

آشکارسازی پرتوهای یون‌ساز ساطع شده از چشمه‌های سزیم-۱۳۷ و کبالت-۶۰ با استفاده از حسگر الکتروشیمیایی آنیون سوپراکسید در محیط آبی

مطهره شهبازیان، حسینعلی رفیعی پور* و صدیقه فلاحی

گروه زیست‌شناسی سلولی و مولکولی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، اصفهان، ایران.
*اصفهان، کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه زیست‌شناسی سلولی و مولکولی، کدپستی: ۸۷۳۱۷-۵۳۱۵۳
پست الکترونیکی: rafieepour@kashanu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، برای آشکارسازی چشمه‌های ساطع کننده پرتوهای یون‌ساز در مجاورت محیط‌های آبی، حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره طراحی شده است. این حسگر می‌تواند آنیون سوپراکسید تولید شده طی فرآیند رادیولیز محیط آبی تحت تابش این پرتوها را شناسایی کند. به این منظور، سطح الکتروود کربن شیشه‌ای ابتدا با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار شده و سپس با ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات نقره اصلاح شد. از طیف‌سنجی‌های مرئی-فرابنفش (UV-Vis) و فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار، نانوذرات نقره و بررسی روند اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با این نانو ساختارها استفاده شد. در ادامه با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای فرآیند کاهش سوپراکسید تولید شده از محلول دی‌متیل سولفوکسید حاوی پتاسیم سوپراکسید، در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با انجام مطالعات کروئوآمپرومتری دو محدوده پاسخ خطی برای سوپراکسید در غلظت‌های پایین (۱/۵ تا ۴۳ میکرومولار) و غلظت‌های بالا (۱۳۶ تا ۳۲۳ میکرومولار) و حد تشخیص ۰/۳۹ میکرومولار به دست آمد. در پایان، از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره برای آشکارسازی پرتوهای یون‌ساز چشمه‌های سزیم-۱۳۷ و کبالت-۶۰ استفاده شد. تفاوت مشاهده شده در پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود مذکور در محیط آبی، قبل و بعد از تابش چشمه‌ها، نشان دهنده عملکرد مطلوب حسگر طراحی شده در شناسایی سوپراکسید ناشی از تابش چشمه‌های رادیواکتیو است.

کلیدواژه‌گان: پرتوهای یون‌ساز، آنیون سوپراکسید، نانولوله‌های کربنی، نانوذرات نقره، حسگر الکتروشیمیایی.

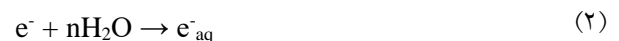
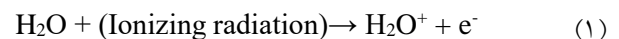
۱. مقدمه

پرتوهای یون‌ساز^۱ دارای اثراتی مانند: تولید رادیکال آزاد، شکستن پیوندهای شیمیایی، ایجاد پیوندهای شیمیایی جدید، تغییر در پیوندهای درشت مولکول‌ها و آسیب رساندن به مولکول‌های درگیر در فرآیندهای تنظیمی سلول زنده هستند. در اثر برخورد این پرتوها به مولکول‌های آب، فرآیند رادیولیز آب رخ می‌دهد که در محیط آبی بدن انسان، منجر به تولید

¹ Ionizing radiations

گونه‌های اکسیژن فعال^۱ مانند آنیون سوپراکسید^۲ (به اختصار: سوپراکسید) و رادیکال هیدروکسیل^۳ می‌شود [۱]. این گونه‌ها به اجزاء سلول یا مولکول‌هایی مانند نوکلئیک اسیدها و پروتئین‌ها آسیب می‌رسانند و منجر به ایجاد اختلال در بعضی از اعمال فیزیولوژیک سلول، کاهش عمر، کاهش قدرت تولیدمثل، سرطان، آسیب به جنین در حال رشد و تخریب سلول می‌شوند [۲]. از طرفی بروز حوادث هسته‌ای، خطرات وجود زباله‌های هسته‌ای، حفظ ایمنی و سلامت کارکنان تأسیسات هسته‌ای و مراکز پرتودرمانی، نمونه‌های بسیار خوبی از ضرورت دسترسی به یک سیستم آشکارسازی و دزسنجی^۴ چشمه‌های رادیواکتیو دارای حد تشخیص پایین، پاسخ سریع، کاربری آسان، ارزان‌قیمت و فراگیر هستند.

عملکرد آشکارسازهای پرتویی بر اساس تعامل بین پرتو و محیط است که منجر به تولید سیگنال قابل اندازه‌گیری می‌شود. همان‌گونه که ذکر گردید، برهمکنش بین پرتوهای یون‌ساز با محیط شناساگر آبی منجر به فرآیند رادیولیز آب می‌شود. اولین گونه‌ی تولید شده از این فرآیند سوپراکسید است که میزان تولید آن متناسب با دز پرتو جذب شده است (رابطه‌های ۱ تا ۳) [۴،۳]. با برخورد پرتوهای یون‌ساز به مولکول‌های آب، الکترون از مولکول آب جدا و سپس الکترون آب پوشیده^۵ ایجاد می‌شود. طی واکنش الکترون‌های آب پوشیده با مولکول‌های اکسیژن، سوپراکسید تولید می‌شود [۴].



که در دهه‌ی اخیر از حسگرهای الکتروشیمیایی مبتنی بر شناسایی رادیکال‌های آزاد و محصولات آن‌ها برای

آشکارسازی پرتوهای یون‌ساز استفاده شده است [۵-۸]. عملکرد تشخیصی حسگرهای الکتروشیمیایی به شدت جریان اکسایش یا کاهش گونه مورد سنجش بستگی دارد که متأثر از نوع ترکیب اصلاح‌گر و روش اصلاح سطح الکتروود شناساگر است. بنابراین یکی از اهداف ویژه اصلاح سطح الکتروود، افزایش آهنگ انتقال الکترون بین سطح الکتروود و گونه الکتروفعال است. در سال‌های اخیر نانولوله‌های کربنی^۶ به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و مکانیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نسبت سطح به حجم بالا و رسانایی زیاد، آن‌ها را برای استفاده در قالب اصلاح‌گر سطح در تهیه حسگرهای شیمیایی، گازی و به ویژه حسگرهای الکتروشیمیایی مناسب می‌سازد [۹].

نانوذرات نقره نیز از جمله پرکاربردترین نانومواد در شیمی و الکتروشیمی، علوم مواد، علوم زیستی و پزشکی هستند. نسبت سطح به حجم زیاد نانوذرات نقره، خواص شیمیایی و الکتریکی منحصر به فرد و اثر کاتالیزگری خوب این نانومواد روی پاسخ الکتروشیمیایی ترکیبات مختلف، آن‌ها را به گزینه مناسبی برای استفاده به‌عنوان اصلاح‌گر سطح، در حسگرهای الکتروشیمیایی تبدیل کرده است [۱۰].

سالم و همکارانش از زیست‌حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر آنزیم سوپراکسید دیسموتاز^۷ تثبیت شده بر بستر نانوذرات طلا و کیتوزان^۸ برای تشخیص سوپراکسید و دزسنجی تابش تا لیم-۲۰۱^۹ استفاده کرده‌اند. حساسیت این زیست‌حسگر در تشخیص چشمه رادیواکتیو یاد شده، مقدار ۰/۶ نانوآمپر بر گری گزارش شده است [۶].

شوریان و همکارانش زیست‌حسگر مبتنی بر الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با آنزیم پراکسیداز ترب کوهی^{۱۰} را برای

⁶ Multi walled carbon nanotubes (MWCNTs)

⁷Superoxide dismutase (SOD)

⁸Chitosan

⁹Thallium-201 (²⁰¹Tl)

¹⁰Horseradish peroxidase (HRP)

¹ Reactive oxygen species

² Superoxide anion (O₂⁻)

³ Hydroxyl radical ([•]OH)

⁴ Dosimetry

⁵ Hydrated electron

شد. برای تمیز کردن سطح الکتروود از آلودگی‌ها و ذراتی که به طور فیزیکی جذب سطحی شده بودند، عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی، پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار در دی‌متیل‌فرمامید^۳ و همچنین تهیه‌ی محلول حاوی سوپراکسید، از دستگاه حمام فراصوت مدل Eurosonic 4D، ساخت شرکت ویچنزا^۴ کشور ایتالیا استفاده شد. برای انجام طیف‌سنجی‌های فروسرخ تبدیل فوریه^۵ (۱۰۰۰-۴۰۰۰ بر سانتی‌متر) نمونه‌ها، ابتدا قرص KBr از نمونه‌ها تهیه شد و با استفاده از دستگاه طیف سنج Magna-IR FTIR 550 ساخت آمریکا طیف‌های مربوط ثبت گردید. ثبت طیف‌های فرابنفش-مرئی^۶ (UV-Vis) نیز با استفاده از دستگاه طیف‌سنج بازتابی مدل Ar-2015 ساخت شرکت طیف‌سنج-ایران انجام شد. نانولوله‌های کربنی (قطر: ۱۰-۲۰ نانومتر، طول: ۲۰ میکرومتر) با ۹۵ درصد خلوص از شرکت تایمزانو^۷ کشور چین خریداری شد. نقره نیترات، پتاسیم نیترات و پتاسیم سوپراکسید از شرکت مرک خریداری شدند. نمک‌های پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات، حلال‌های دی‌متیل سولفوکسید، دی‌متیل فرمامید و نیتریک اسید از شرکت کارلو اربا^۸ خریداری شدند. در تهیه محلول‌ها و انجام تمامی آزمایش‌ها از آب یون‌زدایی شده^۹ استفاده شد. چشمه‌های سزیم-۱۳۷ و کبالت-۶۰ به ترتیب با فعالیت ۳۰ و ۱۵ میکروکوری، از دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان تهیه شدند.

۲.۲. آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه‌ای

به منظور در اختیار داشتن سطح الکتروود کربن شیشه‌ای صاف و فاقد هرگونه آلودگی، ابتدا سطح الکتروود روی پارچه‌ای

آشکارسازی و دزسنجی پرتوهای گامای ساطع شده از تالمیم-۲۰۱ با حساسیت ۱/۹۳ نانوآمپر ساعت بر میکروگری و تکنسیم نیمه پایدار-۱۹۹ با حساسیت ۲/۲۷ نانوآمپر ساعت بر میکروگری طراحی کردند [۷]. اساس کار این زیست‌حسگر شناسایی هیدروژن پراکسید تولید شده طی فرآیند رادیولیز محیط آبی تحت تابش این چشمه‌ها است.

در پژوهش دیگری شوریان و همکارش، با استفاده از روش آمپرومتری، آشکارسازی و دزسنجی پرتوهای گامای ساطع شده از کبالت-۶۰ را بر مبنای اندازه‌گیری هیدروژن پراکسید تولید شده از فرآیند رادیولیز محیط آبی تحت تابش این چشمه، انجام دادند. برای این حسگر حساسیت ۷۴/۴۶ نانوآمپر بر گری و حد تشخیص ۰/۰۶ گری گزارش شده است [۸]. در این پژوهش حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره، برای شناسایی آنیون سوپراکسید طراحی شده است. از الکتروود طراحی شده و با بهره‌گیری از روش کروئوآمپرومتری، آشکارسازی پرتوهای یون‌ساز ساطع شده از چشمه‌های سزیم-۱۳۷ و کبالت-۶۰ در محیط آبی تحت تابش این چشمه‌ها، انجام شد.

۲. بخش تجربی

۱.۲. مواد و تجهیزات

مطالعات الکتروشیمیایی به وسیله‌ی دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات^۲ مدل راد استات شرکت کیانشار دانش، ساخت ایران و سیستم سه الکتروودی مرجع، کار و کمکی انجام گرفت. از الکتروودهای Ag/AgCl (3.0 M KCl)، پلاتین و کربن شیشه‌ای به ترتیب به‌عنوان الکتروود مرجع، الکتروود کمکی و الکتروود کار (ساخت شرکت آذر الکتروود، ارومیه-ایران) استفاده

^۳ N,N-Dimethyl Formamid (DMF)

^۴ Vicenza

^۵ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

^۶ Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

^۷ Timesnano

^۸ Carlo Erba

^۹ Deionized (DI)

^۱ Metastable technetium (^{99m}Tc)

^۲ Potentiostat-galvanostat

سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل دار انجام شد. در این راستا، محلول ۱ میلی‌مولار نقره نیترات حاوی ۰/۱ مولار پتاسیم نیترات آماده و درون سل الکتروشیمیایی ریخته شد. سپس الکتروکروم مرجع، الکتروکروم کمی و الکتروکروم کار درون سل قرار گرفتند. با استفاده از روش کروئوآمپرومتری و اعمال پتانسیل ثابت صفر ولت به مدت ۲۰۰ ثانیه، فرآیند ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات نقره بر روی سطح الکتروکروم کار انجام شد [۱۲].

در این روش با اعمال پتانسیل ثابت به الکتروکروم کار، (یعنی برقراری بار منفی بر روی آن)، کاتیون‌های نقره موجود در الکتروکرومیت به سمت سطح الکتروکروم حرکت می‌کنند و با گرفتن الکترون، به شکل یک لایه از نانوذرات نقره روی سطح الکتروکروم کار نهشت^۲ پیدا می‌کنند.

با توجه به اینکه الکتروکروم شیشه‌ای قابلیت قرارگیری در محل مربوط به نمونه‌ها در دستگاه طیف‌سنج UV-Vis را ندارد، برای انجام طیف‌سنجی UV-Vis از شیشه پوشش داده شده با قلع آلاییده شده با فلئورید^۳ (FTO)، به عنوان سطح الکتروکروم کار استفاده شد. برای این منظور، ابتدا شیشه‌های FTO در اندازه‌های ۱ سانتی‌متر مربع برش داده شدند. سپس به منظور پاکسازی سطح FTO از هرگونه آلودگی، شیشه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه به ترتیب درون الف) آب یون‌زدایی شده و شوینده، ب) آب یون‌زدایی شده، ج) استون و د) اتانول، در حمام فراصوت تحت ارتعاش امواج فراصوت قرار گرفتند.

در آخر به منظور خشک شدن و از بین رفتن آلودگی‌های باقیمانده، ۱۵ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. در ادامه سطوح FTO، مشابه روش توضیح داده شده برای اصلاح الکتروکروم شیشه‌ای با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل دار و نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل دار-نانوذرات نقره، اصلاح شدند.

آغشته با دوغاب آلومینا به ترتیب با قطر ذرات ۵ و ۰/۰۵ میکرومتر، تا دست‌یابی به یک سطح آینه‌ای، جلا داده شد. سپس برای برطرف کردن ذرات آلومینا و ترکیباتی که به صورت فیزیکی روی سطح جذب شده بودند، الکتروکروم در محلولی از آب و متانول غوطه‌ور شد و به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت تحت ارتعاش قرار گرفت.

نانولوله‌های کربنی چند جداره خریداری شده، بدون آماده‌سازی اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. کربوکسیل دار کردن نانولوله‌های کربنی مطابق با روش ارائه شده توسط کریمی و همکارانش، انجام شد [۱۱]. به این صورت که ۲۰ میلی‌گرم نانولوله کربنی چند جداره در ۳۰ میلی‌لیتر محلول نیتریک اسید (۳۵ درصد) به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، تحت ارتعاش در حمام فراصوت قرار گرفت. اعمال امواج فراصوت به طور تناوبی (۱۵ دقیقه تحت تیمار امواج فراصوت و ۱۵ دقیقه در حالت استراحت) انجام گرفت. بعد از سپری شدن این مدت، سوسپانسیون سیاه رنگ به دست آمده با غشاء پلی‌تترا فلئورو اتیلن^۱ با اندازه حفره ۰/۴۵ میکرومتر، با استفاده از سیستم شیشه‌ای فیلتراسیون تحت خلأ، فیلتر و با آب یون‌زدایی شده تا خنثی شدن pH شست‌وشو داده شد و در پایان تحت تابش لامپ IR خشک شد. به منظور اصلاح سطح الکتروکروم شیشه‌ای با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل دار، ۱ میلی‌گرم از پودر نانولوله‌های کربوکسیل دار در ۱ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرمامید ریخته شد و به مدت ۵ دقیقه تحت ارتعاشات امواج صوتی قرار گرفت تا مخلوطی همگن (با غلظت ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به دست آید.

سپس ۳ میکرولیتر از مخلوط همگن به دست آمده با استفاده از میکروپیپت، بر روی سطح تمیز الکتروکروم شیشه‌ای ریخته و اجازه داده شد تا در دمای محیط خشک شود. در ادامه ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات نقره بر روی

² Deposition

³ Fluorine-doped tin oxide (FTO) coated glass

¹ Poly tetra fluoro ethylene (PTFE)

۳.۲. تهیه محلول سوپراکسید

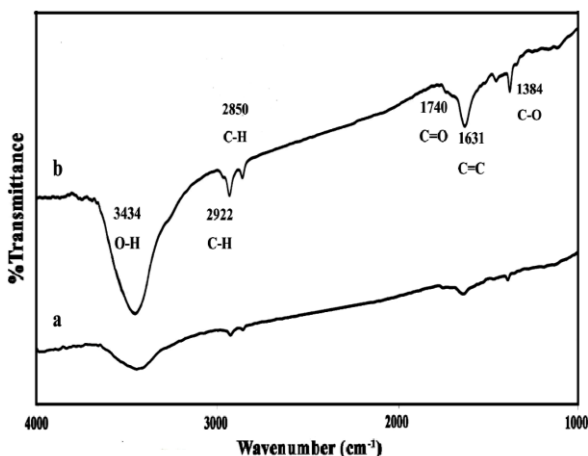
مقدار ۲/۸۹ میلی‌گرم از پودر پتاسیم سوپراکسید در ظرفی ریخته شد و با حلال دی‌متیل سولفوکسید حجم آن به ۶ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس به منظور حل شدن کامل پتاسیم سوپراکسید، محلول به مدت ۵ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. محلول به دست آمده حاوی سوپراکسید با غلظت ۶/۷۸ میلی‌مولار است [۱۳]. محلول‌های حاوی سوپراکسید به صورت روزانه تهیه و در ظرف کاملاً در بسته نگهداری شدند. برای ساختن محلول‌های سوپراکسید با غلظت متفاوت، مقادیر دلخواه از محلول نمک پتاسیم سوپراکسید در دی‌متیل سولفوکسید، با غلظت ۶/۷۸ مولار، به درون سل الکتروشیمیایی حاوی ۳ میلی‌لیتر بافر فسفات افزوده شد و غلظت نهایی سوپراکسید بر اساس حجم نهایی محلول موجود در سل الکتروشیمیایی، محاسبه شد.

۴.۲. آشکارسازی پرتوهای یون ساز

محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷ در ظرف‌هایی به حجم ۳ میلی‌لیتر ریخته شد. ظرف‌ها به فاصله ۱ سانتی‌متر از چشمه‌های سزیم-۱۳۷ با فعالیت^۱ ۳۰ میکروکوری و کبالت-۶۰ با فعالیت ۱۵ میکروکوری قرار داده شدند و به ترتیب ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه تحت تابش این چشمه‌ها قرار گرفتند. سپس بافرهای تهیه شده، برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی درون سل الکتروشیمیایی ریخته شدند و الکترودهای کار، کمکی و مرجع درون سل قرار گرفتند. به منظور بررسی توانایی الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره در شناسایی پرتوهای یون‌ساز، پاسخ کروئوآمپرومتری الکتروکود اصلاح شده در محلول بافری تحت تابش پرتوهای دو چشمه رادیواکتیو یاد شده، در پتانسیل ثابت ۰/۶- ولت و بازه زمانی صفر تا ۶۰ ثانیه (۳ بار تکرار) ثبت شد.

۳. نتایج و بحث

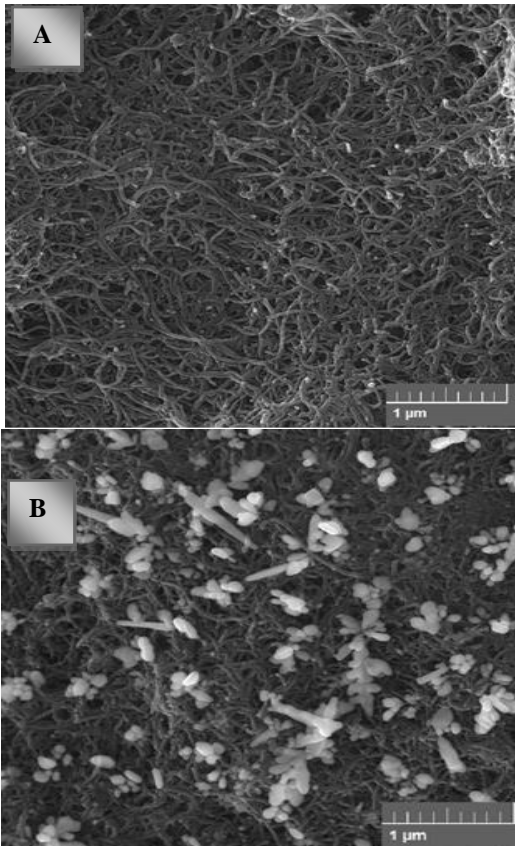
طیف‌سنجی FTIR روشی مناسب برای تشخیص گروه‌های عاملی مولکول‌های آلی است. طیف FTIR مربوط به نانولوله‌های کربنی خام و نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار به ترتیب در شکل ۱-ا و ۱-ب نشان داده شده است. قله موجود در ۱۶۳۱ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C ساختار گرافیتی نانولوله‌های کربنی خام است. قله‌های ظاهر شده در ۱۳۸۴ بر سانتی‌متر به ارتعاشات کششی C-O گروه کربوکسیلیک اسید نسبت داده می‌شود. قله جدید ظاهر شده در ۱۷۴۰ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند C=O موجود در گروه‌های کربوکسیلیک اسید است. قله‌های موجود در ۲۸۵۰ و ۲۹۲۲ بر سانتی‌متر به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن CH₂ نسبت داده می‌شود [۱۴]. بنابراین نتایج به دست آمده از طیف FTIR، تشکیل گروه‌های کربوکسیل بر سطح نانولوله‌های کربنی را تأیید می‌کند.



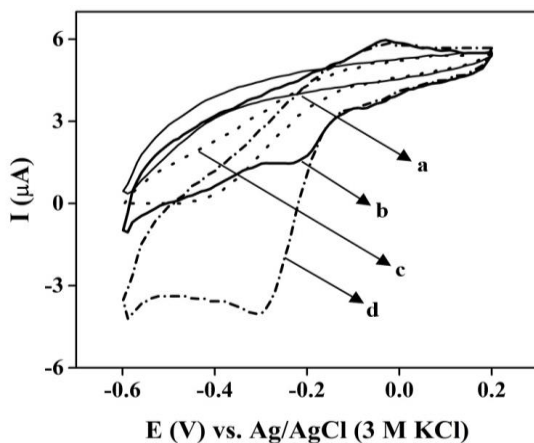
شکل (۱): طیف FTIR مربوط به (a) نانولوله‌های کربنی خام و (b) نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار شده.

به منظور شناسایی نانوذرات نقره از طیف‌سنجی UV-Vis استفاده شد (شکل ۲). منحنی ۲-ا و ۲-ب به ترتیب مربوط به طیف UV-Vis نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار و نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار نانوذرات نقره است. همانطور که در منحنی ۲-ا مشاهده می‌شود هیچ

¹ Activity

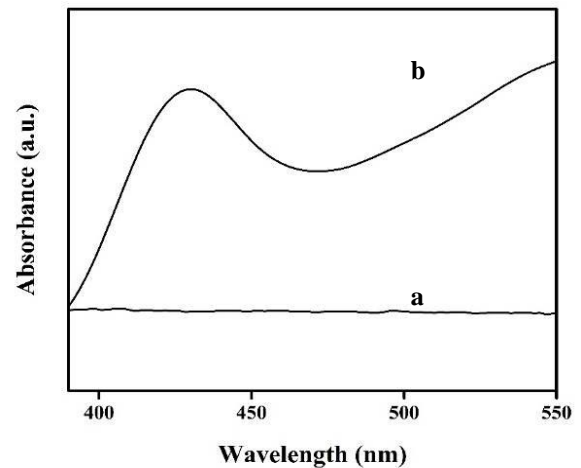


شکل (۳): تصاویرهای SEM از سطح: (A) الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار و (B) نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره (بزرگنمایی یک میکرومتر).



شکل (۴): ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به: (a) الکتروود کربن شیشه‌ای برهنه، (b) الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار، (c) الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نقره و (d) الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر ۷ با سرعت روبش پتانسیل ۰/۰۵ ولت بر ثانیه.

قله‌ی جذبی برای نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار ظاهر نشده است. پس از ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات نقره بر سطح نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار، قله پلاسمونی^۱ مربوط به نانوذرات نقره در طول موج ۴۳۰ نانومتر ظاهر شده است (منحنی ۲-b). این امر تأییدی بر موفقیت آمیز بودن تشکیل نانوذرات نقره و تثبیت آن‌ها بر سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار است [۱۵].



شکل (۲): طیف UV-Vis مربوط به: (a) نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار و (b) نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره.

به منظور بررسی سطح الکتروود، از نظر ساختاری و شکل ظاهری در ابعاد نانو، از تصاویر SEM استفاده شد. شکل‌های ۳-A و ۳-B به ترتیب مربوط به تصاویرهای SEM از سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره است. همانطور که در شکل ۳-B نشان داده شده است، نانوذرات نقره با موفقیت بر سطح نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار تثبیت شده‌اند [۱۲]. برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکتروودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد (شکل ۴).

¹ Plasmonic

شکل‌های A-۵، B-۵، C-۵ و D-۵ به ترتیب مربوط به ولتاموگرام‌های ثبت شده برای الکتروکربن شیشه‌ای، الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار، الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نقره و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره در بافر فسفات ۰/۱ مولار pH برابر با ۷ (خط) و محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار pH برابر با ۷، حاوی ۱۷۰ میکرومولار سوپراکسید (خط چین)، است.

در حضور سوپراکسید، جریان قله کاهش در هر چهار الکتروکربن افزایش می‌یابد و بیان‌گر این است که سوپراکسید در سطح چهار الکتروکربن معرفی شده پاسخ الکتروشیمیایی به صورت کاهش دارد [۱۷]. همانطور که در شکل D دیده می‌شود، بیشترین میزان افزایش جریان قله کاهش در حضور سوپراکسید مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره است.

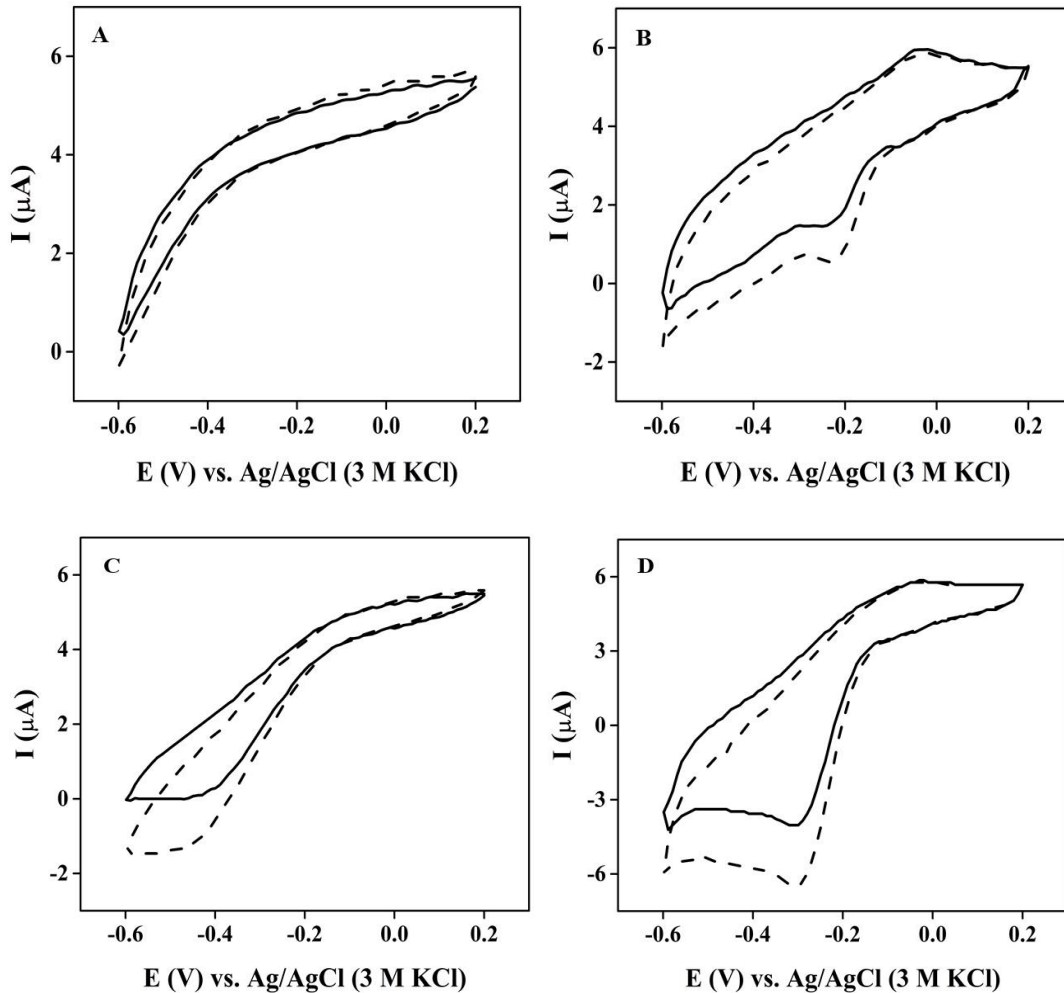
سطح زیر نمودار بیشتری که برای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار مشاهده می‌شود، نشان‌دهنده وجود سطح فعال بزرگ و تسهیل انتقال الکترون به وسیله نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار و ایجاد زمینه‌ی مناسبی برای تثبیت نانوذرات نقره است [۱۲].

قله کاهش سوپراکسید در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نقره در پتانسیل ۰/۴۲- ولت و در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره در پتانسیل ۰/۳- ولت واقع شده است [۱۲]. افزایش میزان تخلخل در سطح این الکتروکربن در اثر حضور نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار و افزایش تعداد مراکز فعال سطحی در سطح الکتروکربن به سبب افزایش میزان جذب نانوذرات نقره در سطح الکتروکربن، باعث می‌شود تا میزان دسترسی سوپراکسید به سطح

به این منظور ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای برهنه (منحنی a-۴)، الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار (منحنی b-۴)، الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نقره (منحنی c-۴) و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره (منحنی d-۴) در بافر فسفات ۰/۱ مولار pH برابر با ۷ ثبت شد. همانطور که در منحنی a-۴ مشاهده می‌شود، هیچ قله اکسایش و کاهش برای الکتروکربن شیشه‌ای برهنه ظاهر نشده است. در ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار (منحنی b-۴)، دو قله‌ی اکسایش و کاهش به ترتیب در ۰/۰۵- و ۰/۲۲- ولت ظاهر شده که ناشی از ماهیت الکتروکاتالیستی نانولوله‌های کربنی است [۱۶]. برای الکتروکربن اصلاح شده با نانوذرات نقره (منحنی c-۴) فقط قله‌ی کاهش در پتانسیل ۰/۴۱- ولت مشاهده می‌شود که مربوط به کاهش یون‌های نقره (Ag^+) است [۱۲]. پس از اصلاح الکتروکربن شیشه‌ای با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره (منحنی d-۴) جریان قله اکسایش تغییری نداشت، چون همانطور که انتظار می‌رود قله اکسایش ظاهر شده مربوط به نانولوله کربنی کربوکسیل‌دار است. همچنین افزایش قابل توجهی در جریان قله کاهش مشاهده می‌شود. قله‌ی کاهش، در پتانسیل ۰/۳- ولت ظاهر شده است و جریان زمینه بیشتری را نسبت به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نقره نشان می‌دهد که به دلیل بهبود انتقال الکترون در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره است. در بررسی‌های بعدی قله جریان کاهش برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکتروکربن‌های کار استفاده شد.

پتانسیل کاهش سوپراکسید به مقدار پتانسیل صفر نزدیکتر شده که این امر نشان دهنده کاهش سریعتر و آسانتر سوپراکسید به واسطه فعالیت الکتروکاتالیزگری نانوذرات نقره است [۱۷، ۱۲].

الکترواد افزایش یابد و تعداد بیشتری از گونه مورد آزمایش در واحد زمان در سطح الکترواد وارد واکنش الکتروشیمیایی شوند. همچنین عملکرد نانوذرات نقره به عنوان یک لایه رسانا سبب افزایش سرعت انتقال بار در سطح الکترواد می شود. بنابراین



شکل (۵): ولتاموگرام‌های مربوط به (A) الکترواد کربن شیشه‌ای برهنه، (B) الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار، (C) الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوذرات نقره و (D) الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره: در بافر فسفات ۰/۱ مولار pH برابر با ۷ (خط) و در بافر فسفات ۰/۱ مولار pH برابر با ۷، حاوی ۱۷۰ میکرومولار سوپراکسید (خط چین) با سرعت روبش پتانسیل ۰/۰۵ ولت بر ثانیه.

ناپایدار است و در محیط آبی، به سرعت به هیدروژن پراکسید و اکسیژن تبدیل می شود (رابطه ۴). سپس هیدروژن پراکسید تحت اثر کاتالیزگری نانوذرات نقره، تولید آب و اکسیژن می کند (رابطه ۵). در نهایت مولکول‌های اکسیژن تولید شده بر

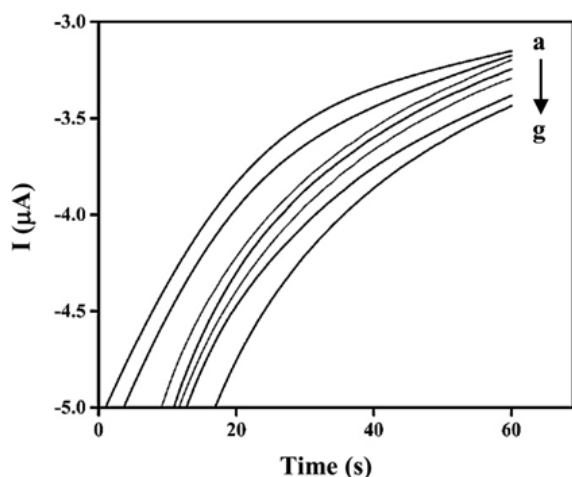
رابطه‌های (۴) تا (۶)، ساز و کار مولکولی واکنش کاهش سوپراکسید، در سطح الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره را نشان می دهند. رادیکال سوپراکسید بسیار

به ترتیب در محدوده‌ی غلظت‌های پایین از ۱/۵ تا ۴۳ و محدوده غلظت‌های بالا از ۱۳۶ تا ۳۲۳ میکرومولار را نشان می‌دهد. شکل‌های B-۶ و B-۷ نمودار درجه‌بندی ΔI علیه غلظت سوپراکسید در غلظت‌های مربوط را نشان می‌دهند. نتایج حاصل نشان می‌دهد که رابطه‌ای خطی با معادلات خط:

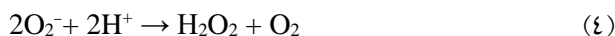
$$y = -0.0077x - 0.0336 \quad R^2 = 0.9907$$

$$y = -0.0334x + 1.9553 \quad R^2 = 0.993$$

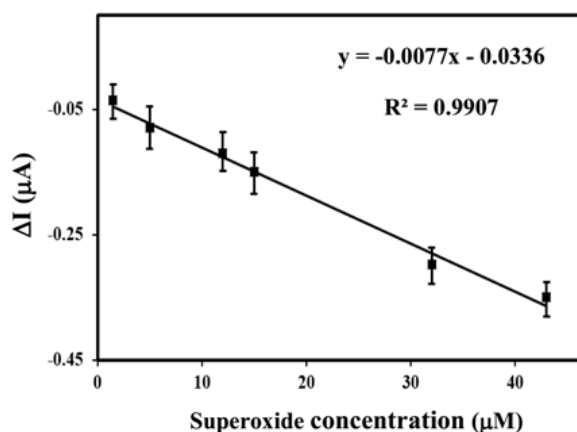
به ترتیب در دامنه غلظت‌های پایین و بالا بین تغییرات جریان پاسخ الکترود اصلاح شده و غلظت سوپراکسید وجود دارد. با استفاده از انحراف استاندارد^۲ جریان الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره در بافر فسفات، شیب نمودار درجه بندی در غلظت‌های پایین سوپراکسید و رابطه 3 s/m ، حد تشخیص حسگر طراحی شده برای شناسایی سوپراکسید، برابر 0.39 میکرومولار محاسبه شد. در این رابطه، S انحراف استاندارد برای جریان‌های ثبت شده مربوط به محلول شاهد (محلول بافر فسفات در غیاب سوپراکسید) و m شیب خط منحنی درجه‌بندی (۳ بار تکرار) است.



اساس رابطه‌های ۴ و ۵، در سطح الکترود کاهش می‌یابند (رابطه ۶). هیدروژن پراکسید تولید شده از رابطه‌های ۴ و ۶ نیز در یک چرخه‌ی مشابه اکسیژن بیشتری تولید می‌کنند (رابطه ۵) که این امر نیز سبب افزایش جریان و تقویت سیگنال خروجی می‌شود [۱۲].



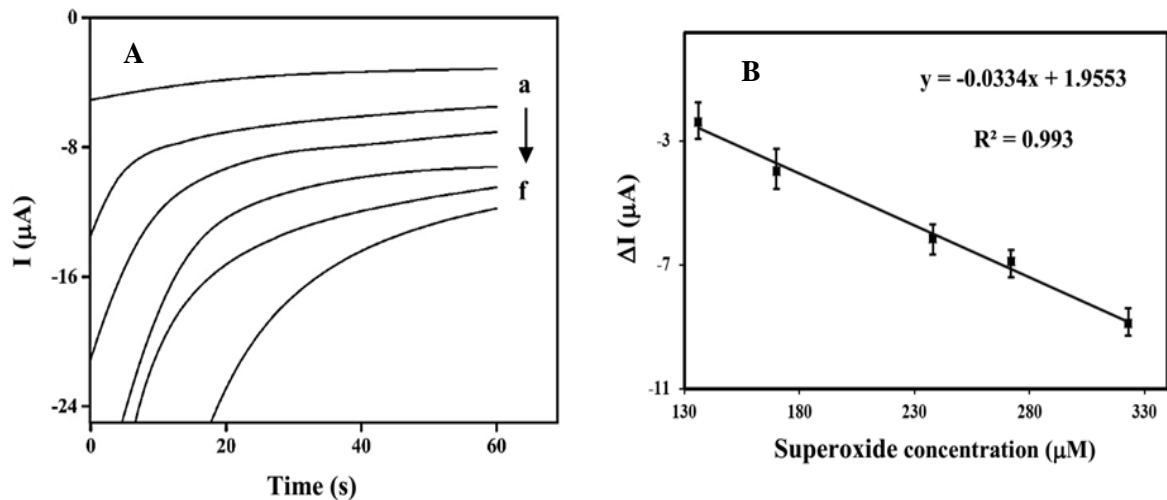
به منظور بررسی پاسخ کروئوآمپرومتری الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره، کروئوآمپروگرام‌های مربوط به الکترودهای مختلف در ۵ میلی‌لیتر بافر فسفات ۰/۱ مولار pH برابر با ۷، حاوی غلظت‌های ۱/۵، ۵، ۱۲، ۱۵، ۳۲، ۴۳، ۱۳۶، ۱۷۰، ۲۳۸، ۲۷۲ و ۳۲۳ میکرومولار سوپراکسید و در پتانسیل ثابت ۰/۶- ولت، در بازه زمانی صفر تا ۶۰ ثانیه ثبت شد. شکل‌های A-۶ و A-۷ تغییرات جریان پاسخ الکترود اصلاح شده در حضور سوپراکسید نسبت به پاسخ جریان آن در محلول بافری (ΔI) در ثانیه ۶۰، برحسب غلظت سوپراکسید



شکل (۶): (A) کروئوآمپروگرام‌های مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷ حاوی غلظت‌های ۰، ۱/۵، ۵، ۱۲، ۱۵، ۳۲، ۴۳ میکرومولار (g تا a) سوپراکسید، در پتانسیل ثابت ۰/۶- ولت و بازه زمانی ۰ تا ۶۰ ثانیه و (B) نمودار وابستگی تغییرات جریان کاهش سوپراکسید به غلظت آن.

¹ Calibration curve

² Standard deviation



شکل (۷): (A) کروئوآمپروگرام‌های مربوط به الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷ حاوی غلظت‌های ۰، ۱۳۶، ۱۷۰، ۲۳۸، ۲۷۲ و ۳۲۳ میکرومولار (a تا f) سوپراکسید، در پتانسیل ثابت ۰/۶- ولت و بازه زمانی ۰ تا ۶۰ ثانیه و (B) نمودار وابستگی تغییرات جریان کاهش سوپراکسید به غلظت آن.

۱.۳. بررسی عملکرد حسگر طراحی شده در محیط آبی

تحت تابش چشمه سزیم-۱۳۷

همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد، تابش پرتوهای یون‌ساز به محیط‌های آبی منجر به هیدرولیز آب می‌شود. اولین گونه‌ی تولید شده از این فرآیند سوپراکسید است. بر این مبنا از حسگر طراحی شده برای تشخیص سوپراکسید تولید شده در محلول آبی تحت تابش پرتوهای یون‌ساز و به‌منظور آشکارسازی چشمه‌های ساطع‌کننده این پرتوها استفاده شد. شکل ۸، کروئوآمپروگرام‌های ثبت شده برای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار- نانوذرات نقره، در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷ در پتانسیل ثابت ۰/۶- ولت و بازه زمانی صفر تا ۶۰ ثانیه در شرایط قبل از تابش (منحنی ۸-a) و بعد از تابش (منحنی ۸-b) چشمه سزیم-۱۳۷ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود شدت جریان در بافر فسفات، پس از تابش افزایش یافت که بیانگر توانایی الکتروودها اصلاح شده در تشخیص سوپراکسید و آشکارسازی پرتوهای یون‌ساز در محیط‌های آبی است.

جدول ۱، مقایسه‌ای از عملکرد الکتروود طراحی شده در

این پژوهش با سایر گزارش‌های موجود برای اندازه‌گیری سوپراکسید را نشان می‌دهد.

جدول (۱): مقایسه عملکرد الکتروودهای مختلف در اندازه‌گیری

سوپراکسید.

الکتروود کار	محدوده خطی		مرجع
	پاسخ (میکرومولار)	حد تشخیص (میکرومولار)	
Fe ₃ O ₄ @ ¹ PS/ ² PDA/SiO ₂ -Mn ₃ (PO ₄) ₂ /MWCNTs/ ³ MGCE	۰/۱۵ - ۳	۰/۱۳۶	[۱۸]
⁴ SOD/Pt-Pd/MWCNTs/ ⁵ SPGE	۰/۰۸ - ۳/۱۹	۰/۷۱	[۱۹]
PB- ⁶ NGS/ ⁷ SPGE	۲۴ - ۱۴۵۶	۱/۲	[۲۰]
PtRuCu/ ⁸ ERGO/GCE	۷/۵ - ۳۳۰	۰/۷	[۲۱]
Ag/MWCNTs/GCE	۱/۵ - ۳۲۳	۰/۳۹	پژوهش حاضر

¹ PS: Polystyrene

² PDA: Polydiacetylene

³ MGCE: Magnetic glassy carbon electrode

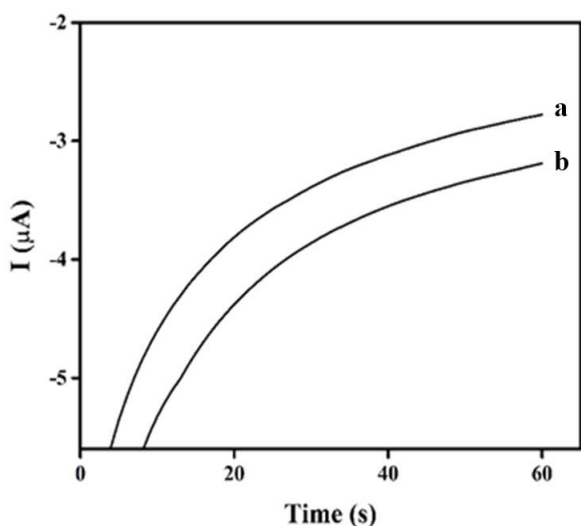
⁴ SOD: Superoxide dismutase

⁵ SPGE: Screen-printed gold electrode

⁶ PB: Prussian blue

⁷ NGS: Nitrogen-doped graphene sheets

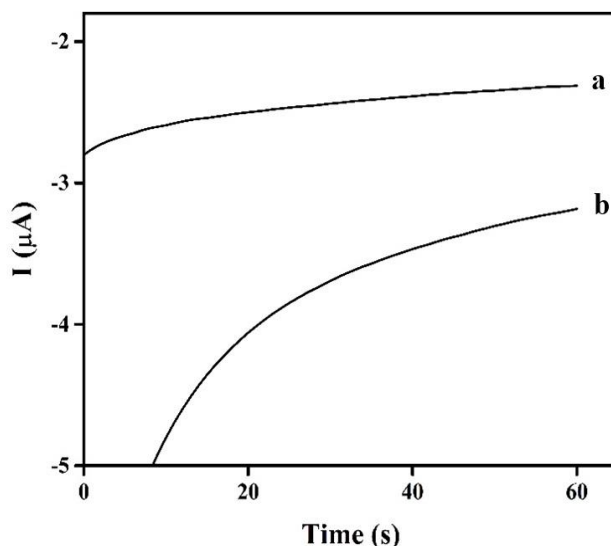
⁸ ERGO: Expholiated reduced graphene oxide



شکل (۹): کروئوآمپروگرام‌های ثبت شده برای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره، در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷ در پتانسیل ثابت ۰/۶- ولت و بازه زمانی صفر تا ۶۰ ثانیه، (a) قبل و (b) بعد از تابش چشمه کبالت-۶۰.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره برای تشخیص آنیون سوپراکسید طراحی شد. با انجام مطالعات کروئوآمپرومتری پارامترهای تجزیه‌ای، دو محدوده پاسخ خطی برای سوپراکسید با غلظت‌های پایین (۱/۵ تا ۴۳ میکرومولار) و غلظت‌های بالا (۱۳۶ تا ۳۲۳ میکرومولار) و حد تشخیص ۰/۳۹ میکرومولار، محاسبه شد. در ادامه با استفاده از الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره تابش چشمه‌های سزیم-۱۳۷ و کبالت-۶۰، آشکارسازی شد. تفاوت پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود طراحی شده در محلول بافر فسفات، قبل و بعد از تابش را می‌توان به حضور سوپراکسید تولید شده طی فرآیند هیدرولیز آب نسبت داد.



شکل (۸): کروئوآمپروگرام‌های مربوط به الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره، در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار، pH برابر با ۷ در پتانسیل ثابت ۰/۶- ولت و بازه زمانی صفر تا ۶۰ ثانیه: (a) قبل و (b) بعد از تابش چشمه سزیم-۱۳۷.

۲.۳. بررسی عملکرد حسگر طراحی شده در محیط آبی

تحت تابش چشمه کبالت-۶۰

شکل ۹، کروئوآمپروگرام‌های ثبت شده برای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار-نانوذرات نقره را در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷ در شرایط قبل از تابش (منحنی ۹-a) و بعد از تابش (منحنی ۹-b) چشمه کبالت-۶۰ نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، پاسخ شدت جریان پس از تابش افزایش یافت که این افزایش جریان به حضور سوپراکسید تولید شده طی فرآیند رادیولیز محیط آبی مورد تابش پرتوهای یون‌ساز نسبت داده می‌شود. بنابراین حسگر طراحی شده قادر به شناسایی پرتوهای یون‌ساز چشمه کبالت-۶۰ است.

شناسایی و اثبات وجود یک منبع یونساز پرتویی کمک می کند، اما با طراحی کنونی قادر به شناسایی نوع ذره و انرژی آن نیست. حسگر طراحی شده پس از بهینه سازی ساختار و عملکرد در مجاورت چشمه های ساطع کننده پرتوهای یونساز مختلف می تواند برای آشکارسازی انواع چشمه های ساطع کننده پرتوهای یونساز مورد استفاده قرار گیرد.

الکترون محلول در آب e^-_{aq}

آنیون سوپراکسید O_2^-

از مزایای این روش، روش تهیه ی ساده، سریع، دارا بودن محدوده ی خطی گسترده و هزینه به نسبت پایین حسگر الکتروشیمیایی است. با کمک حسگر الکتروشیمیایی طراحی شده و شناسایی سوپراکسید، امکان آشکارسازی غیرمستقیم پرتوهای یونساز در شرایط معمولی و یا در حوادث پرتویی فراهم می شود. هرچند که این حسگر به طور غیرمستقیم، به

۵. مراجع

- [1] D. Janik, I. Janik and D.M. Bartels. Neutron and β/γ radiolysis of water up to supercritical conditions. 1. β/γ yields for H_2 , H^+ atom, and hydrated electron, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(32) (2007) 7777–7786.
- [2] M. Mognato, C. Girardi, S. Fabris and Celotti. DNA repair in modeled microgravity: Double strand break rejoining activity in human lymphocytes irradiated with γ -rays, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 663(1-2) (2009) 32–39.
- [3] Y. Hatano, Y. Katsumura and A. Mozumder. Charged particle and photon interactions with matter: recent advances, applications, and interfaces, CRC Press, (2010).
- [4] G. Baldacchino, E. Brun, I. Denden, S. Bouhadoun, R. Roux, H. Khodja and C. Sicard-Roselli. Importance of radiolytic reactions during high-LET irradiation modalities: LET effect, role of O_2 and radiosensitization by nanoparticles, *Cancer Nanotechnology*, 10(1) (2019) 3–24.
- [5] F. Darain, J.S. Park, H. Akutsu and Y.B. Shim. Superoxide radical sensing using a cytochrome c3 immobilized conducting polymer electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 23(2) (2007) 161–167.
- [6] F. Salem, H. Tavakoli, M. Sadeghi and A. Riazi. Developing a high performance superoxide dismutase based electrochemical biosensor for radiation dosimetry of thallium 201, *Radiation Physics and Chemistry*, 102 (2014) 128–134.
- [7] M. Shourian, H. Ghourchian, H.A. Rafiee-Pour and H. Tavakoli. Dose rate determination of gamma rays emitted by Thallium-201 and technetium-99m using a modified horseradish peroxidase based biosensing system, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(4) (2010) 900–907.
- [8] M. Shourian and H. Ghourchian. Comparison between amperometric and chemiluminescence methods in detection and dosimetry of cobalt-60 gamma ray emission, *International Journal of Radiation Research*, 12(4) (2014) 377–382.
- [9] M. Meyyappan and D. Srivastava. Carbon nanotubes, handbook of nanoscience, engineering and technology, CRC Press, Boca Raton, (2003).
- [10] K. Maaz. Silver nanoparticles - fabrication, characterization and applications, InTechOpen, London, UK, (2018).
- [11] S. Karimi, H. Ghourchian, P. Rahimi and H.A. Rafiee-Pour. A nanocomposite based biosensor for cholesterol determination, *Analytical methods*, 4(10) (2012) 3225–3231.
- [12] Y. Liu, X. Liu, Y. Liu, G. Liu, L. Ding and X. Lu. Construction of a highly sensitive non-enzymatic sensor for superoxide anion radical detection from living cells, *Biosensors and Bioelectronics*, 90 (2017) 39–45.
- [13] H.A. Rafiee-Pour, A. Noorbakhsh, A. Salimi and H. Ghourchian. Sensitive superoxide biosensor based on silicon carbide nanoparticles. *Electroanalysis*, 22(14) (2010) 1599–1606.
- [14] H. Sadegh, K. Zare, B. Maazinejad, R. Shahryari-Ghoshekandi, I. Tyagi, S. Agarwal and V.K. Gupta. Synthesis of MWCNT-COOH-Cysteamine composite and its application for dye removal, *Journal of Molecular Liquids*, 215 (2016) 221–228.
- [15] Y. Sun and Y. Xia. Gold and silver nanoparticles: a class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm, *Analyst*, 128(6) (2003) 686–691.
- [16] A. Chou, T. Böcking, N.K. Singh and J.J. Gooding. Demonstration of the importance of oxygenated species at the ends of carbon nanotubes for their favourable electrochemical properties, *Chemical communications*, 7 (2005) 842–844.
- [17] T. Wu, L. Li, G. Song, M. Ran, X. Lu and X. Liu. An ultrasensitive electrochemical sensor based on cotton carbon fiber composites for the determination of superoxide anion release from cells, *Microchimica Acta*, 186(3) (2019) 198–206.
- [18] F. Peng, T. Xu, F. Wu, C. Ma, Y. Liu, J. Li, B. Zhao and C. Mao. Novel biomimetic enzyme for sensitive detection of superoxide anions, *Talanta*, 174 (2017) 82–91.
- [19] X. Zhu, X. Niu, H. Zhao, J. Tang and M. Lan. Immobilization of superoxide dismutase on Pt-Pd/MWCNTs hybrid modified electrode surface for superoxide anion detection, *Biosensors and Bioelectronics*, 67 (2015) 79–85.
- [20] T. Liu, X. Niu, L. Shi, X. Zhu, H. Zhao and M. Lana. Electrocatalytic analysis of superoxide anion radical using nitrogen-doped graphene supported Prussian Blue as a biomimetic superoxide dismutase. *Electrochim. Acta*, 176 (2015) 1280–1287.
- [21] J. Ren, M. Zhai, M. Cui, L. Li, C. Yu, X. Yu and X. Ji. A novel superoxide anion radical nonenzymatic electrochemical sensor based on PtRuCu ternary alloy nanoparticles/graphene composite modified electrode, *Nano*, 12(1) (2017) 1750006–1750016.