بسم الله الرحمن الرحیم
الحمد لله رب العالمین الرحمن الرحیم مالک یوم الدین
اهدنا الصراط المستقیم صراط الذین انعمت علیهم غیر المغضوب علیهم ولا الضالین

دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

عنوان:

ساخت حسگرها و زیست‌حسگرها بر پایه‌ی نانوکامپوزیت ساخته شده از کربن‌نانوفیبر و نانوسیم‌های فلزی

پژوهشگر:

بهنوش خاموشی

استاد راهنما:

دکتر رحمان حلاج

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

اسفند ماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایـج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان‌نامه (رسـاله) متعلق به دانشـگاه کردستان است.

تعهد نامه

اینجانب بهنوش خاموشی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه گروه شیمی تعهد می نماییم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

بهنوش خاموشی

۱۳۹۲/۱۲/۲۰

دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

ساخت حسگرها و زیست‌حسگرها بر پایه‌ی نانوکامپوزیت ساخته شده از کربن‌نانوفیبر و نانوسیم‌های فلزی

پژوهشگر:
بهنوش خاموشی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۲/۲۰ توسط کمیته تخصصی وهیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ۱۹/۷۰ و درجه ..عالی.. به تصویب رسید.

هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱ـ استاد راهنما	دکتر رحمان حلاج	استادیار	
۲ـ استاد مشاور	دکتر عبدالله سلیمی	استاد	
۳ـ استاد داور داخلی	دکتر غلامرضا خیاطیان	دانشیار	
۴ـ استاد داور داخلی	دکتر سلیمان بهار	استادیار	

مهر و امضاء گروه

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیم به بهترین‌های زندگیم

پدر و مادر عزیزم

امم بزرگوارم که پیوسته جرعه نوش جام تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آنها بوده‌ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر من در سختی‌ها و مشکلات بوده است. عمر مدیون زحمات بی‌دریغشان خواهم بود. وجودشان همیشه سرسبز و استوار باد.

خواهران مهربانم

با کشیدن هر نفس مشوق راهم بوده اند، باشد که قطره ای از دریای بیکران محبتشان را سپاس گفته باشم.

تشکر و قدردانی

با تشکر از استاد ارجمند جناب آقای دکتر رضا کمالی‌پور، که با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و همواره از راهنمایی‌های ارزشمندشان برخوردار شدم خود را مرهون محبت‌ها و کمک‌های ایشان می‌دانم و بدین وسیله آرزوی توفیق روزافزون را دارم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر حمیدرضا قاسمی و جناب آقای دکتر مهدی ابراهیمی که با راهنمایی‌های ارزشمند از کاستی‌های این رساله کاستند و با پیشنهادهای سازنده بر غنای علمی آن افزودند صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم و برای ایشان آرزوی سلامتی و توفیق روزافزون دارم.

از استاد مشاور گرامی‌مقام جناب آقای دکتر عبدالله سلیمی به خاطر راهنمایی‌های ارزشمندشان نهایت تشکر و امتنان را دارم.

از استادان محترم جناب آقای دکتر حمیدرضا عیاری و جناب آقای دکتر محمدرضا عباسی که با راهنمایی‌های ارزشمند از کاستی‌های این رساله کاستند و با پیشنهادهای سازنده بر غنای علمی آن افزودند صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم و از ایشان به خاطر صرف وقت ارزشمند برای مطالعه و داوری این رساله تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از همکاران محترم در دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، به‌ویژه دکتر حمیدرضا فرهادی، دکتر مریم رضایی، دکتر علی‌اکبر نوروزی، دکتر فاطمه صادقی، دکتر محمدحسین کریمی، دکتر زهرا نوری، دکتر یوسف محمدی، دکتر مینا رستگار، دکتر امیرحسین پورکاوه، دکتر نسرین حسینی‌فر، دکتر زینب اکرمی، دکتر الهام بهرامی، دکتر شیدا فرهمند، دکتر پریسا نوروزیان، دکتر الهه قلاوند، دکتر شهین شاهمدی، دکتر لیلا مهرآیین، دکتر مهتاب هروصالی، دکتر رویا امیدوار، دکتر کامران جعفری، دکتر ساجده قاسم‌زاده، دکتر آذین اسدی‌نژاد، دکتر تهمینه رحیمی، دکتر ندا درویشی، دکتر پریسا ابراهیمی، دکتر فرهاد کریمی، دکتر لیلا بهرامی، دکتر اعظم کوهانی و آقایان فریدون بهزادی، یوسف فرهمندی، ناصر نوذری، عباس عرب‌زاده، هژیر تیموریان، امین زلالی، رضا لطیفی‌نژاد، سجاد صفری‌فرد، حمید سلیمی، عبدالله طاهرکرمی، سجاد وهابی‌پور و همچنین از مسئولان و کارشناسان آزمایشگاه تحقیقات تکمیلی که در این پژوهش صمیمانه و مشفقانه یاری داده‌اند.

چکیده:

بخش اول: در این بخش کامپوزیت جدیدی متشکل از نانوفیبرکربن، نانوسیم‌مس و مایع یونی برای اصلاح سطح الکترود کربن شیشه‌ای بکار گرفته شد. الکترود اصلاح شده در اندازه‌گیری کراتینین و دیکلوفناک بطور موفقیت‌آمیزی مورد بررسی قرار گرفت. کراتینین محصول نهایی سوخت و ساز کراتین در ماهیچه پستانداران است و به‌صورت عمده توسط کلیه‌ها از خون فیلتر می‌گردد. سطح بالای کراتینین در خون نشان دهنده آسیب جدی به کلیه‌ها یا بیماری و آسیب کلیوی است. نانوکامپوزیت آماده شده برای اصلاح الکترود کربن شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفت و الکترود حاصل(GC/CNF/IL/Cu-Nanowire) به‌عنوان یک حسگر حساس جهت اندازه‌گیری کراتینین و دیکلوفناک استفاده شد. فعالیت الکتروکاتالیزوری حسگر ساخته شده توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که الکترود اصلاح شده دارای فعالیت الکتروکاتالیزوری خوبی برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی کراتینین در پتانسیل‌های پایین (۰/۱ ولت)است. اندازه‌گیری آمپرومتری تزریق جریان در این الکترود اصلاح شده نشان داد در بهترین شرایط الکترود، حساسیت و حد تشخیص روش به ترتیب برابر ۱۴/۵میکروآمپر بر نانومولار و ۱۲۸ نانومولار است. به‌علاوه اثر مزاحمت گونه‌های الکتروفعال (اوریک اسید و اسکوربیک اسید) کاسته شده است. نتایج آنالیزی ثبت شده برای این حسگر در اندازه‌گیری دیکلوفناک، حد تشخیص و حساسیت را به ترتیب برابر ۲۰۴ نانومولار و ۶/۵ میکروآمپر بر نانومولار نشان می‌دهد.

بخش دوم: در این بخش نانوفیبرکربن/گرافن/نانوساختار نقره (CNF/ Gr/Ag-NS) به‌عنوان مواد الکترود استفاده می‌شود. نانوکامپوزیت تهیه شده به‌منظور تثبیت فلاوین‌آدنین‌دی‌نوکلئوتیدفسفات (FAD) مورد استفاده قرار گرفت. FAD یک کوفاکتور ردوکس درگیر در چندین واکنش در سوخت و ساز بدن است و به‌صورت گسترده به‌عنوان یک حدواسط در انتقال بار ناهمگن استفاده می‌شود. از ولتامتری چرخه‌ای متوالی به‌منظور تثبیت FAD در محلول آبی استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی الکترود (GC/CNF/Gr/Ag-NS/FAD) با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در محلول‌های بافری متفاوت (pH: ۲-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌خوبی نشان دهنده پیک‌های کاتدی و آندی پایدار و تقریبا برگشت پذیر در V ۰/۴۵-است که با زوج ردوکس $FAD/FADH_2$ مطابقت دارد. این زیست‌حسگر الکتروشیمیایی حساس و جدید بر پایه انتقال الکترون مستقیم برگشت‌پذیر بین FAD تثبیت شده و سطح الکترود برای سنجش ترکیبات آلی نیترودار، شامل نیترو فنول و نیتروتولوئن (TNT) توسعه داده شد. تجزیه و تحلیل ولتامتری تایید می‌کند که الکترود اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیزوری بسیار عالی را جهت کاهش ترکیبات آلی دارا است. همچنین الکترود چرخشی اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. مزایای استفاده از این زیست‌حسگر، فعالیت کاتالیزوری عالی، حساسیت بالا (۰/۰۰۱۹ میکروآمپر بر نانو مولار)، حد تشخیص پایین (۱۳ نانومولار) و قابلیت بازتولید خوب و سادگی آماده‌سازی در دوره‌های زمانی کوتاه است. همچنین از این الکترود اصلاح شده در آنالیز یک ترکیب دارویی نیترودار (کلرامفینیکل) استفاده شد. رسم ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در حضور غلظت‌های متفاوت از محلول کلرامفنیکل و افزایش متناسب جریان با غلظت نشان داد که این الکترود اصلاح شده می‌تواند زیست‌حسگر مناسبی برای اندازه‌گیری کلرامفنیکل باشد. به منظور ارزیابی داده‌های آنالیزی و ارتقای مناسب کارایی حسگر از روش آمپرومتری استفاده شد و نتایج این ارزیابی به ترتیب برابر حد تشخیص ۶۰۰ نانومولار و حساسیت ۲/۲ میکروآمپر بر میکرومولار می‌باشد.

کلمات کلیدی: الکترود کربن شیشه‌ای، نانوفیبرکربن، نانوسیم‌مس، نانوساختارنقره، مایع یونی، گرافن، حسگر، زیست‌حسگر

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مروری بر نانوساختارهای نانوفیبرکربن و نانوسیم‌های فلزی ۱

۱-۱- ریشه یابی کلمه نانو ۱

۱-۲- مفاهیم بنیادین نانومواد و دسته بندی نانومواد از نظر ابعاد ۱

۱-۲-۱- نانومواد صفربعدی ۳

۱-۲-۲- نانومواد یک‌بعدی ۴

۱-۲-۳- نانومواد دوبعدی ۵

۱-۲-۴- نانومواد سه‌بعدی ۶

۱-۳- نانوساختارهای کربن ۸

۱-۴- نانوفیبرکربن (ویژگی‌ها، سنتز و کاربرد) ۸

۱-۴-۱- سنتز نانوفیبرکربن ۱۰

۱-۴-۲- کاربرد نانوفیبرکربن ۱۲

۱-۵- گرافن، خصوصیات، کاربرد و سنتز ۱۴

۱-۶- معرفی حسگر و زیست‌حسگر و ضرورت استفاده از نانومواد در توسعه حسگر و زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی ۱۵

۱-۷- نانوسیم‌های فلزی (ویژگی‌ها، سنتز و کاربرد) ۱۷

۱-۷-۱- سنتز نانوسیم‌ها ۱۷

۱-۷-۲- نانوسیم مس و نانوساختار نقره ۱۸

۱-۷-۳- کاربرد نانوسیم‌ها در ساخت حسگرها و زیست‌حسگرها ۱۸

۱-۸- خواص و کاربرد مایعات یونی در ساخت کامپوزیت‌ها ۲۰

۱-۸-۱- خصوصیات الکتروشیمیایی مهم مایعات یونی ۲۱

فصل دوم: طراحی حسگر الکتروشیمیایی حساس به کراتینین و دیکلوفناک بر پایه نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن- مایع یونی و نانوسیم مس ۲۲

۲-۱- مقدمه ۲۲

۲-۲- بخش تجربی ۲۲

۲-۲-۱- مواد و معرف‌های مورد نیاز ۲۲

۲-۲-۲- دستگاه‌های مورد نیاز ۲۳

۲-۲-۳- سنتز نانوسیم مس ۲۳

۲-۲-۴- روش تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن- نانوسیم مس- مایع یونی ۲۴.

۲-۲-۵- بررسی خواص و ساختار نانوکامپوزیت (CNF/ IL/Cu-nanowire) ۲۴

۲-۲-۶- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن- نانوسیم مس و مایع یونی (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) ۲۶
۲-۲-۷- مطالعه سینتیک انتقال الکترون در الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) ۲۷
۲-۲-۸- محاسبه پارامترهای سینتیکی ثابت سرعت انتقال بار (k_s) و ضریب انتقال بار (α) برای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) ۲۹
۲-۲-۹- تاثیر pH بر پتانسیل پیک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) ۳۰

فصل دوم: (بخش اول) طراحی حسگر الکتروشیمیایی جهت اندازه گیری کراتینین بر روی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) ۳۱

۲-۳- کراتینین ۳۱
۲-۳-۱- متابولیسم کراتینین و اهمیت اندازه گیری آن ۳۲
۲-۳-۲- دلایل افزایش کراتینین خون و علائم آن ۳۳
۲-۴- بخش تجربی اندازه گیری کراتینین ۳۳
۲-۴-۱- فعالیت الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) برای اکسیداسیون الکتروکاتالیزوری کراتینین ۳۳
۲-۴-۲- اکسیداسیون الکتروکاتالیزوری کراتینین در سطح الکترود (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) در pH های مختلف ۳۴
۲-۴-۳- بررسی اثر غلظت کراتینین در رفتار الکتروکاتالیتیکی الکترود اصلاح شده ۳۵
۲-۴-۴- بررسی کارآیی الکترود اصلاح شده به‌عنوان حسگر کراتینین با استفاده از روش‌های هیدرودینامیک ۳۶
۲-۴-۴-۱- آمپرومتری با الکترود چرخان ۳۷
۲-۴-۴-۲- آمپرومتری با محلول رونده (Flow injection) ۳۹
۲-۴-۵- بررسی اثر مزاحمت‌ها روی اکسیداسیون الکتروشیمیایی کراتینین ۴۱
۲-۵- مقایسه پتانسیل و حد تشخیص به‌دست آمده در اندازه گیری کراتینین در این پروژه و کارهای انجام شده ۴۲

فصل دوم (بخش دوم): طراحی حسگر الکتروشیمیایی جهت اندازه گیری دیکلوفناک بر روی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت (CNF/ IL/Cu-nanowire) ۴۳

۲-۶- دیکلوفناک ۴۳
۲-۶-۱- مکانیسم اثر دیکلوفناک ۴۴
۲-۶-۲- مکانیسم اکسیداسیون دیکلوفناک ۴۴
۲-۷- قسمت تجربی اندازه گیری دیکلوفناک ۴۵
۲-۷-۱- فعالیت الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) برای اکسیداسیون الکتروکاتالیزوری دیکلوفناک ۴۵
۲-۷-۲- اکسیداسیون الکتروکاتالیزوری دیکلوفناک در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) در pH های مختلف ۴۶

۲-۷-۳- بررسی کارآیی الکترود اصلاح شده به‌عنوان حسگر دیکلوفناک ۴۶
۲-۷-۴-بررسی کارآیی الکترود اصلاح شده (GC/ CNF/ IL/Cu-nanowire) به‌عنوان حسگر دیکلوفناک با استفاده از روش‌های هیدرودینامیک ۴۷
۲-۷-۴-۱- آمپرومتری با الکترود چرخان ۴۷
۲-۷-۴-۲- آمپرومتری با محلول رونده (Flow injection) ۴۹
۲-۸- مقایسه پتانسیل پیک آندی و حد تشخیص به‌دست آمده در اندازه‌گیری دیکلوفناک در این پژوهش و کارهای انجام شده ۵۰

فصل سوم: طراحی زیست‌حسگر الکتروشیمیایی جهت اندازه گیری ترکیبات نیترودار آروماتیک با تثبیت زیست‌مولکول FAD در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن و گرافن و نانوسیم نقره ۵۲

۳-۱- مقدمه ۵۲
۳-۲- فلاوین آدنین دی نوکلئوتید (FAD) ۵۳
۳-۳- بخش تجربی ۵۴
۳-۳-۱- مواد و معرف‌های موردنیاز ۵۴
۳-۳-۲- دستگاه‌های مورد نیاز ۵۴
۳-۳-۳- نانوساختار نقره و سنتز آن ۵۵
۳-۳-۴- روش تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده (CNF/Gr/Ag NS) ۵۶
۳-۳-۵- بررسی خواص و ساختار نانوکامپوزیت (CNF/Gr/Ag NS) ۵۶
۳-۳-۶- بررسی جذب، پایداری و تثبیت الکتروشیمیایی مولکول FAD بر سطح نانوکامپوزیت (CNF/Gr/Ag NS) ۵۸
۳-۳-۷- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترود GC/CNF/ Gr/ Ag- NS /FAD و محاسبه‌ی پارامترهای سینتیکی ۶۰
۳-۳-۸- محاسبه ثابت سرعت انتقال بار (k_s) و ضریب انتقال بار (α) برای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت (CNF/Gr/Ag- NS/FAD) ۶۲
۳-۳-۹- تاثیر pH بر پتانسیل پیک الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده (CNF/Gr/Ag-NS/FAD) ۶۳
۳-۳-۱۰- بررسی کارایی کامپوزیت به‌کار رفته در اصلاح الکترود در احیای الکتروشیمیایی ترکیبات نیتروآروماتیک ۶۴

فصل سوم (بخش اول): طراحی حسگر الکتروشیمیایی جهت اندازه‌گیری ترکیبات نیتروفنول و نیتروتولوئن بر پایه‌ی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت (CNF/Gr/Ag NS/FAD) ۶۶

۳-۴- مقدمه‌ای بر ترکیبات نیتروآروماتیک ۶۶
۳-۵- بررسی حسگرهای الکتروشیمیایی طراحی شده در اندازه‌گیری نیترو فنول، دی نیترو فنول و تری نیترو تولوئن ۶۷
۳-۶- الکتروشیمی ترکیبات نیتروآروماتیک ۶۸
۳-۷- بخش تجربی ۳-نیتروفنول ۶۹
۳-۷-۱- بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده CNF /Gr /Ag-NS /FAD برای احیا الکتروکاتالیزوری ۳-نیترو فنول ۶۹
۳-۷-۲- تعیین حساسیت و حد تشخیص الکترود اصلاح شده برای اندازه گیری ۳-نیتروفنول ۷۰

۳-۸- بخش تجربی ۲و۴- دی نیترو فنول ۷۲
۳-۸-۱ بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده CNF/Gr/Ag-NS/FAD برای احیا الکتروکاتالیزوری ۲و۴- دی نیترو فنول ۷۲
۳-۸-۲- اکسیداسیون الکتروکاتالیزوری ۲و۴-دی نیتروفنول در سطح الکترود (GC/ CNF /Gr/Ag-NS/FAD) در pHهای مختلف ۷۳
۳-۸-۳- بررسی اثر غلظت ۲و۴-دی نیتروفنول در رفتار الکتروکاتالیتیکی الکترود اصلاح شده ۷۴
۳-۸-۴- محاسبه حد تشخیص، حساسیت و محدوده خطی الکترود اصلاح شده با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی ۷۵
۳-۹-قسمت تجربی تری‌نیتروتولوئن ۷۶
۳-۹-۱- بررسی اثر کاتالیزوری نانوکامپوزیت (GC/ G/ CNF/ Ag- NS/ FAD) در احیای الکتروشیمیایی TNT ۷۶
۳-۹-۲- تعیین حساسیت و حد تشخیص الکترود اصلاح شده برای اندازه گیری TNT با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی ... ۷۸
۳-۹-۳- محاسبه حد تشخیص، حساسیت و محدوده خطی الکترد اصلاح شده با استفاده از تکنیک آمپرومتری ۸۰
۳-۹-۴- مقایسه حد تشخیص به‌دست آمده در اندازه‌گیری تری‌نیتروتولوئن در این پروژه و کارهای انجام شده ۸۲

فصل سوم (بخش دوم): طراحی حسگر الکتروشیمیایی جهت اندازه‌گیری کلرامفنیکل با تثبیت زیست مولکول FAD در سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن-گرافن و نانوسیم نقره ۸۳

۳-۱۰- کلرامفینیکل ۸۳
۳-۱۱-بخش تجربی کلرامفنیکل ۸۴
۳-۱۱-۱- احیای الکتروکاتالیزوری کلرامفنیکل در سطح الکترود GC/ Gr/ CNF/ Ag- NS/ FAD در pHهای مختلف ۸۴
۳-۱۱-۲- بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده CNF /G /Ag-NW /FAD برای احیا الکتروکاتالیزوری کلرامفنیکل ۸۵
۳-۱۱-۳- تعیین حساسیت و حد تشخیص الکترود اصلاح شده برای اندازه گیری کلرامفنیکل ۸۶
منابع ۸۸

فهرست شکل‌ها

شکل۱– ۱– دسته‌بندی نانومواد از نظر ابعاد ۲

شکل۱– ۲– نمایش شماتیک حسگر فتوالکتروشیمیایی بر پایه‌ی نقاط کوانتومی [۴] ۳

شکل۱– ۳– مراحل A-C شماتیک فرآیند ساخت نانوسیم‌های پروس Pt-Co را نشان می‌دهد ۵

شکل۱– ۴– تصویر شماتیک از مسیر یون-لیتیم در نانومواد سه‌بعدی ۷

شکل۱– ۵– چند نوع از نانوفیبرهای کربنی ۹

شکل۱– ۶– آماده‌سازی و تشخیص ایمنوحسگر CA125 [۶۲] ۱۴

شکل۱– ۷– نمایش اتصال یک گونه باردار به یک نانوساختار دوبعدی A) و یک بعدی B) و نحوه توزیع بار در آنها ۱۹

شکل۲– ۱– تصاویر SEM مربوط به A) نانوسیم‌های آزاد شده از درون قالب و B) تعدادی از نانوسیم‌ها ۲۴

شکل۲– ۲– تصویر SEM نانوفیبر کربن ۲۵

شکل۲– ۳– تصویر SEM کامپوزیت مایع یونی و نانوسیم مس در دو بزرگنمایی متفاوت، A بزرگنمایی تصویر B است ۲۵

شکل۲– ۴– تصویر SEM نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۲۶

شکل۲– ۵– ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با کامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۲۷

شکل۲– ۶– ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده در بافر فسفات ۰/۱ مولار ۲۸

شکل۲– ۷– (A) نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش، (B) نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش ۲۹

شکل۲– ۸– ولتاموگرام‌های الکترود (GC/ IL – Cu NW – CNF) در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات ۳۰

شکل۲– ۹– ساختار کراتینین ۳۱

شکل۲– ۱۰– فرم‌های تاتومری کراتینین I) ایمین و II) آمین ۳۲

شکل۲– ۱۱– ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در حضور و غیاب کراتینین ۳۴

شکل۲– ۱۲– ولتاموگرام‌های الکترود (GC/ IL – Cu NW – CNF) در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات. ۳۵

شکل۲– ۱۳– ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۳۶

شکل۲– ۱۴– آمپروگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۳۸

شکل۲– ۱۵– پایداری الکترود اصلاح شده پس از تزریق ۱۵ میکرومولار کراتینین ۳۸

شکل۲– ۱۶– آمپروگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۳۹

شکل۲– ۱۷– شماتیکی از سیستم تزریق رونده ۴۰

شکل۲– ۱۸– آمپروگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۴۰

شکل۲– ۱۹– آمپروگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس در غلظت ۳۰ میکرومولار ۴۱

شکل۲– ۲۰– دیکلوفناک ۴۳

شکل۲– ۲۱– مراحل اکسیداسیون دیکلوفناک ۴۴

شکل۲– ۲۲– ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در حضور و غیاب دیکلوفناک ۴۵

شکل۲– ۲۳– ولتاموگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس در محلول ۰/۱ مولار ۴۶

شکل۲– ۲۴– ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۴۷

شکل۲– ۲۵– آمپروگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبر کربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۴۸

شکل۲– ۲۶– پایداری الکترود اصلاح شده پس از تزریق ۱۰ میکرومولار دیکلوفناک ۴۸

شکل۲- ۲۷- آمپروگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن– مایع یونی و نانوسیم مس ۴۹
شکل۲- ۲۸- نمودار A اثر پایداری دیکلوفناک را در غلظت ۲۵ میکرومولار از دیکلوفناک ۵۰

شکل۳-۱- فرمول ساختاری مولکول فلاوین آدنین دی نوکلئوتید (FAD) و نحوه اکسایش و کاهش آن ۵۳
شکل۳-۲- تصویر SEM نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن و گرافن در دو بزرگنمایی متفاوت ، A بزرگنمایی تصویر B است ۵۶
شکل۳- ۳- تصویر SEM نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن-گرافن و نانوساختار نقره با دونوع دتکتور متفاوت ۵۷
شکل۳-۴- تصویر SEM نانوکامپوزیت نانوفیبرکربن-گرافن و نانوساختار نقره در دو بزرگنمایی متفاوت ۵۷
شکل۳- ۵- ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با نانوفیبرکربن- نانو ورقه‌های گرافن و نانوساختار نقره ۵۸
شکل۳- ۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود GC/CNF/Gr/Ag-NS/FAD در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات ۵۹
شکل۳- ۷- رفتار الکترود اصلاح شده (A) در غیاب FAD و (B) در حضور FAD ۶۰
شکل۳- ۸- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده در بافر فسفات ۰/۱ مولار ۶۱
شکل۳- ۹- (A) نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم سرعت روبش، (B) نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش ۶۲
شکل۳- ۱۰- ولتاموگرام‌های الکترود (GC/CNF/Gr/Ag - NS/FAD) در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات ۶۴
شکل۳- ۱۱- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در حضور FAD و در غیاب آن ۶۵
شکل۳- ۱۲- مراحل احیا الکتروشیمیایی TNT ۶۸
شکل۳- ۱۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده در A) غیاب و B) حضور ۲۰۰ میکرومولار ۳-نیتروفنول ۶۹
شکل۳- ۱۴- مراحل احیا الکتروشیمیایی ۳- تیتروفنول ۶۹
شکل۳- ۱۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با (GC/CNF/Gr/Ag- NS/FAD) ۷۰
شکل۳- ۱۶-ولتامو گرام‌های پالس تفاضلی الکترود (GC /CNF/ G/ Ag- NS/ FAD) در غلظت‌های A تا I ۷۱
شکل۳- ۱۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، الف) در غیاب ۲و۴-دی نیتروفنول ۷۲
شکل۳- ۱۸- مراحل احیا الکتروشیمیایی ۲و۴- دی‌نیتروفنول ۷۳
شکل۳- ۱۹- ولتاموگرام‌های الکترود (GC/ CNF/ Ag- NS/ FAD) در محلول ۰/۱ مولار ۷۴
شکل۳- ۲۰- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت (GC /CNF/ G/ Ag- NS/ FAD) ۷۵
شکل۳- ۲۱- ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF /G / Ag- NS/ FAD) ۷۶
شکل۳- ۲۲-ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده در A) غیاب و B) حضور TNT ۷۷
شکل۳- ۲۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت (GC/ G/ CNF/ Ag- NS/ FAD) ۷۸
شکل۳- ۲۴- ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF /G / Ag- NS/ FAD) ۷۹
شکل۳- ۲۵- آمپروگرام الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF/G/ Ag- NS/FAD) ۸۰
شکل۳- ۲۶- پایداری الکترود اصلاح شده پس از تزریق ۱۰ میکرومولار TNT در همان شرایط قبل ۸۱
شکل۳- ۲۷- آمپروگرام الکترود اصلاح شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF/G/ Ag- NS/FAD) ۸۲
شکل۳- ۲۸- شکل ساختاری کلرامفنیکل ۸۳
شکل۳- ۲۹-ولتاموگرام‌های الکترود (GC/ CNF/Gr/ Ag- NS) در محلول ۰/۱ مولار بافرفسفات ۸۴
شکل۳- ۳۰- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده در غیاب و حضور کلرامفنیکل ۸۵
شکل۳- ۳۱- ولتاموگرام های چرخه‌ای الکترود اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت (GC/ CNF /Gr / Ag- NS/ FAD) ۸۶
شکل۳-۳۲- ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترود اصلاح‌شده ۸۷

فهرست جدول‌ها

جدول۲- ۱- مقایسه حد تشخیص چند کار پژوهشی در اندازه‌گیری کراتینین بعد از سال ۲۰۱۰ ..... ۴۲
جدول۲- ۲- مقایسه حد تشخیص چند پژوهش انجام شده در اندازه‌گیری دیکلوفناک ۵۱

جدول۳- ۱- مقایسه چند پروژه با کار حاضر در اندازه‌گیری TNT ۸۲

فصل اول

مروری بر نانوساختارهای نانوفیبرکربن و نانوسیم‌های فلزی

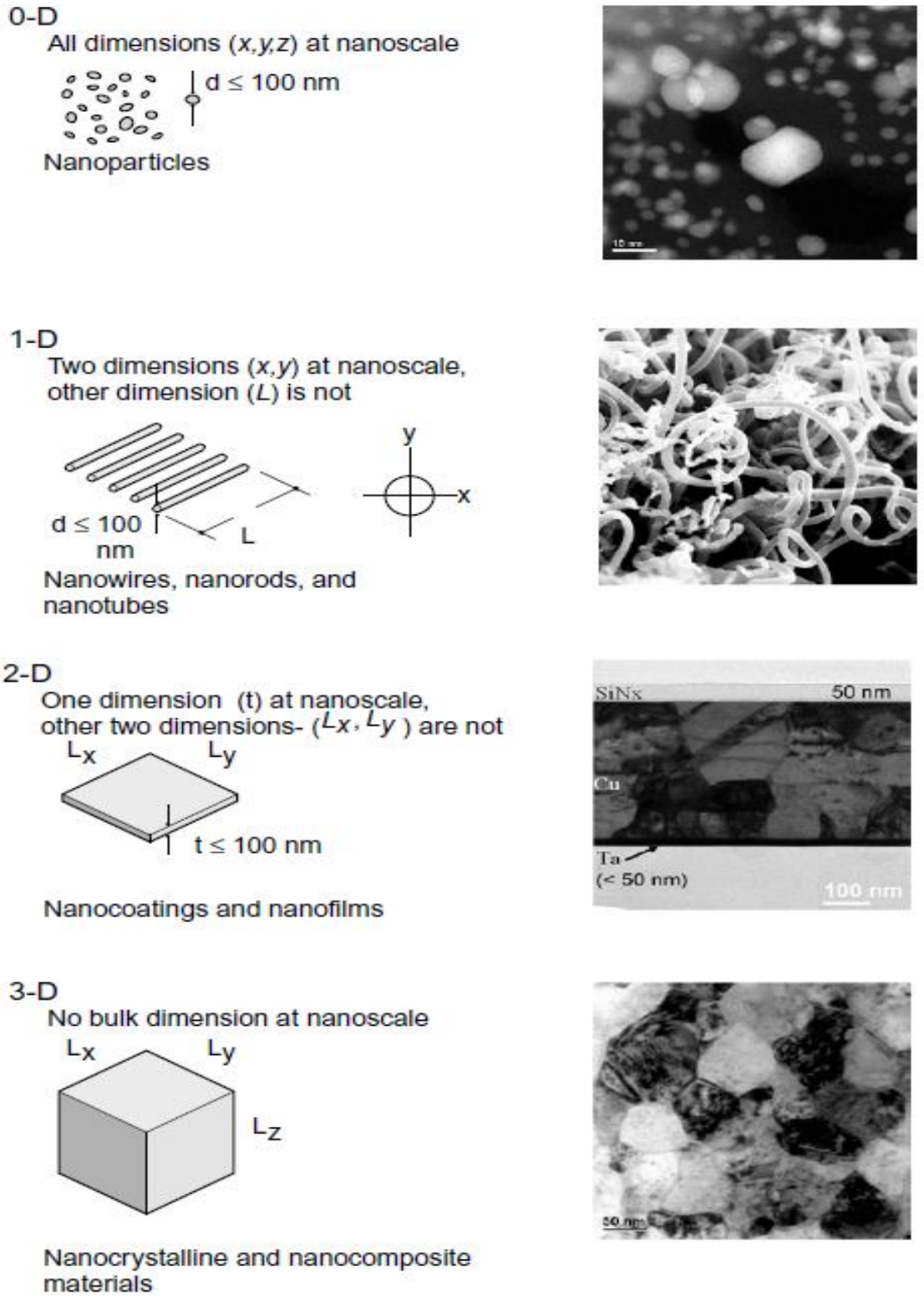
۱-۱- ریشه‌یابی کلمه نانو

پیشوند نانو مشتق از واژه‌ی یونانی "nanos" به معنای "کوتوله" است. در حال حاضر نانو یک برچسب مشهور وعمومی برای بسیاری از علوم مدرن است و به‌تازگی کلمه نانو به وفور در واژه نامه‌ها دیده می‌شود، از جمله می‌توان به عباراتی مانند: نانومتر، نانو مقیاس، علوم نانو،نانو فناوری، نانو ساختار، نانولوله و نانوسیم اشاره کرد [۱]. نانومتر یک واحد متریک طول است وبه صورت $۱۰^{-۹}$ متر بیان می‌شود که این اندازه ۱۸۰۰۰ بار کوچکتر از قطر یک تار موی انسان است. به‌طور کلی نانو یک صفت برای توصیف اشیاء، سیستم‌ها و یا پدیده‌ها با استفاده از ویژگی‌های ناشی از ساختار در مقیاس نانومتر است، در حالی‌که میکرو به معنای هر چیز کوچکی است. این جهان لبریز از مثال‌هایی از سیستم با ساختار نانومقیاس، مانند شیر (نانومقیاس کلوئید)، پروتئین، سلول‌ها، باکتری‌ها و ویروس‌ها است. به علاوه بسیاری از موادی که نرم به‌نظر می‌رسند، یک ساختار پیچیده در مقیاس نانومتری دارند. بنابراین بسیاری از نانومواد، جدید نیستند. با این حال پیشرفت‌های اخیر در سنتز و ابزارهای تشخیصی رونقی در مطالعه و کاربردهای صنعتی از مواد نانوساختار را ایجاد کرده‌اند [۱].

۱-۲- مفاهیم بنیادین نانومواد و دسته‌بندی نانومواد از نظر ابعاد

مقیاس نانو از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. موادی که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها در مقیاس ۱ الی ۱۰۰ نانومتر باشد، مواد نانویی یا نانومواد خوانده می‌شوند. به‌طور معمول نانومواد (شکل۱-۱) از لحاظ ابعاد به مواد صفربعدی (نانو ذرات)، یک‌بعدی (نانوسیم، نانولوله، نانومیله)، دوبعدی (نانوفیلم، نانوپوشش) و سه‌بعدی (توده) دسته‌بندی می‌شوند که به تعداد ابعادی از ماده که محدود به مقیاس نانو نیستند اشاره می‌کند. از تفاوت‌های عمده نانومواد و مواد توده‌ای می‌توان به نسبت سطح به حجم زیاد، هدایت الکتریکی و انرژی سطحی بالا و خواص وابسته به سایز اشاره نمود. این خواص نقش مهمی را در تعیین رفتار منحصر به‌فرد نانوساختارها دارند. شکل نانومواد بسیار مهم است زیرا تفاوت درشکل می‌تواند

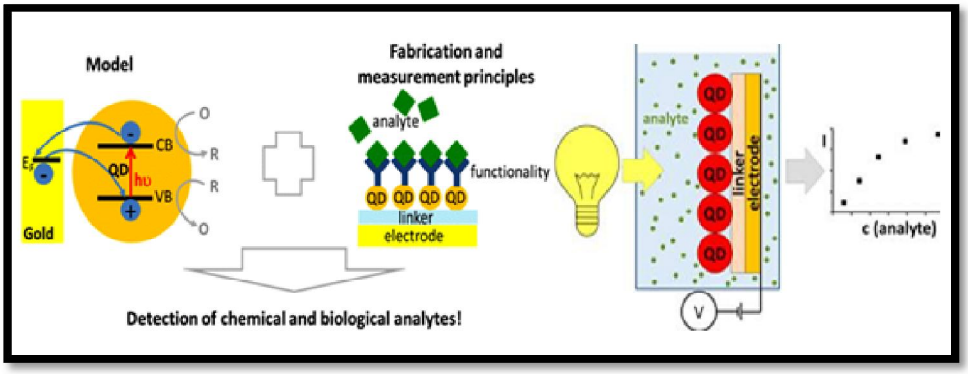
موجب هدایت الکتریکی، انرژی سطحی، شکاف انرژی و نسبت سطح به حجم متفاوت و در کل خواص متفاوتی را ایجاد می کنند [۱].



شکل۱- ۱- دسته‌بندی نانومواد از نظر ابعاد

۱-۲-۱- نانومواد صفربعدی

نانومواد صفربعدی موادی هستند که در آن‌ها همه‌ی ابعاد در مقیاس نانو هستند. ساختار صفربعدی ساده‌ترین بلوک ساختمانی است که ممکن است برای طراحی نانومواد استفاده شود. این نانومواد می‌توانند بی‌شکل[1]، تک‌کریستالی، تک عنصری یا چند عنصری، منفرد یا قرار گرفته داخل ماتریکس فلزی یا سرامیکی و یا پلیمری باشند. هدف مهم در استفاده از نانوذرات، دستیابی به خواص مواد در ابعاد نانو است چرا که مواد در اندازه‌های بزرگتر این خواص را از خود نشان نمی‌دهند. این دسته از نانو مواد می‌توانند با مواد مختلف و با روش‌هایی از قبیل روش‌های هیدروترمال[2] [۲] و فرآیندهای سونوشیمیایی[3] در شکل‌ها، اندازه‌ها و مورفولوژی‌های متفاوت و قابل کنترل سنتز شوند [۳]. بیشتر نانوذرات دارای خواص کاتالیتیکی هستند که در فرم توده‌ای این ویژگی اغلب قابل مشاهده نیست. دلیل این رفتار را می‌توان به مساحت خیلی زیاد، دارا بودن لبه‌های تیز زیاد و خواص الکترونیکی غیر معمول آن‌ها نسبت داد. از کاربردهای نانوذرات یک‌بعدی در علوم زیستی می‌توان به استفاده از نقاط کوانتومی به‌عنوان رنگ‌های ارگانیک برای نشان‌دار کردن بافت هدف و ردیابی آن، استفاده از نانوذرات طلا برای شناسایی و ردیابی هدف، به‌عنوان حسگر به‌روش رنگ‌سنجی و استفاده از نانوذرات نقره برای نابود کردن باکتری‌ها، اشاره کرد. همچنین ازاین دسته از نانوذرات به‌طور گسترده در ساخت حسگرها و زیست‌حسگرها (تثبیت آنزیم در بسترهایی در مقیاس نانو) استفاده شده است [۱]. یک نوع حسگر فوتوالکتروشیمیایی بر اساس نقاط کوانتومی برای تشخیص شیمیایی و بیولوژیکی طراحی شده است. اساس این حسگر شامل نقاط کوانتومی تثبیت شده، به‌وسیله‌ی یک مولکول اتصال دهنده[4] به سطح الکترود است. به‌طوری‌که به محض قرار گرفتن در معرض نور، جریان تولید می‌شود. مقدار جریان تولید شده وابسته به نوع و غلظت آنالیت در سطح الکترود است [۴]. شماتیک ۱-۲، مکانسیم عمل این سیستم را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ۲- نمایش شماتیک حسگر فتوالکتروشیمیایی بر پایه‌ی نقاط کوانتومی [۴]

[1] Amorphous
[2] Hydrothermal
[3] Sonochemical
[4] Linker

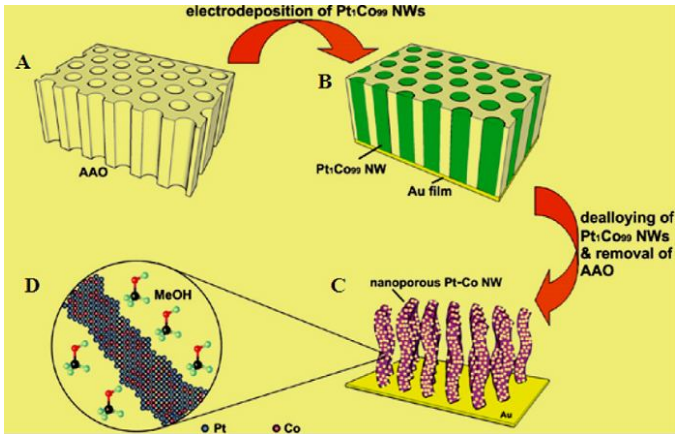
۱-۲-۲- نانومواد یک‌بعدی

تفاوت نانومواد یک‌بعدی با صفربعدی در این است که نانومواد یک‌بعدی دارای یک بعد خارج از مقیاس نانو هستند. این تفاوت در ابعاد موجب تولید نانوموادی با شکل سوزن مانند می‌شود. نانومواد یک‌بعدی شامل نانولوله[1]، نانوفیبر[2]، نانوسیم[3] و نانومیله‌ها[4] هستند. نقطه مشترک بین این ساختارها این است که قطرشان باید بین ۱۰۰-۱ نانومتر باشد و درمقابل طول آن‌ها در حدود میکرون (یا بزرگتر) است. نانولوله‌ها برعکس بقیه که ساختاری توپر دارند، دارای یک ساختار یک‌بعدی با یک هسته‌ی توخالی هستند. نانوفیبرها شامل ساختارهای یک‌بعدی بی‌شکل و معمولاً کم رسانا، مانند پلیمرها و دیگر ساختارهای کربن‌دار هستند. نانوسیم‌ها اغلب ساختاری کریستالی داشته و دارای هر یک از دو خاصیت فلزی یا خاصیت الکتریکی شبه‌رسانا هستند. نانومیله‌ها دارای طولی چند میکرومتری و در مقابل دارای قطری کمتر از ۱۰۰ نانومترهستند. برعکس نانوسیم‌ها، نانوفیبرها و نانولوله‌ها که آرایش مشبک دارند، نانومیله‌ها کاملاً از نظر ریخت‌شناسی خطی هستند. همچنین نانومیله‌ها قادرند برای ایجاد آرایه‌های دوبعدی و سه‌بعدی روی یکدیگر انباشته شوند [۱و۵]. یکی از روش‌های ساخت نانولوله‌ها، روش رسوب شیمیایی بخار[5] (CVD) است. در این روش ترکیبی از گازهای کربن‌دار از قبیل متان یا مونواکسیدکربن در حضور یکی از کاتالیست‌های آهن، کبالت یا نیکل در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد واکنش می‌دهند. تجزیه گاز، اتم کربن آزاد تولید کرده که روی سوبسترای حاوی آرایه‌های ذرات کاتالیست قرار می‌گیرد. در روش دیگر از قوس الکتریکی میان دو الکترود که یکی از آن‌ها کربن است، استفاده می‌شود. قوس الکتریکی دمای زیادی تولید کرده و الکترود کربنی را بخار می‌کند. بخار تولید شده به‌وسیله‌ی گاز نیتروژن یا هلیم به محفظه‌ی دیگری هدایت می‌شود. در آنجا روی سوبسترای حاوی ذرات کاتالیستی از قبیل آهن قرار گرفته و نانولوله‌کربنی رشد می‌کند. ازجمله کاربردهای نانولوله‌های کربنی استفاده از آن‌ها در ساخت کامپوزیت‌ها برای افزایش استحکام و رسانا کردن است. با استفاده از نانولوله‌های کربن به عنوان حسگر، مزیت‌هایی زیادی مانند اندازه‌ی کوچک با سطح بیشتر، حساسیت بالا، پایداری در محیط‌های شیمیایی، قابلیت هدایت الکتریکی بالا، پاسخ‌دهی سریع، برگشت‌پذیری خوب در دمای اتاق و توانایی تثبیت پروتئین‌ها برروی نانولوله [۵] قابل حصول است.

در چند سال گذشته توجه ویژه‌ای به کاربرد نانومواد یک‌بعدی در ساخت سلول‌های سوختی شده است که علت آن سادگی تهیه و بهبود خواص شیمیایی آن‌ها در مقایسه با مواد فلزی توده است [۸-۶]. لیو[6] و همکارانش آلیاژی از نانوسیم‌های Pt-Co با ساختار نانوپروس را به‌وسیله‌ی انباشت الکتروشیمیایی

[1] Nanotube
[2] Nanofiber
[3] Nanowire
[4] Nanorods
[5] Chemical Vapor Deposition
[6] Liu

نانوسیم‌های $Pt_1\ Co_{99}$ که درون قالب‌های آلومینیوم اکسید آندایز شده[1] و در یک محیط اسیدی ملایم بود، تهیه کرده (شکل ۱-۳) و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند [۷].



شکل ۱- ۳- مراحل A-C شماتیک فرآیند ساخت نانوسیم‌های پروس Pt-Co را نشان می‌دهد. شکل D نمای بزرگ شده قسمتی از ساختار تهیه شده را نشان می‌دهد.

رودریکیوز[2] و همکارانش برای اندازه‌گیری دوپامین در حضور اسکوربیک اسید و سروتونین به روش ولتامتری حسگری را بر پایه‌ی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربن و پلی‌اتیلن‌ایمین طراحی کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که الکترود اصلاح شده در مقایسه با الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، امکان اندازه‌گیری این گونه‌ها را در حضور هم نشان می‌دهد [۹].

در این پروژه از نانومواد یک‌بعدی استفاده شده است که در مورد سنتز و کاربرد آن‌ها به‌طور مفصل در قسمت‌های ۱-۴ و ۱-۷ توضیح داده می‌شود.

۱-۲-۳- نانومواد دوبعدی

نانومواد دوبعدی موادی هستند که دو بعد آن‌ها در مقیاس نانو نیست در نتیجه شکل آن‌ها صفحه‌ای است. نانومواد دوبعدی شامل نانوفیلم، نانولایه و نانوپوشش‌ها هستند. این نانومواد می‌توانند به‌صورت بی‌شکل یا کریستالی و از ترکیبات شیمیایی مختلف، یک لایه یا چند لایه، منفرد یا قرار گرفته داخل ماتریس فلزی، سرامیکی یا پلیمر ساخته شوند. نانومواد دوبعدی تک لایه‌هایی با ضخامت زیر ۱۰۰ نانومتر و طول وعرض خارج از ابعاد نانومتری هستند. در نانومواد دو بعدی یا ضخامت لایه در حد نانومتر یا این ساختار درونی لایه در مقیاس نانو است. یکی از روش‌های ساخت نانومواد دوبعدی روش انباشت فیزیکی به حالت بخار PVD[3] است. در این روش لایه نازکی از ماده (معمولا" فلز) به‌صورت بخار روی

[1] Anodic aluminum oxide
[2] Rodríguez
[3] Physical vapor deposition