

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران مرکزی
دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: شیمی تجزیه

عنوان:

**طراحی و ساخت الکتروود خمیر کربن با استفاده از کربن نانو تیوپ
اصلاح شده برای اندازه گیری پتانسیومتری یکی از لانتانیدها**

استاد راهنما:

دکتر عاطفه تمدن

استاد مشاور:

دکتر راهبه امیری

پژوهشگر:

فاطمه حزینی

پاییز ۱۳۹۱

تقدیم به:

مادر و پدرم و عزیزانم.

و تمام کسانی که برای تجلی هر چه بیشتر انسانیت در این

جهان می کوشند.

تشکر و قدردانی

نمی توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استادان خویش:

استاد راهنمای عزیزم، سرکار خانم دکتر عاطفه تمدن و استاد مشاور عزیزم سرکار خانم دکتر راهبه امیری آشکار نمایم

که هر چه گویم و سراپیم ، کم گفته ام.

چکیده

طراحی و ساخت الکتروود خمیر کربن با استفاده از کربن نانو تیوپ اصلاح شده برای اندازه گیری پتانسیومتری یکی از لانتانید ها

در این پروژه از لیگند ۳-[pyridine-۲-ylmethylene)-amino]-۲-thioxo-۴-one همراه با کربن نانو تیوپ اصلاح شده، استفاده شد و با استفاده از تکنیک پتانسیومتری یک سنسور باگزینش پذیری بالا نسبت به یون لوتسیوم(III) طراحی شد. همچنین مشخص شد که لیگند به عنوان یک یونوفر مناسب برای الکتروود کربن نانو تیوپ حساس به یون لوتسیوم(III) در محیط آبی عمل می کند. طی بهینه کردن اجزای تشکیل دهنده خمیر کربن، مشاهده شد که ترکیب درصدهای مقابل بهترین پاسخ را می دهند: پودر گرافیت ۵۶٪ و روغن پارافین ۲۰٪ و لیگاند ۱۸٪ و کربن نانو تیوپ اصلاح شده ۶٪. این حسگر در محدوده غلظتی از یون لوتسیوم(III) (10^{-5} M تا 10^{-2}) شیب نرنستی $^{-1} \text{mV/decade}$ ۲۱،۴ را از خود نشان می دهد و در محدوده pH ۳،۵-۸ پتانسیل نسبتاً ثابتی را از خود به نمایش می گذارد. حد تشخیص سنسور $9 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}$ محاسبه شد. سنسور مزبور گزینش پذیری ویژه ای به یون لوتسیوم(III) در مقایسه با سایر فلزات دارد. زمان پاسخ حسگر ۱۰ ثانیه می باشد. به منظور آزمایش عملکرد سنسور ساخته شده، آب شهری و آب رود خانه و آب چشمه به عنوان بافت نمونه مورد استفاده قرار گرفت و الکتروود ساخته شده با موفقیت برای تشخیص یون لوتسیوم(III) در نمونه های حقیقی استفاده شد.

کلمات کلیدی

الکتروود خمیر کربن-لوتسیوم-نانو لوله کربنی چند دیواره-پتانسیومتری.

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| | فصل اول: مروری بر ساختار و خواص الکترودهای یون گزین |
| ۱ | ۱-۱ تجزیه الکتروشیمیایی |
| ۲ | ۲-۱ اندازه گیری های پتانسیومتری |
| ۲ | ۳-۱ حسگرهای شیمیایی |
| ۳ | ۱-۳-۱ حسگرهای الکتروشیمیایی |
| ۴ | ۱-۳-۱-۱ حسگرهای پتانسیومتری |
| ۵ | ۱-۳-۱-۱ الکترودهای یون گزین (ISE) |
| ۶ | ۱-۳-۱-۲ الکترودهای سیم روکش دار (CWE) |
| ۷ | ۱-۳-۱-۳ الکترودهای حالت جامد |
| ۷ | ۱-۳-۱-۴ ترانزیستور با اثر میدان (FET) |
| ۷ | ۴-۱- تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیومتری |
| ۹ | ۵-۱ انواع الکترودهای یون گزین |
| ۹ | ۱-۵-۱ الکترودهای با غشاء شیشه |
| ۹ | ۱-۱-۵-۱ الکترودهای pH |
| ۱۱ | ۲-۱-۵-۱ الکترودهای شیشه برای دیگر کاتیون ها |
| ۱۲ | ۲-۵-۱ الکترودهای انتخابگر یونی از نوع غشاء مایع |
| ۱۳ | ۳-۵-۱ الکترودهای با غشاء جامد |
| ۱۸ | ۱-۳-۵-۱ الکترودهای کربن |
| ۱۹ | ۱-۱-۳-۵-۱ الکترودهای کربن شیشه ای |
| ۱۹ | ۲-۱-۳-۵-۱ الکترودهای الیاف کربنی |

| | |
|----|---|
| ۲۰ | ۱-۵-۳-۱-۳ الکتروود خمیر کربن |
| ۲۳ | ۱-۶-۱ نانولوله‌های کربنی |
| ۲۷ | ۱-۷-۱ ماده یونوفر |
| ۲۸ | ۱-۷-۱ انتخاب یونوفر مناسب برای لانتانیدها |
| ۳۲ | ۱-۸-۱ الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی |
| ۳۶ | ۱-۸-۱ کاربرد الکتروودهای اصلاح شده |
| ۳۷ | ۱-۹ میکرونانوسنسورها لانتانوئیدها در رقابت با روش‌های دستگاهی |

فصل دوم: شاخص‌های تجزیه‌ای الکتروودهای یون‌گزين و روش‌های اندازه‌گیری آنها

| | |
|----|--|
| ۳۸ | ۲-۱-۱-۲ گزینش پذیری و تعیین ضرایب آن |
| ۳۸ | ۲-۱-۱-۲ روش آیزنمن-نیکولسکی |
| ۴۰ | ۲-۱-۲ روش‌های جدید گزینش پذیری |
| ۴۱ | ۲-۲ ضرایب گزینش پذیری و روش‌های تعیین آن‌ها در پتانسیومتری |
| ۴۱ | ۲-۱-۱-۲ روش‌های محلول مختلط (MSM) |
| ۴۱ | ۲-۱-۲-۲ روش‌های یون مزاحم ثابت FIM |
| ۴۳ | ۲-۱-۲-۲ روش یون اصلی ثابت (FPM) |
| ۴۴ | ۲-۱-۲-۲ روش دو محلولی (TSM) |
| ۴۴ | ۲-۱-۲-۲ روش پتانسیل هم‌تا شده (MPM) |
| ۴۶ | ۲-۲-۲ روش‌های محلول مجزا (SSM) |
| ۴۷ | ۲-۲-۲-۲ روش محلول مجزا که در آن $EJ = E I$ می‌باشد |
| ۴۸ | ۲-۳ حد تشخیص |
| ۵۱ | ۲-۴ گستره اندازه‌گیری |

| | |
|----|--|
| ۵۱ | ۲-۵ زمان پاسخ |
| ۵۲ | ۲-۶ اثر PH |
| | فصل سوم: لانتانیدها و لوتسیم |
| ۵۳ | ۳-۱ لانتانیدها |
| ۵۳ | ۳-۱-۱ کاربرد صنعتی لانتانیدها |
| ۵۴ | ۳-۱-۲ کاربرد بیولوژیکی لانتانیدها |
| ۵۵ | ۳-۲ لوتسیم |
| | فصل چهارم: بخش تجربی |
| ۶۳ | ۴-۱ مواد شیمیایی |
| ۶۴ | ۴-۲ وسایل و تجهیزات |
| ۶۵ | ۴-۳ آماده سازی محلول ها |
| ۶۵ | ۴-۳-۱ آماده سازی کلرید لانتانیدها |
| ۶۶ | ۴-۳-۲ آماده سازی نمونه های حقیقی |
| ۶۶ | ۴-۳-۳ تهیه محلول نمک ها |
| ۶۶ | ۴-۴ تهیه نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار شده |
| ۶۷ | ۴-۵ تهیه لیگاند |
| ۶۷ | ۴-۶ تهیه الکترودها |
| ۶۸ | ۴-۷ تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده همراه با لیگاند |
| ۶۹ | ۴-۸ سل الکترو شیمیایی |
| ۶۹ | ۴-۹ تشریح مراحل انجام کار |
| | فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری |
| ۷۰ | ۵-۱ نتایج بحث |
| ۷۰ | ۵-۱-۱ پاسخ پتانسیلی حسگرهای خمیر کربن نانوتیوپ اصلاح شده |

| | |
|----|--|
| ۷۰ | ۲-۱-۵ اثر ترکیب درصد اجزای به کار برده شده در خمیر کربن و بهینه سازی ترکیب درصد الکتروود |
| ۷۱ | ۳-۱-۵ منحنی کالیبراسیون |
| ۷۲ | ۴-۱-۵ اثر pH بر روی پاسخ الکتروود |
| ۷۳ | ۵-۱-۵ زمان پاسخ |
| ۷۴ | ۶-۱-۵ مطالعات اثر مزاحم |
| ۷۶ | ۷-۱-۵ کاربرد تجزیه ای لوتسیوم |
| ۷۸ | ۸-۱-۵ مقایسه با الکتروود های خمیر کربن طراحی شده اخیر برای کاتیون ها |
| ۷۹ | ۹-۱-۵ نتیجه گیری |
| | فصل ششم: منابع و مأخذ |
| ۸۰ | ۱-۶ منابع |

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۱۷ | ۱-۱ جدول ویژگی های الکتروود های بلورین حالت جامد |
| ۳۴ | ۲-۱ جدول روش مناسب اتصال کونه های شیمیایی، بر سطوح الکتروود ها. |
| ۳۷ | ۳-۱ جدول برای نمونه، حد تشخیص این سه روش برای اندازه گیری اربوم |
| ۵۹ | ۱-۳ جدول خصوصیات عمومی لوتسیم |
| ۶۰ | ۲-۳ جدول خواص اتمی لوتسیم |
| ۶۰ | ۳-۳ جدول خواص فیزیکی لوتسیم |
| ۶۲ | ۴-۳ جدول پایدارترین ایزوتوپهای لوتسیم |
| ۶۳ | ۱-۴ جدول مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی |
| ۷۱ | ۱-۵ جدول بهینه سازی ترکیب خمیر کربن |
| ۷۵ | ۵-۲ ش ۲ جدول ضرایب گزینش پذیری و نتایج سنجش برای Lu^{3+} CPE |
| ۷۷ | ۴-۵ جدول مقادیر پتانسیل اندازه گیری شده محلول لوتسیم در نمونه های حقیقی |
| ۷۷ | ۵-۵ جدول نتایج آنالیز نمونه های حقیقی |
| ۷۸ | ۶-۵ جدول مقایسه با الکتروود های خمیر کربن طراحی شده اخیر برای کاتیون ها |

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۴۲ | ۱-۲ نمودار تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش FIM |
| ۴۳ | ۲-۲ نمودار محاسبه ضرایب گزینش پذیری به روش یون اولیه ثابت |
| ۴۶ | ۳-۲ نمودار تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش پتانسیل هم‌تا شده |
| ۴۸ | ۴-۲ نمودار تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش محلول مجزا |
| ۴۹ | ۵-۲ نمودار حد تشخیص بالا و پایین برای یک الکتروود یون گزین مطابق با توصیه IUPAC |
| ۷۲ | ۱-۵ نمودار منحنی کالیبراسیون Lu^{3+} با الکتروود خمیر کربن اصلاح شده (الکتروود شماره ۳) |
| ۷۳ | ۲-۲ نمودار اثر pH در پاسخ پتانسیل Lu^{3+} با الکتروود خمیر کربن اصلاح شده (الکتروود شماره ۳) |
| ۷۴ | ۳-۵ نمودار زمان پاسخ Lu^{3+} با الکتروود خمیر کربن اصلاح شده (الکتروود شماره ۳) |

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۸ | ۱-۱ شکل طرح گونه یک پیل الکتروشیمیایی برای اندازه گیری پتانسیومتری |
| ۱۰ | ۲-۱ شکل شمایی از یک الکتروود pH مرکب [۵] |
| ۱۵ | ۳-۱ شکل شمایی از یک الکتروود انتخابی یون فلوراید [۱۲] |
| ۲۴ | ۵-۱ شکل انواع نانولوله‌های کربنی: الف) تک دیواره و ب) چند دیواره [۵۸]. |
| ۲۵ | ۶-۱ شکل انواع ساختارهای نانولوله‌های کربنی براساس پیچیده شدن صفحات گرافن [۶۱]. |
| ۵۹ | ۱-۳ شکل لوتسیم |
| ۶۷ | ۱-۴ شکل لیگاند |

فصل اول

مروری بر ساختار و خواص الکتروود های

یون گزین

۱-۱- تجزیه الکتروشیمیایی

فنون الکتروشیمیایی تجزیه، تأثیر متقابل شیمی و الکتریسیته، یعنی اندازه گیری کمیت های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می شوند. چنین استفاده ای از اندازه گیری های الکتریکی برای اهداف تجزیه ای گسترده وسیعی از کاربردها را بوجود می آورد که بررسی های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه های زیست پزشکی را در بر می گیرد. بر خلاف بسیاری از اندازه گیری های شیمیایی که در درون محلول همگن انجام می گیرند، فرایند های الکتروشیمیایی در حد فاصل الکتروود-محلول قرار دارند. تمایز بین انواع مختلف فنون الکتروشیمیایی تجزیه، ناشی از نوع محرک به کار رفته برای کمی سازی است. دو نوع اساسی از اندازه گیری های الکتروشیمیایی تجزیه شامل روش های پتانسیومتری و پتانسیوآستائی است. هر دو نوع حداقل احتیاج به دو نوع الکتروود (هادی) و یک نمونه در تماس با الکتروودها (الکتروولیت) دارند که پیل الکتروشیمیایی را تشکیل می دهند. بنابراین سطح الکتروود، محل ارتباط یک هادی یون و یک هادی الکترونی می باشد. یکی از این دو الکتروود به ماده (یا مواد) مورد اندازه گیری جواب می دهند و بنابر این به نام الکتروود شناساگر (یا کار^۱) نامیده می شود الکتروود دوم که به نام الکتروود شاهد (مرجع^۲) نامیده می شود دارای پتانسیل ثابت است (پتانسیل آن مستقل از خواص محلول می باشد).

^۱ Working Electrode
^۲ Reference Electrode

۱-۲- اندازه گیری های پتانسیومتری

در پتانسیومتری، اطلاعات درباره ترکیب یک نمونه از طریق پتانسیلی که بین دو الکتروود ظاهر می شود، به دست می آید. پتانسیومتری یک روش تجزیه ای کلاسیک است که ریشه در زمان های پیش از قرن حاضر دارد. پتانسیومتری فنی است با جریان در حدود صفر (10^{-12} آمپر) که در آن اطلاعات لازم در باره ترکیب نمونه از اندازه گیری پتانسیل بوجود آمده در طول یک غشا حاصل می شود. با این حال گسترش سریع الکتروودهای انتخابی جدید و اجزای الکترونیکی بسیار حساس و پایدار است و در طول چند سال گذشته، گستره کاربرد های تجزیه ای اندازه گیری های پتانسیومتری را به طرز عجیبی توسعه بخشیده است سرعتی که با آن این زمینه پیشرفت کرده معیاری از میزان نیاز شیمیدانان تجزیه ای به اندازه گیری های پتانسیومتری به عنوان تجزیه های سریع، ارزان قیمت و صحیح است. در این کار اصول اندازه گیری های پتانسیومتری مبتنی بر الکتروود های انتخابی یون، توصیف خواهد شد [۱ و ۲].

۱-۳- حسگرهای شیمیایی^۳

یک حسگر شیمیایی وسیله ای است که اطلاعات پیوسته ای را در مورد خواص شیمیایی محیط اطرافش در اختیار می گذارد. یک حسگر شیمیایی پاسخ خاصی را که به طور مستقیم با کمیت گونه شیمیایی به خصوصی مربوط است تولید می کند.

^۳ Chemical sensor

حسگرهای شیمیایی دارای یک عنصر انتقال دهنده علامت پوشیده از یک لایه شناساگر شیمیایی یا زیستی می باشند این لایه با ترکیب آزمایش مورد نظر وارد واکنش می شود و تغییرات شیمیایی به وجود آمده از این برهم کنش را توسط عنصر انتقال دهنده به علائم الکتریکی تبدیل می کند. حسگرهای شیمیایی به چهار دسته تقسیم می شوند.

حسگرهای الکتریکی

حسگرهای نوری

حسگرهای گرمایی

حسگرهای جرمی

۱-۳-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی

حسگرهای الکتریکی یا الکتروشیمیایی زیر شاخه مهمی از حسگرهای شیمیایی را بوجود می آورند که در آنها الکتروود، به عنوان عنصر انتقال دهنده علامت مورد استفاده قرار می گیرند. این ابزارها طوری طراحی می شوند که می توانند به گونه در یکی از فازهای جامد، مایع و گاز پاسخ دهند. چنین ابزارهایی در حال حاضر از موقعیت برجسته ای در میان حسگرهای موجود برخوردارند و به مرحله تجاری رسیده و گستره وسیعی از کاربردهای مهم در زمینه تجزیه های بالینی، صنعتی، زیست

^۴ Signal

محیطی، کشاورزی و آشکارساز های کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و الکتروفورز مویین پیدا کرده اند [۳].

حسگرهای الکتروشیمیایی به سه دسته تقسیم می شوند:

حسگرهای پتانسیومتری

حسگرهای آمپرومتریک

حسگرهای هدایت سنجی

حسگرهای آمپرومتری همانطور که از نامشان پیدا است شامل اندازه گیری های آمپرومتری هستند که به وسیله ثبت جریان عبوری از پیل در یک پتانسیل اعمال شده انجام می شود.

حسگرهای هدایت سنجی متکی به تغییرات هدایت الکتریکی یک فیلم یا یک حجم از ماده که هدایت آن تحت تأثیر گونه مورد تجزیه می باشد، است. در واقع سنسور هدایت گونه مورد تجزیه را اندازه گیری می کند.

۱-۱-۳-۱_ حسگرهای پتانسیومتری

سنسور های پتانسیومتری، گسترده ترین گروه سنسورهای الکتروشیمیایی هستند. آن ها ابزاری هستند که پتانسیل خوانده شده توسط آن ها، به طور خطی با لگاریتم فعالیت یون مورد اندازه گیری

در محلول رابطه دارد. این دسته از سنسورها، بسیار ارزان و ساده می باشند و از اوایل دهه ۱۹۳۰ به طور کاربردی مورد استفاده قرار گرفته اند.

این سنسورها به چهار گروه تقسیم می شوند که هر یک مکانیسم عمل متفاوتی دارند:

الکترودهای یون گزین (ISE)^۵

الکترودهای سیم روکش دار (CWE)^۶

الکترودهای حالت جامد^۷

ترانزیستور با اثر میدان (FET)^۸

۱-۳-۱-۱-۱ الکترودهای یون گزین (ISE)^۹

الکترودهای یون گزین، مهمترین و کاربردی ترین گروه از این دسته هستند. الکترودهای یون گزین برای بیشتر آنالیت ها در گستره وسیعی از غلظت، وابستگی خطی نشان می دهند. نمونه ها را از بین نمی برند، آلودگی بسیار کمی ایجاد می کنند و زمان پاسخ آن معمولا کوتاه است. از این رو می توان از آن ها در کاربرد های کلینیکی استفاده نمود.

^۵ Ion selective electrodes

^۶ coated wire electrodes

^۷ Solid state electrode

^۸ Field effect transistor

^۹ Ion selective electrodes

این الکتروود ها قابلیت اندازه گیری محلول های خیلی کدر و رنگی را دارند ولی دستگاههای اسپکتروفوتومتری این قابلیت را ندارند. همچنین الکتروود های طراحی شده ویژه را می توان در محیط هایی از قبیل سلولهای زنده استفاده کرد که با روش های دیگر امکان پذیر نیست.

معایب اندازه گیری با الکتروود های یون گزین عبارتند از: مزاحمت یون های همراه، اثر قدرت یونی در دمای نمونه باعث بیشتر از ۰.۴٪ خطا می شود و گاهی اوقات لازم است آنالیت با تنظیم pH به شکل قابل اندازه گیری تبدیل شود. در بسیاری از موارد باید یون های مزاحم را با روش هایی همچون ترسیب یا تشکیل کمپلکس از محیط عمل خارج کرد این عمل وقت گیر و مشکل زا است. الکتروود های یون گزین، غلظت یون های در حال تعادل در سطح را اندازه گیری می کنند. در محلول های رقیق، غلظت مستقیماً در ارتباط با تعداد کل یون های موجود در محلول است. در غلظت های بالاتر، برهم کنش بین یونی مانع مهاجرت و رسیدن یون اولیه به سطح غشا می شود. بنابراین پتانسیل اندازه گیری شده کمتر از حد انتظار است [۴].

۱-۳-۱-۱-۲_ الکتروود های سیم روکش دار (CWE)^۱

الکتروود های سیم روکش دار، از روکش دادن مستقیم یک لایه پلیمری مناسب حاوی ماده فعال بر روی یک هادی تهیه می شوند، هادی می تواند فلزاتی نظیر پلاتین، طلا، مس یا میله گرافیت باشد. حذف محلول داخلی باعث ایجاد مزایایی گشته است [۴].

^۱ coated wire electrodes

۱-۳-۱-۱-۳_الکتروود های حالت جامد^{۱۱}

از نمک های نسبتا نامحلول معدنی درغشاء استفاده می شود. الکتروود حالت جامد در فرم های همگن یا ناهمگن می تواند وجود داشته باشد . در هر دو نوع به علت فرآیند تبادل یونی، پتانسیل در سطح غشاء بوجود می آید. نمونه هایی از این نوع الکتروود سولفید نقره ، کلراید و فلوراید می باشد [۴].

۱-۳-۱-۱-۴_ترانزیستور با اثر میدان (FET^{۱۲})

ترانزیستور با اثر میدان یک ابزار جامد است که امپدانس ورودی بالا و امپدانس خروجی پایین از خود نشان می دهد. بنابراین از پیدایش با ورودی غشاء حس کننده یون آگاهی میدهد. همچنین آقای توسوکادا از کشور ژاپن ، با استفاده از حسگر ترانزیستور با اثر میدان پلاتونیوم به مطالعه ویژگی های پاسخ سریع ، برای سنجش هیدروژن پرداخت [۵].

۱-۴- تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیومتری

تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیومتری مستقیم ، شامل یک الکتروود شناساگر، یک الکتروود مرجع، یک وسیله سنجش پتانسیل (یک pH/میلی ولت سنج که قادر به خواندن ۰،۲ میلی ولت یا

^{۱۱} Solid state electrood

^{۱۲} Field effect transistor