

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده فیزیک و شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان

تهیه بیو حسگرهای غیرآنزیمی با استفاده از الکتروود اصلاح شده با نانو کامپوزیت پلیمرهای هادی-نانو ذرات فلزی

استاد راهنما

دکتر خدیجه قنبری

استاد مشاور

دکتر لیدا فتوحی

دانشجو

زهرا بابائی علیائی

آبان ماه ۱۳۹۳

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول</b>
۱	۱-۱- مقدمه
۱	۱-۱-۱- پلی آنیلین
۱	۱-۱-۱-۱- سنتز پلی آنیلین
۳	۱-۱-۲- حالت های مختلف اکسایش پلی آنیلین
۵	۱-۲-۱- حسگرها
۷	۱-۳-۱-۱- گلوکز و اهمیت اندازه گیری آن
۸	۱-۳-۱-۱-۱- حسگرهای گلوکز
۸	۱-۳-۱-۱-۲- حسگرهای آنزیمی گلوکز
۱۰	۱-۳-۱-۱-۳- حسگرهای غیر آنزیمی گلوکز
۱۰	۱-۳-۱-۱-۴- موتاروتاسیون گلوکز
۱۱	۱-۳-۱-۱-۵- تئوری الکتروکاتالیزی غیر آنزیمی
۱۳	۱-۴-۱-۱- نانو مواد در حسگرهای گلوکز
۱۴	۱-۴-۱-۱-۱- نانو ذرات نیکل
۱۶	۱-۴-۱-۱-۲- مکانیسم اکسایش گلوکز بر روی نانو ذرات نیکل
۱۷	۱-۴-۱-۱-۳- نانو ذرات مس
۱۹	۱-۴-۱-۱-۴- سیستم های دو فلزی
۱۹	۱-۴-۱-۱-۵- نانوترکیبهای پلی مرهای هادی-ذرات فلزی
۱۹	۱-۴-۱-۱-۶- مزاحم های فعال الکتریکی و اشغال شدگی الکتروود

۲۰	۱-۱-۵- بررسی مقالات
۲۵	۱-۲- بخش تجربی
۲۵	۱-۲-۱- دستگاه ها و ابزار
۲۵	۱-۲-۲- مواد و واکنشگرها
۲۵	۱-۲-۳- تهیه الکتروود اصلاح شده
۲۶	۱-۳-۲-۱- تهیه پلی مر
۲۶	۱-۳-۲-۲- تهیه نانو ساختارهای اکسید مس
۲۶	۱-۳-۲-۳- تهیه نانو ساختارهای اکسید نیکل
۲۶	۱-۳- نتایج و بحث
۲۶	۱-۳-۱- بهینه سازی شرایط سنتز نانو ترکیب PANI/CuO/NiO
۲۷	۱-۱-۳-۱- بهینه سازی زمان تهیه پلی مر
۲۸	۱-۳-۱-۲- بهینه سازی سرعت روبش در تهیه نانو ذرات
۲۹	۱-۳-۱-۳- بهینه سازی تعداد چرخه های تهیه نانو ساختارهای مس
۳۱	۱-۳-۱-۴- بهینه سازی سرعت روبش در تهیه نانو ذرات نیکل
۳۲	۱-۳-۱-۵- بهینه سازی تعداد چرخه های تهیه نانو ذرات نیکل
۳۴	۱-۳-۲- بررسی ویژگیهای ساختاری نانو ترکیب Pani/CuO/NiO
۳۴	۱-۲-۳-۱- بررسی الکتروشیمیایی
۳۵	۱-۲-۳-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
۳۷	۱-۲-۳-۲- پراش انرژی فلورسانس اشعه ایکس
۳۸	۱-۲-۳-۴- پراش پرتو ایکس
۳۹	۱-۲-۳-۵- طیف فروسرخ
۴۰	۱-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی گلوکز در سطوح متفاوت

۴۱	۴-۳-۱- بهینه سازی pH محلول گلوکز
۴۳	۵-۳-۱- مطالعه اثرات سرعت روبش..
۴۴	۱-۵-۳-۱- محاسبه ضرایب انتقال الکترون
۴۶	۲-۵-۳-۱- بدست آوردن $E^{\circ}$ .
۴۷	۳-۵-۳-۱- محاسبه $K_s$
۴۸	۴-۵-۳-۱- بررسی نفوذی یا جذبی بودن فرآیندها
۴۹	۶-۳-۱- نمودار کالیبراسیون
۵۱	۷-۳-۱- تعیین حد تشخیص
۵۱	۸-۳-۱- تکرار پذیری
۵۲	۹-۳-۱- بررسی اثر مزاحمت
۵۳	۱۰-۳-۱- تعیین نمونه حقیقی
۵۴	نتیجه گیری
۵۵	مراجع
	<b>فصل دوم</b>
۶۴	۱-۲- مقدمه
۶۴	۱-۱-۲- پلی ایندول
۶۴	۱-۱-۱-۲- سنتز پلی ایندول
۶۶	۲-۱-۱-۲- کاربردهای پلی ایندول
۶۶	۲-۱-۲- سیستمین.
۶۷	۱-۲-۱-۲- روشهای اندازه گیری سیستمین
۶۸	۳-۱-۲- نقره

۶۹	۱-۳-۱-۲- تهیه نانو ذرات نقره
۷۰	۲-۳-۱-۲- کاربرد نانو ذرات نقره
۷۰	۳-۳-۱-۲- ویژگی ضد باکتری نانو ذرات نقره
۷۰	۴-۳-۱-۲- اکسایش نقره
۷۲	۴-۱-۲- بررسی مقالات
۷۷	۲-۲- بخش تجربی
۷۷	۱-۲-۲- دستگاه ها و ابزار
۷۷	۲-۲-۲- مواد و واکنشگرها
۷۷	۳-۲-۲- تهیه الکتروود اصلاح شده
۷۸	۱-۳-۲-۲- تهیه پلی مر
۷۸	۲-۳-۲-۲- تهیه نانو ساختارهای نقره
۷۸	۳-۲- نتایج و بحث
۷۸	۱-۳-۱- بهینه سازی شرایط سنتز نانو ترکیب PIN/Ag
۷۸	۱-۱-۳-۲- بهینه سازی سرعت روبش سنتز پلیمر
۷۹	۲-۱-۳-۲- بهینه سازی تعداد چرخه های سنتز پلیمر
۸۰	۳-۱-۳-۲- بهینه سازی زمان تهیه نانو ساختارهای نقره
۸۲	۲-۳-۲- اثبات حضور نانو ذرات در سطح الکتروود
۸۲	۱-۲-۳-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
۸۳	۲-۲-۳-۲- پراش انرژی فلورسانس ایکس
۸۴	۳-۲-۳-۲- پراش پرتو ایکس
۸۵	۴-۲-۳-۲- طیف فروسرخ
۸۶	۳-۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی سیستمین در سطوح متفاوت

۸۷	۴-۳-۲- بهینه سازی pH محلول سیستئین
۸۸	۵-۳-۲- مطالعه اثرات سرعت روبش
۹۰	۶-۳-۲- نمودار کالیبراسیون
۹۱	۷-۳-۲- تعیین حد تشخیص
۹۲	۸-۳-۲- تکرار پذیری
۹۴	۹-۳-۲- تعیین نمونه حقیقی
۹۴	نتیجه گیری
۹۵	مراجع

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۵۱	جدول ۱-۱ مرتبه اندازه گیری در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۲۵ mV/s برای تعیین LOD.
۵۲	جدول ۲-۱ داده های آزمون تکرار پذیری که با استفاده از ۵ الکتروود اصلاح شده با روش پیشنهادی
۵۲	جدول ۳-۱ بررسی اثر مزاحمت سه ترکیب آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین در تعیین گلوکز.
۵۳	جدول ۴-۱ مقایسه کارایی الکتروود اصلاح شده با نانو ترکیب GCE/PANI/CuO/NiO با دیگر حسگرهای گلوکز بر مبنای مواد متفاوت
۵۴	جدول ۵-۱ تعیین گلوکز موجود در نمونه سرم خون انسانی با الکتروود اصلاح شده
۹۲	جدول ۱-۲ مرتبه اندازه گیری در محلول سدیم بافر فسفات ۰/۱ M با pH = ۷ و سرعت روبش ۱۰۰ mV/s برای تعیین LOD
۹۳	جدول ۲-۲ داده های آزمون تکرار پذیری که با استفاده از ۱۰ الکتروود اصلاح شده با روش پیشنهادی در محلول سیستئین ۱/۰ mM در بافر فسفات ۰/۱ M، pH = ۷
۹۳	جدول ۳-۲ مقایسه کارایی الکتروود اصلاح شده با نانو ترکیب GCE/PIN/Ag با دیگر حسگرهای سیستئین بر مبنای مواد متفاوت
۹۴	جدول ۴-۲ تعیین سیستئین موجود در نمونه سرم خون انسانی با الکتروود اصلاح شده



## فهرست شکلها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱ امرالدین پروتونه شده بعد از پلی مریزاسیون آنیلین می تواند به پرنینگرآنیلین اکسید یا به لئوامرالدین احیا شود.
۴	شکل ۲-۱ مکانیسم پلی مریزاسیون الکتروشیمیایی پلی آنیلین
۹	شکل ۳-۱ خلاصه مکانیسم اکسایش گلوکز در حسگرهای نسل اول دوم و سوم
۱۱	شکل ۴-۱ آنومرهای گوناگون گلوکز و نسبت های آن در $pH = 7$
۱۲	شکل ۵-۱ تصویر تئوری جذب سطحی به همراه مکان های جذب پیشنهاد شده توسط پلتکر
۱۳	شکل ۶-۱ مکان فلزی احیا کننده و $M[OH]$ رادیکال های هیدروکسید اکسند می باشد
۱۶	شکل ۷-۱ مکانیسم اکسایش گلوکز در الکتروود $Ni(OH)_2$ در محیط بازی
۲۷	شکل ۸-۱ ولتاموگرام های اکسایش پلی مر نشانده شده در سطح الکتروود در محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید در زمان های مختلف: (a) ۵۰، (b) ۱۰۰، (c) ۱۵۰، (d) ۲۰۰ و (e) ۲۵۰ ثانیه
۲۸	شکل ۹-۱ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش پلی مر نشانده شده در سطح الکتروود در محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید در زمان های مختلف
۲۸	شکل ۱۰-۱ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در بهینه سازی سرعت روبش تهیه نانو ذرات مس در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش های: (a) ۱۰، (b) ۲۵، (c) ۵۰ و (d) ۱۰۰ mV/s.
۲۹	شکل ۱۱-۱ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش گلوکز در تهیه نانو ذرات مس در محلول ۱۰ میلی مولار گلوکز و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در سرعت های روبش مختلف

- شکل ۱-۱۲ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در بهینه سازی تعداد چرخه های تهیه نانو ذرات مس در سطح GCE/PANI در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۲۵ mV/s. تعداد چرخه ها: (a) ۵، (b) ۱۰، (c) ۱۵، (d) ۲۰ و (e) ۲۵.
- شکل ۱-۱۳ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش گلوکز در تهیه نانو ذرات مس در محلول ۱۰ میلی مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در تعداد چرخه های متفاوت.
- شکل ۱-۱۴ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در بهینه سازی سرعت های روبش در سطح PANI/CuO در تهیه نانو ذرات نیکل در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش های: (a) ۱۰، (b) ۲۵، (c) ۵۰ و (d) ۱۰۰ mV/s.
- شکل ۱-۱۵ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش گلوکز در تهیه نانو ذرات مس در محلول ۱۰ میلی مولار گلوکز و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در سرعت های روبش مختلف
- شکل ۱-۱۶ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در بهینه سازی تعداد چرخه های تهیه نانو ذرات نیکل در سطح PANI/CuO در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۲۵ mV/s در تعداد چرخه های: (a) ۴۰، (b) ۵۰، (c) ۶۰، (d) ۶۵ و (e) ۷۰.
- شکل ۱-۱۷ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در تعداد چرخه های متفاوت.
- شکل ۱-۱۸ ولتاموگرام اکسایش مس در سطح GCE/PANI/CuO و در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s.
- شکل ۱-۱۹ ولتاموگرام اکسایش نیکل در سطح GCE/PANI/NiO و در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s.
- شکل ۱-۲۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی الکتروادهای اصلاح شده.
- شکل ۱-۲۱ تصاویر EDS: a) PANI, b) PANI/CuO, c) PANI/CuO/NiO

- شکل ۱-۲۲ الگوی طیف پراش پرتو ایکس در: a) PANI, b) PANI/CuO, c) PANI/NiO, d) PANI/CuO/NiO
- شکل ۱-۲۳ طیف فروسرخ در: a) PANI, b) PANI/CuO, c) PANI/NiO, d) PANI/CuO/NiO
- شکل ۱-۲۴ رفتار الکتروشیمیایی گلوکز در بسترهای متفاوت.
- شکل ۱-۲۵ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در سطح الکتروود GCE/PANI/CuO/NiO در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار با سرعت روبش ۲۵ mV/s در pH های: a) ۱۰، b) ۱۱، c) ۱۲، d) ۱۳.
- شکل ۱-۲۶ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش در سطح PANI/CuO/NiO در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار در pH های مختلف.
- شکل ۱-۲۷ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در سطح الکتروود GCE/PANI/CuO/NiO در سرعت های: a) ۱۰، b) ۲۰، c) ۳۰، d) ۴۰، e) ۵۰، f) ۶۰، g) ۷۰، h) ۸۰، i) ۹۰، j) ۱۰۰ mV/s در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار.
- شکل ۱-۲۸ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در سطح الکتروود GCE/PANI/CuO/NiO در سرعت های a) ۱۰، b) ۲۰، c) ۳۰، d) ۴۰، e) ۵۰، f) ۶۰، g) ۷۰، h) ۸۰، i) ۹۰، j) ۱۰۰ mV/s در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار.
- شکل ۱-۲۹ نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش بر اساس شرایط ذکر شده در شکل ۱-۲۷.
- شکل ۱-۳۰ نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش بر اساس شرایط ذکر شده در شکل ۱-۲۷.
- شکل ۱-۳۱ نمودار پتانسیل بر حسب سرعت روبش بر اساس شرایط ذکر شده در شکل ۱-۲۷.

- شکل ۳۲-۱ نمودار پتانسیل بر حسب سرعت روبش بر اساس شرایط ذکر شده در شکل ۱- ۴۷  
۲۷.
- شکل ۳۳-۱ نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش بر اساس شرایط ذکر شده در شکل ۴۹  
۲۷-۱.
- شکل ۳۴-۱ نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش بر اساس شرایط ذکر شده در شکل ۴۹  
۲۷-۱.
- شکل ۳۵-۱ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز با غلظت های مختلف در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۲۵ mV/s. ۵۰
- شکل ۳۶-۱ نمودار تغییرات شدت جریان اکسایش گلوکز و غلظت گلوکز در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار. ۵۰
- شکل ۱-۲ ساختار مولکولی پلی ایندول در شکل ان دی امین (a) و دی ایمین (b). ۶۵
- شکل ۲-۲ پلی مریزاسیون الکتروشیمیایی ایندول در محلول آبی: (a) 2,3 جفت شده و (b) 2,2-3,3 زوج شده. ۶۶
- شکل ۳-۲ ساختار شیمیایی سیستمین. ۶۷
- شکل ۴-۲ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش پلی ایندول در سرعت های روبش متفاوت در محلول لیتیم پرکلرات ۰/۱ M. ۷۹
- شکل ۵-۲ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش پلی ایندول در تعداد چرخه های سنتز متفاوت در محلول لیتیم پرکلرات ۰/۱ M. ۸۰
- شکل ۶-۲ ولتاموگرام های اکسایش سیستمین در بهینه سازی مدت زمان تهیه نانو ذرات نقره در محلول سیستمین ۱/۰ mM با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s در زمانهای: (a) ۵، (b) ۱۰، (c) ۲۰، (d) ۴۰، (e) ۵۰ ثانیه. ۸۱

- شکل ۷-۲ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش سیستئین در محلول سیستئین mM ۱/۰ در بافر فسفات با pH = ۷.
- شکل ۸-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای اصلاح شده: (A) PIN، (B) PIN/Ag.
- شکل ۹-۲ تصاویر EDS: (A) PIN، (B) PIN/Ag.
- شکل ۱۰-۲ الگوی طیف پراش پرتو ایکس در: (a) PIN، (b) PIN/Ag.
- شکل ۱۱-۲ طیف فروسرخ در: (a) PIN، (b) PIN/Ag.
- شکل ۱۲-۲ رفتار الکتروشیمیایی سیستئین در محلول ۱/۰ میلی مولار و بافر فسفات با pH = ۷ در بسترهای متفاوت: (a) GCE، (b) GCE/PIN، (c) GCE/PIN/Ag.
- شکل ۱۳-۲ ولتاموگرام های اکسایش سیستئین در سطح الکتروده GCE/PIN/Ag در pH های مختلف در محلول سیستئین mM ۱/۰. در pH های: (a) ۵، (b) ۶، (c) ۷، (d) ۸، (e) ۹.
- شکل ۱۴-۲ تغییرات شدت جریان و پتانسیل اکسایش در محلول سیستئین mM ۱/۰ در pH های مختلف.
- شکل ۱۵-۲ ولتاموگرام های اکسایش گلوکز در سطح الکتروده GCE/PIN/Ag در سرعت روبشهای: (a) ۱۰، (b) ۲۰، (c) ۳۰، (d) ۴۰، (e) ۵۰، (f) ۶۰، (g) ۷۰، (h) ۸۰، (i) ۹۰، (j) ۱۰۰. در محلول سیستئین mM ۱/۰ در بافر فسفات M ۰/۱، pH = ۷.
- شکل ۱۶-۲ نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش بر اساس شرایط ذکر شده در شکل ۱۴-۲.
- شکل ۱۷-۲ ولتاموگرام های اکسایش سیستئین با غلظت های مختلف در محلول بافر فسفات M ۰/۱، pH = ۷ با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s.
- شکل ۱۸-۲ نمودار تغییرات شدت جریان اکسایش و غلظت سیستئین در محلول بافر فسفات M ۰/۱، pH = ۷.

## چکیده:

در این پایان نامه پلی آنیلین با روش اعمال پتانسیل ثابت  $V$  ۱/۰ در سطح الکتروود تثبیت شد و نانو ذرات مس و نیکل بر روی ماتریکس پلی آنیلین در سطح الکتروود شیشه ای کربن با روش ولتامتری چرخه ای نشانده شدند. تحلیل داده های پراش پرتو ایکس و هم چنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانو ذرات نیکل و مس بر روی پلی آنیلین در سطح الکتروود شیشه ای کربن قرار گرفته است. علاوه بر آن طیف سنجی IR نیز دلیلی بر اثبات تهیه نانو ذرات فلزی و پلیمر با روش الکتروشیمیایی مورد نظر بود. رفتار الکتروشیمیایی و الکتروکاتالیزی این الکتروود اصلاح شده با ولتامتری چرخه ای مشخص شد. حسگرهای الکتروشیمیایی فعالیت الکتروکاتالیزی قوی را در اکسایش گلوکز نشان داد. اثر عوامل مزاحم بررسی و برطرف شد و حد تشخیص و گستره خطی آن به ترتیب  $5/5 \mu M$  و  $25000/0 - 50/0 \mu M$  بدست آمد. علاوه بر این حسگر حساسیت، پایداری و مقدار RSD، ۱/۴٪ به دست آمد.

در کار دوم که بررسی و مطالعه بر روی تیول زیستی L-سیستین است، نانو ذرات نقره با روش اعمال پتانسیل ثابت جهت بهبود هدایت الکتریکی ترکیب پلیمر در سطح پلی ایندول که با روش ولتامتری چرخه ای در بستر الکتروود کربن شیشه ای تهیه شده، نشانده شد. به منظور اثبات تهیه نانو ذرات از داده های پراش پرتو X، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و پیک های به دست آمده در طیف سنجی IR استفاده شد. L-سیستین با روش ولتامتری چرخه ای شناسایی شد. حد تشخیص و گستره خطی به ترتیب  $5/7 \mu M$  و  $10/0 mM - 0/01$  بدست آمد. در نهایت عملکرد حسگر در نمونه سرم مورد ارزیابی قرار گرفت.

# فصل اول

تهیه و کاربرد الکتروود غیر آنزیمی گلوکز با  
استفاده از نانو کامپوزیت PANI/CuO/NiO

## ۱-۱- مقدمه

در سال های اخیر رشد فزاینده ای در توسعه میکرو حسگرهای زیستی بر پایه پلیمرهای هادی مشاهده شده است [۸-۱]. پلیمرهای هادی، انعطاف پذیری بالایی در ساختارهای شیمیایی قابل دسترس دارند به گونه ای که هنگام نیاز به سادگی قابل اصلاح می باشند. این ترکیبات توانایی بالای انتقال بار الکتریکی تولید شده در حین واکنش های بیوشیمی به مدار الکتریکی را دارند. مزیت دیگر در کاربرد پلیمرهای هادی این است که می توان آن را مستقیماً به روش شیمیایی یا الکتروشیمیایی با هر اندازه و هندسه ای در سطح الکتروود تهیه نمود. ویژگی های خاص این مواد مانند دوپینگ و دِدوپینگ<sup>۱</sup> قابل کنترل و برگشت پذیر الکتروشیمیایی به همراه تغییر قابل ملاحظه در هدایت، ویژگی های ردوکس<sup>۲</sup> و طیف سنجی اجازه استفاده از این مواد به عنوان ماتریکس مناسب در ساختار حسگرهای زیستی مختلف را می دهد.

### ۱-۱-۱- پلی آنیلین

از بین چندین پلیمر هادی الکتریکی پلی آنیلین و مشتقات آن بیشتر مورد تحقیق قرار گرفته اند. چنین تمایلی از هر دو منظر تئوری و عملی به دلیل ویژگی های خاص این پلیمر از جمله: دارا بودن حالت های مختلف اکسایش، فعالیت الکتریکی و نوری، مونومر ارزان قیمت، اکسایش و احیای برگشت پذیر، پایداری محیطی و غیره است [۹]. این ویژگی ها سبب استفاده از این ترکیب در منابع انرژی قابل شارژ، حسگرها، میدان های مغناطیسی، خازن های الکتروشیمیایی و غیره شده است [۱۰-۱۲].

### ۱-۱-۱-۱- سنتز پلی آنیلین

پلی آنیلین معمولاً از اکسایش شیمیایی یا الکتروشیمیایی آنیلین بدست می آید که پلیمریزاسیون فتوشیمیایی<sup>۳</sup> و کاتالیز شده با آنزیم نیز گزارش شده است [۱۳-۱۵].

<sup>1</sup>doping and dedoping

<sup>2</sup>redox

<sup>3</sup>photochemically



هنگامی که مقدار زیاد پلیمر مورد نیاز باشد پلیمریزاسیون شیمیایی استفاده می شود. روش الکتروشیمیایی نیز روش مطلوبی است زیرا پلیمر مستقیماً در سطح الکتروود به صورت فیلم پلیمری تهیه می شود. هم چنین در این مورد هدایت و ضخامت پلیمر قابل کنترل است.

پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آنیلین به طور معمول در الکتروولیت های آبی اسید قوی با مکانیسم پذیرفته شده ای که شامل تشکیل رادیکال کاتیون با اکسایش آنیلین در سطح الکتروود است پیش می رود [۱۶].

شرایط آزمایش مانند مواد الکتروود، ترکیب الکتروولیت، آنیون های دوپنت<sup>۱</sup>، pH الکتروولیت و غیره در فرایند پلیمریزاسیون موثر هستند [۱۷]. آنیون های دوپنت معمولاً شکل ظاهری<sup>۲</sup>، هدایت و سرعت رشد پلیمر در پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی را تعیین می نماید و بر فرآیند هضم پلیمر موثر است.

محللول واسطه<sup>۳</sup> در سیستم تهیه پلیمر در برهم کنش های بین مولکولی تاثیر دارد که منجر به تشکیل ساختارهای مولکولی متفاوت می شود از جمله این نانو ساختارها می توان به موارد زیر اشاره نمود :

◀ گرانول و نانو ذرات که معمولاً با روش تهیه شیمیایی در حضور اکسند قوی و در pH کمتر از ۲/۵ بدست می آید [۱۸].

◀ نانو فیبرها و نانو میله ها<sup>۴</sup> که در گستره وسیع اسیدی حاصل می شود [۱۹].

◀ نانو لوله ها و نانو صفحه ها<sup>۵</sup> در محیط اسیدی ضعیف و یا خنثی به دست می آید [۲۰].

◀ میکرو و نانو کره ها<sup>۶</sup> که در pH های بالا تهیه می شوند [۲۱].

فعالیت الکتروشیمیایی پلی آنیلین که با موقعیت پیک های اکسایش و احیا، شکل انتقالات و بار آندی و کاتدی ارزیابی می شود بستگی به pH محیط دارد که در محیط خنثی و قلیایی فعالیت الکتروشیمیایی خود را از دست می دهد.

---

<sup>1</sup> dopant

<sup>2</sup> morphology

<sup>3</sup>medium

<sup>4</sup> Nanofibres/rods

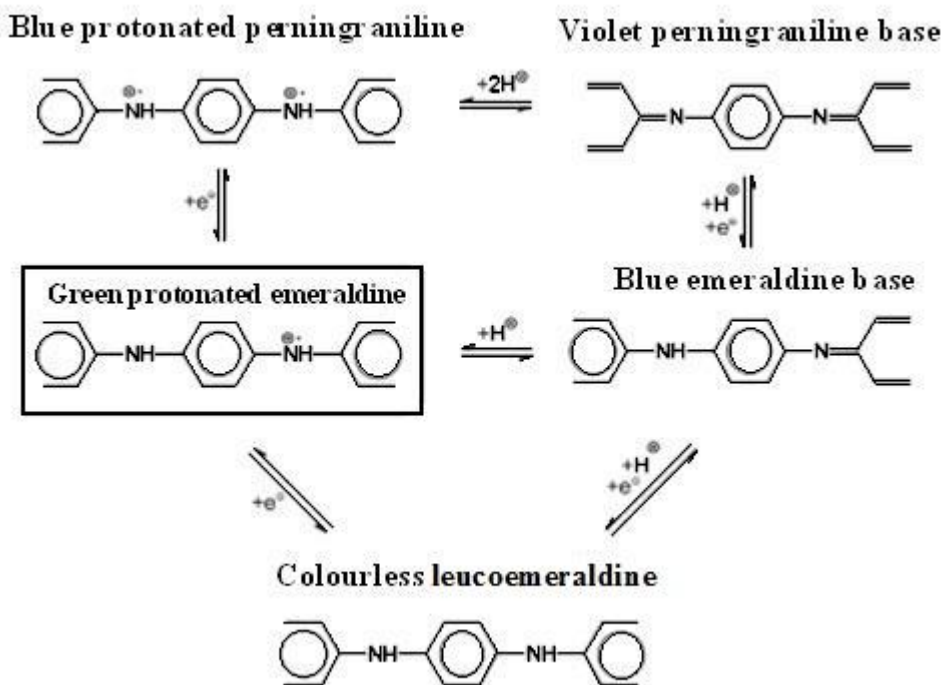
<sup>5</sup> Nanotubes and nanosheets

<sup>6</sup> Micro/nanospheres

مکانیسم هدایت پلی آنیلین با سایر پلیمرهای هادی متفاوت است. برخلاف بیشتر پلیمرهای هادی که رادیکال کاتیون در کربن تشکیل می شود، هدایت الکتریکی در پلی آنیلین ناشی از اتم نیتروژنی است که در تشکیل رادیکال کاتیون دخالت دارد. هدایت الکتریکی پلی آنیلین بستگی به درجه اکسایش و پروتونه شدن آن دارد [۲۲].

### ۱-۱-۲- حالت های مختلف اکسایش پلی آنیلین

پلی آنیلین بسته به درجه اکسایش خود در سه فرم مختلف وجود دارد: با عنوان لوکوامرالدین<sup>۱</sup> امرالدین<sup>۲</sup> و پرنینگرآنیلین<sup>۳</sup>. لوکوامرالدین شکل کاملاً احیا شده، امرالدین سبز رنگ شکل نیمه اکسید و پرنینگرآنیلین بنفش حالت کاملاً اکسید شده آن است (شکل ۱-۱). فرم هادی پلی آنیلین نمک امرالدین است که با آلیش یا پروتونه شدن باز امرالدین بدست می آید. برای تشکیل پلی آنیلین هادی در فرم نمک امرالدین pH کم مورد نیاز است.



شکل ۱-۱ امرالدین پروتونه شده بعد از پلیمریزاسیون آنیلین می تواند به پرنینگرآنیلین اکسید یا به لوکوامرالدین

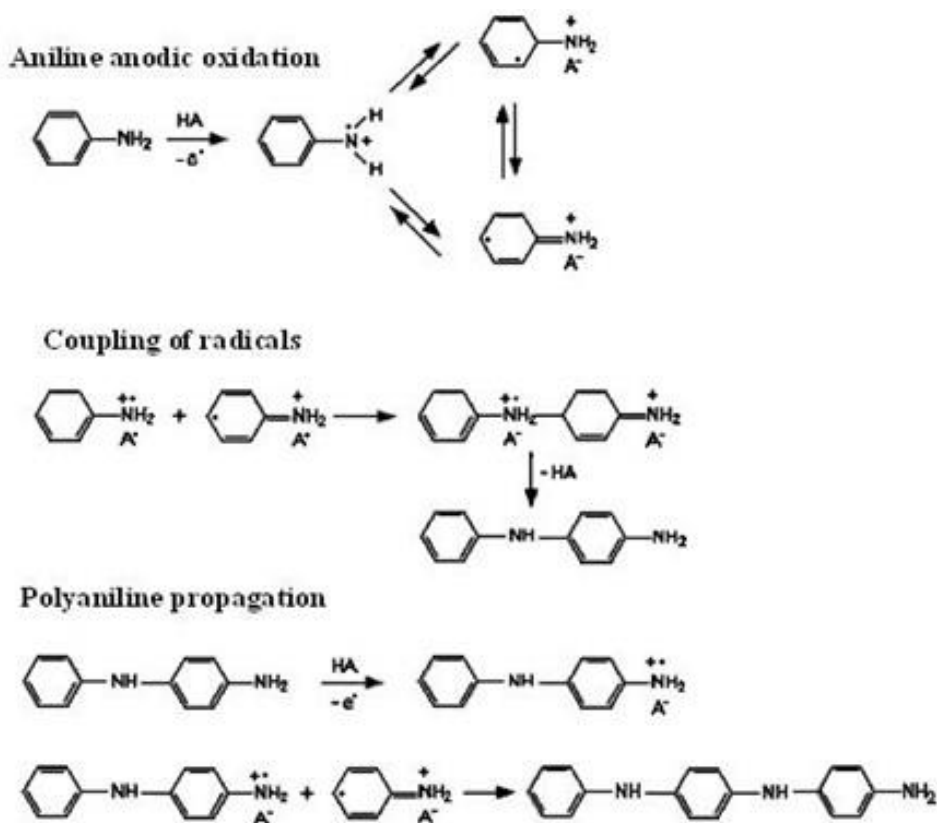
احیا شود [۲۳]

<sup>1</sup> leucoemeraldine

<sup>2</sup> emeraldine

<sup>3</sup> pernigraniline

پلی آنیلین به دلیل بازده پلیمریزاسیون بالا، هدایت عالی و اکسایش و احیای برگشت پذیر در حسگرهای الکتروشیمیایی مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است [۲۴و۲۵]. فرایند پذیرفته شده در پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آنیلین در شکل ۱-۲ آورده شده است. تشکیل رادیکال کاتیون آنیلین با اکسایش در سطح الکتروود مرحله تعیین کننده سرعت است. به دنبال آن جفت شدن رادیکال ها و حذف پروتون ها را داریم. سپس دimer با اکسایش در سطح الکتروود شکل می گیرد. جفت شدن الیگومر رادیکاله با یک آنیلین رادیکاله منجر به ساخت زنجیره می شود.



شکل ۱-۲ مکانیسم پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی آنیلین [۲۶]

پلی آنیلین در فرم نانو فیبر خود قابلیت حسگری بالاتری دارد که به دلیل قطر کوچک فیبر، مساحت سطح بالا و شبکه متخلخل نانوفیبرهاست که باعث بهبود نفوذ مواد به درون فیبر می شود. حالت اکسایش پلی آنیلین به صورت برگشت پذیر از فرم امرالدین به فرم هادی نمک امرالدین تغییر می کند که به سادگی با دوپینگ یا دِدوپینگ به اسید یا باز قابل انجام است.

نانو فیبرهای پلی آنیلین علاوه بر مزایای پلی آنیلین متداول مزیت مساحت سطح بالا را به دلیل قطر کم فیبرها دارد که منجر به نفوذ بیشتر و در نتیجه پاسخ بهتر می شود [۲۷]. نانو فیبرهای پلی آنیلین با چند روش سنتز شامل فرآیند اختلاط سریع [۲۸] رشد دانه ای [۲۹ و ۳۰] پلیمریزاسیون رقیق [۳۱] استفاده از عوامل جهت دهی ساختار رشد [۳۲ و ۳۳] و استفاده از اکسنده های جدید قابل دستیابی هستند [۳۴ و ۳۵].

مطالعه سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین در حضور کاتیونهای دو ظرفیتی ردیف ۴، مانند  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$  [۳۶] برهم کنش شیمیایی بین کاتیون مورد نظر و زنجیره پلی آنیلین را نشان می دهد. پلی آنیلین همراه با این کاتیونها هدایت بالاتری دارد.

### ۱-۱-۲- حسگرها

حسگر یا سنسور یک وسیله الکتریکی است که تغییرات فیزیکی یا شیمیایی را اندازه گیری می کند و آن را به سیگنال الکتریکی تبدیل می نماید.

حسگرها از سه بخش تشکیل شده اند.

۱. پذیرنده<sup>۱</sup>: که در حسگرهای زیستی یک عنصر زیستی حساس (پادتنها، اسید نوکلئیکها، آنزیمها،

سلولها و دیگر ماده های زیستی) است که می تواند به صورت انتخابی تنها با ماده خاصی واکنش نشان دهد.

۲. آشکارساز و مبدل<sup>۲</sup>: که پس از واکنش ماده ای خاص با پذیرنده های زیستی، وارد عمل می شوند و

می توانند نوع و مقدار واکنش را با روش های مختلف فیزیکی-شیمیایی تبدیل کرده (مثلاً با بررسی تغییرهای

الکتروشیمیایی، نوری، جرمی یا حرارتی قبل و بعد از واکنش) و به وسیله سیگنال های مناسب به پردازنده ارسال

کنند.

۳. بخش پردازنده<sup>۳</sup>: که مسئولیت نمایش نتیجه فعالیت حسگر را بر عهده دارد.

<sup>1</sup> acceptor

<sup>2</sup> Detector and transducers

<sup>3</sup> Processor