

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه نانوشیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته نانوشیمی

عنوان:

تهیه الکتروود سل – ژل اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته و کاربرد آن در اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید

استاد راهنما:

دکتر میر رضا مجیدی

استاد مشاور:

دکتر عبدالحسین ناصری

پژوهشگر:

حامد تاری

بهمن ۹۳

نام خانوادگی دانشجو: تاری	نام: حامد
عنوان پایان نامه: تهیه الکتروود سل - ژل اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته و کاربرد آن در اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید	
استاد راهنما: دکتر میر رضا مجیدی	استاد مشاور: دکتر عبدالحسین ناصری
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
دانشگاه: تبریز	گرایش: نانوشیمی
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ماه ۹۳
تعداد صفحات: ۷۲	
کلید واژه ها: سل - ژل، نانوکامپوزیت، پلی پیروول، گرافن اکسید، دوپامین، اوریک اسید	
<p>چکیده</p> <p>در این کار پژوهشی گرافن اکسید با اکسید نمودن پودر گرافیت به روش هامر اصلاح شده سنتز شد و به وسیله روشهای XRD، FT-IR و SEM شناسایی و تعیین شد. با الکتروپلیمریزاسیون به روش ولتامتری چرخه ای نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته بر روی سطح الکتروود سل - ژل ترسیب داده شد و با استفاده از این الکتروود دوپامین و اوریک اسید را به صورت همزمان در حضور مقادیر مازاد آسکوربیک اسید با محدوده خطی ۰/۰۵ تا ۶۵ μM برای دوپامین و ۰/۱ تا ۱۲۰ μM برای اوریک اسید اندازه گیری نمودیم. حد تشخیص های بدست آمده برای دوپامین و اوریک اسید به ترتیب ۱۵ nM و ۸۹ nM محاسبه گردید همچنین این الکتروود از عملکرد قابل قبولی در اندازه گیری این ترکیبات در نمونه حقیقی سرم خون، آمپول و نمونه ادرار از خود نشان داده است.</p>	

فهرست مطالب

فصل اول : بررسی منابع

- ۱-۱. الکترودهای اصلاح شده ۱
- ۲-۱. اصلاحگرهای مبتنی بر نانومواد ۱
- ۱-۲-۱. استفاده از نانولوله ها در تولید نانوحسگرها ۲
- ۱-۱-۲-۱. نانولوله های کربنی به عنوان حسگرهای شیمیایی ۲
- ۲-۱-۲-۱. نانولوله های کربنی به عنوان حسگرهای مکانیکی ۲
- ۲-۲-۱. استفاده از دندریمرها در تولید نانوحسگرها ۳
- ۳-۲-۱. استفاده از گرافن در تولید نانوحسگرها ۳
- ۱-۳-۲-۱. خواص فیزیکی گرافن ۴
- ۲-۳-۲-۱. سنتز گرافن ۶
- ۱-۲-۳-۲-۱. لایه برداری مکانیکی ۷
- ۲-۲-۳-۲-۱. لایه برداری شیمیایی ۸
- ۳-۲-۳-۲-۱. سنتز شیمیایی و الکتروشیمیایی گرافن ۹
- ۴-۲-۱. پلیمرهای هادی ۱۲
- ۱-۴-۲-۱. استفاده از پلیمرهای هادی در تهیه نانوحسگرها ۱۳
- ۲-۴-۲-۱. خواص فیزیکی پلی پیرو ۱۳
- ۳-۴-۲-۱. سنتز پلی پیرو ۱۶
- ۱-۳-۴-۲-۱. پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی پیرو ۱۷
- ۲-۱-۵-۲-۱. پلیمریزاسیون شیمیایی پلی پیرو ۱۷
- ۳-۱. الکترودهای بر پایه سل - ژل ۱۷
- ۴-۱. دوپامین ۱۹
- ۱-۴-۱. خواص فیزیولوژیک دوپامین در بدن ۲۰
- ۲-۴-۱. منابع غذایی موثر در میزان دوپامین ۲۱
- ۵-۱. اوریک اسید ۲۱
- ۱-۵-۱. خواص فیزیولوژیک اوریک اسید در بدن ۲۱
- ۶-۱. روشهای اندازه گیری دوپامین و اوریک اسید در بدن ۲۲

۷-۱. اهداف پروژه حاضر ۲۳

فصل دوم: مواد و روش ها

۱-۲. مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۴

۲-۲. وسائل و دستگاهها ۲۵

۳-۲. تهیه محلول بافر ۲۵

۴-۲. تهیه گرافن اکسید ۲۵

۵-۲. تهیه محلول الکتروپلیمریزاسیون ۲۶

۶-۲. آماده سازی نمونه ادرار ۲۶

۷-۲. آماده سازی سرم خون انسان ۲۶

۸-۲. آماده سازی آمپول دوپامین ۲۶

۹-۲. الکترودهای مورد استفاده ۲۷

۱۰-۲. تهیه الکتروده سل-ژل ۲۷

۱۱-۲. تهیه الکتروده سل-ژل اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیرول/گرافن اکسید کاهش یافته ۲۷

فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳. مطالعه طیف FT-IR گرافن اکسید ۲۸

۲-۳. مطالعه طیف پراش اشعه ایکس ۲۹

۳-۳. مطالعات تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ۳۱

۴-۳. مطالعه طیف های امپدانس الکتروشیمیایی ۳۲

۵-۳. بررسی رفتار الکتروشیمیایی دوپامین بر روی الکترودهای اصلاح شده ۳۴

۶-۳. بررسی پارامترهای موثر در تهیه الکتروده اصلاح شده ۳۵

۱-۶-۳. بهینه سازی غلظت گرافن اکسید ۳۵

۲-۶-۳. بهینه سازی غلظت پیرول ۳۶

۳-۶-۳. بررسی pH محیط پلیمریزاسیون ۳۷

۴-۶-۳. بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل در تهیه الکتروده ۳۸

۵-۶-۳. بررسی اثر محدوده پتانسیل الکتروپلیمریزاسیون در اصلاح الکتروده ۳۹

۷-۳. کاهش گرافن اکسید ۴۰

۸-۳. بهینه سازی پارامترهای موثر در اکسیداسیون دوپامین ۴۱

- ۳-۸-۱. بهینه سازی نوع بافر ۴۱
- ۳-۸-۲. بهینه سازی غلظت بافر ۴۲
- ۳-۸-۳. بررسی اثر pH ۴۳
- ۳-۹. اثر سرعت روبش پتانسیل بر دماغه اکسیداسیون دوپامین ۴۴
- ۳-۱۰. تعیین تعداد الکترون های دخیل در مرحله تعیین کننده سرعت ۴۶
- ۳-۱۱. بررسی تکرار پذیری پاسخ الکتروود اصلاح شده ۴۸
- ۳-۱۱-۱. محاسبه انحراف استاندارد نسبی برای تغییرات I_p ۴۹
- ۳-۱۲. بررسی اثر مزاحمت ۴۹
- ۳-۱۳. بررسی ولتامتری پالس تفاضلی دوپامین بر روی الکتروود اصلاح شده ۵۱
- ۳-۱۳-۱. اندازه گیری دوپامین در غیاب آسکوربیک اسید و اوریک اسید ۵۱
- ۳-۱۳-۱-۱. تعیین حد تشخیص اندازه گیری دوپامین در غیاب آسکوربیک اسید و اوریک اسید ۵۲
- ۳-۱۳-۲. اندازه گیری دوپامین در حضور آسکوربیک اسید و اوریک اسید ۵۴
- ۳-۱۳-۲-۱. تعیین حد تشخیص اندازه گیری دوپامین در حضور آسکوربیک اسید و اوریک اسید ۵۵
- ۳-۱۳-۳. اندازه گیری اوریک اسید در غیاب دوپامین و آسکوربیک اسید ۵۶
- ۳-۱۳-۳-۱. تعیین حد تشخیص اندازه گیری اوریک اسید در غیاب دوپامین و آسکوربیک اسید ۵۸
- ۳-۱۳-۴. اندازه گیری اوریک اسید در حضور دوپامین و آسکوربیک اسید ۵۸
- ۳-۱۳-۴-۱. تعیین حد تشخیص اندازه گیری اوریک اسید در حضور دوپامین و آسکوربیک اسید ۵۹
- ۳-۱۳-۵. اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید در حضور آسکوربیک اسید ۶۰
- ۳-۱۳-۵-۱. تعیین حد تشخیص اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید در حضور آسکوربیک اسید ۶۱
- ۳-۱۴. اندازه گیری دوپامین و اوریک اسید در نمونه حقیقی ۶۳
- ۳-۱۴-۱. اندازه گیری دوپامین در نمونه سرم خون انسان ۶۳
- ۳-۱۴-۲. اندازه گیری دوپامین در نمونه آمپول ۶۵
- ۳-۱۴-۳. اندازه گیری اوریک اسید در نمونه ادرار ۶۶
- نتیجه گیری ۶۸
- پیشنهادات ۶۹
- منابع ۷۰

فهرست شکل ها

- شکل ۱,۱ مشخصات کلی دندریمر شامل هسته، نسل ها (دندریمری با چهار نسل، سمت راست) و گروههای سطحی انتهایی..... ۳
- شکل ۲.۱ شمای کلی از ساختار گرافن (a) گرافیت (b) نانولوله های کربنی (c) و فولرن (d)..... ۴
- شکل ۳.۱ (a) شبکه لانه زنبوری گرافن، قسمت نشان داده شده مربوط به سلول واحد گرافن میباشد که با دو اتم غیر هم ارز A و B نشان داده شده است. (b) توزیع ترازهای انرژی بدست آمده از نظریه تقریب تایت باندینگ..... ۵
- شکل ۴.۱ شمای کلی فرآیند تهیه ی گرافن اکسید کاهش یافته ۹
- شکل ۵.۱ مکانیسم پیشنهادی واکنش گرافن اکسید با آلکیل ایزوسیانات و تشکیل گروه های عاملی کربامات و آمید بر روی سطح صفحات گرافن اکسید ۱۱
- شکل ۶.۱ تهیه ی ورقه های گرافنی با استفاده از روش های الکتروشیمیایی ۱۲
- شکل ۷.۱ دیاگرام انرژی الکتریکی برای (a) پلی پیرول خشتی، (b) پلارون، (c) بی پلارون و (d) پلی پیرول کاملا دوپه شده ۱۴
- شکل ۸.۱ ساختار الکترونی (a) پلی پیرول خشتی، (b) پلی پیرول دوپه شده به صورت جزئی با پلارون، (c) پلی پیرول کاملا دوپه شده با بی پلارون..... ۱۵
- شکل ۹.۱ مکانیسم پلیمریزاسیون پیرول با کوپلاژ کاتیون رادیکال..... ۱۶
- شکل ۱۰.۱ شمای کلی از واکنشهای مختلف سل - ژل ۱۸
- شکل ۱۱.۱ مکانیسم اکسیداسیون اوریک اسید (A) و دوپامین (B)..... ۲۲
- شکل ۱.۳ طیف مادون قرمز گرافن اکسید سنتز شده به وسیله ی روش هامر اصلاح شده ۲۸
- شکل ۲.۳ طیف XRD حاصل از گرافیت (A) و گرافیت اکسید سنتز شده به وسیله روش هامر اصلاح شده (B)..... ۳۰
- شکل ۳.۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکتروود های اصلاح شده (A,B) و اصلاح نشده (C,D) در دو بزرگنمایی مختلف ۳۱
- شکل ۴.۳ طیف امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود سل - ژل برهنه (a)، الکتروود اصلاح شده با گرافن اکسید کاهش یافته (b) و الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیرول/ گرافن اکسید کاهش یافته (c) در حضور ۱۰mM محلول $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ و ۰/۱ M KCl در محدوده ی فرکانس ۰/۱ تا 2×10^6 Hz ۳۳

شکل ۵.۳ رفتار الکتروشیمیایی دوپامین برروس سطح سه الکتروود برهنه (a)، اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید (b) و الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول واجد ۲mM دوپامین (pH=۷) در محدوده پتانسیل -۰/۳ تا ۰/۷ V با سرعت روبش ۵۰ mV/s..... ۳۵

شکل ۶.۳ بررسی اثر غلظت گرافن اکسید در پاسخ الکتروود نسبت به دوپامین در محلول واجد ۲mM دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M و pH=۷..... ۳۶

شکل ۷.۳ تاثیر غلظت پیروول در پاسخ الکتروود نسبت به اکسایش دوپامین در محلول واجد ۲ mM از دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M و pH=۷..... ۳۷

شکل ۸.۳ بررسی اثر pH محلول الکتروپلیمریزاسیون در بافر فسفات ۰/۱ M و pH=۷..... ۳۸

شکل ۹.۳ بررسی اثر سرعت روبش در اصلاح الکتروود در پاسخ به اکسایش دوپامین در محلول واجد ۲mM دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M و pH=۷..... ۳۹

شکل ۱۰.۳ احیا الکتروشیمیایی گرافن اکسید در محلول الکتروولیت زمینه ۰/۱ M KCl به روش ولتامتری چرخه ای از پتانسیل -۱/۲ تا ۰ با سرعت روبش ۰/۰۵ ولت بر ثانیه به تعداد دو روبش a: روبش اول b: روبش دوم..... ۴۱

شکل ۱۱.۳ بررسی اثر غلظت بافر در نحوه پاسخ الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول واجد ۲ mM از دوپامین در بافر فسفات pH =۷..... ۴۲

شکل ۱۲.۳ تاثیر تغییرات pH محبط بر پاسخ الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول های با pH ۲ تا ۸ واجد ۲mM دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M..... ۴۳

شکل ۱۳.۳ اثر تغییرات سرعت روبش بر جریان دماغه ولتاموگرام های چرخه ای در محلول واجد ۲ mM دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M و pH =۷ در سرعت روبش های ۱۰ تا ۶۰۰ mV/s..... ۴۴

شکل ۱۴.۳ تغییرات شدت جریان دماغه اکسایشی ولتاموگرام چرخه ای دوپامین بر حسب سرعت روبش پتانسیل (A) و تغییرات شدت جریان دماغه اکسایشی ولتاموگرام چرخه ای دوپامین بر حسب ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل (B) در محلول واجد ۲mM دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M و pH =۷..... ۴۵

شکل ۱۵.۳ نمودار تافل رسم شده بر اساس ولتاموگرام چرخه ای حاصل از الکتروود سل - ژل اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول واجد ۲mM از دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M و pH=۷ با سرعت روبش ۲۰ mV/s..... ۴۶

شکل ۱۶.۳ نمودار E_p برحسب $\text{Log } v$ در سرعت روبش های مختلف از ۱۰ تا 600 mV/s در محلول بافر فسفات 0.1 M و $\text{pH} = 7$ واجد 2 mM دوپامین ۴۸

شکل ۱۷.۳ ولتاموگرام های چرخه ای دو الکتروود اصلاح نشده (A) و اصلاح شده (B) را در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ حاوی تنها آسکوربیک اسید 2 mM (a)، دوپامین 2 mM (a)، اوریک اسید 2 mM (c) و مخلوط سه ترکیب ذکر شده (d) ۵۰

شکل ۱۸.۳ ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ واجد غلظت های مختلفی از دوپامین از 1 تا $70 \text{ } \mu\text{M}$ در بازه پتانسیلی $0.1 - 0.7 \text{ V}$ در غیاب آسکوربیک اسید و اوریک اسید ۵۱

شکل ۱۹.۳ منحنی معیارگیری دوپامین در محدوده خطی از غلظت های 1 تا $70 \text{ } \mu\text{M}$ دوپامین در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ ۵۲

شکل ۲۰.۳ ولتاموگرام های پالس تفاضلی حاصل از الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ واجد غلظت های مختلف دوپامین از غلظت های 0.05 تا $65 \text{ } \mu\text{M}$ در حضور $100 \text{ } \mu\text{M}$ از آسکوربیک اسید و $80 \text{ } \mu\text{M}$ اوریک اسید ۵۴

شکل ۲۱.۳ منحنی معیارگیری دوپامین در محدوده خطی از غلظت های 0.05 تا $65 \text{ } \mu\text{M}$ در حضور آسکوربیک اسید به غلظت $100 \text{ } \mu\text{M}$ و اوریک اسید به غلظت $80 \text{ } \mu\text{M}$ در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ ۵۵

شکل ۲۲.۳ ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول بافر فسفات 0.1 M مولار $\text{pH} = 7$ واجد غلظت های مختلفی از اوریک اسید در بازه 0.2 تا $140 \text{ } \mu\text{M}$ در غیاب آسکوربیک اسید و دوپامین ۵۷

شکل ۲۳.۳ منحنی معیارگیری اوریک اسید در محدوده خطی از غلظت های 1 تا $140 \text{ } \mu\text{M}$ در غیاب دوپامین و آسکوربیک اسید در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ ۵۷

شکل ۲۴.۳ A: ولتاموگرام های پالس تفاضلی حاصل از الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ واجد غلظت های مختلف اوریک اسید از غلظت های 0.1 تا $120 \text{ } \mu\text{M}$ در حضور $100 \text{ } \mu\text{M}$ از آسکوربیک اسید و $80 \text{ } \mu\text{M}$ دوپامین B: منحنی معیارگیری اوریک اسید در محدوده خطی از غلظت های 0.1 تا $120 \text{ } \mu\text{M}$ در حضور آسکوربیک اسید به غلظت $100 \text{ } \mu\text{M}$ و دوپامین به غلظت $80 \text{ } \mu\text{M}$ در محلول بافر فسفات 0.1 M $\text{pH} = 7$ ۵۹

شکل ۲۵.۳ A: ولتاموگرام های پالس تفاضلی حاصل از الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ M، pH=۷ و اجده غلظت های مختلف اوریک اسید و دوپامین به ترتیب از غلظت های ۰/۴ تا ۵۸ μM و ۰/۴ تا ۵۰ μM در حضور ۱۰۰ μM از آسکوربیک اسید B: منحنی معیارگیری دوپامین در محدوده خطی از غلظت های ۰/۴ تا ۵۰ μM در حضور آسکوربیک اسید به غلظت ۱۰۰ μM C: منحنی معیارگیری اوریک اسید در محدوده خطی از غلظت های ۰/۴ تا ۵۸ μM در حضور آسکوربیک اسید به غلظت ۱۰۰ μM ۶۱

شکل ۲۶.۳ ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده در نمونه حقیقی سرم خون اسپایک شده با ۰/۱ μM دوپامین در محلول بافر فسفات ۰/۱ M، pH=۷ در اندازه گیری به روش افزایش استاندارد با غلظت های مختلف از دوپامین به غلظت ۰/۵، ۱ و ۱/۵ μM ۶۳

شکل ۲۷.۳ نمودار معیارگیری اندازه گیری دوپامین در محلول سرم خون اسپایک شده با ۰/۱ μM دوپامین به روش افزایش استاندارد ۶۴

شکل ۲۸-۳ (A) ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکتروود اصلاح شده در نمونه حقیقی آمپول در محلول بافر فسفات ۱/۰ pH=۷ در اندازه گیری به روش افزایش استاندارد با غلظت های مختلف از دوپامین به غلظت ۱۹، ۲۶ و ۳۳ μM (B) نمودار معیارگیری اندازه گیری دوپامین در نمونه آمپول به روش افزایش استاندارد ۶۵

شکل ۲۹.۳ پالس ولتاموگرام حاصل از اندازه گیری اوریک اسید در نمونه ادرار در بافر فسفات pH=۷ با افزایش محلول استاندارد اوریک اسید به مقدار ۱۰، ۱۵ و ۲۰ μM ۶۶

شکل ۳۰.۳ نمودار معیارگیری حاصل از اندازه گیری اوریک اسید در نمونه ادرار در بافر فسفات pH=۷ با افزایش محلول استاندارد اوریک اسید به مقدار ۱۰، ۱۵ و ۲۰ μM ۶۷

فهرست جداول

- جدول ۱-۱. اثرات مقادیر مختلف دوپامین در بدن ۲۰
- جدول ۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده در کار پژوهشی حاضر ۲۴
- جدول ۱-۳ بررسی اثر محدوده پتانسیل در اصلاح الکتروود و پاسخ الکتروود های اصلاح شده نسبت به محلول واجد ۲mM دوپامین در بافر فسفات ۰/۱ M و pH=۷ ۳۹
- جدول ۲-۳ مقادیر بهینه پارامترهای موثر در اصلاح الکتروود سل - ژل اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته ۴۰
- جدول ۳-۳ اثر نوع بافر در نحوه پاسخ الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول واجد ۲ mM دوپامین در pH =۷ ۴۲
- جدول ۳-۴ نتایج پالس ولتاموگرام تفاضلی الکتروود اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی پیروول/گرافن اکسید کاهش یافته در محلول بافر فسفات ۰/۱ M, pH=۷ واجد دوپامین ۲mM در فاصله زمانی ۲۴ ساعت ۴۸
- جدول ۳-۵ داده های مستخرج از نمودار معیارگیری برای اندازه گیری دوپامین در غیاب آسکوربیک اسید و اوریک اسید ۵۳
- جدول ۳-۶ داده های حاصل از نمودار معیارگیری اندازه گیری دوپامین در حضور آسکوربیک اسید و اوریک اسید ۵۵
- جدول ۳-۷ داده های حاصل از نمودار معیارگیری اندازه گیری اوریک اسید در حضور آسکوربیک اسید و دوپامین ۵۸
- جدول ۳-۸ داده های حاصل از نمودار معیارگیری اندازه گیری اوریک اسید در حضور آسکوربیک اسید و دوپامین ۵۹
- جدول ۳-۹ داده های مربوط به دوپامین حاصل از نمودار معیارگیری اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید در حضور آسکوربیک اسید ۶۲
- جدول ۳-۱۰ داده های مربوط به اوریک اسید حاصل از نمودار معیارگیری اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید در حضور آسکوربیک اسید ۶۲
- جدول ۳-۱۱ نتایج مربوط به اندازه گیری دوپامین در سرم خون انسان ۶۴
- جدول ۳-۱۲ نتایج مربوط به اندازه گیری دوپامین در نمونه آمپول ۶۶
- جدول ۳-۱۳ نتایج مربوط به اندازه گیری اوریک اسید در نمونه ادرار ۶۷

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱. الکترودهای اصلاح شده

با پیشرفت علم در دنیا و پیدایش تجهیزات الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه اخیر به وقوع پیوست نیاز به ساخت حسگرهای دقیق تر، کوچکتر و دارای قابلیت‌های بیشتر احساس شد. امروزه از حسگرهایی با حساسیت بالا استفاده می‌شود به طوری که در برابر مقادیر ناچیزی از گاز، گرما و یا تشعشع حساس اند. بالا بردن درجه حساسیت، بهره و دقت این حسگرها به کشف مواد و ابزارهای جدید نیاز دارد [۱]. نانو حسگرها، حسگرهایی در ابعاد نانومتری هستند که به خاطر کوچکی و نانومتری بودن ابعادشان از دقت و واکنش پذیری بسیار بالایی برخوردارند به طوری که حتی نسبت به حضور چند اتم از یک گاز هم عکس العمل نشان می‌دهند [۲]. دلیل اینکه نانو حسگرها حساسیت بالایی در مقایسه با انواع دیگر دارند این است که عنصر حسگر در این ابزارها به علت وجود خواصی چون نسبت سطح به حجم بالا تراوایی بالا، ظرفیت پذیرش فوق العاده مولکول‌های مهمان و سایت‌های فعال بسیار زیاد، از حساسیت بالایی برخوردار هستند که این خواص باعث میشوند که بتوانند حتی مقادیر اندک مولکول‌های مهمان را در نمونه مورد بررسی به دقت تشخیص دهند [۲،۳].

۱-۲. اصلاحگرهای مبتنی بر نانومواد

در ۳۰ سال گذشته اصلاح سطح الکترودها برای کنترل برهمکنش آن با محیط اطراف، به یکی از زمینه‌های تحقیقاتی بسیار فعال در شاخه‌ی الکتروشیمی تبدیل شده است [۳] به طوری که با اصلاح الکترودهای مختلف توانسته اند عملکرد آن را نسبت به گونه‌ی هدف از نظر گزینش پذیری و حساسیت بهبود بخشیده و خواص الکتروکاتالیتیکی جدیدی به سیستم معرفی کنند که باعث ایجاد محدودیت در دسترسی گونه‌های مزاحم به سطح در دسترس میشود [۴]. بسته به نوع و عملکرد اصلاحگرهای استفاده شده در سیستم، انواع مختلفی از سنسورهای بیولوژیکی [۵]، شیمیایی [۶]، گازی [۷]، و حرارتی [۸] وجود دارند. در سالهای اخیر پیشرفت‌های زیادی که در نانو تکنولوژی به وجود آمده است، موجب افزایش حساسیت و گزینش پذیری الکترودها نسبت به گونه‌های مختلف آنالیت‌ها شده است [۸] که از این میان میتوان به حسگرهایی که در ساختار آنها انواع مختلف نانو ساختارها اعم از نانو ساختارهای مختلف کربنی [۹]، دندریمرها [۷]، کوانتوم دات‌ها [۱۰]، پلیمرهای هادی [۱۱] و نانوذراتهای مختلف فلزی [۲] استفاده شده است اشاره کرد که به وسیله‌ی روش‌های مختلف تثبیت نظیر لکه گذاری، الکتروپلیمریزاسیون غوطه ور سازی و سایر روش‌های فیزیکی و شیمیایی بر روی سطح الکترودهای بستر همچون کربن شیشه، سل - ژل، خمیر کربنی و الکترودها طلا تثبیت میشوند. به طور کلی سنسورهایی که در ساختار آنها از نانو مواد استفاده شده است نانو حسگر گفته میشود [۱۲].

۱-۲-۱. استفاده از نانولوله‌ها در تولید نانوحسگرها

نانو لوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره به علت داشتن خواص مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فردشان کاربردهای متنوعی پیدا کردند که از جمله می توان به استفاده از آنها به عنوان حسگرهایی با دقت بسیار بالا برای تشخیص مواد در غلظت‌های بسیار پائین و با سرعت بالا اشاره کرد [۳]. به طور کلی کاربرد نانو لوله‌ها در حسگرها را می توان به دو دسته تقسیم کرد:

۱-۱-۲-۱. نانولوله های کربنی به عنوان حسگرهای شیمیایی

این حسگرها می توانند دردمای اتاق غلظت‌های بسیار کوچکی از مولکولهای گازی با حساسیت بسیار بالا را آشکارسازی کنند. حسگرهای شیمیایی شامل مجموعه ای از نانولوله‌های تک دیواره هستند و میتوانند مواد شیمیایی مانند دی اکسید نیتروژن (NO_2) و آمونیاک (NH_3) را آشکارکنند [۱۳]. هدایت الکتریکی یک نانولوله نیمه هادی تک دیواره که در مجاورت 200 ppm از NO_2 قرار داده می شود، می تواند در مدت چند ثانیه تا سه برابر افزایش یابد و به ازای اضافه کردن فقط $2\% \text{ NH}_3$ هدایت دو برابر خواهد شد [۱۴]. حسگرهای تهیه شده از نانولوله‌های تک دیواره دارای حساسیت بالایی بوده و دردمای اتاق هم زمان واکنش سریعی دارند. این خصوصیات نتایج مهمی در کاربردهای تشخیصی دارند [۱۳].

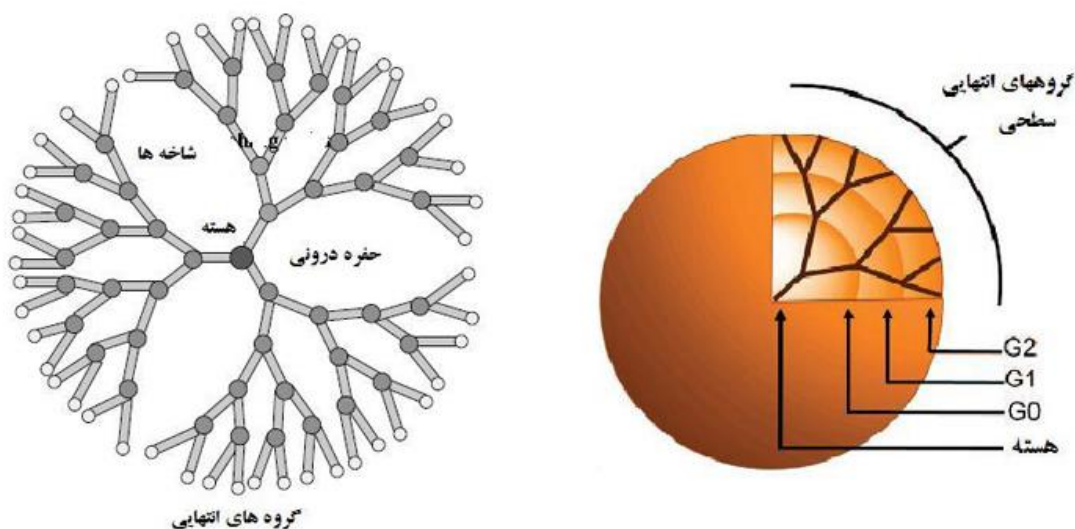
۲-۱-۲-۱. نانولوله های کربنی به عنوان حسگرهای مکانیکی

شبه سازی‌های دینامیکی نشان می دهد که برخی پلیمرها مانند پلی اتیلن می توانند به صورت شیمیایی با نانولوله کربنی پیوند یابند. همچنین مولکول بنزن نیز می تواند به وسیله پیوندهای واندروالس روی نانولوله کربنی جذب شود. این تحقیقات کاربردهای بسیار متنوع و وسیع نانولوله‌های کربنی را نشان می دهد. تحقیق در این زمینه هنوز در حال توسعه و پیشرفت است و مطمئناً در آینده ای نه چندان دور شاهد به کارگیری آنها در ابزارها و صنایع مختلف خواهیم بود [۱۵].

هنگامی که یک نانولوله توسط جسمی به سمت بالا یا پائین حرکت می کند، هدایت الکتریکی آن تغییر می یابد. این تغییر در هدایت الکتریکی، با تغییر شکل مکانیکی نانولوله کاملاً متناسب است [۱۶]. این اندازه گیری به وضوح امکان استفاده از نانولوله‌ها را به عنوان حسگرهای مکانیکی نشان می دهد و یا می توان با استفاده از مواد واسط مانند پلیمرها در فاصله میان نانولوله‌های کربنی و سیستم، نانولوله‌های کربنی را برای ساخت بیوحسگرها توسعه داد [۱۷].

۲-۲-۱. استفاده از دندریمرها در تولید نانوحسگرها

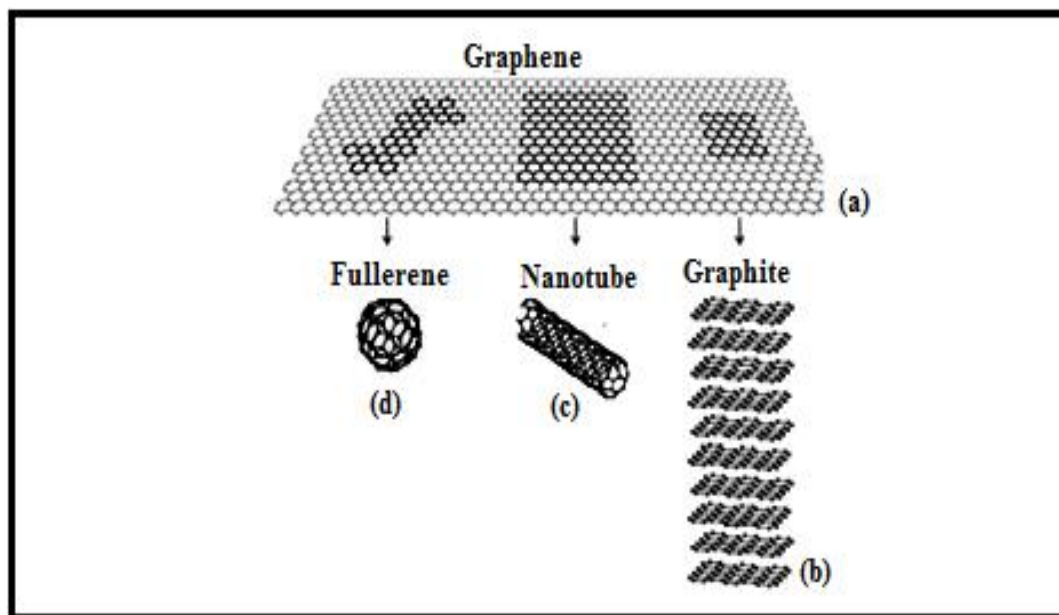
دندریمرها به عنوان ماکرومولکولهای نو ظهور پلیمری متشکل از دو بخش هسته و لایه ای منشعب شده که در اصطلاح به آنها نسل های مختلف دندریمرها میگویند تشکیل شده است که تشکیل ساختارهای کور-شل یا لایه لایه میدهند (شکل ۱.۱). دندریمرها به علت وجود خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی همچون وجود دانسیته ی بالای گروه های عاملی در سطح ، حفرات درون مولکولی و تک پخش بودن آنها توجه زیادی را در سالهای اخیر به خود جلب نموده اند. که در زمینه های بسیاری همچون سنسورها، انتقال دارو و ژن و ... کاربرد فراوانی دارند [۲].



شکل ۱،۱ مشخصات کلی دندریمر شامل هسته، نسل ها (دندریمری با چهار نسل، سمت راست) و گروه های سطحی انتهایی

۳-۲-۱. استفاده از گرافن در تولید نانوحسگرها

گرافن ساختاری با ضخامت یک اتم کربن است که در شبکه ی لانه زنبوری شکل با پیوند های sp^2 به سه اتم کربن وصل شده و ساختاری مسطح و متراکم را به وجود آورده است [۲۰]. این ماده، بخش تشکیل دهنده ی سایر آلوتروپ های کربنی را تشکیل میدهد که شامل گرافیت، نانولوله های کربنی و فولرن ها میباشد [۲۱]. گرافن به عنوان واحد ساختاری گرافیت در سال ۱۹۴۰ به صورت تئوری شناسایی شد [۲۲]. شکل ۲-۱ شمای کلی از آلوتروپ های کربنی منتج از گرافن را نشان میدهد.



شکل ۲،۱ شمای کلی از ساختار گرافن (a) گرافیت (b) نانولوله های کربنی (c) و فولرن (d)

گرافن، به عنوان نازکترین ماده ی شناخته شده، خواص الکتریکی فوق العاده ای از خود نشان میدهد که از این بین میتوان به رسانایی الکتریکی بسیار عالی، انعطاف پذیری بسیار بالا در کنار استحکام مکانیکی بسیار زیاد شفافیت نوری، هدایت گرمایی بسیار زیاد و ضریب انبساط گرمایی پایین اشاره کرد [۲۰] که این خواص منجر به استفاده از این ماده در بسیاری از زمینه ها هم در صنعت و هم در مقیاس آزمایشگاهی شده است که از این میان میتوان به استفاده از گرافن در صنایع الکترونیکی مانند صفحات نمایش لمسی انعطاف پذیر و همچنین در زمینه های تحقیقاتی به عنوان ماده ی جایگزین نانوفیلر در نانوکامپوزیت ها، سلول های خورشیدی، حامل های ژن و دارو، باتری ها قابل شارژ، ابرخازن ها و سنسورها اشاره کرد [۲۱]. اما بسیاری از خواص اشاره شده مربوط به ساختارهای تک لایه و کم لایه ی گرافن میباشد [۲۰]. بنابراین در عمل تولید تک لایه های گرافنی امروزه به چالشی بزرگ تبدیل شده است.

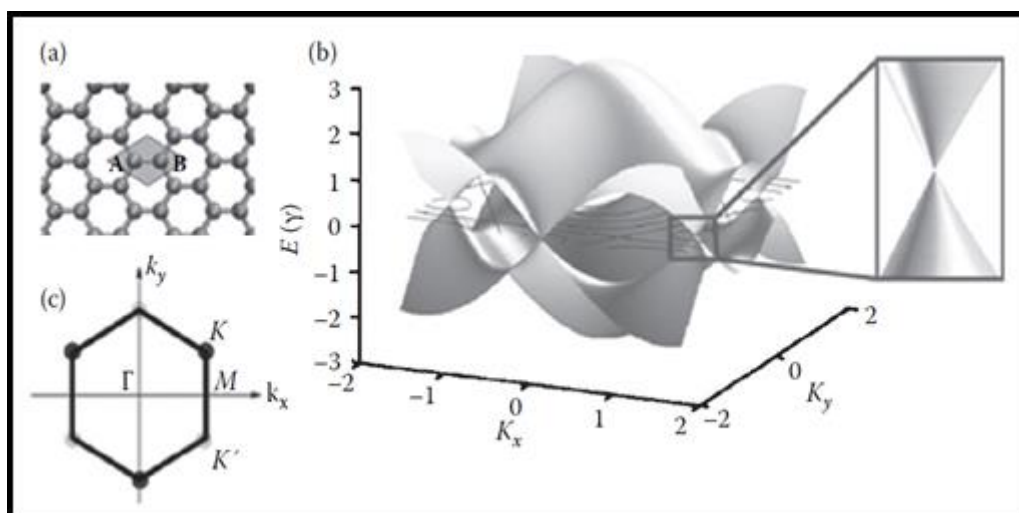
روش های مختلفی برای تهیه ی گرافن به کار برده شده است که از این میان میتوان به ترسیب بخارات شیمیایی^۱، رشد همبافته^۲، باز کردن نانولوله های کربنی، لایه برداری مکانیکی و اکسیداسیون شیمیایی اشاره کرد که در بین روشهای ذکر شده اکسیداسیون شیمیایی و بدنبال آن کاهش شیمیایی و الکتروشیمیایی به دلیل مقیاس پذیری، هزینه کم و سریع بودن نسبت به سایر روش ها ارجحیت دارد [۲۰].

^۱ Chemical Vapor Deposition

^۲ Epitaxial Growth

۱-۲-۳-۱. خواص فیزیکی گرافن

گرافن با ساختار شش گوشه از اتم های کربن sp^2 به عنوان واحد های ساختاری سایر آلوتروپ های کربن شناخته شده است که میتواند با تا شدن تشکیل ساختار شناخته شده ی فولرن داده یا با پیچیده شدن حول محور مشخصی تشکیل نانولوله ها کربنی را بدهد. همچنین این ساختار با انباشته شدن بر روی هم و تشکیل پیوند های π با صفحات دیگر میتواند به صورت ساختارهای گرافیتی در آید. تک اتمی از کربن آرایش الکترونی $[He] 2s^2 2p^2$ را دارد در حالی که در مورد گرافن اتم های کربن با ایجاد پیوندهای هیبریدی sp^2 به سه اتم کربن دیگر متصل میشوند که تشکیل ساختار مسطح شش گوشه شبیه به ساختار لانه زنبوری میدهد که الکترون باقیمانده در اوربیتال p_z به صورت عمود بر اوربیتال های هیبریدی sp^2 با اوربیتالهای هم شکل خود در اتم های کربن مجاور پیوند های π غیر مستقر تشکیل میدند. این ساختار از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده و مسئول ایجاد خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی صفحات گرافنی میباشد [۲۳].



شکل ۳،۱ (a) شبکه لانه زنبوری گرافن، قسمت نشان داده شده مربوط به سلول واحد گرافن میباشد که با دو اتم غیر هم ارز A و B نشان داده شده است. (b) توزیع ترازهای انرژی بدست آمده از نظریه تایت باندینگ

با حل معادله ی شرودینگر میتوان توزیع انرژی در ترازهای پیوندی π و ناپیوندی π^* را به دست آورد. به طوریکه با استفاده از نظریه ی تایت باندینگ^۱ (شکل ۳-۱) و تخمین های بکار برده بر اساس آن، ترازهای فرمی به دست آمده از آن نشان میدهند که در صفحات گرافنی ترازهای هدایت و ظرفیت از هم فاصله ی بسیار کمی در حد صفر دارند که به اصطلاح گفته میشود این صفحات شبه فلز بوده یا نیمه هادی هایی با

^۱ Tight bonding

گپ انرژی صفر میباشند. مقایسه ی انرژی الکترون ها در ترازهای فرمی گرافن با ذرات بی وزن بدست آمده از رابطه ی دیراک^۲ نشان میدهد که حامل های بار در گرافن میتوانند همچون فرمیون های دیراک با سرعت فرمی ۳۰۰ مرتبه کمتر از سرعت نور حرکت کنند که این خاصیت گرافن منجر به ایجاد خواص الکتروکاتالیتیکی منحصر به فردی در آن شده است [۲۲].

در دمای اتاق رسانایی گرمایی (K) تک لایه های گرافنی تا حد زیادی به دلیل فونون های صوتی میباشد. که این مقدار بالای K به عدم وجود نقص های کریستالی نسبت داده میشود که چنین مقادیر بالایی از K برای گرافن ($600 \text{ to } 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) دال بر نقش مهم آن در ابزارهای نانوالکترونیک آینده میباشد. اما با افزایش تعداد لایه های گرافن این مقدار به زیر $160 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ هم کاهش می یابد. محاسبات روی گرافن های کم لایه (از ۲ تا ۱۰ لایه گرافنی) نشان میدهند که با عبور از ساختارهای دو بعدی به ساختارهای توده ای شکل، مقدار K از ۲۸۰۰ به $1300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ کاهش می یابد [۲۳].

گرافن امروزه لقب محکم ترین مواد را به دست آورده است. به طوریکه محاسبات نشان میدهند گرافن استحکام شکنندگی 42 N/m با مدول یانگ تقریباً برابر با 1.0 TPa را دارا میباشد. خواص منحصر به فرد مکانیکی گرافن باعث کاربرد بلقوه این ماده در سیستم های مکانیکی نانوالکترونیک شده است. به طوریکه گرافن به علت سبکی، سفتی و انعطاف پذیری مطلوب، میتواند در تهیه ی اجزا ساختمانی این سیستم ها به کار رود [۲۳، ۲۱].

۱-۲-۳-۲. سنتز گرافن

از زمان کشف گرافن، که ساختاری متشکل از یک یا تعداد کمی از لایه های کربنی پیوند یافته با هیبریداسیون sp^2 میباشد، به علت دارا بودن خواص غیر عادی همچون رسانایی الکتریکی و گرمایی، دانسیته ی بالای حامل های بار، تحرک بالای حامل های بار، شفافیت نوری و خواص مکانیکی، این ماده توجه بسیار زیادی را هم در زمینه های صنعتی و هم در زمینه های تحقیقاتی به خود جلب کرده است به طوری که این ماده را به عنوان ماده ی مورد استفاده در نسل بعدی ابزارآلات الکترونیکی به حساب می آید [۲۱].

تک لایه های گرافنی به علت تماس ترازهای انرژی π و π^* در تراز فرمی، خواص الکتریکی غیر معمولی از خود نشان میدهد به صورتی که میتوان خواص شبه فلزی آن اشاره کرد. بنابراین سنتز تک لایه های گرافنی امروزه به چالشی عظیم تبدیل شده است. تا به امروز تکنیک های بسیاری برای سنتز گرافن معرفی

شده است که از این بین میتوان به لایه برداری مکانیکی، لایه برداری شیمیایی، ترسیب بخارات شیمیایی و حرارتی اشاره کرد. روش های سنتزی دیگری نیز همچون باز کردن نانولوله های کربنی و سنتز میکروویو معرفی شده اند که این تکنیک ها نیاز به تحقیقات بیشتر دارند [۲۴].

در سال ۱۹۹۹ لایه برداری مکانیکی از گرافیت پیرولیتیکی بسیار منظم به وسیله ی میکروسکوپی نیروی اتمی گزارش شده است که اولین پیشرفت در تهیه گرافن تک لایه به حساب می آید. با این وجود اولین سنتز در سال ۲۰۰۴ گزارش شده است که مربوط به تهیه ی گرافن با استفاده از لایه برداری مکانیکی به وسیله ی توار چسب می باشد. لایه برداری شیمیایی روشی است که در آن گرافیت پخش شده در محلول به وسیله ی ورود یونهای قلیایی با اندازه ی بزرگ بین لایه های گرافیتی لایه برداری میشود. مشابه با آن روش سنتزی دیگری نیز معرفی شده است که در آن ابتدا گرافیت را به وسیله ی فرآیند های اکسیداسیون شیمیایی به گرافیت اکسید تبدیل کرده و سپس بادیسپرس کردن آن در محلول و کاهش توسط هیدرازین به گرافن تبدیل میکنند که در بخشهای بعد به معرفی چندی از این روشها میپردازیم [۲۳].

۱-۲-۳-۲-۱. لایه برداری مکانیکی

لایه برداری مکانیکی یک از اولین روشهای سنتز گرافن میباشد که در نانوتکنولوژی از جمله روشهای بالا به پایین میباشد. در این روش به وسیله ی نوار چسب یا نوک میکروسکوپ نیروی اتمی با ایجاد تنشهای عرضی و طولی در سطح موادی لایه ای، ساختارهای تک یا چند لایه ای بر روی سابستریت ایجاد میکنند. گرافن به عنوان یکی از مواد با ساختار لایه ای، تشکیل شده ای صفحات گرافنی میباشد که هر یک از لایه ها با فاصله ی 3.34 \AA و انرژی پیوند واندروالسی 2 eV/nm^2 بر روی هم قرار گرفته اند [۷].

برای لایه برداری مکانیکی، تقریباً $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ نیروی خارجی نیاز است تا بتوان تک لایه ای از گرافن را از گرافیت جداسازی کرد. در سال ۱۹۹۹ روف^۱ و همکارانش اولین بار تکنیک لایه برداری مکانیکی برای تهیه ی گرافن را به وسیله ی نوک میکروسکوپ نیروی اتمی را معرفی کردند که در آن چند لایه های نازکی از گرافن با ضخامت تقریبی 200 nm که متشکل از تقریباً $500 - 600$ لایه ی گرافنی بود ایجاد کردند [۸].

در این راستا کارهای بسیاری انجام شد تا بتوان تک لایه ها یا چند لایه های نازک از گرافن ایجاد شود که از این میان میتوان به کارهای گیم و نوسیلوف اشاره کرد که اولین گزارش از تهیه ی تک لایه تا چند لایه

^۱ Roof

های گرافنی بر روی سابستریت SiO_2/Si میباید که منجر به دریافت جایزه نوبل فیزیک در سال ۲۰۱۰ شد. نوسیلوف^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۴ با استفاده از نوار چسب موفق به جداسازی تک لایه های گرافنی از گرافیت پیرولیتیکی با نظم بسیار بالا شدند. ابتدا آنها با استفاده از قلم زنی خشک با استفاده از پلاسمای اکسیژن موفق به تولید گرافیت پیرولیتیکی با نظم بسیار بالا با ضخامت ۱ mm شدند و سپس با استفاده از چسب اسکاچ به تدریج لایه های از گرافیت را کنده و به وسیله ی استن آنها را از روی چسب جداسازی کردند [۲۳]. گرافن های تولید شده به وسیله ی این روش در ترانزیستورهای اثر میدانی به کار گرفته شدند که باعث ایجاد پیشرفتهای عظیمی در ابزارهای نانو الکترونیکی بر پایه ی کربن شدند [۸].

۱-۲-۳-۲-۲. لایه برداری شیمیایی

همانند لایه برداری مکانیکی، این روش نیز یکی از روش های مهم در تهیه ی گرافن میباید. لایه برداری شیمیایی فرآیندی است که در آن از فلزات قلیایی استفاده میشود تا با جا دادن آنها در فواصل بین لایه ای گرافیت بتوان ساختارهای چند لایه ی گرافنی را در محلول پخش کرد. فلزات قلیایی در بین سایر عناصر جدول تناوبی به خاطر شعاع یونی کوچکتر براحتی میتوانند در بین لایه های گرافیتی قرار گرفته و باعث ورقه شدن آن شوند [۲۳]. کمر و همکارانش در سال ۲۰۰۳ توانستند کم لایه هایی از گرافیت را با استفاده از پتاسیم به عنوان ماده ی بین لایه ای تولید کنند. پتاسیم در واکنش با گرافیت در دمای 200°C تحت اتمسفر بی اثر گاز هلیوم ترکیبی بین لایه ای با فرمول KC_8 ایجاد میکند که این ترکیب در طی واکنش گرماکافتی با محلول آبی اتانول، تشکیل پتاسیم اتوکسید میدهد که ترکیبی بازی بوده و منجر به تهیه ی هیدروژن میشود که به جداسازی لایه های گرافیتی کمک میکند [۲۳]. بر خلاف سدیم و لیتیم، پتانسیل یونیزاسیون پتاسیم ($4/34\text{ eV}$) کمتر از الکترون خواهی گرافیت ($4/6\text{ eV}$) است. بنابراین پتاسیم مستقیماً با گرافیت واکنش داده و ترکیبات بین لایه ای ایجاد میکند. سزیم با دارا بودن پتانسیل یونیزاسیون کمتر از پتاسیم ($3/894\text{ eV}$) موجب واکنش شدیدتری از پتاسیم میشود که میتواند واکنش را در دمای کمتر و فشار محیطی انجام دهد. علاوه بر سزیم، آلیاژ سدیم-پتاسیم (Na-K_2) با داشتن نقطه ذوب یوتکتیک برابر با $12/62^\circ\text{C}$ نیز میتواند واکنش را در شرایط محیطی پیش برد. با این وجود تهیه ی تک لایه های گرافنی به وسیله ی این روش هنوز چالش بزرگی به حساب می آید و آلودگی های شیمیایی یکی از محدودیت های عملی این روش به حساب می آید [۲۳، ۲۲].

^۱ Nosilof