

صلى الله عليه وسلم

به نام خالق دانا و توانا



دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

پایان نامه:

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

موضوع:

بررسی الکترواکسایش آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکتروود طلای
اصلاح شده با تک لایه های خود انباشته واجد نانو ذرات طلا و اندازه گیری
ولتامتری آنها در حضور یکدیگر

اساتید راهنما:

دکتر جهانبخش رئوف

دکتر ابوالفضل کیانی

استاد مشاور:

دکتر رضا اوجانی

نگارش:

رودابه ولی الهی

شهریور ۱۳۸۸

آنان که نخستین بار به امید فردایی روشن راه فراگیری علم و دانش را به من
رهنمون شدند پدر و مادر بودند و اکنون که تا به اینجا پیش آمدم نتیجه
زحمات بیدریغ ایشان بود.

نهایت سپاس و تشکر را از این والا گهران ارزشمند اعلام می دارم. خاک پای
ایشان را توتیای چشم خود ساخته و با نهایت خضوع این مدرک کسب شده را
به محضر مبارکشان تقدیم می دارم.

با نهایت خشوع از همه اساتید که سخاوتمندانه فراگرفته ی خود را به ما انتقال دادند تشکر و

قدردانی

می نمایم.

آنانکه زحمات بیدریغ و تلاش بی وقفه نمودند تا بیاموزند آموختنی ها را.

تقدیم به پیشگاه این خورشید صفتان جهان علم و دانش

با سپاس فراوان خدمت

جناب آقای پروفیسور جهانبخش رؤف و دکتر ابوالفضل کیانی

و

دکتر رضا اوجانی

و همچنین صمیمانه ترین مراتب سپاسگذاری خود را حضور

جناب آقای دکتر محمد رضا حاج محمدی و دکتر محمد حسین فاطمی

جهت مطالعه دقیق پایان نامه و پیشنهادهای ارزنده

و نیز جناب آقای دکتر سید ناصر عزیزی به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی

و کلیه اساتید محترم دانشکده شیمی و

همچنین دوستان و دانشجویان آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی تجزیه ای

اعلام می دارم.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست شکل ها.....	(خ)
فهرست جداول.....	(ر)
فهرست شمای.....	(ر)
فهرست علایم و اختصارات.....	(ر)
چکیده فارسی.....	(ز)
چکیده انگلیسی.....	۷۹
فصل اول: مقدمه.....	۱
فصل دوم: مبانی تئوری	
۱-۲- واکنشهای الکتروشیمیایی.....	۸
۲-۲- واکنشهای شیمیایی همراه.....	۹
۳-۲- جذب سطحی.....	۱۰
۴-۲- تشکیل فاز.....	۱۰
۱-۶-۲- الکترودهای اصلاح شده با تک لایه.....	۱۱
۶-۲- معرف های اصلاح کننده.....	۱۱
۵-۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی.....	۱۱
۲-۶-۲- الکترودهای اصلاح شده با فیلم های معدنی.....	۱۲
۳-۶-۲- الکترودهای اصلاح شده با مواد زیستی.....	۱۳
۴-۶-۲- الکترودهای اصلاح شده با چند ترکیبی و ساختارهای چند لایه ای.....	۱۴
۷-۲- فناوری نانو.....	۱۴
۱-۷-۲- نانو ذرات فلزی.....	۱۵
۲-۷-۲- روش های تثبیت نانو ذرات فلزی بر سطح الکتروود.....	۱۶
۳-۷-۲- خواص کاتالیتیکی نانو ذرات.....	۱۷
۴-۷-۲- نانو لوله های کربنی.....	۱۸
۸-۲- دوپامین و آسکوربیک اسید.....	۱۹
فصل سوم: بخش تجربی	
۳-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز.....	۲۳
۲-۳- تجهیزات.....	۲۴
۳-۳- روش تهیه و ویژگیهای نانو ذرات طلای مورد استفاده در این پایان نامه.....	۲۵

- ۳-۴- الکترودهای مورد استفاده ۲۵
- ۳-۵- تهیه الکترودهای کار اصلاح شده Au/SAM/nAu ۲۶
- ۳-۵-۱- علت استفاده از تیول مخلوط ۲۷
- ۳-۵-۲- روش تثبیت تک لایه های خود انباشته و نانو ذرات طلا بر سطح الکترودها طلا ۲۷
- ۳-۶- بررسی مراحل مختلف اصلاح الکترودها به روش ولتامتری چرخه ای ۲۹

فصل چهارم: بررسی رفتار دوپامین و آسکوربیک اسید بر سطح الکترودها

اصلاح شده تک لایه خود انباشته / نانو ذرات طلا

- ۴-۱- تعیین زمان بهینه شناورسازی الکترودها Au/SAM/nAu ۳۲
- ۴-۲- تعیین pH بهینه برای جداسازی دماغه ی اکسیداسیون آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکترودها اصلاح شده ۳۳
- ۴-۳- اندازه گیری آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکترودها اصلاح شده ۳۷
- ۴-۴- اندازه گیری آسکوربیک اسید به روش ولتامتری روبش خطی ۳۸
- ۴-۵- اندازه گیری دوپامین به روش ولتامتری روبش خطی ۳۹
- ۴-۶- اندازه گیری آسکوربیک اسید به روش ولتامتری پالس تفاضلی ۴۰
- ۴-۷- اندازه گیری دوپامین به روش ولتامتری پالس تفاضلی ۴۱
- ۴-۸- اندازه گیری آسکوربیک اسید به روش ولتامتری موج مربعی ۴۲
- ۴-۹- اندازه گیری دوپامین به روش ولتامتری موج مربعی ۴۳
- ۴-۱۰- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر فرآیند اکسایش الکتروکاتالیزی آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکترودها Au/SAM/nAu ۴۴
- ۴-۱۱- تعیین ضریب انتشار آسکوربیک اسید و دوپامین ۴۷
- ۴-۱۲- بررسی اثر مزاحمت گلوکوتاتیون و L-سیستین بر اندازه گیری آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکترودها Au/SAM/nAu ۴۹
- ۴-۱۳- مقایسه نتایج حاصل از اندازه گیری آسکوربیک اسید و دوپامین با نتایج سایر محققین ۵۰
- ۴-۱۴- نتیجه گیری ۵۲

فصل پنجم: بررسی الکتروشیمی میوه ی موز بر سطح الکترودها خمیر کربن واجد

نانو لوله های کربنی چند دیواره و موز

- ۵-۱- آماده سازی نانو لوله های کربنی ۵۴
- ۵-۲- تهیه الکترودها خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی اصلاح شده با موز ۵۴
- ۵-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودها خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز ۵۴

۵-۴- بررسی اثر مقدار نانو لوله های کربنی چند دیواره در پیکره ی الکترو	۵۶
خمیر کربن.....	۵۷
۵-۵- بررسی تأثیر درصد موز موجود در خمیر کربن اصلاح شده	۵۸
۵-۶- مطالعه ی تأثیر pH.....	۶۰
۷-۵- تهیه الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با سیب	۶۱
۸-۵- بررسی تأثیر دما بر پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز	۶۲
۹-۵- مطالعه اثر سرعت روبش پتانسیل بر پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز	۶۳
۱۰-۵- مطالعه ی پایداری الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز	۶۵
۱۱-۵- اندازه گیری دوپامین در سطح الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز	۶۷
۱۲-۵- بررسی اثر مزاحمت آسکوربیک اسید بر اندازه گیری دوپامین در سطح الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز	۶۹
۱۳-۵- نتیجه گیری.....	۷۱
۱۴-۵- پیشنهادات کارهای آینده.....	۷۲
۱۵-۵- منابع.....	

فهرست شکل ها

شکل ۱-۲- مسیر کلی یک واکنش الکتروشیمیایی.....	۸
شکل ۲-۲: انواع نانو لوله های کربنی، الف): نانو لوله تک دیواره، ب): نانو لوله چند دیواره.....	۱۹
شکل ۱-۳- الف): دستگاه پتانسیو استات / گالوانو استات (۲۰۶۳-BHP) از شرکت بهپژوه ایران، ب): دستگاه پتانسیو استات / گالوانو استات اتولب.....	۲۴
شکل ۲-۳- تصویر TEM نانو ذرات طلای مورد استفاده.....	۲۵
شکل ۳-۳- ولتاموگرام چرخه ای پیش تیمار الکتروود کار در محلول ۰/۵ M اسید سولفوریک در سطح الکتروود طلا.....	۲۷

- شکل ۳-۴- ولتاموگرام چرخه ای فروسیانید $2/0 \text{ mM}$ در $0/1 \text{ M KCl}$ در سطح الکتروود
 طلا در مراحل مختلف اصلاح ۲۹
- شکل ۴-۱- ولتاموگرام چرخه ای محلول فروسیانید $2/0 \text{ mM}$ در $0/1 \text{ M KCl}$ در سطح الکتروود
 Au/SAM/nAu در زمان های مختلف شناور سازی الکتروود Au/SAM در محلول نانو ذرات طلا ۳۳
- شکل ۴-۲- ولتاموگرام چرخه ای محلول آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکتروود Au/SAM/nAu
 طلا در pH های مختلف ۳۵
- شکل ۴-۳- ولتاموگرام چرخه ای محلولی شامل $0/1 \text{ mM}$ آسکوربیک اسید و $0/1 \text{ mM}$ دوپامین
 ($\text{pH} = 5/00$) در سطح الکتروود طلا در مراحل مختلف اصلاح ۳۶
- شکل ۴-۴- ولتاموگرام چرخه ای محلول آسکوربیک اسید و دوپامین ($\text{pH} = 5/00$) در سطح
 الکتروود Au/SAM/nAu ۳۶
- شکل ۴-۵- (الف): ولتاموگرام روبش خطی پتانسیل آسکوربیک اسید در غلظتهای مختلف در سطح الکتروود
 Au/SAM/nAu ($\text{pH} = 5/00$) (ب): منحنی استاندارد جریان اکسیداسیون آسکوربیک اسید بر حسب
 غلظت آسکوربیک اسید ۳۸
- شکل ۴-۶- (الف): ولتاموگرام روبش خطی دوپامین در غلظتهای مختلف در سطح الکتروود Au/SAM/nAu
 ($\text{pH} = 5/00$) (ب): منحنی استاندارد جریان اکسیداسیون دوپامین بر حسب غلظت دوپامین ۳۹
- شکل ۴-۷- (الف): ولتاموگرام پالس تفاضلی آسکوربیک اسید در غلظتهای مختلف در سطح الکتروود
 Au/SAM/nAu ($\text{pH} = 5/00$) (ب): منحنی استاندارد جریان اکسیداسیون آسکوربیک اسید بر حسب
 غلظت آسکوربیک اسید ۴۰
- شکل ۴-۸- (الف): ولتاموگرام پالس تفاضلی دوپامین در غلظتهای مختلف در سطح الکتروود Au/SAM/nAu
 ($\text{pH} = 5/00$) . (ب): نمودار جریان اکسیداسیون دوپامین بر حسب غلظت دوپامین ۴۱
- شکل ۴-۹- (الف): ولتاموگرام موج مربعی آسکوربیک اسید در غلظتهای مختلف در سطح الکتروود
 Au/SAM/nAu ($\text{pH} = 5/00$) . (ب): منحنی استاندارد جریان اکسیداسیون آسکوربیک اسید بر
 حسب غلظت آسکوربیک اسید ۴۲
- شکل ۴-۱۰- (الف): ولتاموگرام موج مربعی دوپامین در غلظتهای مختلف در سطح الکتروود Au/SAM/nAu
 ($\text{pH} = 5/00$) . (ب): منحنی استاندارد جریان اکسیداسیون دوپامین بر حسب غلظت دوپامین ۴۳
- شکل ۴-۱۱- (الف) ولتاموگرام چرخه ای محلول آسکوربیک اسید در سطح الکتروود Au/SAM/nAu
 ($\text{pH} = 5/00$) در سرعت روبش های مختلف. نمودار تغییرات جریان بر حسب سرعت روبش پتانسیل (v)
 (ب) و جذر سرعت روبش ($v^{1/2}$) (ج) ۴۵
- شکل ۴-۱۲- (الف): ولتاموگرام چرخه ای محلول دوپامین در سطح الکتروود Au/SAM/nAu
 ($\text{pH} = 00/5$) در سرعت روبش های مختلف. نمودار تغییرات جریان بر حسب سرعت روبش پتانسیل (v)
 (ب) و جذر سرعت روبش ($v^{1/2}$) (ج) ۴۶

- شکل ۴-۱۳- (الف): کروئوآمپروگرام محلول آسکوربیک اسید در سطح الکتروُد Au/SAM/nAu (pH=۰۰/۵). (ب): نمودار تغییرات جریان آندی بر حسب $t^{-1/2}$ ۴۸
- شکل ۴-۱۴- (الف): کروئوآمپروگرام محلول دوپامین در سطح الکتروُد Au/SAM/nAu (pH = ۰۰/۵). (ب): نمودار تغییرات جریان آندی بر حسب $t^{-1/2}$ ۴۸
- شکل ۴-۱۵- ولتاموگرام چرخه ای محلول (الف): گلو تاتیون و (ب): L-سیستین در سطح الکتروُد Au/SAM/nAu (pH = ۰۰/۵) ۴۹
- شکل ۵-۱- ولتاموگرام چرخه ای: (a) خمیر کربن ساده، (b) خمیر کربن اصلاح شده با ۵٪ از MWCNTs ، (c) خمیر کربن اصلاح شده با ۵٪ از موز، (d) خمیر کربن اصلاح شده با ۵٪ از MWCNTs بعلاوه ی ۵٪ از (pH = ۰۰/۷) ۵۵
- شکل ۵-۲- ولتاموگرام الکتروُد CPE-MWCNTs-Ban در درصدهای متفاوت از MWCNTs ۵۶
- شکل ۵-۳- ولتاموگرام چرخه ای الکتروُد CPE-MWCNTs-Ban در درصدهای مختلفی از موز ۵۷
- شکل ۵-۴- ولتاموگرام چرخه ای الکتروُد CPE-MWCNTs-Ban در pH های مختلف ۵۹
- شکل ۵-۵- ولتاموگرام چرخه ای الکتروُد اصلاح شده با نانو لوله های کربنی با موز و سیب ۶۱
- شکل ۵-۶- ولتاموگرام چرخه ای الکتروُد CPE-MWCNTs-Ban شرایط: (a) بدون حرارت دادن موز، (b) با حرارت دادن موز ۶۲
- شکل ۵-۷- (الف): ولتاموگرام چرخه ای الکتروُد خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی اصلاح شده با موز در (pH = ۰۰/۷) در سرعت روبش های مختلف. نمودار تغییرات جریان بر حسب سرعت روبش پتانسیل (v) (ب) و جذر سرعت روبش ($v^{1/2}$) (ج) ۶۳
- شکل ۵-۸- ولتاموگرام چرخه ای متوالی الکتروُد CPE-MWCNTs-Ban ۶۴
- شکل ۵-۹- ولتاموگرام پالس تفاضلی دوپامین در محلول بافر فسفات (pH = ۷/۰۰) در سطح الکتروُد خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز (a) تازه تهیه شده و (b) پس از گذشت ۲۰ روز ۶۵
- شکل ۵-۱۰- ولتاموگرام پالس تفاضلی محلول دوپامین (pH = ۷/۰۰) در سطح الکتروُد: (a) خمیر کربن تنها، (b) خمیر کربن حاوی موز ، (c) خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره و (d) خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز ۶۶
- شکل ۵-۱۱- ولتاموگرام پالس تفاضلی محلول دوپامین در غلظت های مختلف در سطح الکتروُد خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز (pH = ۷/۰۰) (ب): منحنی استاندارد جریان اکسایش دوپامین بر حسب غلظت آن ۶۷
- شکل ۵-۱۲- ولتاموگرام پالس تفاضلی محلول (a) دوپامین و (b) آسکوربیک اسید در سطح الکتروُد خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز (pH = ۷/۰۰) ۶۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳- مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی.....	۲۳
جدول ۴-۱: جدایی پیک دماغه ی اکسیداسیون آسکوربیک اسید و دوپامین در pH های مختلف.....	۳۳
جدول ۴-۲- نتایج تحقیقات سایر محققین در اندازه گیری آسکوربیک اسید.....	۵۰
جدول ۴-۳- نتایج تحقیقات سایر محققین در اندازه گیری دوپامین.....	۵۱

فهرست شمای

عنوان	صفحه
شمای ۱-۲- نمایش مراحل مختلف اصلاح الکتروود طلا بصورت شماتیک.....	۲۸

فهرست علایم و اختصارات

M.....	مولار
mM.....	میلی مولار
μ M.....	میکرو مولار
nm.....	نانو متر

چکیده:

در این تحقیق اصلاح الکتروود طلا با تک لایه های خود انباشته و نانو ذرات طلا بررسی شد. به این ترتیب که ابتدا تک لایه ی خود انباشته ای از تیول مخلوط شامل ۶،۱-هگزان دای تیول و ۱-اکتان تیول روی سطح بستر طلا ایجاد شد و سپس نانو ذرات طلا روی گروه SH- آزاد ۶،۱-هگزان دای تیول تثبیت شده اند. رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده تهیه شده طی مراحل مختلف اصلاح توسط روش ولتامتری چرخه ای بررسی شد. آزمایشات نشان داده است که در سطح الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات طلا، دماغه های اکسیداسیون آسکوربیک اسید و دوپامین بصورت جدا از هم ظاهر شده است که در نتیجه می توان هر کدام از این دو گونه ی بیولوژیکی را در حضور هم اندازه گیری نمود. اندازه گیری آسکوربیک اسید و دوپامین به سه روش ولتامتری با روبش خطی، ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری موج مربعی انجام گرفت و برای هر سه روش نیز محدوده ی خطی غلظت و حد تشخیص ذکر شده است. اثر سرعت روبش پتانسیل بر فرآیند اکسایش الکتروکاتالیزی آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکتروود طلای اصلاح شده با تک لایه خود انباشته واجد نانو ذرات طلا بررسی شد و ضریب انتشار آسکوربیک اسید و دوپامین تعیین گردید. اثر مزاحمت گلوکاتایون و I⁻ سیستمین بر اندازه گیری آسکوربیک اسید و دوپامین در سطح الکتروود طلای اصلاح شده با تک لایه خود انباشته واجد نانو ذرات طلا، نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که مزاحمتی برای اندازه گیری آسکوربیک اسید و دوپامین ایجاد نمی کنند.

در بخش بعدی رفتار الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز مورد مطالعه قرار گرفت. به این ترتیب که الکتروود خمیر کربن با نانو لوله های کربنی چند دیواره و موز اصلاح شد و در هر مرحله اصلاح، رفتار الکتروشیمیایی الکتروود توسط ولتامتری چرخه ای مطالعه شد. پس از وارد کردن موز در پیکره ی الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی،

دماغه های اکسایشی و کاهش‌ی ظاهر شد که احتمال می رود مربوط به آنزیم پلی فنول اکسیداز باشد. پارامترهای مختلف مانند درصد نانو لوله های کربنی، درصد موز، تأثیر pH، تأثیر حرارت و سرعت روبش پتانسیل روی پاسخ الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور مقایسه الکتروود اصلاح شده ای با نانو لوله های کربنی و سیب نیز تهیه شد که دماغه های مشابهی مشاهده گردید که می تواند تأییدی بر این باشد که دماغه ها مربوط به آنزیم پلی فنول اکسیداز می باشد. تکرار پذیری الکتروود نیز توسط روبش های متوالی به روش ولتامتری روبش خطی مطالعه شد. همچنین از الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی اصلاح شده با موز برای اندازه گیری دوپامین استفاده شد و اثر مزاحمت آسکوربیک اسید بر اندازه گیری دوپامین مورد بررسی قرار گرفت.

فصل اول:

مقدمه

مقدمه:

در سالهای اخیر رشد الکتروشیمی تجزیه ای به عنوان شاخه ای از شیمی تجزیه بسیار چشمگیر بوده است. با نگاهی گذرا به تاریخچه ی الکتروشیمی تجزیه ای ملاحظه می شود که تا نیمه اول سال ۱۹۷۰ میلادی فهرست الکترودهای قابل دسترس برای الکتروشیمیدان ها به مواردی نظیر طلا [۱]، پلاتین [۲]، نیکل [۳] و کربن شیشه ای [۴] محدود می شد، در حالی که امروزه با بکارگیری انواع مختلف اصلاحگرها و در نتیجه الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی، تعداد الکترودهای مورد استفاده برای مقاصد مختلف تجزیه ای افزایش چشمگیری یافته است [۵].

الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی، نگرش جدیدی به سیستمهای الکترودی است. این الکترودها به تثبیت گزینشی یک معرف بر روی سطح یک بستر هادی الکتریسته با هدف استفاده از ویژگیهای گونه تثبیت شده در سطح اصلاح شده مربوط می شوند. بنابراین، این چنین تعویض هدفمند سطوح الکترودی می تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه ای را از بین برده و زمینه ای را برای کاربردهای جدید تجزیه ای و وسایل حسی مختلف فراهم سازد [۶].

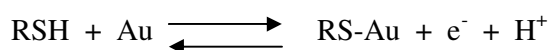
از نظر تاریخی کار در زمینه الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی از سال ۱۹۷۴ میلادی با اتصال کووالانسی مشتقاتی از سیلیسیم به مواد مختلف توسط گروه موری^۱ آغاز شد [۷]. از آن پس مواد گوناگونی شامل گروه های ردوکس، لیگاند، حدواسط های مبادله کننده الکترون و ترکیبات دارای مراکز کایرال را بصورت های مختلف بر سطوح الکترودها تثبیت شدند [۱۰-۶] که برای تهیه الکترودهای اصلاح شده از روش های مختلفی نظیر ایجاد پیوند کووالانسی [۱۱]، جذب سطحی [۱۲]، تثبیت فیلم پلیمری [۱۳]، تثبیت آنزیم [۱۴، ۱۵]، تشکیل تک لایه ی خود انباشته [۱۶، ۱۷]، تثبیت نانو ذرات [۱۸، ۱۹] و غیره استفاده می شود. از بین اصلاحگرهای مختلف، تک لایه های خودانباشته (SAMS)^۲ بعلا دارا بودن قابلیت های گوناگون، نظیر تک لایه های خودانباشته ی الیگونوکلئوتیدها در سطح الکترودها برای ساخت زیست حسگرهای دو رگه سازی DNA [۶]، بررسی سرعت انتقال بار پروتئین ها [۲۰] و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۲۱]. تک لایه های خودانباشته، تک لایه هایی از آلکان تیول

^۱ - Murray

^۲ - Self-assembled monolayer

های نرمال ($X(CH_2)_nSH$ با $n \geq 10$ یا یک گروه عاملی) می باشند که بطور خودبخودی روی سطح طلا در نتیجه برهمکنش قوی بین طلا و گوگرد جذب سطحی می شوند. این پدیده باعث تغییر هدایت الکتریکی الکتروود تشکیل شده می گردد. این نوع تک لایه ها، معمولاً از شناور سازی الکتروود طلا به مدت یک شب در محلولهای اتانولی دارای غلظتهای میلی مولار از آلکان تیولها به وجود می آیند. تشکیل تک لایه های آلی - گوگردی خودانباشته توجه زیادی را به دلیل کاربردهای بالقوه علمی و با ارزش از لحاظ فناوری نظیر مطالعات سینتیکی [۲۲]، تهیه زیست حسگرها [۲۳، ۲۴]، از ۱۹۸۰ به بعد به خود جلب کرده است [۲۵-۲۷]. علاوه بر مطالعات اساسی روی ساختار این نوع لایه ها و انتقال الکترون با برد طولانی، کاربردهایی نظیر تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی [۲۸، ۲۹] و شیمیایی [۳۰]، لیتوگرافی [۳۱] و غیره را نیز در بر دارند.

شکستن پیوند S-H در تشکیل تک لایه، نقش کلیدی دارد:



نیروهای واندروالسی بین گروههای متیل، به تک لایه جهت می بخشند. بنابراین، چنین فرآیند خود انباشتگی، نتیجه تک لایه های پایدار و خوب سازمان یافته است که در جریان آن، دنباله های هیدروکربنی به موازات یکدیگر و با زاویه انحرافی در حدود ۳۰ درجه نسبت به خط عمود بر سطح در کنار م صف آرای می کنند.

لایه های نازک و غیر متخلخل قرار گرفته در نزدیکی هم (با پوشش سطحی حدود 9×10^{-1} مول بر سانتیمتر مربع)، مانع از انتقال گونه ها بر رویه ی طلای قرار گرفته در زیر لایه ی نازک می شوند. نحوه ی قرار گرفتن و آرایش ملکولها، تابع عواملی نظیر طول زنجیر، طبیعت گروه انتهایی، طبیعت حلال، زمان شناور سازی و ساختار سطح بستر است. ساختارهایی با بی نظمی فزاینده، با چگالی استقرار و پوشش سطحی پایین، در جریان کاهش طول زنجیر ($n \leq 10$) مشاهده می شود. این نوع بی نظمی و دیگر انواع آن و همچنین وجود نقایص ساختاری (مانند وجود سوراخهای ریز) غالباً منجر به افت کارایی الکتروود تهیه شده می شود. نانو ساختارهای SAM طراحی شده، می توانند به کمک فن لیتوگرافی یا قلم غوطه ور مبتنی بر میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)^۱، تهیه شوند [۳۲].

تازگی استفاده از SAM ها، از توانایی آنها برای اصلاح شدن مجدد(از طریق اتصال کووالان مواد مختلف به گروه عاملی انتهایی، X)، به صورت لایه های فعال سطحی شیمیایی یا زیستی نشأت می گیرد. این کاربرد SAM ها

¹ - Atomic force microscopy - based "dip-pen" lithographic technique

برای اتصال عوامل گوناگون، می تواند موجب برهمکنش هایی در قالب تشکیل کمپلکس، رسوب و یا تعویض یون شود که برای کاربردهای حسگری حائز اهمیت است.

یکی دیگر از این قابلیت های تک لایه های خود انباشته، استفاده از تک لایه ها بعنوان زیر لایه ای برای تثبیت نانو ذرات فلزی، از جمله نانو ذرات طلا روی سطح الکتروود می باشد. که از این طریق می توان الکتروودی در ابعاد نانو تهیه کرد. کاربرد نانو فناوری در الکتروشیمی بسیار مورد توجه قرار گرفته است که یکی از دلایل آن خواص غیر معمول فیزیکی (ساختاری، الکترونیکی، نوری و مغناطیسی) و شیمیایی (کاتالیزی) نانو ذرات است. در سالهای اخیر نانو ذرات طلا بعلاوه خواص فیزیکی- شیمیایی ویژه ای که دارند، بسیار مورد مطالعه قرار گرفته اند [۳۳].

یکی از کاربردهای الکتروودهای اصلاح شده با نانو ذرات فلزی از طریق تک لایه های خود انباشته تسریع سرعت فرآیندهای الکتروشیمیایی با سینتیک کند و در نتیجه اندازه گیری الکتروشیمیایی برخی از گونه های مهم بیولوژیکی یا صنعتی است که روی سطح الکتروودهای معمولی قابل اندازه گیری نیست.

دوپامین، (DA)، یک انتقال دهنده ی عصبی می باشد که نقش مهمی در سیستم عصبی مرکزی ایفاء کرده و کمبود آن در بدن عوارضی مانند پارکینسون، شیروزوفرنی را سبب می شود [۳۴]. مشکل عمده در اندازه گیری الکتروشیمیایی DA در نمونه های حقیقی وجود ترکیبات دیگر از جمله آسکوربیک اسید، AA، است که نمی توان میزان حقیقی هر کدام از اینها را در حضور یکدیگر به روش الکتروشیمیایی در سطوح الکتروودهای متداول اندازه گیری کرد. این امر به دلیل ولتاژ اضافی زیاد اکسایش آنها در سطح الکتروودهای متداول و همپوشانی علامت تجزیه ای آنها است. AA نیز از جمله مواد بیولوژیکی مهمی است که اندازه گیری انتخابی آن نیز از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۳۵، ۳۶]. آسکوربیک اسید یا ویتامین C، یک ویتامین محلول در آب است که برای تولید کلاژن در بدن مورد نیاز است. کمبود شدید این ویتامین منجر به بیماری آسکوربوت می شود. فرم فعال آن L- آسکوربیک اسید است که بعنوان یک ضد اکسنده با خنثی کردن رادیکالهای آزاد و با احیای ویتامین E از فرم رادیکالی به فرم فعال، عمل می کند. خونریزی لثه ها، التیام نیافتن زخمها، صدمه زدن به استخوانها و دیگر بافتهای بدن از علائم بیماری آسکوربوت است. در صنعت نیز، برای جلوگیری از گندیدگی و تخریب ماهی از آسکوربیک اسید استفاده می شود [۳۷]. به همین

جهت تلاشهای زیادی بمنظور ساخت الکتروود اصلاح شده ای که در سطح آن اندازه گیری همزمان این دو ترکیب در یک نمونه آزمایشی امکان پذیر باشد، صورت گرفته است [۴۰-۳۸].

آنزیم ها نیز از جمله موادی هستند که از آنها بمنظور ساخت الکتروود اصلاح شده استفاده می شود [۴۱]. آنزیم ها پروتئین هایی هستند که واکنش های شیمیایی را در سیستم های حیاتی کاتالیز می کنند. برای ساخت الکتروود اصلاح شده با آنزیم، می توان لایه ای از آنزیم را بر سطح الکتروود تثبیت کرد. از آنجاییکه پایداری آنزیم های جدا شده محدود می باشد و برخی از آنزیم ها گرانبها بوده و یا حتی بصورت خالص در دسترس نمی باشند، می توان از مواد سلولی نظیر بافت های گیاهی که حاوی آنزیم مورد نظر می باشند برای اصلاح الکتروود استفاده نمود. بطور مثال، بافت موز که از پلی فنول اکسیداز غنی است، می تواند با مخلوط شدن، در پیکره ی خمیر کربن وارد شده و حسگری حساس و با پاسخ سریع برای دوپامین ایجاد کند [۴۲].

مطالعات نشان داده است که نانو مواد دارای خواص ویژه ای هستند. نانو لوله های کربنی دسته ای از نانو مواد هستند که از آنها نیز برای تهیه الکتروود های اصلاح شده بطور گسترده ای استفاده شده است [۴۳، ۴۴]. نانو لوبه های کربنی سرعت انتقال الکترون را در واکنش های الکتروشیمیایی افزایش می دهند [۴۵].

بخش اول این پایان نامه، مربوط به تهیه الکتروود اصلاح شده ای با تک لایه ی خود انباشته واجد نانو ذرات طلا و سپس اندازه گیری DA و AA در حضور یکدیگر، در سطح این الکتروود اصلاح شده، و بخش دوم مربوط به ساخت الکتروود خمیر کربن واجد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با موز و بررسی رفتار الکتروشیمیایی و اندازه گیری دوپامین توسط این الکتروود می باشد.

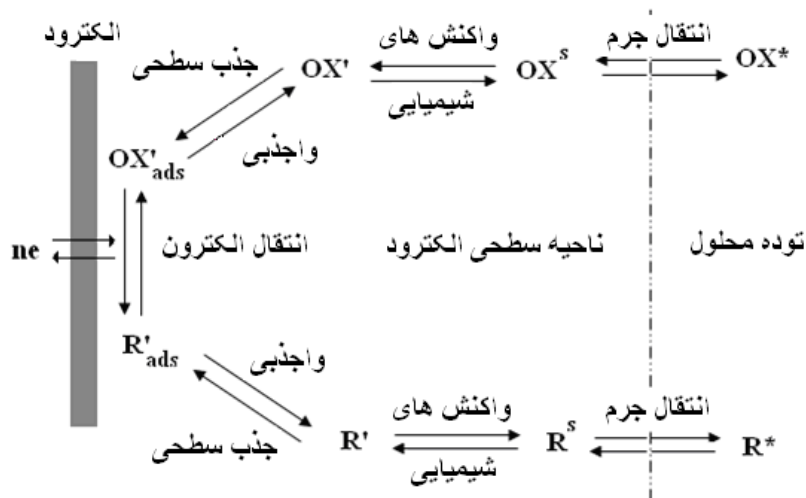
فصل دوم:

مبانی تئوری

۱-۲- واکنشهای الکتروشیمیایی

واکنشهای الکتروشیمیایی به بخش عمده ای از فرآیندهای مبادله الکترون اطلاق می شود که در سطح مشترک

الکتروود - محلول الکتروولیت انجام شده و شامل مراحل زیر است (شکل ۱-۲) [۴۶]:



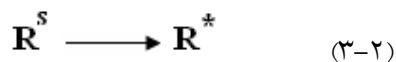
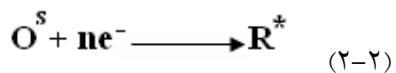
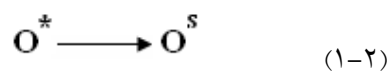
شکل ۱-۲- مسیر کلی یک واکنش الکتروشیمیایی [۴۶]

به طوری مشاهده می شود یک واکنش الکتروشیمیایی علاوه بر مرحله انتقال الکترون ممکن است دارای مراحل

دیگری مانند انتقال جرم، واکنشهای شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز باشد. بنابراین، سرعت کلی واکنش

الکتروشیمیایی و در نتیجه شدت جریان حاصل از آن را مرحله ای تعیین یا محدود می کند که دارای کمترین سرعت

باشد. از اینرو مراحل اصلی واکنش الکتروودی $O + ne^- \longrightarrow R$ را می توان به صورت زیر نشان داد:



که در آن نمادهای * و S به ترتیب نشان دهنده ی حضور گونه های شیمیایی در داخل محلول و در سطح الکتروود می

باشند. بسته به سرعت های نسبی مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون در مقایسه با یکدیگر، واکنش الکتروودی ممکن

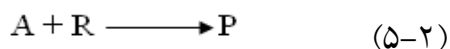
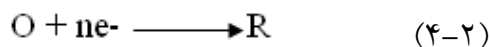
است با محدودیت های مختلف از نظر انتقال جرم یا انتقال الکترون و یا هر دو همراه باشد.

اگر سرعت انتقال جرم از سرعت انتقال الکترون کمتر باشد، واکنش الکترودی را کنترل شده با انتقال جرم می نامند. در صورتی که سرعت انتقال الکترون از سرعت انتقال جرم کمتر باشد واکنش الکترودی را کنترل شده با انتقال الکترون می نامند. چنانچه سرعت مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون با یکدیگر قابل مقایسه باشد، سرعت هر دو مرحله بر سرعت کلی واکنش الکترودی تأثیر گذاشته و در نتیجه، واکنش الکترودی تحت کنترل مختلط انتقال جرم و انتقال الکترون قرار می گیرد.

همانطور که ذکر شد واکنش های الکترودی معمولاً با یکسری واکنش های دیگر از قبیل واکنش های شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز همراه هستند که هر کدام را به اختصار شرح می دهیم:

۲-۲- واکنشهای شیمیایی همراه

گونه های تشکیل شده در اثر انتقال الکترون ممکن است در محیط پایدار نباشند و فقط حد واسطی باشند که با تغییر شیمیایی به محصول نهایی تبدیل شوند. از اینرو، پاسخ ثبت شده در بسیاری از آزمایش های الکتروشیمیایی، تا حد زیادی متناسب با واکنش پذیری شیمیایی گونه های محصول یا واکنشگر تغییر می کند. در بیشتر مطالعات، یکی از واکنشگرها در اثر انجام واکنش الکتروشیمیایی یا مبادله الکترون در سطح الکتروود تولید می شود و از بین رفتن واکنشگر در طول زمان در نتیجه واکنش شیمیایی با روش اسپکتروسکوپی و یا الکتروشیمیایی بررسی می گردد. از دیدگاه الکتروشیمی، چنین سیستم ها به عنوان فرایند الکتروشیمیایی همراه شده با واکنش های شیمیایی مؤخر به شمار می آیند [۴۷]، یعنی:



نوع دیگر، فرایند الکتروشیمیایی همراه شده با واکنش های شیمیایی مقدم می باشد که در آن یک واکنش شیمیایی کند بر مرحله انتقال بار پیشی می گیرد [۴۸].