

ساخت نانوحسگر گازی حساس به استون بازدم انسان بر پایه نانوساختار متخلخل WO_3 برای

پایش بیماران دیابتی

ایوب کریمزاد قویدل^{۱*}، مهسا مهدوی نیا^۲، غلامرضا کیانی^۲

۱- گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران

۲- گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده

هدف این پژوهش، ساخت حسگر مبتنی بر نیم‌رسانا اکسید فلزی تری‌اکسید تنگستن، با قابلیت آشکارسازی گاز استون حاصل از بازدم است. مشخصات ساختاری نمونه تهیه شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و دستگاه پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی نانوذره و نمونه نانوساختار کروی متخلخل سنتز شده توسط آنالیزهای BET، DLS و BJH انجام شد. پودرهای به دست آمده، به روش ته‌نشینی بر روی الکترودهای شانه‌ای لایه‌نشانی شده و مقاومت الکتریکی الکترودها در معرض استون و تعدادی از گازهای فرار اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی قدرت انتخاب‌گری حسگرها، حساسیت آن‌ها به چند نمونه از گازهای آلی فرار با افزایش دمای حسگر به 200°C و 300°C نیز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که استفاده از نانوساختارهای تری‌اکسید تنگستن در غلظت‌های کمتر از ۵ ppm، با عملکرد خطی بسیار مطلوب، حساسیت حسگری معادل ۴۴/۴۴ %/ppm را ارایه می‌کند. ارزیابی‌های کمی اثبات کرد قدرت انتخاب‌گری همین نانوساختار نسبت به غلظت ۱/۸ ppm از استون به عنوان غلظت آستانه‌ی نشانگر زیستی دیابت نوع اول، در حضور چندین گاز آلی مزاحم بسیار عالی و بهبود ۶ برابری را نشان داد. پاسخ حسگر در غلظت‌های معینی از استون نسبت به سایر مراجع به میزان ۸ درصد برتری داشته است. همچنین، حسگر ساخته شده با زمان پاسخ ۱۸ ثانیه‌ای واکنش سریع تری دارد که در مقایسه با بهترین نمونه‌ی ارایه شده در حدود ۲۱ درصد بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی: نانوحسگر، استون، نیم‌رساناهای اکسید فلزی، تری‌اکسید تنگستن، دیابت نوع اول، نشانگر زیستی

ايميل نويسنده مسئول: a-karimzad@tvu.ac.ir

۱- مقدمه

تنفس متداول‌ترین و مهم‌ترین کارکرد را در بدن انسان ایفا می‌کند [۱]. تجزیه و تحلیل تنفس انسان، روشی غیر تهاجمی و سریع را برای تشخیص ترکیبات آلی فرار مختلف ارائه می‌دهد [۲]. وضعیت غیرعادی در غلظت گازهای خاص در بازدم انسان که بیومارکر^۱ (نشانگر زیستی) نامیده می‌شود، می‌تواند کلید تشخیص بیماری‌های مرتبط باشد [۳]. اندازه‌گیری ترکیبات آلی فراری که از طریق خون منتقل می‌شوند و در تنفس بازدم انسان در نتیجه تغییرات متابولیک یا اختلالات آسیب‌شناسی^۲ رخ می‌دهند، می‌تواند ابزار امیدوارکننده‌ای را برای تشخیص پزشکی غیرتهاجمی، مانند اندازه‌گیری استون بازدمی از نظر پایش دیابت فراهم سازد [۴]. از این رو علم پزشکی قادر خواهد بود تا شیوه کنترل سلامت انسان را متحول سازد.

نفس بازدم شده انسان تقریباً متشکل از ۳۵۰۰ ترکیب آلی فرار مختلف است، نشانگرهای زیستی موجود در بازدم برای نشان دادن بیماری‌های مختلفی همچون سرطان ریه، آسم، بیماری مزمن انسدادی ریه و دیابت به کار برده شوند [۵ و ۶]. استون یک ترکیب آلی فرار بازدمی است که به عنوان نشانگر زیستی برای دیابت شیرین، به ویژه در دیابت نوع ۱ استفاده شده است [۷].

غلظت متوسط استون در بازدم یک انسان سالم کمتر از 1 ppm و در یک بیمار دیابتی بیش از $1/8 \text{ ppm}$ است [۵]. از این رو، استون، به عنوان نشانگر زیستی دیابت نوع اول شناخته می‌شود که با اندازه‌گیری آن به کمک یک نانوحسگر می‌توان به جلوگیری از پیشرفت بیماری کمک کرد [۶]. تولید استون در نتیجه متابولیسم چربی‌ها در بدن به جای گلوکز، برای تولید انرژی است و در طول تنفس بازدم می‌شود [۸].

پس اندازه‌گیری استون بازدمی، می‌تواند به عنوان یک ابزار بالقوه برای تشخیص سریع دیابت در تست‌های غربالگری محسوب شده و برای نظارت بر دیابت بر اساس رابطه بین غلظت استون بازدمی و غلظت گلوکز موجود در خون، مورد استفاده قرار گیرد [۹]. تشخیص استون در تنفس مبتلایان به دیابت، امکان درمان موفقیت‌آمیز را تقویت کرده و همچنین تقاضا را برای تشخیص ارزان، غیر تهاجمی و کمی دیابت شیرین حفظ می‌کند [۱۰].

روش‌های مرسوم برای تجزیه و تحلیل نفس بازدمی، مبتنی بر تکنیک‌های طیف‌سنجی است [۱۱]. با این حال، توسعه حسگرهای گازی، موجب جذابیت بیشتر در حوزه پزشکی شده است. زیرا بیماران مبتلا به دیابت نسبت به افراد سالم، سطوح استون بالاتری در تنفس خود را دارا هستند [۴]. در حال حاضر، حسگرهای گازی تجاری موجود برای تشخیص استون در محدوده $5000-50 \text{ ppm}$ کار می‌کنند، که خارج از محدوده سطوح استون بازدمی است [۱۰].

یکی از ارزان‌ترین و مؤثرترین روش‌ها برای افزایش حد تشخیص، استفاده از ساختار پیش غلظت گاز است، بدین مفهوم که این ساختار، قادر به آزاد کردن مقادیر کافی از گاز، بالاتر از حد آستانه‌ی آشکارسازی توسط حسگر گازی باشد، و منجر به ایجاد سیگنال الکتریکی مناسب در خروجی حسگر شود [۱۲]. افزون بر این، دانشمندان در حال انجام تحقیقاتی برای توسعه یک حسگر گازی منفرد هستند که بتواند محدوده استون بازدمی را پوشش دهد و مهم‌تر از همه، امکان کارکرد در دمای اتاق را داشته باشند [۱۳ و ۱۴].

بررسی غیرمخرب بازدم انسان برای تشخیص بیماری‌ها، نیازمند حسگری انتخاب‌گر با پاسخ سریع و حساسیت کافی به بیومارکر مورد نظر است. پس، حسگرهای شیمیایی مبتنی بر اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا به دلیل امکان کوچک‌سازی و هزینه کم، سهولت ساخت و استفاده، سازگاری خوب و ضریب اطمینان بالا، در این عرصه توجه را به خود جلب کرده‌اند [۱۵ و ۱۶].

تری‌اکسید تنگستن (WO_3) از جمله اکسیدهای فلزی رایجی است که برای تشخیص استون بازدمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷]. این ماده رفتار رسانایی از نوع n و نیز فعالیت کاتالیستی بالا در واکنش اکسایش و کاهش را از خود نشان می‌دهد [۱۸].

حسگرهای تشخیص استون مبتنی بر مواد آلی، جهت سهولت استفاده، باید امکان کار در دمای اتاق را داشته باشند و از سویی دیگر، قابلیت این را داشته باشند که مواد حسگر گازی مبتنی بر ترکیبات آلی را برای تشخیص ترکیبات انتخابی با حساسیت بسیار کم نسبت به سایر ترکیبات طراحی نمود [۱۹].

در روش‌های موجود، عدم قابلیت حمل دستگاه‌های تشخیصی یک چالش اساسی بشمار می‌رود. بنابراین، بررسی‌ها بر این نکته تأکید می‌کند که چگونه می‌توان با استفاده از فناوری نانو، از طریق نانومواد حسگر نیمه‌رسانا، این پتانسیل را ایجاد نمود که

¹ Biomarker

² Pathologic

³ Part per million

و رفع ایرادات گفته شده است. در این راستا، دو نوع نانوحسگر مبتنی بر نانوذرات و نانوساختار متخلخل تری اکسید تنگستن تهیه خواهد شد و عملکرد هر یک، در جهت رفع محدودیت‌های بالا مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز نانوذرات تری اکسید تنگستن (WO_3)

نخست ۱۰۰ mL از محلول $0.05 M$ CTAB^۷ (ساخت شرکت مرک آلمان) در آب مقطر به منظور دستیابی به محلولی شفاف، تحت همزدن قرار گرفت. سپس ۱۰ mL محلول آمونیاک ۲۵٪ (ساخت شرکت دکتر مجلی) به محلول فوق در حال همزدن افزوده شد. پس از یکنواخت شدن محلول، $1/17 mmol$ از کلرید تنگستن (ساخت شرکت مرک WCl_6) به محلول در حال هم خوردن افزوده شد و در دمای $45^\circ C$ به مدت ۴ ساعت نگهداری شد. رنگ محلول در طی این فرایند به ترتیب از سبز تیره به سبز کم رنگ، قهوه‌ای و شفاف تغییر یافت. پس از اتمام فرایند، محلول حاصل به مدت ۱۲۰ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد تا روند رسوب‌دهی صورت گیرد. رسوبات محلول، توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری شده و با آب دیونیزه و اتانول خالص (ساخت شرکت رازی) شستشو داده شدند. در مرحله پایانی، رسوبات به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای $500^\circ C$ حرارت داده شد و بدین ترتیب محصول نهایی به صورت پودر سبز پررنگ حاصل شد [۲۸].

۲-۲- سنتز نانوساختار متخلخل تری اکسید تنگستن

به منظور تهیه میکروکره‌هایی با ساختار متخلخل، ابتدا ۱۰ mL از محلول کلسیم کلرید $0.5 M$ (ساخت شرکت مجلی) و ۳ mL از محلول اسید سیتریک (ساخت شرکت Panreac) به همراه ۲۷ mL آب مقطر، با هم‌زن مغناطیسی به مدت ۵ دقیقه تحت همزدن قرار گرفتند. سپس، ۱۰ mL از محلول سدیم تنگستات $0.5 M$ (ساخت شرکت مرک) به محلول فوق افزوده شد. تنظیم مقدار pH اولیه، با استفاده از محلول‌های هیدروکسید سدیم (ساخت شرکت Applichem) و اسید هیدروکلریک M ۲ (ساخت شرکت مجلی) برابر با ۱۲ انجام شد. پس از پایان مدت زمان همزدن، مخلوط حاصل، در ظرف در بسته‌ای در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. در نهایت، رسوبی سفید رنگ حاصل شد که توسط کاغذ صافی فیلتر گشت و با

افراد مبتلا به دیابت، بیماری خود را با دستگاه‌های ارزان و قابل حمل نظارت کنند [۲۰].

پژوهش بسیاری در خصوص تشخیص استون با غلظت کم با استفاده از حسگرهای مبتنی بر تری اکسید تنگستن ارائه شده است [۲۱ و ۲۲]. در تداوم تلاش پژوهشگران، یک تیم تحقیقاتی توانستند حسگرهای مبتنی بر CdO ، Fe_2O_3 ، SnO_2 را بسازند که به غلظت‌های $5/2 ppm$ تا $10 ppm$ استون پاسخ می‌دهند؛ اما قدرت انتخاب‌گری این حسگرها مورد مطالعه قرار نگرفت [۲۳]. در بررسی دیگر، حساسیت حسگرهای مبتنی بر گره‌های توخالی تری اکسید تنگستن ساخته شده توسط لی^۴ و همکارانش نسبت به $50 ppm$ استون، $3/53\%$ گزارش شد [۲۴]. لایه‌ی ضخیم تری اکسید تنگستن مطالعه شده توسط خادایات^۵ و همکارانش به $4/5 ppm$ تا $50 ppm$ از استون پاسخ داد و حساسیت نسبت به سایر گازها بررسی نشد [۲۵]. به طور مشابه، حسگرهای گازی بررسی شده در سایر پژوهش‌ها نیز یا از حساسیت کافی برای آشکارسازی غلظت‌های کم استون برخوردار نبوده و یا از عدم حساسیت موازی نسبت به سایر گازها رنج می‌برند [۲۶].

از جمله محدود حسگرهای ساخته شده که از حساسیت کافی و قدرت انتخاب‌گری مناسب برای آشکارسازی استون برخوردار است، حسگر مقاومتی ساخته شده‌ی مبتنی بر نانوذرات فروالکتریک $WO_3-\delta$ دوپ شده با 10% وزنی کروم توسط وانگ^۶ است [۲۷]. این حسگر قادر به پاسخ‌گویی به غلظت‌های پایین استون ($2-10 ppm$) و گزینش پذیری بسیار خوب نسبت به این گاز در دمای $350^\circ C$ بود. عدم تغییر حساسیت این حسگر در چرخه‌های متوالی جریان گاز استون نشان از پایداری خوب حسگر بود. افزون بر این، حسگر به قرار گرفتن در معرض استون بسیار سریع و در کمتر از ۳۰ s پاسخ داد. با این حال، زمان بازیابی آن طولانی و در حدود ۱۵۰ ثانیه و حساسیت آن در غلظت $1/8 ppm$ از گاز استون به میزان $4/3$ حاصل شد. همچنین، این حسگر هیچ پاسخی به بخارات فرار NH_3 ، CO ، اتان تا $10 ppm$ نداشت و میزان پاسخ‌گویی آن نسبت به اتانول و متانول اندک بود [۲۷].

بر اساس مطالعات صورت گرفته از منابع علمی، حسگرهای شناسایی گاز استون از حساسیت و قدرت انتخاب‌گری بالایی برخوردار نیستند. هدف اصلی این پژوهش، تولید این نانوحسگر

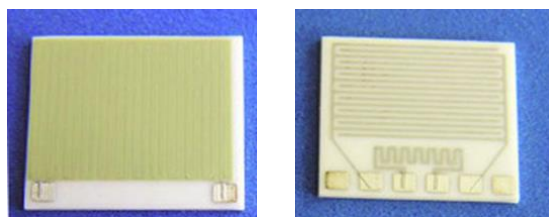
^۴ Li

^۵ Khadayate

^۶ wang

^۷ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

نگهداری شد. با تبخیر استون، رسوبات حاصل بر الکترودهای شانه‌ای لایه‌نشانی شدند. سپس حسگرهای ساخته شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای 75°C قرار گرفتند تا کامل خشک شوند. در شکل ۱، طرح‌واره بستر استفاده شده در حسگر تهیه شده نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح‌واره بستر حسگر طراحی شده الف) الکترودهای شانه‌ای از نمای روبه رو (ب) رشته‌های گرماساز واقع در پشت بستر

۲-۴- طراحی سیستم تست حسگر

بررسی تست حسگرهای ساخته شده در یک محفظه ۱۶ لیتری حاوی هوا انجام شد. این محفظه مجهز به حسگر رطوبتی (به جهت کنترل مقدار رطوبت)، پروانه (به منظور توزیع یکنواخت گاز در محفظه)، رشته گرماساز (جهت سرعت‌دهی به تبخیر مواد آلی فرار)، ورودی و خروجی گاز (به منظور تخلیه‌ی محفظه از گاز مدنظر با استفاده از یک گاز بی‌اثر) است. بخش جمع‌آوری داده‌ها، موجود در بخش خارجی محفظه، تغییرات صورت گرفته در رفتار حسگر را در برخورد با گاز هدف ثبت می‌کند.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- آنالیزهای میکروسکوپی و طیف‌نگاری

در شکل ۳، میکروگراف‌های SEM ساختارهای نانومتخلخل تری‌اکسید تنگستن در بزرگنمایی‌های مختلف ($1/5$ ، 20 ، و $100 \times \text{kX}$) نشان داده شده است. میکروکره‌های متخلخل با ابعاد 30 الی 70 nm در تصویر (الف) مشهود است. مشاهده‌ی ساختارشناسی میکروکره‌ی گسترده شده در تصویر (ب)، وجود تخلخل‌هایی در ابعاد نانومتری را در سطح میکروکره تایید می‌کند. اندازه‌های گزارش شده بر مبنای تصاویر SEM برگرفته از تعداد محدودی از تصاویر است و عدد گزارش شده جامعیت ندارد. پس اطلاعات جامع‌تر در رابطه با کل اندازه ذرات را آنالیز DLS که یک روش اسپکتروسکوپی است در اختیار می‌گذارد.

آب مقطر و اتانول تحت شستشو قرار گرفت. رسوب حاصل، در دمای اتاق خشک شد.

برای دست‌یابی به میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن، ماده‌ی حاصل (که متشکل از اکسید تنگستن کلسیم بود) در محلول اسید نیتریک 8 M (ساخت شرکت مجلی) به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. در نهایت، ماده به دست آمده، به مدت ۲ ساعت در دمای 500°C تحت حرارت قرار گرفت که تشکیل پودر زرد رنگ، نتیجه این فرایند بود [۲۹].

به منظور مشخصه‌یابی و بررسی مورفولوژی نانو ساختارهای سنتز شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN MIRA3 و دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Siemens D500 استفاده شد. همچنین برای به‌دست آوردن اندازه‌ی دانه‌های نانوذرات تری‌اکسید تنگستن سنتز شده، از بررسی توزیع اندازه‌ی ذرات (تفرق نور پویا^۸) مدل Nanotracc Wave Microtrac بهره گرفته شد. به منظور بررسی میزان تخلخل و اندازه منافذ میکروکره‌ها نیز از دستگاه آنالیز BET^۹ مدل Mini 2 Belsorp ساخت بهره گرفته شد. غلظت گازهای مورد بررسی با حسگر مرجع FIGARO-TGS1820 تعیین شد.

۲-۳- ساخت حسگر حساس به استون

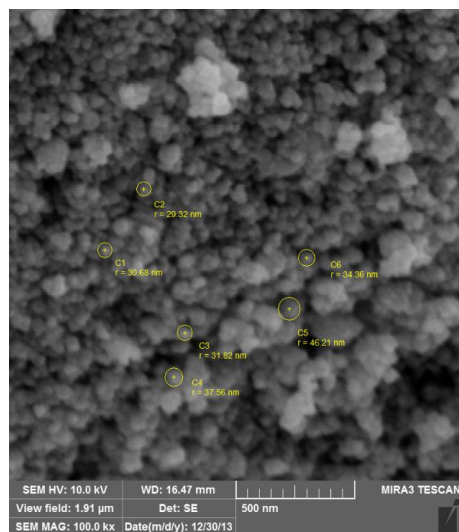
در این پژوهش، از الکترودهای شانه‌ای پلاتینی در ابعاد $13 \times 15 \text{ mm}$ که فاصله‌ی بین آن‌ها برابر با $250 \mu\text{m}$ است، استفاده شد. بستر مدنظر از جنس اکسید آلومینیوم و رشته‌ی گرماساز به کار گرفته شده در قسمت پشتی آن، پلاتینی در نظر گرفته شد. دلیل انتخاب جنس الکترودها از پلاتین، این است که این فلز در دماهای بالاتر، پایداری و طول عمر مطلوبی را در مقایسه با سایر فلزات از خود نشان می‌دهد [۳۰ و ۳۱].

برای لایه‌نشانی نانو ساختارهای سنتز شده بر روی الکترودهای شانه‌ای، از روش ته‌نشینی بهره گرفته شد. به منظور پوشش‌دهی ماده‌ی حساس به گاز بر روی الکترودهای شانه‌ای، 0.3 g از پودرهای سنتز شده در 5 mL استون (حلالی با قابلیت تبخیر بالا) توسط دستگاه اولتراسونیک به مدت ۵ دقیقه سوسپانسیون شدند. در ادامه، بستر آماده شده داخل محلول تهیه شده قرار داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیطی آرام

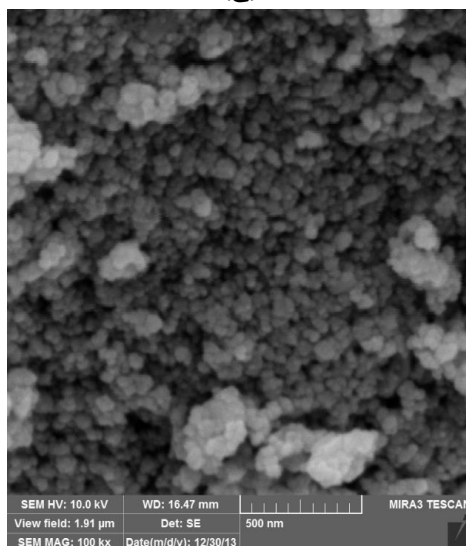
^۸ Dynamic light scattering particle size distribution analysis

^۹ Brunauer-Emmett - Teller surface area and porosity analyzer

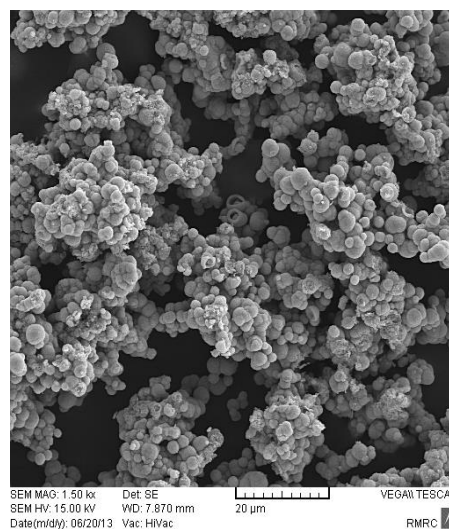
از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار در نفوذ گاز به درون ساختار و به تبع آن افزایش سطح ماده‌ی حساس به گاز و نیز افزایش حساسیت حسگر، وجود تخلخل بالا است. تصاویر (ج و د) نشان‌دهنده‌ی نانوذرات تری‌اکسید تنگستن است. با مشاهده‌ی دقیق این تصاویر مشخص می‌شود که نانوذرات از شکل هندسی به نسبت منظم کروی برخوردار هستند.



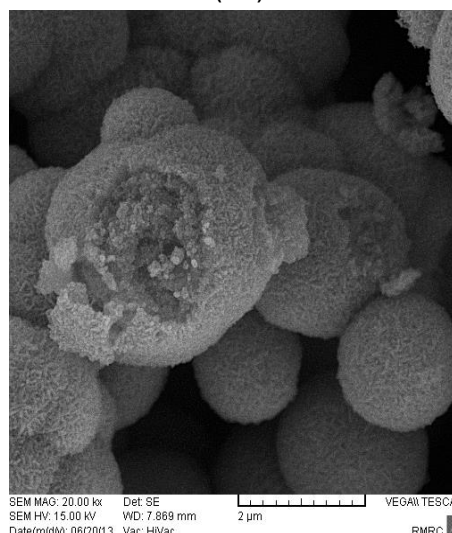
(ج)



(د)



(الف)

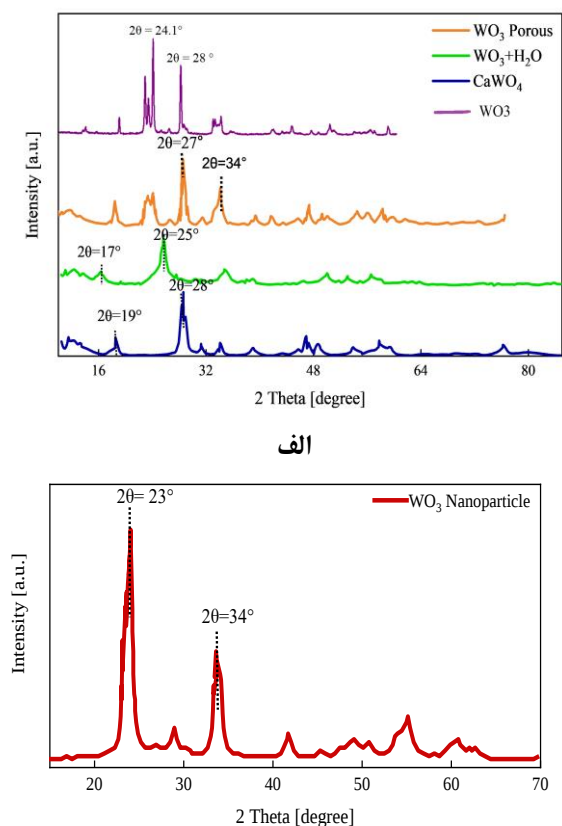


(ب)

شکل ۳. میکروگراف‌های حاصل از SEM از میکروکره‌های تری‌اکسید تنگستن. (الف) تا (د) نشان‌دهنده‌ی بزرگنمایی‌های مختلف از نانوساختارهای متخلخل تهیه شده (ج) و (د) میکروگراف‌های SEM نانوذرات تری‌اکسید تنگستن سنتزی

در این پژوهش، ماهیت کریستالی نمونه‌های آماده شده در ابتدا، حین و انتهای فرایند سنتز، با تجزیه و تحلیل طیف‌های پراش اشعه ایکس (XRD) که در شکل ۴ نشان داده شده است، شناسایی شد. به منظور بررسی تصاویر به دست آمده، از نرم‌افزار X'pert محصول شرکت Pananalytical بهره گرفته شده است.

شکل ۴، نشان‌دهنده‌ی نمودارهای آنالیز طیف XRD حاصل از مواد اولیه، میانی و فراورده سنتز است. CaWO_4 به عنوان ماده اولیه و $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ محصول میانی سنتز است که به منظور



ب

شکل ۴. طیف پراش پرتوی X (الف) CaWO_4 (ماده آغازین)، $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (ترکیب میانی سنتز)، میکروکره‌های نانو متخلخل WO_3 (فراورده نهایی) و WO_3 بدون آب (ب) طیف پراش پرتوی نانوذر WO_3

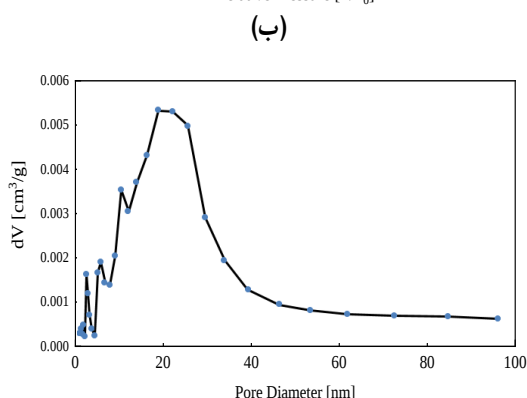
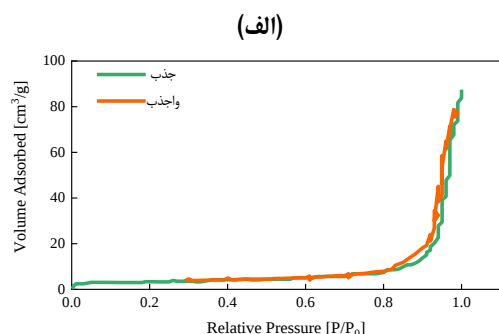
۳-۲- بررسی توزیع اندازه‌ی ذرات به روش پراش نور پویا

شکل ۵، نمودار توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد که اندازه‌ی این دانه‌ها در گستره‌ی ۵۳ تا ۷۸ nm است. مطابق با نمودار، میانگین توزیع اندازه قطر هیدرودینامیکی ذرات ۵۸ nm و انحراف از معیار که بیانگر اختلاف مقادیر داده‌ها نسبت به مقدار میانگین است به میزان $\pm 6/29$ است. سیستم محلول استفاده شده برای آنالیز پراش دینامیکی نور پویا دارای پراکندگی تک پراکنده (منودیسپرس) ^{۱۱} بوده و مقدار PDI برابر با ۰/۱ محاسبه شده است که بر اساس مرجع [۳۶] بیانگر توزیع یکنواخت ذرات است. یافته‌های میکروگراف‌های SEM نیز نتایج بدست آمده در این بخش را تایید می‌کنند.

بررسی و مقایسه تغییرات در طیف مد نظر، تحت آنالیز قرار گرفته‌اند. نتایج حاصل با مقایسه و تطبیق پیک‌های حاصل با مراجع، نشان‌دهنده صحت مراحل سنتز است. شکل الف، بر اساس مرجع [۳۲] نشان می‌دهد که ماده مورد مطالعه کلسیم تنگستات است. بر اساس گزارش این مرجع برای کلسیم تنگستات، پیک‌هایی در زاویه $2\theta = 19^\circ$ و $2\theta = 28^\circ$ وجود دارد که مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱) و (۱۱۲) فاز چهاروجهی آن است. شدت پیک و قله‌های باریک، منعکس‌کننده تبلور خوب $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ به دست آمده پس از بازپخت در دمای 500°C است. در شکل ۴ الف، برای منحنی مربوط به $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ، پیک‌هایی در زوایای $2\theta = 17^\circ$ و $2\theta = 25^\circ$ گزارش شده است. همچنین، منحنی مربوط به WO_3 بدون آب نیز برای مقایسه آورده شده است. (۲۳۲)، (۲۳۲) و (۱۱۴) صفحات کریستالی فاز مونوکلینیک WO_3 با تبلور مناسب است. اوج پراش شدید واقع در $2\theta = 24/1^\circ$ مربوط به صفحه (۰۰۲) نشان می‌دهد که کریستال‌های WO_3 ترجیح در جهت (۲۰۰) رشد کرده‌اند. مشاهده شده است که افزایش دمای بازپخت منجر به بهبود قابل توجهی در بلورینگی شده است. افزون‌براین، هیچ پیک خارجی برای هیچ ناخالصی مشاهده نشد، به این معنی که $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ بطور کامل با کیفیت بالا و بلورینگی خوب به WO_3 تبدیل می‌شود [۳۳]. همچنین منحنی XRD مربوط به میکروکره‌های متخلخل تری‌اکسید تنگستن در شکل ۴ الف نیز نشان‌دهنده‌ی پیک‌هایی در $2\theta = 27^\circ$ و $2\theta = 33^\circ$ است که مطابقت این طیف با مرجع، روند صحیح سنتز را اثبات می‌کند [۳۴]. در شکل ۴ ب، طیف پراش اشعه X نانوذر تری‌اکسید تنگستن بیانگر پیک‌هایی در زوایای $2\theta = 23^\circ$ و $2\theta = 34^\circ$ است [۳۵ و ۳۳]. این پیک‌ها مطابق با مراجع [۳۵ و ۳۳] ظاهر شده‌اند. پس میزان جابه‌جایی مشاهده شده در زاویه پراش، نشان‌دهنده ایجاد تخلخل در ساختار تری‌اکسید تنگستن است.

¹¹ Monodisperse

¹⁰ Monoclinic

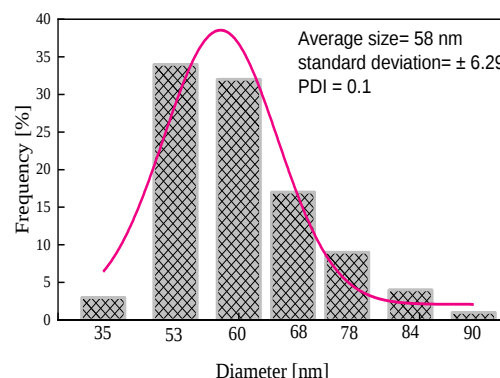


شکل ۶. منحنی‌های توزیع اندازه منافذ (الف) ساختارهای متخلخل تری اکسید تنگستن (ب) منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن در ساختارهای متخلخل تری اکسید تنگستن (ج) توزیع اندازه‌ی تخلخل ساختار تری اکسید تنگستن

۴-۳- نتایج ارزیابی عملکرد حسگر

۴-۳-۱- دمای کار بهینه‌ی حسگر

به منظور دستیابی به دمای بهینه عملکرد حسگر جهت آشکارسازی استون، پاسخ حسگرها در محدوده‌ی دمایی 50°C تا 350°C با گام‌های 50°C ، نسبت به غلظت معین 50 و 100 ppm از این گاز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج این ارزیابی در شکل‌های ۷ الف و ب، نشان می‌دهد که حسگر مبتنی بر ساختارهای نانومتخلخل با رسیدن به دمای 300°C و نمونه‌ی مبتنی بر نانوذرات با رسیدن به دمای 350°C بهترین پاسخ را ارائه می‌دهند.

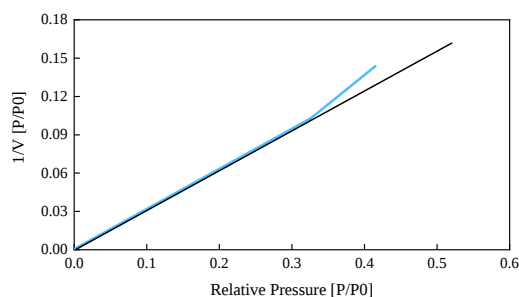


شکل ۵. نمودار توزیع اندازه‌ی قطر هیدرودینامیکی نانوذرات تری اکسید تنگستن سنتزی

۳-۳- بررسی مساحت سطح BET و تحلیل توزیع

اندازه‌ی تخلخل BJH

در این آنالیز، کاهش تدریجی فشار گاز در هر مرحله، بیانگر حجم گاز جذب شده و افزایش فشار میزان واجذب گاز را نشان می‌دهد [۳۲]. شکل ۶ الف، نمودار BET میکروکره‌های متخلخل تری اکسید تنگستن و شکل ۶ ب، منحنی جذب و واجذب $^{15}\text{N}_2$ نیتروژن در این ساختار را نشان می‌دهد. مطابق با تحلیل BET مساحت سطح ویژه‌ی $^{15}\text{N}_2$ این ساختار برابر با $13/682 \text{ m}^2/\text{g}$ و متوسط قطر منافذ $^{15}\text{N}_2$ آن برابر با $23/6 \text{ nm}$ است. شکل ۶ ج، نمودار توزیع تخلخل ساختار نانومتخلخل تری اکسید تنگستن که از تحلیل BJH به دست آمده را نشان می‌دهد. همانگونه که در این نمودار مشخص است، این ساختار از تخلخل نانومتری در گستره‌ی 10 تا 30 nm برخوردار است که این امر زمینه‌ی نفوذ آسان گاز به داخل ساختار را فراهم می‌کند و از جمله مهم‌ترین عوامل افزایش حساسیت حسگر است. مطابق با بررسی BJH حجم تخلخل ویژه‌ی میکروکره‌های به دست آمده برابر با $0/1286 \text{ cm}^3/\text{g}$ است.

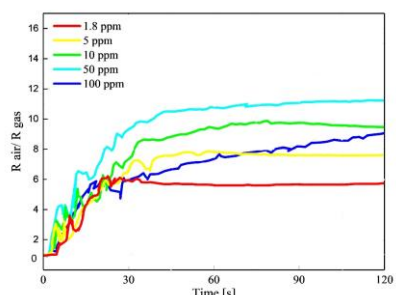


¹² Adsorption-desorption isotherm

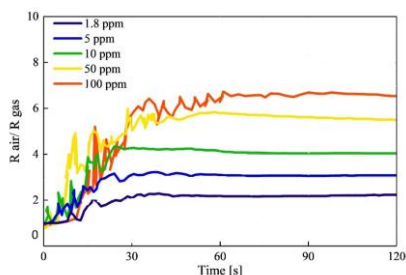
¹³ Specific surface area

¹⁴ Average pore diameter

بهتری را ارائه می کند؛ به طوریکه در آزمایش غلظت های مختلف ۱/۸، ۵، ۱۰، ۵۰ ppm حساسیت این حسگر به ترتیب ۲/۴، ۲/۴۵، ۲/۴ و ۱/۸۵ و ۱/۸۵ برابر نمونه مبتنی بر نانوذرات این اکسید فلز است. این یافته اثبات می کند که حسگرهای ساخته شده از نانوساختارهای متخلخل با توجه به عملکرد مطلوبشان در قابلیت آشکارسازی ۱/۸ ppm، می توانند به عنوان نشانگر زیستی دیابت نوع اول باشند زیرا این سطح از گاز، غلظت آستانه برای این بیماری بشمار می رود.

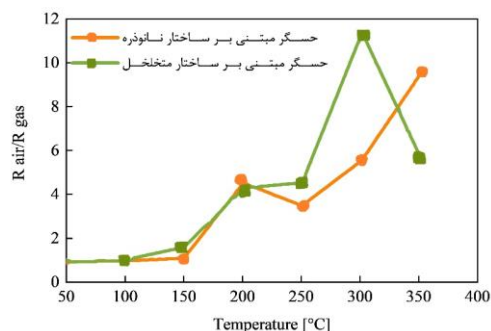


(الف)

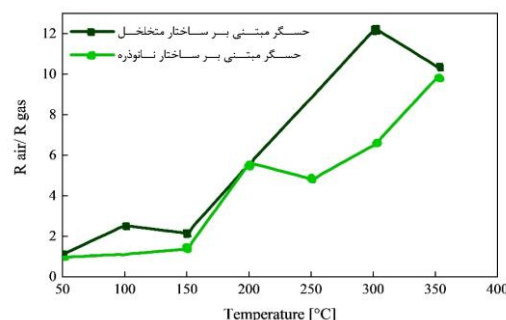


(ب)

شکل ۸. نمودار پاسخ تغییرات پاسخ حسگر به غلظت های متفاوت استون در دمای ۳۰۰ °C (الف) حسگر مبتنی بر ساختار نانومتخلخل (ب) حسگر مبتنی بر ساختار نانوذره



(الف)

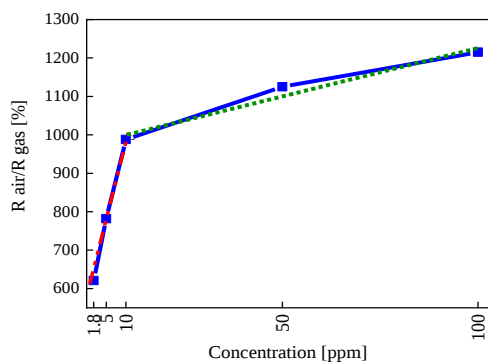


(ب)

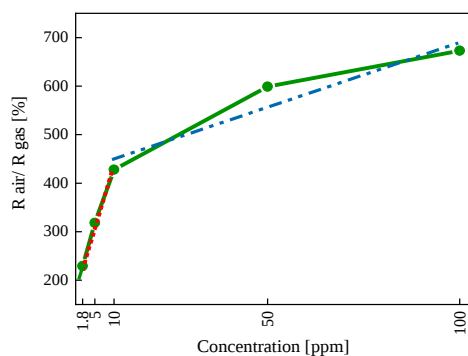
شکل ۷. پاسخ حسگر به غلظت های مختلف استون در بازه دمایی ۵۰ تا ۳۵۰ °C (الف) ۵۰ ppm استون (ب) ۱۰۰ ppm استون

۳-۴-۲- بررسی حساسیت و سرعت پاسخگویی حسگرها نسبت به غلظت استون

آزمایش تأثیر غلظت استون بر خروجی حسگر برای غلظت های ۱/۸، ۵، ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm، زمانی که دمای حسگر به ۳۰۰ °C افزایش می یابد، انجام شد و نتایج در قالب نمودارهای شکل ۸ قابل مشاهده است. در تمام این آزمایش ها، حساسیت حسگر مبتنی بر ساختارهای متخلخل، برتری قابل ملاحظه ای نسبت به نمونه ی مبتنی بر نانوذرات دارد. بدیهی است با افزایش تعداد تخلخل و سطح موثر ذرات که توسط نتایج BET تأیید شد، تماس با گاز هدف بیشتر شده و تغییر قابل توجه تری در مقاومت الکتریکی ایجاد می شود. همچنین، این نمودارها نشان می دهند تا غلظت ۵۰ ppm پس از گذر تقریبی زمان ۳۰ ثانیه، خروجی حسگر به بیشینه مقدار خود می رسد. این زمان معادل زمان پاسخ حسگر است. منظور از پاسخ حسگر (R_{air}/R_{gas}) عبارت است از نسبت تغییرات مقاومت حسگر در هوای خالص به مقاومت حسگر پس از قرارگیری در معرض گاز [۱۰]. در غلظت ۱۰۰ ppm شرایط تغییر یافته و این زمان طولانی تر شده است زیرا با افزایش غلظت مولکول های گاز استون توانسته اند با گذر زمان در ساختار متخلخل تا لایه های زیرین نفوذ کرده و بدین ترتیب خروجی حسگر در زمان طولانی تر به بیشترین مقدار خود برسد. در شکل ۸ واضح است که در غلظت های کم، حسگر مبتنی بر میکروگروه های تری اکسید تنگستن، عملکرد



(الف)



(ب)

جدول ۱: مشخصه‌های حسگر گاز استون تهیه شده در دمای 300°C مبتنی بر ساختارهای نانومتخلخل و نانوذره

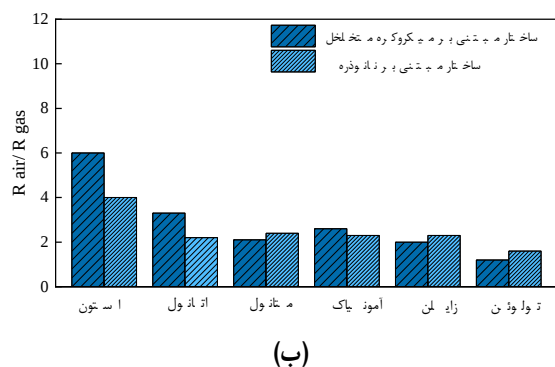
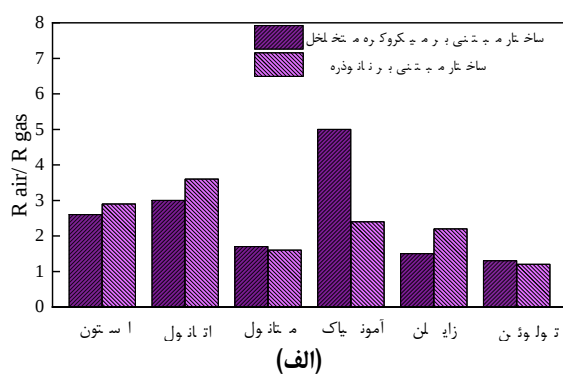
شکل ۹. نمودار تابع کار (حساسیت و خطیت) حسگرها در دمای 300°C : (الف) حسگر مبتنی بر ساختار نانومتخلخل (ب) حسگر مبتنی بر ساختار نانوذره

غلظت (ppm)	نوع حسگر	حساسیت (%/ppm)	خطیت (R^2)	زمان پاسخ (s)
۱۰ تا ۰	نانومتخلخل	۴۴/۴۴	۰/۹۹	۱۸ ppm ~ ۱/۸
				۲۷ ppm ~ ۵
				۳۱ ppm ~ ۱۰
۱۰ تا ۰	نانوذره	۲۴/۰۶	۰/۹۹	۱۹ ppm ~ ۱/۸
				۲۰ ppm ~ ۵
				۲۱ ppm ~ ۱۰

۵۰ ppm~۲۶		۰/۹۶	
۱۰۰ ppm~۹۰		۲/۴۹	
۵۰ ppm~۱۹		۰/۹۱	
۱۰۰ ppm~۳۰		۲/۶۷	

قدرت انتخاب‌گری بالای حسگر مبتنی بر نانوساختار متخلخل نسبت به تشخیص آمونیاک موجود در بازدم افزون‌بر استون، امکان کاربرد آن در تشخیص بیماری‌های مرتبط با نشانگر زیستی آمونیاک نظیر سرطان ریه را فراهم ساخته است [۳۹ و ۴۰].

همانطوریکه در شکل ۱۰ ب مشخص است، با افزایش دمای حسگرها به 300°C برای انتخاب دقیق گازها، هر دو حسگر بیشترین حساسیت را نسبت به استون از خود نشان می‌دهند. با رسیدن دمای حسگر به 300°C ، پاسخ تغییرات مقاومت حسگر مبتنی بر ساختار نانومتخلخل برای استون، ۶ برابر بوده و پس از آن، اتانول با پاسخ ۳ برابری، در رده بعدی قرار گرفته است که نسبت پاسخ تغییرات مقاومت بین این دو گاز برابر ۲ است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت حسگر قدرت انتخاب‌گری مناسبی برای آشکارسازی استون در حضور گازهای مزاحم دارد.



شکل ۱۰. پاسخ حسگرهای تهیه شده با ساختار مبتنی بر میکروکره متخلخل و نانوذره در غلظت معین ۵ ppm در

۳-۴-۳- بررسی قدرت انتخاب‌گری حسگرها

در این بخش، به منظور تأیید انتخاب‌گری حسگر تهیه شده، چندین نوع گاز دیگر از جمله آمونیاک، اتانول، متانول را که در بازدم تنفس انسان موجود بوده [۳۷ و ۳۸] و سبب ایجاد اختلال در پاسخ حسگر می‌شوند، به همراه تعدادی از بخارات حاصل از مواد آلی فرار متشکل از استون، زایلن و تولوئن به حسگر اعمال کرده و حساسیت موازی^{۱۵} حسگرها به غلظت معین ۵ ppm از این گازها مورد بررسی قرار گرفته است.

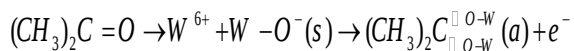
این ارزیابی با افزایش دمای حسگر به 200°C و 300°C انجام شد. دست‌یابی به شناسایی دقیق استون با توجه به خواص شیمیایی نزدیک اتانول و استون با یکدیگر و واکنش‌های شیمیایی بین گازهای مزاحم و مواد حسگر، یکی دیگر از چالش‌ها است. بدین منظور، تغییرات پاسخ حسگر تهیه شده بر پایه نانوساختار متخلخل و نانوذرات تری‌اکسید در ۵ ppm از استون

به همراه ۵ ppm از گازهای تداخلی که به طور همزمان به سیستم آزمایش افزوده شدند، مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۱۰ مشهود است، گازهای تداخلی تأثیر کمی بر پاسخ حسگر مبتنی بر تری‌اکسید تنگستن، به استون دارند. این یافته نشان می‌دهد که حسگر بر پایه نانوساختار متخلخل و نانوذرات تری‌اکسید تنگستن، زمانی که در معرض هم‌زمان استون و سایر گازها قرار می‌گیرند، بهترین عملکرد را دارند که نشان‌دهنده انتخاب پذیری قابل قبول حسگر مدنظر است.

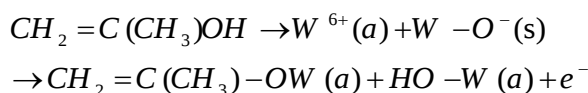
مطابق شکل ۱۰ الف، حسگر مبتنی بر نانوذرات با رسیدن به دمای 200°C ، بیشترین پاسخ تغییرات مقاومت مربوط به اتانول و برابر با ۳/۳ برابر است و نمونه‌ی مبتنی بر ساختار نانومتخلخل با همان دما، از بالاترین پاسخ تغییرات مقاومت نسبت به آمونیاک، در حدود ۵ برابر برخوردار است.

¹⁵ Cross sensitivity

گونه‌های مختلف بخارات آلی فرار الف) در دمای 200°C (ب)
در دمای 300°C



(۵)



واکنش‌های بالا هیچ توضیحی در مورد قدرت انتخاب‌گری حسگر ساخته شده نسبت به استون ندارند. هر چند که تاکنون یک نظریه‌ی اثبات شده در این مورد ارایه نشده است؛ اما مطالعات صورت گرفته بر روی LiNbO_3^{22} و تعداد دیگری از مواد، شواهد محکمی را نشان می‌دهد که گشتاور دو قطبی^{۲۳} یک ملکول قطبی ممکن است با قطبیت الکتریکی بعضی مواد فروالکتریک^{۲۴} در سطح برهم‌کنش کند [۴۵ و ۴۶].

این برهم‌کنش می‌تواند قدرت جذب سطحی ملکول‌ها بر سطح ماده را افزایش دهد. لازم به ذکر است که استون از بیشترین گشتاور دو قطبی در مقایسه با سایر گازها برخوردار است (جدول ۲).

بنابراین، برهم‌کنش بین دوقطبی تری‌اکسید تنگستن و ملکول‌های استون، بسیار بیشتر از دیگر گازها است که منجر به آشکارسازی انتخاب‌گرایانه‌ی استون توسط حسگر ساخته شده می‌شود [۴۷ و ۴۸]. از این رو، گازهای اتانول و متانول و آمونیاک گشتاور دوقطبی کمتری نسبت به استون دارند و حساسیت حسگر نسبت به آن‌ها در مقایسه با استون نیز کمتر است [۴۶]. همچنین در جدول ۳، به مقایسه مشخصه‌های حسگر تهیه شده نسبت به سایر مراجع پرداخته شده است.

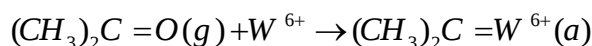
جدول ۲: گشتاور دو قطبی تعدادی از بخارات آلی فرار [۴۶]

گاز	گشتاور دوقطبی
استون	۲/۸۸ D
اتانول	۱/۶۹D
متانول	۱/۷ D
آمونیاک	۱/۴۷۱ D

۳-۴-۴- بحث در مورد مکانیسم آشکارسازی استون

استون یک گاز کاهنده است. مکانیسم حسگری این گاز براساس جذب فیزیکی^{۱۶}، جذب شیمیایی^{۱۷} و فرایندهای انتقال الکترون است. از آنجا که یونهای W^{6+} از اسیدهای قوی لویس^{۱۸} هستند، بر اساس قاعده‌ی لویس تمایل به جذب ملکول‌های استون دارند:

(۱)

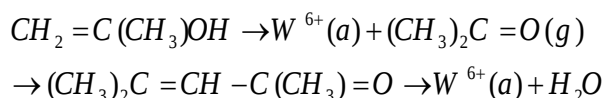


در معادله‌ی بالا و معادلات زیر مفهوم g ، s و a به ترتیب ملکول‌های گاز، تراز سطح و گونه‌ی جذب شده است. استون سطح به‌طور بازگشت پذیری به همپار^{۱۹} خود انتقال پیدا می‌کند، انوله می‌شود^{۲۰} و می‌تواند با یک ملکول استون دیگر واکنش نشان دهد تا مزیتیل اکسید^{۲۱} به دست آید [۴۱ و ۴۲ و ۴۳].

(۲)



(۳)



سپس جذب شیمیایی به همراه انتقال الکترون اتفاق می‌افتد [۴۴]:

(۴)

¹⁶ Physisorption

¹⁷ Chemisorption

¹⁸ Lewis acid

¹⁹ Isomer

²⁰ Enolate

²¹ Mesityl oxide

²² Lithium niobate

²³ Dipole mmoment

²⁴ Ferroelectric materials

جدول ۳: مقایسه نتایج و مشخصه‌های حسگر تهیه شده برای شناسایی گاز استون در مراجع پیشین و تحقیق حاضر

مرجع	قدرت شناسایی سایر گازها	زمان پاسخ (s)	پاسخ حسگر به غلظت معین	بازه عملکرد (ppm)	خطیت (R^2)	حساسیت (%/ppm)	دمای بهینه حسگر ($^{\circ}\text{C}$)	نوع اکسید فلزی در حسگر
[۲۷]	اندک	۲۳	$0.1/3 \sim 2 \text{ ppm}$ $0.4 \text{ ppm} \sim 7/1$ $0.6 \text{ ppm} \sim 2/1$ $0.8 \text{ ppm} \sim 2/3$ $1 \text{ ppm} \sim 3$	۰.۲ تا ۱	۰.۹۹	۲/۹	۳۵۰	$\delta\text{-WO}_3$ دوپ شده با ۱۰٪ وزنی کروم
[۴۵]	متانول، اتانول و آمونیاک	۲۸	$0.5 \text{ ppm} \sim 2/3$ $1 \text{ ppm} \sim 3/7$ $2 \text{ ppm} \sim 5/7$ $3 \text{ ppm} \sim 6/3$ $4 \text{ ppm} \sim 6/8$ $5 \text{ ppm} \sim 8$	۵ تا ۰	۰.۹۶	۲/۷۶	۳۰۰	تری اکسید تنگستن دوپ شده با کربن
[۴۶]	-	۳۰	$0 \text{ ppm} \sim 0.1$ $1 \text{ ppm} \sim 1/9$ $10 \text{ ppm} \sim 6/7$	۰.۱ تا ۱۰	۰.۹۷	۰.۵۶	۴۰۰	WO_3/Au
تحقیق حاضر	حساسیت بالا نسبت به اتانول و آمونیاک	۱۸ ۲۶	$1/8 \text{ ppm} \sim 6/2$ $5 \text{ ppm} \sim 7/8$ $10 \text{ ppm} \sim 10$ $50 \text{ ppm} \sim 11$ $100 \text{ ppm} \sim 12$	۰ تا ۱۰ ۱۰-۱۰۰	۰.۹۹ ۰.۹۶	۴۴/۴۴ ۲/۴۹	۵۰-۳۵۰	ساختار نانومتخلخل

از بالاترین حساسیت نسبت به آمونیاک برخوردار است. پس حسگر تهیه شده امکان کاربرد در تشخیص بیماری‌های مرتبط با نشانگر زیستی آمونیاک نظیر سرطان ریه را نیز دارد. حسگر مبتنی بر نانوساختار متخلخل با رسیدن به دمای 300°C ، بیشترین حساسیت نسبت به استون را از خود نشان می‌دهد و در این دما، از قدرت انتخاب‌گری فوق العاده بالایی برخوردار است. این حسگر در دمای مذکور، حساسیت کافی برای آشکارسازی سریع $1/8 \text{ ppm}$ استون (غلظت آستانه‌ی بیومارکر دیابت نوع اول) در حضور گازهای متداخل را فراهم می‌سازد.

نتایج آزمایش غلظت‌های متخلف استون، نشان می‌دهد که با افزایش دمای حسگر به 300°C ، نانوساختارهای متخلخل از $1/8$ تا $2/6$ برابر حساسیت بیشتری نسبت به نانوذرات در شرایط آزمایشی یکسان برخوردارند.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوحسگر حساس به گاز استون با بکارگیری نانوذرات تری اکسید تنگستن و یک نمونه ساختار نانومتخلخل از این نیمه‌هادی اکسید فلزی، برای تشخیص استون بازدمی در تنفس بیماران دیابتی تهیه شد. نتایج به دست آمده از بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهند: در ارزیابی تمامی مشخصه‌های حسگری، حساسیت نمونه مبتنی بر ساختار نانومتخلخل، برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به نمونه‌ی مبتنی بر نانوذرات دارد.

بررسی رفتار مقاومتی حسگرهای ساخته شده نسبت به استون در مجاورت مواد آلی فرار نشان داد که حسگر مبتنی بر نانوذرات با دمای 200°C حسگر، بیشترین حساسیت را نسبت به اتانول دارد. در حالیکه، حسگر هم دمای مبتنی بر ساختار نانومتخلخل،



[20] G. Li, Z. Cheng, Q. Xiang, L. Yan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283, 590-601, (2019).

[21] S. Ghaderi, *Donyayenano*, 13, 34-37, (2017).

[22] G. Nabiyouni, *Donyayenano*, 10, 51-53, (2014).

[23] S.V. Ryabtsev, A. V. Shaposhnick, A. N. Lukin, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 59, 26-29, (1999).

[24] Y. Dong Li, *Inorganic Chemistry*, 43, 5442-5449, (2003).

[25] R.S. Khadayate, J. V. Sali, P. P. Patil, *Talanta*, 72, 1077-1081, (2007).

[26] A. A. Baharuddin, B. C. Ang, A. Haseeb, Y. C. Wong, *Materials science in semiconductor processing*, 103, 104616, (2019).

[27] L. Wang, A. Teleki, S. E. Pratsinis, & P. I. Gouma, *Chemistry of Materials*, 20, 4794-4796, (2008).

[28] N. Asim, *American Journal of Applied Sciences*, 6, 424-428, (2009).

[29] L. Zhang, X. Tang, Z. Lu, Z. Wang, *Applied Surface Science*, 258, 1719-1724, (2011).

[30] H. Esch, G. Huyberegts, R. Mertens, G. Maes, *Sensors and Actuators B*, 65, 190-192, (2000).

[31] J. Hyun Park, K. H. Kim, *Sensors and Actuators B*, 56, 50-58, (1999).

[32] L. Zhang, X. Tang, Z. Lu, Z. Wang, L. Li, Y. Xiao, *Applied Surface Science*, 258, 1719-1724, (2011).

[33] R. Hatel, M. Baitoul, In *Journal of Physics: Conference Series*, 1292, 012014, (2019).

[34] N.K. Pandey, K. Tiwari, A. Roy, *IEEE Sensors Journal*, 11, 2911-2918, (2011).

[35] F. Piri, M. Merajoddin, S. Piri, Z. Mokarian, *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, 4, 240-245, (2021).

[36] M. Santhosh, K. S. Devaky, M. K. Jayaraj, *Materials Today: Proceedings*, 25, 183-185, (2020).

[37] J. O. Tijani, O. Ugochukwu, L. A. Fadipe, M. T. Bankole, *Applied Physics A*, 125, 1-12, (2019).

[38] C. Popa, A. M. Bratu, M. Petrus, *Microchemical Journal*, 139, 196-202, (2018).

[39] M. Hakim, Y.Y. Broza, O. Barash, N. Peled, *Chemical Reviews*, 112, 5949-5966, (2012).

[40] J. S. Jang, S. J. Choi, S. J. Kim, M. Hakim, *Advanced Functional Materials*, 26, 4740-4748, (2016).

[41] M. David, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1, 403-417, (1978).

[42] M. El-Maazawi, A. N. Finken, A. B. Nair, *Journal of Catalysis*, 191, 138-146, (2000).

[43] W.S. Sim, D. A. King, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 14794-14802, (1996).

[44] E. I. Altman, M. Li, D. Liao, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 13951-13956, (2007).

به طور کلی نتایج به دست آمده نشان داد که به کارگیری حسگر مبتنی بر نانوساختارهای متخلخل تری اکسید تنگستن، با حساسیت ۴۴/۴۴ %/ppm و عملکرد خطی بالای ۹۹ درصد در غلظت‌های کمتر از ۵ ppm بهترین قدرت انتخاب‌گری را نسبت به گاز استون دارد و نیز پاسخ حسگر در غلظت‌های معینی از استون نسبت به سایر مراجع برتری دارد. البته مزیت اصلی حسگر تهیه شده در زمان پاسخ سریع ۱۸ ثانیه‌ای آن است که نسبت به سایر مراجع مشابه بهبود ۲۱ درصدی دارد.

۵. منابع

[1] W. Cao, Y. Duan, *Clinical Chemistry*, 52, 800-811, (2006).

[2] B. Buszewski, M. Kęsy, T. Ligor, *Biomedical Chromatography*, 21, 553-566, (2007).

[3] M. Righettoni, A. Schmid, A. Amann, *Journal of Breath Research*, 7, 037110, (2013).

[4] A. Rydosz, *Sensors*, 18, 2298, (2018).

[5] J. Chang, D.S. Lee, S.W. Ban, *Sensors and Actuators B*, 255, 800-807, (2018).

[6] L. Bos, P. J. Sterk, S. J. Fowler, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 138, 970-976, (2016).

[7] A. Rydosz, *Journal of Diabetes Science and Technology*, 9, 881-884, (2015).

[8] M. Righettoni, A. Tricoli, S. Gass, *Analytica Chimica Acta*, 738, 69-75, (2012).

[9] J. C. Anderson, *Obesity*, 23, 2327-2334, (2015).

[10] V. Saasa, T. Malwela, M. Beukes, M. Mokgotho, *Diagnostics*, 8, 12, (2018).

[11] L. Bregy, Y. Nussbaumer, *Clinical Mass Spectrometry*, 7, 29-35, (2018).

[12] H. Ali, F. Bensaali, F. Jaber, *IEEE Access*, 5, 9163-9174, (2017).

[13] Y. Obeidat, *IEEE Sensors Journal*, 21, 14540-14558, (2021).

[14] R. Yoo, Y. Park, H. Jung, H. J. Rim, *Journal of Alloys and Compounds*, 803, 135-144, (2019).

[15] M. Ahmadipour, A.L. Pang, M. R. Ardani, S.Y. Pung, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 149, 106897, (2022).

[16] S. I. Hwang, H. Y. Chen, C. Fenk, *ACS sensors*, 6, 871-880, (2021).

[17] M. Yin, L. Yu, S. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 490-497, (2017).

[18] H. Jamalabadi, N. Alizadeh, *IEEE Sensors Journal*, 17, 2322-2328, (2017).

[19] M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, *Materials & Design*, 115, 158-164, (2017).



- [45] E. Ramos-Moore, J. A. Baier-Saip, A. L. Cabrera, Surface Science, 600, 3472-3476, (2006).
- [46] I. Schechter, M. Ben-Chorin, A. Kux, Analytical Chemistry, 67, 3727-3732, (1995).
- [47] T. Xiao, X. Y. Wang, Z. H. Zhao, Sensors and Actuators B: Chemical, 199, 210-219, (2014).
- [48] X. Zhang, B. Dong, W. Liu, X. Zhou, Sensors and Actuators B: Chemical, 320, 128405, (2020).

Fabrication of sensitive nanosensor to human exhaled acetone based on WO_3 porous nanostructure for monitoring diabetic patients

Ayub Karimzad Ghavidel^{1*}, Mahsa Mahdavinia², Gholamreza Kiani²

1. Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.
2. Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract

The aim of this research is the fabrication of nanosensor based on the metal oxide semiconductor tungsten trioxide with the ability to detect acetone gas from exhalation. The structural characteristics of the prepared samples were examined by scanning electron microscope and X-ray diffraction. The characterization of synthesized and porous spherical nanostructure were performed by DLS, BET and BJH analyses. The obtained powders were coated on an inter-digitated electrode by deposition method and the electrical resistivity was measured exposed to acetone and some volatile gases. In order to evaluate the sensor selectivity of the sensors, their sensitivity to several samples of volatile organic gases was also examined by increasing the temperature of the sensor to 200°C and 300°C. The obtained results showed that using of tungsten trioxide porous nanostructures in concentrations less than 5 ppm, with very promising linear performance, offers a sensor sensitivity of 44/44 %/ppm. Quantitative evaluations proved that the sensor selectivity of this nanostructure is excellent to acetone at the concentration of 1.8 ppm as the threshold concentration of type 1 diabetes biomarker in the presence of several disturbing organic gases. The response of the sensor in certain concentrations of acetone has been superior to other references. The fabricated sensor with a response time of 18 seconds reacts faster, which is improved by about 21% compared to the best sample presented.

Keywords: nanosensor, Acetone, Metal oxide semiconductors, Tungsten trioxide, Type 1 diabetes, Biomarker.