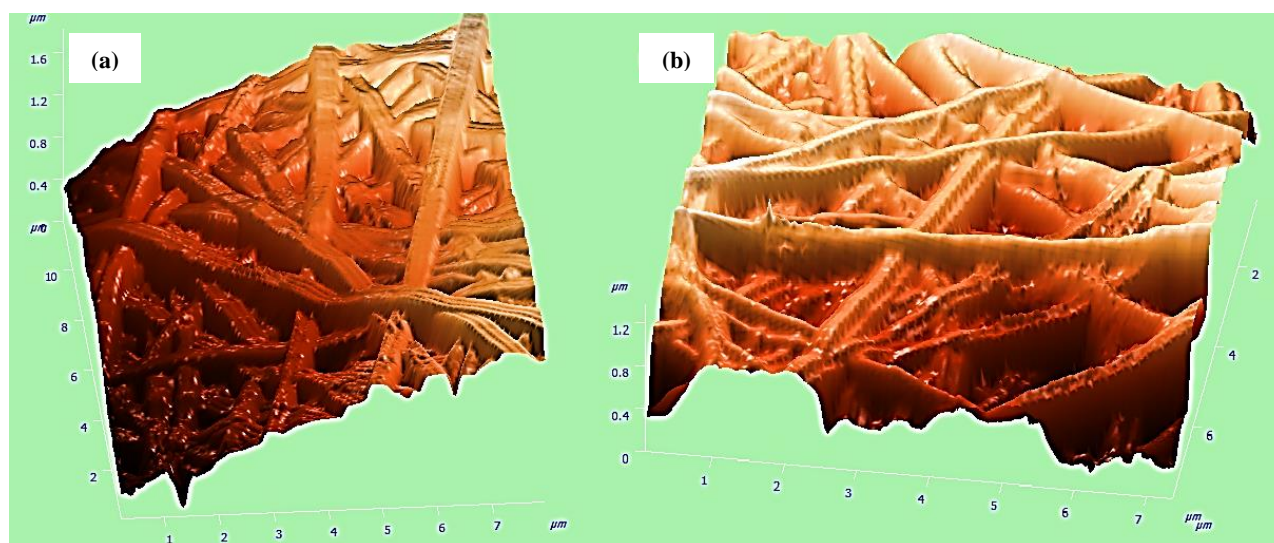
۳-۵- مطالعات الکتروشیمیایی

۳-۵-۱- اثر ضخامت نانولیف پلیمری

اثر ضخامت نانولیف پلیمری بر روی جریان آنودیک NIC بررسی شده است. پاسخ الکتروود اصلاح شده افزایش کلی در جریان پیک با افزایش ضخامت نشان داد (شکل ۸). بنابراین ۰.۶ سی سی به عنوان ضخامت مطلوب نانولیف پلیمری برای اندازه گیری های بعدی با مزیت اضافی زمان کوتاه تر آنالیز با پاسخ جریان مناسب انتخاب شد.

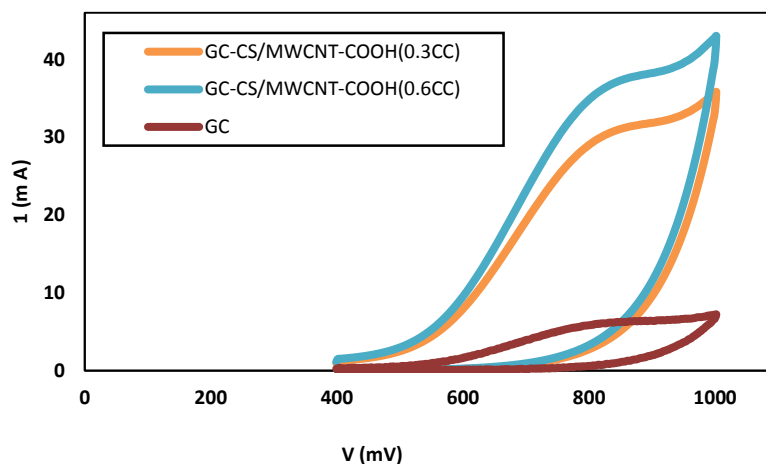
۳-۴- ارزیابی زبری سطح

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) روش های قدرتمندی برای نشان دادن نانوساختارهای عامل دار و ارتباط بین اجزا در سه بعد می باشند. به طور خاص، این ابزار به طور گسترده برای اثبات فعل و انفعالات ماکرومولکول ها با MWCNT-COOH استفاده می شود [۳۲-۳۵]. تصاویر AFM نانوالیاف CS و CS/MWCNT در شکل ۷ ارائه شده است. میانگین زبری سطح (S_a) نانوالیاف با استفاده از پروفایل زبری تصاویر AFM تعیین گردید. مقدار S_a برای نانوالیاف CS و MWCNT-COOH به ترتیب برابر با ۷۹ و ۲۳۱،۲۷ نانومتر می باشد. همان طور که مشاهده می شود پس از حضور MWCNT-COOH، مقدار متوسط زبری افزایش یافته است. تغییر میانگین زبری می تواند به دلیل تشکیل یک



شکل ۷: طیف AFM نانوالیاف (a) CS و (b) CS/MWCNT-COOH.

Figure 7: AFM spectrum of nanofibers (a) CS and (b) CS / MWCNT-COOH.



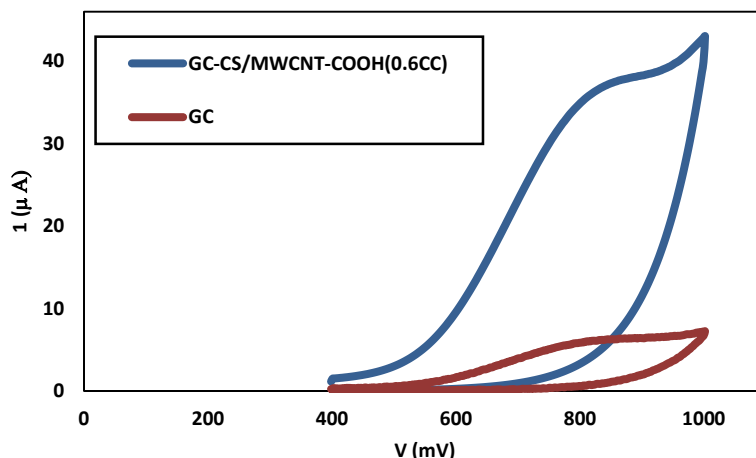
شکل ۸: اثر ضخامت نانولیف پلیمری بر پیک جریان ۱۰ میکرومولار NIC با GCE-CS/MWCNT-COOH به دست آمده توسط CV در PBS یک دهم مولار (pH=۷,۴) نرخ اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

Figure 8: Effect of polymer nanofiber thickness on 10 μ M NIC flow peak with GCE-CS / MWCNT-COOH obtained by CV in PBS one tenth of a molar (pH 7.4) 100 mV scan rate.

وسیع با جریان کم است. در حالی که، در الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH اکسیدشدن NIC یک پیک مشخصه در حدود ۰,۸۲ میلی ولت با جریان ۵۷,۷۰ میلی آمپر دارد. در مقایسه با GC جلا داده شده در الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH پیک جریان به میزان ۰,۰۲ به سمت پتانسیل مثبت پایین تر انتقال یافته است. علاوه بر این، افزایش قابل توجهی در جریان پیک مشاهده شده که نشان دهنده اکسیدشدن کاتالیزوری NIC در الکتروود اصلاح شده است.

۳-۵-۲- خصوصیات الکتروکاتالیزوری NIC

ولتاگرام های چرخه ای (CVs) برای غلظت ۱۰ میکرومولار NIC در بافر فسفات (PH=۷,۴) با الکتروود جلا داده شده و الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH ثبت شد. نتایج در شکل ۹ نشان می دهد که در هر دو الکتروود واکنش اکسیدشدن برگشت ناپذیر دارد. این نکته را قبلاً نیز بعضی از محققین گزارش کرده اند [۳۷]. در GC جلا داده شده، سیگنال اکسیدشدن ضعیف است و پیک در ناحیه پتانسیل



شکل ۹: تفاوت الکتروود GC و GC-CS/MWCNT-COOH در حضور ۱۰ میکرومولار NIC در بافر فسفات ۰,۱ مولار (pH=۷,۴) در نرخ اسکن ۲۰ میلی ولت بر ثانیه.

Figure 9: GCE and GCE-CS / MWCNT-COOH electrode differences in the presence of 10 μ M NIC in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.4) at a scan rate of 20 mV/s.

اکسید شدن الکتروشیمیایی NIC ناشناخته است، اما سازوکار پیشنهادی در الکتروود در رسانه‌های قلیایی که شامل تشکیل متانل و جایگزینی CH_3 با OH در نیتروژن سوم حلقه پیرولیدین با دو الکترون و دو پروتون است، سازوکار احتمالی در الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH می‌باشد [۴۱]. اندازه‌گیری‌های بعدی در بافر با $\text{pH}=7.4$ به دلیل بیشینه جریان پیک به‌دست آمده انجام شده است.

۳-۵-۴- اثر سرعت اسکن

اثر نرخ اسکن بر روی پیک اکسید شدن NIC با الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH توسط CV بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد با افزایش نرخ اسکن در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه پیک با معادله خطی زیر رابطه دارد (شکل ۱۱):

$$I_{pa}(\mu\text{A}) = 0.0913 \text{ S.R} \left(\frac{\text{mV}}{\text{s}} \right) + 82.252, R^2 = 0.822 \quad (2)$$

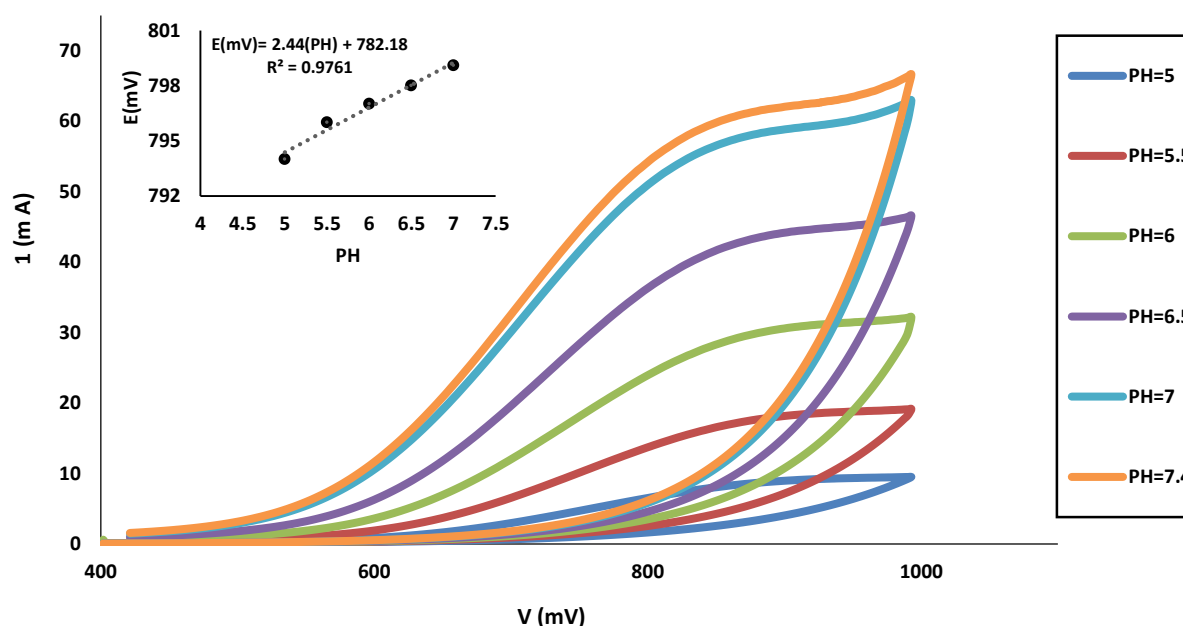
این رابطه نشان می‌دهد با افزایش نرخ اسکن پیک جریان بصورت خطی افزایش می‌یابد. بنابراین، رفتار الکتروشیمیایی نیکوتین با الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH به نظر می‌رسد که یک فرآیند جذب سطحی کنترل شده باشد [۴۳] از آنجایی که NIC دارای دو مقدار P_{ka} برابر ۳،۱۲ و ۸ به ترتیب مربوط به گروه‌های Pyridinic و Pyrrolic است [۴۴]. این ماده عمدتاً در $\text{pH}=7.4$ به صورت یونیزه مثبت است. در حالی که، نانولیف CS/MWCNT-COOH دارای گروه R-COOH و بار منفی در $\text{pH}=7.4$ است. بنابراین سازوکار تعامل بین سطح اصلاح شده و آنالیت را می‌توان به جز عوامل الکترو استاتیک نسبت داد.

۳-۵-۳- تأثیر pH بر پیک جریان و پتانسیل

به منظور بررسی اثر pH بر روی رفتار الکتروشیمیایی NIC با الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH ولتاگرام‌های چرخه‌ای (CVs) در حضور ۱۰ میکرومولار نیکوتین در بافر فسفات ۰،۱ مولار از $\text{pH}=6$ تا $\text{pH}=8$ ثبت شد. نتایج نمودار ۱۰ افزایش جریان در پیک اکسید شدن را با افزایش pH بافر محلول تا بیشینه مقدار اندازه‌گیری شده $\text{pH}=8.5$ نشان می‌دهد. این نتیجه مؤید آن است که فرآیند اکسید شدن نیکوتین به pH وابسته است و این پیک اکسید شدن نیکوتین در توافق با پیک اکسید شدن با الکتروود گرافیتی در $\text{pH}=8.5$ است [۳۸]. از سویی دیگر این مشاهدات برخلاف سایر گزارش‌های دیگر به‌دست آمده با الکتروود جلا داده شده و الکتروودهای اصلاح شده [۳۹، ۱۲] برای نیکوتین است و می‌تواند به ماهیت مواد الکتروود و نوع اصلاح سطح الکتروود که در واکنش الکتروود شرکت دارد مربوط باشد. تقسیم پیک‌ها ممکن است به تشکیل رادیکال‌های واسطه نیکوتین با حذف یک الکترون از گونه خنثی مربوط باشد [۴۰]. پتانسیل پیک اکسید شدن به جهت منفی (پتانسیل مثبت کمتر) با افزایش pH منتقل شده است (شکل ۱۰). این نتایج نشان می‌دهد که پروتون‌ها در فرآیند الکتروود نقش دارند. نمودار خطی پتانسیل پیک تابعی از pH (شکل ۱۰) با رابطه رگرسیون:

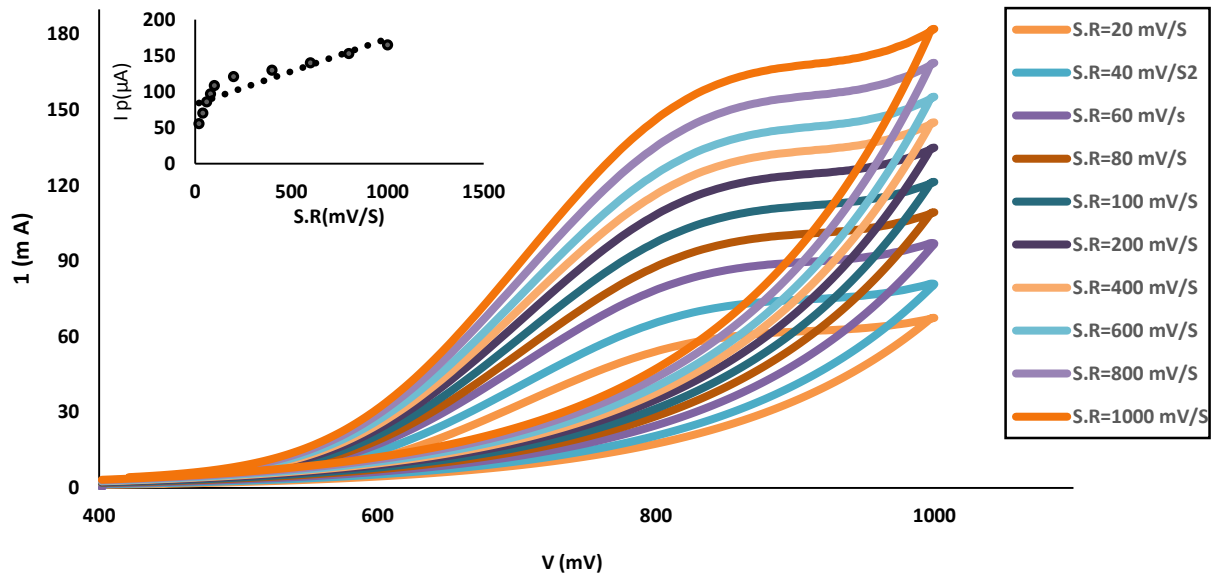
$$E_{pa}(\text{mV}) = 8.241 \text{ pH} + 4.5, R^2 = 0.93 \quad (1)$$

مقدار شیب 8.24 mV/pH نشان می‌دهد که همان تعداد الکترون و پروتون در واکنش الکتروود دخیل است [۴۱]. اگرچه سازوکار دقیق



شکل ۱۰: CV ها برای نیکوتین ۱۰ میکرومولار با الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH در PBS یک دهم مولار $\text{pH}=5-8.5$ در نرخ اسکن ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

Figure 10: CVs for 10 μM NIC with GC-CS / MWCNT-COOH electrode in PBS one tenth of a molar $\text{pH} = 5-7.4$ at a scan rate of 20 mV / s.



شکل ۱۱: CV برای ۱۰ میکرومولار نیکوتین، با الکتروود GC-CS/MWCNT-COOH در PBS یک دهم مولار (pH = ۷,۴) در نرخ‌های اسکن ۲۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

Figure 11: CV for 10 μM nicotine, with GC-CS / MWCNT-COOH electrode in PBS one tenth of a molar (pH = 7.4) at scan rates of 20 to 1000 mV/s.

مقدار پایین‌تر از گزارشات قبلی برای شناسایی NIC با الکترودهای اصلاح شده مختلف است (جدول ۳). برای اینکه ارزش کار در مقایسه با کار دیگران دیده شود چند نمونه از مشخصات دیگر الکترودهای ساخته شده در سال‌های اخیر را برای NIC را با کار فعلی ما مقایسه می‌نماییم: تکرارپذیری روش از ۵ اندازه‌گیری متوالی برای ۱۰ میکرومولار NIC انجام شد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) ۴,۰۸٪ به دست آمد که نشان از تکرارپذیری جذب الکتروود اصلاح شده است.

۳-۵-۵- منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون برای یکسری محلول‌های استاندارد NIC در محدوده غلظت ۰,۵ تا ۱۰۰ میکرومولار بررسی شده است. نمودار افزایش خطی پیک در ۰,۸۲ میلی‌ولت برای نیکوتین نشان داد. ارتباط خطی از رابطه رگرسیون:

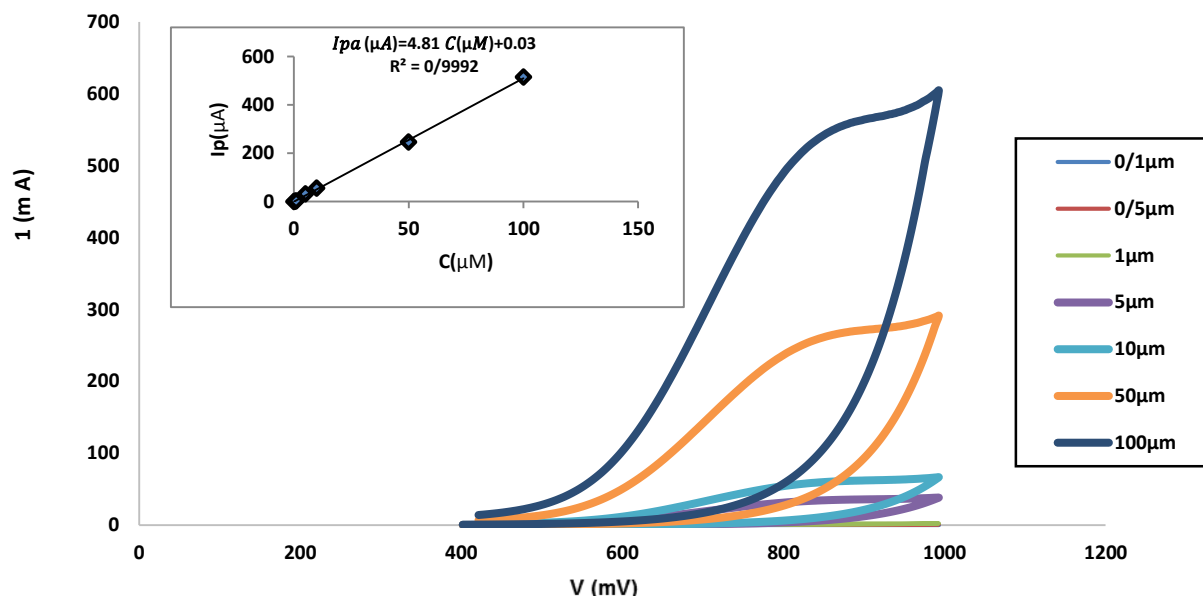
$$I_{pa}(\mu A) = 4.81 C(\mu M) + 0.038, R^2 = 0.9987 \quad (3)$$

پیروی کرده است (شکل ۱۲). حد تشخیص محاسبه گردید. این

جدول ۳: مقایسه الکترودهای اصلاح شده مختلف برای شناسایی NIC

Table 3: Comparison of different modified electrodes for NIC identification.

نوع الکتروود	روش	محدوده خطی (uM)	کم‌ترین حد تشخیص (LOD(nM))	pH	مرجع
Boron-Doped Diamond Electrode (BDDE)	CV	۵۰۰-۵	۸۱,۵	۸	[۴۵]
SNMCPE- CP-Ag	LSV CV	۰,۸-۸۰۰	۳۶۰	۸	[۴۶]
Carboxylate Graphene (CG)- modified Glassy Carbon Electrode (GCE) and Artificially Electro Reduced CG (ERCG)	CV	۲-۵ و ۶۰-۵	۱۰۰	۷	[۴۷]
Activated Glassy Carbon	CV SWV	۲۰۰-۱	۷۰۰	۷	[۴۸]
p-(AHNSA/GCE)	CV DPV	۲۰۰-۱	۸۶۶	۷/۵	[۴۹]
GC-CS/MWCNT-COOH	CV	۱۰۰-۰,۱	۷۷	۷/۴	کار حاضر



شکل ۱۲: CV به دست آمده در غلظت‌های به دست آمده NIC از ۰٫۱ تا ۱۰۰ میکرومولار.

Figure 12: CV at NIC concentrations from 0.1 to 100 μM.

محاسبه و رنج خطی از ۰٫۱ تا ۱۰۰ میکرومولار حفظ شد. با استفاده از این روش، حد تشخیص کم، تثبیت مناسب و اندازه‌گیری تکرارپذیر بدست آمد.

تشکر و قدردانی

با تشکر از سرکار خانم دکتر چیدری فرد مسئول آزمایشگاه نانو دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب که صمیمانه در کنارمان بودند.

۴- نتیجه‌گیری

الکتروود کربن شیشه‌ای با روشی آسان توسط نانو الیاف CS/MWCNT-COOH اصلاح شد و به منظور مطالعه اکسید شدن کاتالیزوری NIC مورد مطالعه قرار گرفت. سیکل غیرقابل بازگشتی به دست آمد که در آن پیکی بالاتر نسبت به الکتروود صیقلی شیشه‌ای کربن در مقایسه با الکتروود اصلاح شده داشت. این سطح بازتر کار به علت وجود ذرات نانولوله کربنی موجود در الکتروود و الکتروویسی آن بود. در ضمن کمترین حد تشخیص ۷۷ نانومولار

۵- مراجع

1. M. Kunze, E. Groman, U. Kunze, Tobacco consumption and tobacco-related diseases: gender differences with a comparison between two European countries. *JMHG*. 1(2004), 83-87.
2. A. Bhatnagar, L. P. Whitsel, M. J. Blaha, M. D. Huffman, S. Krishan-Sarin, J. Maa, N. Rigotti, R. M. Robertson, J. J. Warner, A. H. Association, New and emerging tobacco products and the nicotine endgame: the role of robust regulation and comprehensive tobacco control and prevention: a presidential advisory from the American Heart Association. *Circulation*. 139(2019), e937-e958.
3. J. Ghobadi, M. Arami, H. Bahrami, Modification of multi walled carbon nanotubes and its application for removal of Direct Blue 86. *J. Color Sci. Tech*. 2013(2013), 103-112.
4. S. Sharifi Golru, M. Attar, B. Ramezanzadeh, An Investigation of Electrochemical and Surface Characteristics of Aluminium Alloy-1050 Surface Prepared by Different Methods. *J Color Scie Technol*. 8(2014), 129-136.
5. N. L. Benowitz, Clinical pharmacology of inhaled drugs of abuse: implications in understanding nicotine dependence. *NIDA Res Monogr*. 99(1990), 12-29.
6. M. R. Picciotto, M. Zoli, Neuroprotection via nAChRs: the role of nAChRs in neurodegenerative disorders such as Alzheimer's and Parkinson's disease. *Front Biosci*. 13(2008), 492-504.
7. A. M. Hossain, S. M. Salehuddin, Analytical determination of nicotine in tobacco leaves by gas chromatography–mass spectrometry. *Arab. J. Chem*. 6(2013), 275-278.
8. P. M. Clayton, C. A. Vas, T. T. Bui, A. F. Drake, K. McAdam, Spectroscopic studies on nicotine and normnicotine in the UV region. *Chirality*. 25(2013), 288-293.

9. A. Karthika, P. Karuppasamy, S. Selvarajan, A. Suganthi, M. Rajarajan, Electrochemical sensing of nicotine using CuWO₄ decorated reduced graphene oxide immobilized glassy carbon electrode. *Ultrasonics sonochem.* 55(2019), 196-206.
10. W. M. Mullett, E. P. Lai, B. Sellergren, Determination of nicotine in tobacco by molecularly imprinted solid phase extraction with differential pulsed elution. *Analytical communications.* 36(1999), 217-220.
11. A. Geto, M. Amare, M. Tessema, S. Admassie, Voltammetric Determination of Nicotine at Poly (4-Amino-3-Hydroxynaphthalene Sulfonic Acid)-Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis.* 24(2012), 659-665.
12. H. Suffredini, d. M. Santos, D. De Souza, L. Codognoto, P. Homem-de-Mello, K. Honório, A. Da Silva, S. Machado, L. Avaca, Electrochemical behavior of nicotine studied by voltammetric techniques at boron-doped diamond electrodes. *Analytical letters.* 38(2005), 1587-1599.
13. H. Xiong, Y. Zhao, P. Liu, X. Zhang, S. Wang, Electrochemical properties and the determination of nicotine at a multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Microchimica Acta.* 168(2010), 31-36.
14. Z. Goodarzi, M. Maghrebi, A. F. Zavareh, Z.-B. Mokhtari-Hosseini, B. Ebrahimi-Hoseinzadeh, A. H. Zarmi, M. Barshan-Tashnizi, Evaluation of nicotine sensor based on copper nanoparticles and carbon nanotubes. *J NANOSTRUCTURE CHEM.* 5(2015), 237-242.
15. X. Lin, Y. Sun, D. Xu, Y. Li, S. Liu, Z. Xie, Sensitive capillary electrophoretic profiling of nicotine and normicotine in mushrooms with amperometric detection. *Electrophoresis.* 34(2013), 2033-2040.
16. H.-S. Wang, T.-H. Li, W.-L. Jia, H.-Y. Xu, Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly (3-methylthiophene) modified electrode. *Biosens.* 22(2006), 664-669.
17. S.-M. Chen, S.-V. Chen, The bioelectrocatalytic properties of cytochrome C by direct electrochemistry on DNA film modified electrode. *Electrochimica acta.* 48(2003), 513-529.
18. X. Geng, O.-H. Kwon, J. Jang, Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials.* 26(2005), 5427-5432.
19. M. Yarandpour, A. Rashidi, R. Khajavi, N. Eslahi, M. Yazdandshenas, Preparation of Polyacrylic Acid (PAA)/Dextran Nanofibres Modified with Aniline to the Removal of Metal (Pb) from Aqueous Solutions. *J Color Sci. Tech.* 14(2020), 255-271.
20. L. Y. Yeo, J. R. Friend, Electrospinning carbon nanotube polymer composite nanofibers. *J Exp Nanosci.* 1(2006), 177-209.
21. S. Rafiei, Optimization and Production of Polyacrylonitrile Based Activated Carbon Nanofibers for Dye Wastewater Treatment. *J Color Sci. Tech.* 14(2020), 281-294.
22. G. C. Fard, M. Mirjalili, F. Najafi, Hydroxylated α -Fe₂O₃ nanofiber: optimization of synthesis conditions, anionic dyes adsorption kinetic, isotherm and error analysis. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 70(2017), 188-199.
23. R. F. Melo-Silveira, G. P. Fidelis, M. S. S. P. Costa, C. B. S. Telles, N. Dantas-Santos, S. d. O. Elias, V. B. Ribeiro, A. L. Barth, A. J. Macedo, E. L. Leite, In vitro antioxidant, anticoagulant and antimicrobial activity and in inhibition of cancer cell proliferation by xylan extracted from corn cobs. *Int. J. Mol. Sci.* 13(2012), 409-426.
24. W. F. Wolkers, A. E. Oliver, F. Tablin, J. H. Crowe, A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses. *Carbohydr.* 339(2004), 1077-1085.
25. F. Silva, C. Dore, C. Marques, M. Nascimento, N. Benevides, H. Rocha, S. Chavante, E. Leite, Anticoagulant activity, paw edema and pleurisy induced carrageenan: Action of major types of commercial carrageenans. *Carbohydr.* 79(2010), 26-33.
26. S.-H. Lim, S. M. Hudson, Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. *Carbohydr.* 339(2004), 313-319.
27. A. B. Vino, P. Ramasamy, V. Shanmugam, A. Shanmugam, Extraction, characterization and in vitro antioxidative potential of chitosan and sulfated chitosan from Cuttlebone of Sepia aculeata Orbigny, 1848. *Asian Pac J. Trop Biomed.* 2(2012), S334-S341.
28. C. Song, H. Yu, M. Zhang, Y. Yang, G. Zhang, Physicochemical properties and antioxidant activity of chitosan from the blowfly *Chrysomya megacephala* larvae. *Int. J. Biol. Macromol.* 60(2013), 347-354.
29. F. Yao, W. Chen, H. Wang, H. Liu, K. Yao, P. Sun, H. Lin, A study on cytocompatible poly (chitosan-gL-lactic acid). *Polymer.* 44(2003), 6435-6441.
30. G. Ke, W. Guan, C. Tang, W. Guan, D. Zeng, F. Deng, Covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes with a low molecular weight chitosan. *Biomacromolecules.* 8(2007), 322-326.
31. Z. Wu, W. Feng, Y. Feng, Q. Liu, X. Xu, T. Sekino, A. Fujii, M. Ozaki, Preparation and characterization of chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes and their electrochemical properties. *Carbon.* 45(2007), 1212-1218.
32. F. Liang, B. Chen, A review on biomedical applications of single-walled carbon nanotubes. *Curr. Med. Chem.* 17(2010), 10-24.
33. A. Alekseev, A. Efimov, K. Lu, J. Loos, Three-dimensional electrical property mapping with nanometer resolution. *Advanced Materials.* 21(2009), 4915-4919.
34. B. Kumar, M. Castro, J. Lu, J.-F. Feller, Conducting Polymer nanoComposites (CPC): Nanocharacterisation of layer by layer sprayed PMMA-CNT vapour sensors by Atomic force Microscopy in current Sensing Mode (CS-AFM). *OPL.* 1143(2008),
35. R. Egerton, P. Li, M. Malac, Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron.* 35(2004), 399-409.
36. A. Almasian, M. E. Olya, N. M. Mahmoodi, E. Zarinabadi, Grafting of polyamidoamine dendrimer on polyacrylonitrile nanofiber surface: synthesis and optimization of anionic dye removal process by response surface methodology method. *Desalin. Water Treat.* 147(2019), 343-361.
37. H. Salari, M. Kohantorabi, Facile template-free synthesis of new α -MnO₂ nanorod/silver iodide p-n junction nanocomposites with high photocatalytic performance. *New J. Chem.* 44(2020), 7401-7411.
38. A. Karthika, P. Karuppasamy, S. Selvarajan, A. Suganthi, M. Rajarajan, Electrochemical sensing of nicotine using CuWO₄ decorated reduced graphene oxide immobilized glassy carbon electrode. *Ultrasonics sonochem.* 55(2019), 196-206.
39. A. Levent, Y. Yardim, Z. Senturk, Voltammetric behavior of nicotine at pencil graphite electrode and its enhancement determination in the presence of anionic surfactant. *Electrochimica Acta.* 55(2009), 190-195.
40. R. De Toledo, M. Santos, K. Honório, A. Da Silva, E. Cavalheiro, L. Mazo, Use of graphite polyurethane composite electrode for imipramine oxidation—mechanism proposal and electroanalytical determination. *Analytical letters.* 39(2006), 507-520.
41. M. S. Lin, J. S. Wang, C. H. Lai, Electrochemiluminescent

- determination of nicotine based on tri (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) complex through flow injection analysis. *Electrochimica acta*. 53(2008), 7775-7780.
42. J. I. Seeman, H. V. Secor, D. W. Armstrong, K. D. Timmons, T. J. Ward, Enantiomeric resolution and chiral recognition of racemic nicotine and nicotine analogs by. beta-cyclodextrin complexation. Structure-enantiomeric resolution relationships in host-guest interactions. *Analytical chemistry*. 60(1988), 2120-2127.
43. T. Ikeda, S. Tsuda, Y. Shirasu, Metabolic induction of the hepatic cytochrome P450 system by chlorfenvinphos in rats. *Toxicol. Sci*. 17(1991), 361-367.
44. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Fundamentals and applications. *Electrochemical methods*. 2(2001), 580-632.
45. E. C. Figueiredo, D. M. de Oliveira, M. E. P. B. de Siqueira, M. A. Z. Arruda, On-line molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective spectrophotometric determination of nicotine in the urine of smokers. *Analytica Chimica Acta*. 635(2009), 102-107.
43. T. Ikeda, S. Tsuda, Y. Shirasu, Metabolic induction of the

How to cite this article:

A. Mirani, L. Maleknia, A. Amirabadi, Preparation of Bio-Sensor with Hybrid Nanofibers of Chitosan/ Functional Carbon Nanotubes for the Sensing of Nicotine, *J. Color Sci. Tech.* 15, 4(2022), 271-286.

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.2.3