

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه شهید مدنی آذربایجان  
دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی

رساله مقطع دکتری رشته شیمی  
گرایش شیمی تجزیه

عنوان :

کاربردهای تجزیه‌ای و بیوتجزیه‌ای نانوکریستال‌های نیم‌رسانا  
(نقاط کوانتومی) و هیبریدهای آنها

استاد راهنما :

دکتر حبیب رزمی

استاد مشاور :

دکتر حسین عبدالمحمدزاده

پژوهشگر :

رحیم محمدرضائی

شهریور ماه ۱۳۹۲

تبریز - ایران

تقدیم به :

شهدای هشت سال دفاع مقدس و  
شهدای راه علم و دانش که چراغ روشنی برای  
جویندگان راه حقیقت شدند

## تشکر و قدردانی

با تقدیر و تشکر از:

- استاد راهنمای والامقام و بزرگوارم جناب آقای دکتر حبیب رزمی، الگوی اخلاق و معرفت و چهره ماندگار علم و دانش که از هیچ تلاشی در به ثمر رسیدن این رساله مضاعفه نکردند.
- استاد ارجمند جناب آقای دکتر حسین عبدالمحمدزاده که مشاوره این رساله را بر عهده داشته‌اند و در طول تحصیل از راهنمایی‌های ارزشمند ایشان بهره‌مند شده‌ام.
- استاد ارجمند جناب آقای دکتر بیوک حبیبی که داوری این رساله را بر عهده داشته‌اند و به عنوان مدیر محترم گروه شیمی مقدمات دفاع از این رساله را فراهم نمودند.
- جناب آقای دکتر محمدرضا رشیدی که زحمت مطالعه و داوری این رساله را تقبل نموده‌اند.
- جناب آقای دکتر رضا امامعلی سبزی که زحمت مطالعه و داوری این رساله را تقبل نموده‌اند.
- کلیه اساتید گروه شیمی که از محضر علمی ایشان بهره‌مند شده‌ام.
- از کلیه مسئولین آزمایشگاه‌های گروه شیمی و کلیه عزیزانی که در طول دوره تحصیل از کمک‌ها و مساعدت‌های آنها بهره‌مند شده‌ام.
- از دوستان عزیزم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی تجزیه، آلی، معدنی و شیمی فیزیک به خصوص آقایان دکتر حسن حیدری، دکتر اسماعیل حبیبی، محمد جباری، مجتبی جباری، اشکان شمالی، محمد قاسم نژاد و دوست عزیزم مرحوم غلامحسین صادقی

فصل اول:

پیشینه‌ی پژوهش

۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- تقسیم‌بندی نانومواد	۴
۳-۱- ارتباط بین ابعاد ماده و محدودیت کوانتومی	۵
۱-۳-۱- محدودیت کوانتومی و نقاط کوانتومی	۵
۲-۳-۱- تعریف نقاط کوانتومی	۱۰
۳-۳-۱- خواص فیزیکوشیمیایی نقاط کوانتومی	۱۰
۴-۱- اصلاح سطح نقاط کوانتومی	۱۱
۵-۱- سمیت نقاط کوانتومی	۱۲
۶-۱- روش‌های سنتز نقاط کوانتومی	۱۲
۱-۶-۱- روش کلونیدی	۱۳
۲-۶-۱- فرآیند رشد استوالد	۱۴
۷-۱- گرافن	۱۶
۱-۷-۱- ویژگی‌ها و خصوصیات گرافن	۱۸
۲-۷-۱- کاربردهای گرافن	۱۸
۸-۱- نقاط کوانتومی گرافن	۱۹
۹-۱- کاربرد نقاط کوانتومی در اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای	۲۰
۱۰-۱- سنسورها و بیوسنسورهای الکتروشیمیایی بر پایه‌ی گرافن و نقاط کوانتومی	۲۳
۱-۱۰-۱- تقسیم‌بندی حسگرها	۲۴
۲-۱۰-۱- اساس و تاریخچه‌ی بیوحسگرها	۲۵
۳-۱۰-۱- اجزای بیوحسگرها	۲۶
۴-۱۰-۱- الکترودهای مبتنی بر آنزیم‌ها	۲۷
۱-۴-۱۰-۱- بیوحسگرهای گلوکز نسل اول	۲۷
۲-۴-۱۰-۱- بیوحسگرهای گلوکز نسل دوم	۲۸
۳-۴-۱۰-۱- بیوحسگرهای گلوکز نسل سوم	۲۸
۵-۱۰-۱- فرآیند تثبیت در بیوحسگرهای آنزیمی	۳۰
۱-۵-۱۰-۱- جذب سطحی	۳۰
۲-۵-۱۰-۱- اتصال کووالانسی	۳۰
۳-۵-۱۰-۱- کپسوله کردن	۳۱

صفحه	عنوان
۳۱	۱-۱۰-۴- اتصال عرضی .....
۳۲	۱-۱۰-۶- مکانیسم انتقال الکترون در بیوسنسورهای نسل سوم .....
۳۲	۱-۱۱- گرافن و نقاط کوانتومی در نقش مواد الکترودی برای طراحی بیوسنسورهای نسل سوم .....
۳۶	۱-۱۲- کاربرد گرافن و نقاط کوانتومی در آماده‌سازی نمونه .....
۳۷	۱-۱۲-۱- روشهای نوین پیش تیمار نمونه .....
۳۷	۱-۱۲-۲- پیش‌تغلیظ و استخراج فاز جامد در شیمی تجزیه .....
۳۹	۱-۱۲-۳- گرافن و نقاط کوانتومی به عنوان فاز ثابت در استخراج فاز جامد (SPE) .....
۴۰	۱-۱۲-۴- استفاده از گرافن و نقاط کوانتومی در استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) .....
۴۲	۱-۱۳- اهداف پروژه‌ی پژوهشی حاضر .....

## فصل دوم:

### مواد، دستگاه‌ها و روش‌ها

۴۳	۲-۱- مواد شیمیایی و نمونه‌ها .....
۴۴	۲-۲- تهیه‌ی محلول‌های استاندارد .....
۴۴	۲-۳- دستگاه‌ها و تجهیزات .....
۴۶	۲-۴- شرایط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا برای آنالیز بیس فنول آ .....
۴۶	۲-۵- سنتز نقاط کوانتومی تلورید کادمیوم (CdTe) اصلاح شده با تیوگلیکولیک اسید (TGA) .....
۴۷	۲-۶- سنتز و خالص‌سازی نقاط کوانتومی CdTe اصلاح شده با DPA .....
۴۸	۲-۷- تهیه‌ی اکسید گرافن .....
۴۸	۲-۸- تهیه‌ی نانوکامپوزیت هموگلوبین-کادمیوم سولفید (CdS-Hb) .....
۴۹	۲-۹- روش تهیه‌ی الکتروود کربن سرامیک .....
۴۹	۲-۱۰- اصلاح الکتروود گرافن اکسید احیاء شده بر روی کربن سرامیک (RGO CCE) با نانوکامپوزیت CdS-Hb .....
۵۰	۲-۱۱- سنتز نقاط کوانتومی گرافن .....
۵۰	۲-۱۲- تهیه‌ی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نقاط کوانتومی گرافن-آنزیم گلوکز اکسیداز .....
۵۱	۲-۱۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ و کمپوزیت نانوذرات مغناطیسی- نقاط کوانتومی گرافن .....
۵۲	۲-۱۴- استفاده از هیبرید نانوذرات مغناطیسی- نقاط کوانتومی گرافن به عنوان فاز جامد در MSPE .....
۵۲	۲-۱۵- محاسبه‌ی پیش‌تغلیظ و بازیابی استخراج در فرآیند MSPE .....

فصل سوم:

نتایج و بحث

۱-۳- ستنز نقاط کوانتومی تلورید کادمیوم (CdTe) اصلاح شده با تیوگلیکولیک (TGA) اسید و بررسی رفتار اسپکتروسکوپی آن.....	۵۳
۱-۱-۳- کلیات.....	۵۳
۲-۱-۳- بررسی رفتار نوری نقاط کوانتومی CdTe-TGA.....	۵۴
۳-۱-۳- بررسی‌های مبتنی بر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، FTIR و XRD.....	۵۵
۴-۱-۳- مطالعه‌ی اندرکنش نقاط کوانتومی CdTe-TGA با دوپامین و بررسی کاربردهای تجزیه‌ای آن.....	۵۷
۱-۴-۱-۳- مطالعات جذبی.....	۵۷
۲-۴-۱-۳- مطالعات فلئورسانسی.....	۵۸
۱-۲-۴-۱-۳- مطالعه‌ی اثر pH.....	۶۲
۲-۲-۴-۱-۳- تأثیر غلظت نقاط کوانتومی CdTe-TGA.....	۶۳
۳-۲-۴-۱-۳- تأثیر زمان واکنش.....	۶۳
۵-۱-۳- بررسی کارآیی تجزیه‌ای CdTe اصلاح شده با TGA در اندازه‌گیری دوپامین.....	۶۴
۲-۳- ستنز نقاط کوانتومی تلورید کادمیوم (CdTe) اصلاح شده با دی‌پنیسیلین آمین (DPA) و بررسی رفتار اسپکتروسکوپی آن.....	۶۵
۱-۲-۳- کلیات.....	۶۵
۲-۲-۳- بررسی‌های مبتنی بر FTIR، XRD و TEM نقاط کوانتومی CdTe اصلاح شده با DPA.....	۶۶
۳-۲-۳- ویژگی‌های نوری نقاط کوانتومی CdTe اصلاح شده با DPA.....	۷۳
۴-۲-۳- روش کار تجزیه‌ای.....	۷۱
۵-۲-۳- تشخیص و شناسایی یون مس (II) با استفاده از نقاط کوانتومی CdTe اصلاح شده با DPA.....	۷۱
۶-۲-۳- مکانیسم اندرکنش یون مس (II) با نقاط کوانتومی CdTe اصلاح شده با DPA.....	۷۳
۷-۲-۳- بهینه‌سازی فرآیند تجزیه‌ای.....	۷۴
۸-۲-۳- بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مزاحم در تشخیص یون مس (II).....	۷۵
۹-۲-۳- استفاده از روش پیشنهادی در آنالیز یون مس (II) در نمونه‌های آب.....	۷۷
۳-۳- تهیه‌ی الکتروود کربن-سرامیک   گرافن اکسید احیا شده اصلاح شده با نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم-هموگلوبین و بررسی رفتار بیوحسگری آن.....	۷۸
۱-۳-۳- کلیات.....	۷۸
۲-۳-۳- مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی RGO CCE اصلاح شده با نانوکامپوزیت CdS-Hb.....	۸۰
۳-۳-۳- بررسی‌های مبتنی بر اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی RGO CCE اصلاح شده با نانوکامپوزیت CdS-Hb.....	۸۱

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۳-۳-۴- بررسی اسپکتروسکوپی فرابنفش- مرئی نانوکامپوزیت هموگلوبین-کادمیوم سولفید.....	۸۳
۳-۳-۵- مطالعه‌ی الکتروشیمی مستقیم هموگلوبین در سطح RGO CCE اصلاح شده با نانوکامپوزیت CdS-Hb..	۸۴
۳-۳-۶- تأثیر pH بر روی RGO CCE اصلاح شده با نانوکامپوزیت CdS-Hb.....	۸۸
۳-۳-۷- الکتروکاتالیز هیدروژن پراکسید در روی RGO CCE اصلاح شده با نانوکامپوزیت.....	۸۹
۳-۳-۸- تکرارپذیری و پایداری RGO CCE اصلاح شده با CdS-Hb در تعیین مقدار H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	۹۲
۳-۳-۹- بررسی اثر گونه‌های مزاحم بر روی پاسخ بیوحسگر و آنالیز نمونه‌ی حقیقی.....	۹۳
۳-۴-۴- تهیه‌ی الکتروکربن سرامیک اصلاح شده با نقاط کوانتومی گرافن-آنزیم گلوکز اکسیداز و بررسی رفتار بیوحسگری آن.....	۹۴
۳-۴-۱- کلیات.....	۹۴
۳-۴-۲- بررسی طیف‌های جذبی و فلورسانسی نقاط کوانتومی گرافن.....	۹۵
۳-۴-۳- مطالعات مورفولوژی نقاط کوانتومی گرافنی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی.....	۹۷
۳-۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمی بیوحسگر تهیه شده با استفاده از EIS.....	۹۸
۳-۴-۵- مطالعه‌ی الکتروشیمی مستقیم آنزیم گلوکز اکسیداز در سطح الکتروکربن سرامیک اصلاح شده با نقاط کوانتومی گرافن.....	۱۰۱
۳-۴-۶- اثر pH محلول آزمایشی بر روی الکتروشیمی مستقیم آنزیم.....	۱۰۴
۳-۴-۷- بررسی پاسخ ولتامتری و آمپرومتری بیوسنسور تهیه شده به گلوکز.....	۱۰۵
۳-۴-۸- مطالعات تکرارپذیری و پایداری بیوحسگر.....	۱۰۹
۳-۴-۹- مطالعه‌ی اثر مزاحمت گونه‌های مزاحم و اندازه‌گیری گلوکز در نمونه‌ی پلاسمای انسانی.....	۱۰۹
۳-۵-۵- تهیه‌ی کامپوزیت نانوذرات مغناطیسی- نقاط کوانتومی گرافن و کاربرد آن به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد مغناطیسی.....	۱۱۱
۳-۵-۱- کلیات.....	۱۱۱
۳-۵-۲- مطالعات FTIR، FESEM و XRD نانوذرات مغناطیسی Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> و کامپوزیت نانوذرات مغناطیسی- نقاط کوانتومی گرافن.....	۱۱۳
۳-۵-۳- کاربرد نانوکامپوزیت Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GQDs برای استخراج بیسفنل آ در نمونه‌های آب موجود در ظروف یکبار مصرف آب معدنی.....	۱۱۶
۳-۵-۱- تأثیر نوع حلال شویشی در فرآیند واجذب.....	۱۱۷
۳-۵-۲- بررسی مقدار نانوذرات مغناطیسی- نقاط کوانتومی گرافن به عنوان جاذب در MSPE.....	۱۱۸
۳-۵-۳- حجم نقطه‌ی شکست.....	۱۱۹
۳-۵-۴- بررسی زمان واجذب.....	۱۱۹
۳-۵-۵- تأثیر pH در فرآیند استخراج بیسفنول آ توسط Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GQD.....	۱۲۰
۳-۵-۶- بررسی تأثیر نیروی یونی بر روی کارایی استخراج.....	۱۲۱



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۲۲	۳-۵-۴- معترسازی روش پیشنهادی برای پیش تغلیظ بیس فنل آ توسط هیبرید نانوذرات مغناطیسی- نقاط کوانتومی گرافن
۱۲۳	۳-۵-۵- مقایسه کارآیی استخراج نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$ , $Fe_3O_4$ -Graphene و $Fe_3O_4$ -GQDs
۱۲۴	۳-۵-۶- آنالیز بیس فنول آ موجود در نمونه های آب موجود در ظروف آب معدنی و بررسی نشت بیسفنول آ از پلاستیک به درون آب در اثر قرار گرفتن در مقابل نور مستقیم خورشید
۱۲۶	۳-۵-۷- نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۲۷	منابع

چکیده انگلیسی

## چکیده

با در نظر گرفتن اهمیت نقاط کوانتومی و نیاز به توسعه‌ی وسایل تجزیه‌ای جدید، این رساله در سه بخش عمده تهیه و تنظیم شده است:

(۱) ابتدا نقاط کوانتومی کادمیوم تلورید (CdTe) اصلاح شده با تیوگلیکولیک اسید در ۳ اندازه‌ی مختلف (۱/۸۷ nm)، ۲/۹۸ (۳/۳۴) و سنتز شده و با استفاده از اسپکتروفلوئوریمتری، جذب فرابنفش-مرئی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش اشعه ایکس، و اسپکتروسکوپی مادون قرمز مورد مطالعه قرار گرفتند. سپس، اندرکنش وابسته به اندازه‌ی تیوگلیکولیک اسید متصل شده به سطح CdTe و دوپامین با استفاده از اسپکتروسکوپی فلئورسانس مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به ملاحظات عملی، این نتیجه حاصل گردید که اندرکنش نقاط کوانتومی CdTe با دوپامین شدیداً وابسته به اندازه‌ی ذرات نقاط کوانتومی می‌باشد. در نتیجه نقاط کوانتومی CdTe با اندازه‌ی ۳/۳۴ nm به عنوان مناسب‌ترین ذره برای کاربرد تجزیه‌ای و تعیین غلظت دوپامین با استفاده از فرآیند خاموش‌سازی فلئورسانسی CdTe به کار برده شدند.

سپس، D-پنی سیل آمین متصل شده به سطح نقاط کوانتومی CdTe سنتز شده، و به عنوان یک حسگر جدید فلئورسانسی معرفی شد. بر اساس اثر خاموش‌سازی یون‌های مس (II) بر روی شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی سنتز شده، یک حسگر فلورومتری مس (II) با محدوده‌ی خطی  $3 \times 10^{-9}$  M تا  $3 \times 10^{-6}$  M و با حد تشخیص  $4 \times 10^{-10}$  M ( $S/N=3$ ) معرفی شد.

(۲) در قسمت دوم، یک حسگر حساس هیدروژن پراکسید، بر پایه‌ی الکتروکربن سرامیک/گرافن اکسید احیاء شده، اصلاح شده با نانوکامپوزیت هموگلوبین-CdS توسعه داده شد. سینتیک انتقال الکترون هموگلوبین به دلیل حضور همزمان گرافن اکسید احیاء شده و نقاط کوانتومی CdS افزایش پیدا کرد. پوشش سطحی الکتروکربن ساخته شده ( $1/04 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup>) و مقدار کوچک ثابت مایکلیمز-متن (۰/۲۴ nm) تأیید کننده‌ی تثبیت مناسب هموگلوبین در سطح الکتروکربن و تمایل بالای بیوحسگر ساخته شده به هیدروژن پراکسید است.

همچنین نقاط کوانتومی گرافن (GQD) به عنوان بستری مناسب برای تثبیت آنزیم‌ها و ساخت بیوحسگرها معرفی شد. بدین منظور، آنزیم گلوکز اکسیداز در سطح الکتروکربن سرامیک اصلاح شده با نقاط کوانتومی گرافن (GQD|CCE) تثبیت شد، و یک زوج ردوکس شبه برگشت‌پذیر خوب به خاطر انتقال الکترون سریع از مرکز الکتروفعال آنزیم (فلاوین آدنین دی‌نوکلئوتید) به سطح الکتروکربن مشاهده شد. کارایی بالای بیوحسگر ساخته شده، به نسبت سطح به حجم بالا و زیست‌سازگاری خوب GQD، تخلخل بالای GQD|CCE، و فراوان بودن لبه‌های آب‌دوست و صفحات کوچک آب‌گریز در GQD مربوط می‌شود، که باعث افزایش جذب سطحی آنزیم و تثبیت کارآمد آنزیم در سطح الکتروکربن می‌شود.

(۳) در بخش پایانی، نانوکامپوزیت GQDs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> سنتز شده و به عنوان یک جاذب جدید در استخراج فاز جامد مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت GQDs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برای پیش‌تخلیظ بیس فنول آ در نمونه‌های آب موجود در بطری‌های آب معدنی، قبل از تزریق به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مورد استفاده قرار گرفت. نسبت سطح به حجم و توانایی جذب بسیار بالا، پایداری خوب و به کارگیری آسان روش توسعه داده شده، از مزایای نانوکامپوزیت GQDs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد مغناطیسی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** روش‌های الکتروشیمیایی، خاموش‌سازی فلئورسانسی، دوپامین، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، گلوکز،

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، گرافن، نقاط کوانتومی، نانوذرات مغناطیسی، بیسفنول آ

فصل اول:

پیشینه‌ی پژوهش

## ۱-۱- مقدمه

از دیرباز تحولات گسترده در علوم و فناوری، زندگی بشر را تحت تأثیر قرار داده و دگرگون ساخته است. امروزه از نانوتکنولوژی، با کاربردهای عظیم آن به عنوان انقلابی یاد می‌شود که منشأ بسیاری از تحولات تکنولوژیکی آینده خواهد بود. انقلاب پر قدرتی که انتظار می‌رود برای هر فرد بر روی کره‌ی زمین سرمایه، سلامتی و آگاهی را به ارمغان بیاورد. بر خلاف مواد در اشل توده<sup>۱</sup>، نانوذرات دارای خواص منحصر بفرد فیزیکی، شیمیایی، الکترونیکی، الکتریکی، مکانیکی، مغناطیسی، گرمایی، دی‌الکتریکی، نوری و بیولوژیکی می‌باشند که نویدبخش استفاده از این مواد در صنایع و علوم مختلف می‌باشد.

آغازگر علم نانو (در زبان یونانی به معنی ۱ میلیاردم<sup>۲</sup>) را می‌توان ریچارد فاینمن<sup>۳</sup> نامید که در سال ۱۹۵۹ مطالبی را در رابطه با نانوفناوری و خصوصیات جدید مواد در این مقیاس مطرح نمود. وی در سخنرانی معروف خود تحت عنوان "آن پایین فضای بسیاری است"<sup>۴</sup> به بررسی بُعد رشد نیافته‌ای از علم پرداخت که اساس و نظام عمل و اندیشه جهان را لرزاند و با ارائه‌ی دورنمایی از اکتشافات جدید و هیجان انگیز، از امکان ساخت مواد و دستگاه‌ها در مقیاس اتمی / مولکولی سخن گفت و مخاطبان خویش را به وجد آورد. وی خاطر نشان کرد که تحقق این امر مستلزم ظهور کلاس جدیدی از ابزارهای مینیاتوری برای دستکاری و سنجش ویژگی‌های این ساختارهای ریز یا نانویی است. فاینمن در نشست سالانه انجمن فیزیک آمریکا این موضوع را مطرح کرد: چنانچه ما بتوانیم در مورد عناصر و ترکیبات به سمت ساختارهایی برویم که در مقایسه با ساختارهای حجیم، بسیار ریزتر بوده و در محدوده مولکولی یا

---

1- Bulk

2- Dwarf

3- Richard Phillips Feynman

4- There's Plenty of Room at the Bottom

چند خوشه‌ای از مولکول‌ها باشند، خواصی بروز می‌دهند که الزاماً همانند خواص آنها در حالت حجیم<sup>۱</sup> نخواهد بود و تفاوتی آشکار با آن خواهد داشت.

شیمی تجزیه<sup>۲</sup> علم جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی در مواد مختلف طبیعی و سنتزی می‌باشد. با در نظر گرفتن ویژگی‌های منحصربفرد نانوفناوری در افزایش کارایی روش‌های جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری مواد شیمیایی مختلف، امروزه قسمت اعظم پژوهش‌ها و فعالیت‌های تجاری-صنعتی در زمینه‌ی شیمی تجزیه بر پایه‌ی نانوفناوری صورت می‌گیرد. نانوذرات به دلیل داشتن خواص فیزیکوشیمیایی منحصربفرد مانند نسبت سطح به حجم بالا، قدرت جذب سطحی خوب، خواص کاتالیتیکی و الکتروکاتالیتیکی جالب، هدایت الکتریکی بالا و زیست‌سازگاری مناسب، باعث افزایش قدرت جاذب‌ها در روش‌های جداسازی و پیش‌تغلیظ، بهبود نسبت سیگنال به نویز و حساسیت در اندازه‌گیری‌های کیفی و کمی، و اندازه‌گیری مقادیر کم گونه‌ها در مطالعات شیمی تجزیه می‌شوند. از این‌رو در این پایان‌نامه سعی بر آن شده است که از نانوذرات مختلفی از قبیل نقاط کوانتومی<sup>۳</sup>، گرافن<sup>۴</sup>، و نقاط کوانتومی گرافن<sup>۵</sup> برای توسعه‌ی روش‌های جداسازی، شناسایی، و اندازه‌گیری استفاده شود. برای رسیدن به این مقصود از روش‌های الکتروشیمیایی، اسپکتروسکوپی و استخراج با فاز جامد برای بیان کاربردهای این نانومواد در شیمی تجزیه استفاده شده است. بر این اساس، می‌توان از ۳ بُعد به مفاهیم و کارهای پژوهشی صورت گرفته در این پایان‌نامه توجه نمود:

## الف) الکتروشیمی تجزیه‌ای

الکتروشیمی تجزیه‌ای شاخه‌ای از شیمی تجزیه می‌باشد که تأثیرات متقابل شیمی و الکتروسیسته را از طریق اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی، مانند جریان، پتانسیل، بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می‌شود. چنین استفاده‌ای از اندازه‌گیری‌های الکتریکی برای اهداف تجزیه‌ای، گستره‌ی وسیعی از کاربردها را به وجود می‌آورد که بررسی‌های وسیعی از جمله آنالیزهای زیست محیطی، کنترل کیفیت

---

1- Bulk

2- Analytical Chemistry

3- Quantum Dots

4- Graphene

5- Graphene Quantum Dots

صنعتی، یا تجزیه‌های زیست‌پزشکی را در بر می‌گیرد. ماهیت تلفیق‌پذیری الکتروشیمی تجزیه‌ای با رشته‌های دیگر علوم و فناوری مانند زیست‌شناسی، پزشکی، الکترونیک و همچنین ویژگی‌های ذاتی روش‌های مبتنی بر الکتروشیمی تجزیه‌ای، نظیر دقت، حساسیت بالا، سهولت اجرا، برگزیدگی، سرعت عمل و کم هزینه بودن در مقایسه با برخی روش‌ها، باعث توسعه‌ی روش‌های آنالیز بر پایه‌ی الکتروشیمی تجزیه‌ای شده است. امروزه از نقاط کوانتومی و نانو ورق‌های گرافن به طور ویژه‌ای در ساخت حسگرها و بیوحسگرهای الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. دلیل اصلی استفاده از این مواد در ساخت حسگرها و بیوحسگرها به زیست‌سازگاری بالا، توانایی در افزایش سرعت انتقال الکترون و نسبت سطح به حجم بالای این نانو مواد برمی‌گردد.

### ب) اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای

در روش‌های بر پایه‌ی اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای، از جذب، نشر و پراکندگی امواج الکترومغناطیسی بوجود آمده توسط اتم‌ها و مولکول‌ها (یا یون‌های اتمی و مولکولی) برای مطالعه‌ی کیفی و کمی اتم‌ها و مولکول‌ها و یا بررسی پدیده‌های فیزیکی بهره برده می‌شود. نقاط کوانتومی بدلیل داشتن یک سری خصوصیات ذاتی مانند گاف انرژی<sup>۳</sup> قابل کنترل، طیف جذبی پهن، بازده فلورسانسی بالا، و پایداری نوری و شیمیایی خوب، در اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای اهمیت پیدا کرده‌اند. امروزه از طیف وسیعی از نقاط کوانتومی برای شناسایی آنالیت‌های مختلف و بررسی اندرکنش‌های شیمیایی و زیستی استفاده می‌شود که اساس این مطالعات بر پایه‌ی تغییرات فلورسانسی نقاط کوانتومی به خاطر اندرکنش با آنالیت‌ها و گونه‌های مختلف می‌باشد.

### ج) آماده‌سازی نمونه

اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آنالیت‌ها در بافت‌های پیچیده‌ی نمونه‌ها یکی از مشکلات اساسی شیمی تجزیه می‌باشد. به منظور رفع این مشکل، یک مرحله‌ی پیش تیمار نمونه<sup>۴</sup> قبل از مرحله‌ی شناسایی

- 
- 1- Sensor
  - 2- Biosensor
  - 3- Energy Gap
  - 4- Sample Pretreatment

آنالیت لازم است. پیش تیمار نمونه در فرآیندهای تجزیه‌ای شامل یک مرحله‌ی استخراج یا جداسازی می‌باشد که در این مرحله نه تنها آنالیت مورد نظر از بافت نمونه جدا می‌شود، بلکه عمل پیش‌تخلیظ نیز صورت می‌گیرد که نقش اساسی را در دقت، صحت و حد تشخیص اندازه‌گیری‌ها، به خصوص زمانی که اندازه‌گیری مقادیر کم یا بسیار کم آنالیت‌ها مورد نظر باشد، ایفا می‌کند. یکی از مهمترین و کاربردی‌ترین روش‌های استخراج، استخراج با فاز جامد<sup>۱</sup> می‌باشد. مواد کربنی از پرکاربردترین مواد بکار رفته در روش‌های استخراج با فاز جامد می‌باشند. نقاط کوانتومی گرافن بدلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، غنی بودن از نظر گروه‌های عاملی و داشتن قدرت جذب بالا می‌توانند به عنوان نسل جدیدی از جاذب‌ها در روش‌های استخراج با فاز جامد مورد استفاده قرار بگیرند.

## ۱-۲- تقسیم‌بندی نانومواد

به طور کلی، نانومواد به موادی گفته می‌شوند که در محدوده‌ی بین مولکولی و توده‌ی ماده قرار داشته و اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشند. نانومواد می‌توانند از مواد مختلفی مانند فلزات بی‌اثر (طلا، نقره، پلاتین، پالادیم)، نیم‌رساناها (CdS, CdSe, PbS, TiO<sub>2</sub>, ZnS, InP, Si)، ترکیبات مغناطیسی (CoPt, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و مواد کربنی (نانولوله‌های کربنی، گرافن) تهیه شوند [۱].

هنگامی که اندازه یا ابعاد یک ماده به طور پیوسته از ابعاد بزرگ به ابعاد خیلی کوچک تغییر می‌کند، در وهله‌ی اول ویژگی‌ها و خواص ماده تغییر نمی‌کند، اما وقتی اندازه‌ی ماده به زیر ۱۰۰ نانومتر می‌رسد، تغییرات شگرفی در ویژگی‌ها رخ می‌دهد. در تقسیم‌بندی نانومواد بر اساس بُعد<sup>۲</sup>، برای جهت‌های x, y, z که اندازه‌شان بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر است، ارزش قائل شده و به آن بُعد می‌گویند. طبق این تعریف می‌توان مواد را به ذرات صفر بعدی مانند نانوپودرها و نانوذرات کروی، تک بعدی مانند نانومیلها و نانولوله‌های کربنی، دو بُعدی مانند لایه‌ها و فیلم‌های نازک<sup>۳</sup>، و سه بعدی مانند ابروزل و پلی‌کریستال‌ها تقسیم‌بندی کرد. به عبارتی دیگر، اگر در این مواد تنها در یک بُعد اندازه به زیر مقیاس نانو کاهش یابد، در حالی که دو بُعد دیگر همچنان بزرگ باقی بماند، به ساختاری می‌توان رسید که به چاه کوانتومی<sup>۴</sup> معروف است. اگر دو بُعد به مقیاس نانو کاهش یابد و بعد دیگر همچنان بزرگ باقی بماند،

- 
- 1- Solid Phase Extraction
  - 2- Dimension
  - 3- Thin Layers
  - 4- Quantum Well

ساختار حاصل سیم کوانتومی<sup>۱</sup> است. در انتهای فرآیند کوچک کردن اندازه، که هر سه بُعد به مقیاس نانو می‌رسد، نقطه‌ی کوانتومی<sup>۲</sup> حاصل می‌شود [۲].

### ۳-۱- ارتباط بین ابعاد ماده و محدودیت کوانتومی

تعریفی به نام "شعاع بور"<sup>۳</sup> برای هر ماده تعیین کننده‌ی وجود یا عدم وجود ابعاد از دید فیزیکی است. زمانی که ابعاد ماده در هر راستای مختصاتی (مثل  $x$ ,  $y$  یا  $z$ ) به زیر شعاع بور ماده برسد، پدیده‌ای به نام دام‌افتادگی کوانتومی یا محدودیت کوانتومی<sup>۴</sup> اتفاق می‌افتد و از دید فیزیکی، دیگر رفتار الکترون‌های موجود در ماده در آن راستای مختصاتی تابع قوانین فیزیک کلاسیک نیست. به همین خاطر آن بُعد از ماده را از لحاظ فیزیکی (نه از لحاظ ریاضی) حذف می‌کنند [۲].

### ۳-۱-۱ محدودیت کوانتومی و نقاط کوانتومی

همه‌ی مواد دارای لایه‌ی ظرفیت<sup>۵</sup> و لایه‌ی رسانش<sup>۶</sup> هستند که فاصله‌ی بین این دو باند را گاف انرژی می‌گویند. بر اساس اندازه‌ی گاف انرژی<sup>۷</sup>، مواد به ۳ دسته‌ی رسانا، نیمه‌رسانا و عایق تقسیم‌بندی می‌شوند، که به ترتیب در این مواد اندازه‌ی گاف انرژی افزایش پیدا می‌کند. به عبارتی، میزان انرژی لازم برای انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند رسانش در مواد رسانا کوچک‌تر از نیمه‌رساناها و در نیمه‌رساناها کوچکتر از مواد عایق است. در مواد نیمه‌رسانا، یک گاف (شکاف) وجود دارد که الکترون‌ها مجاز به داشتن انرژی در این گاف نیستند. الکترون‌هایی که ترازهای پایین گاف انرژی را اشغال می‌کنند «الکترون‌های ظرفیت در لایه‌ی ظرفیت» و الکترون‌های ترازهای بالای گاف انرژی «الکترون‌های رسانش در لایه‌ی رسانش» نامیده می‌شوند.

- 
- 1- Quantum Wire
  - 2- Quantum Dots
  - 3 Bohr Radius
  - 4- Quantum Confinement
  - 5- Valence Band
  - 6- Conduction Band
  - 7- Energy Gap



در مواد نیمه‌رسانا به حالت توده‌ای<sup>۱</sup>، درصد بسیار کمی از الکترون‌ها در نوار رسانش قرار داشته و بیشتر الکترون‌ها در نوار ظرفیت قرار دارند. همین پدیده باعث می‌شود که مواد نیمه‌رسانا در حالت عادی (غیر برانگیخته) نارسانای جریان الکتریکی باشند. اگر الکترون‌های بیشتری بخواهند در باند رسانش قرار گیرند، باید انرژی کافی برای بالا رفتن از گاف انرژی را دریافت کنند. تحریک با نور، میدان الکتریکی یا گرما می‌تواند تعدادی از الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار رسانش بفرستد. در این حالت، تراز ظرفیتی که خالی می‌شود، «حفره» نام دارد، زیرا در طی این رویداد، یک حفره‌ی موقت در نوار ظرفیت به وجود می‌آید. تحریکی که باعث جهش الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش و ایجاد حفره می‌شود، باید انرژی‌ای بیش از پهنای گاف داشته باشد. انرژی پهنای گاف در نیمه‌رساناهای توده‌ای، مقدار ثابتی است که تنها به ترکیب آن مواد بستگی دارد. الکترون‌هایی که به نوار رسانش برانگیخته شده‌اند، بعد از مدتی دوباره به نوار ظرفیت برمی‌گردند. در این بازگشت، ابتدا الکترون‌ها جهش‌های بسیار کوچکی کرده و از طریق لرزش‌های گرمایی انرژی‌شان را به توده‌ی ماده منتقل می‌نمایند که در نتیجه الکترون به پایین‌ترین تراز انرژی در نوار رسانش رسیده و با تابش انرژی به صورت نور، به نوار ظرفیت منتقل می‌شود. از آنجا که گاف انرژی نیمه‌رساناهای توده کاملاً معین است، نور تنها در طول موج معینی تابش می‌شود.

وقتی یک الکترون به نوار رسانش برانگیخته می‌شود، باید به طور حقیقی، مقداری هم در ماده جابه‌جا شود. این فاصله‌ی کوچک را به احترام نیلز بور<sup>۲</sup>، فیزیکدان دانمارکی، «شعاع اکسایتون بور»<sup>۳</sup> می‌نامند. در توده‌ی ماده این جابه‌جایی بسیار کوچک‌تر از ابعاد جسم است، به طوری که الکترون به راحتی می‌تواند در ماده به اندازه‌ی لازم جابه‌جا شود. اما اگر اندازه‌ی ذره در حد شعاع بور کوچک باشد، دیگر قواعد توده‌ی ماده بر آن حاکم نیست. در این حالت، دیگر نمی‌توان انرژی‌های مجاز را پیوسته در نظر گرفت و بین ترازهای انرژی فاصله می‌افتد. تحت این شرایط، ماده دیگر خاصیت‌های حالت توده‌ای خود را از دست می‌دهد. این اختلاف (پیوسته بودن ترازهای انرژی در مواد توده‌ای و مجزا بودن ترازهای انرژی در نانومواد) تأثیر زیادی روی شرایط جذب یا تابش نور در ماده دارد.

---

1- Bulk

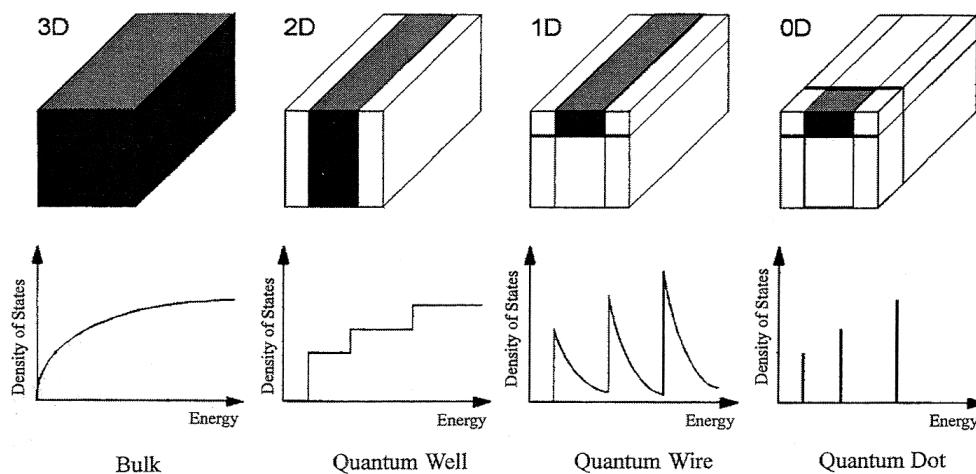
2- Niels Bohr

3- The Exciton Bohr Radius

با توجه به توضیحات بالا، می‌توان گفت که خواص نانوذرات عمدتاً توسط دو عامل تغییر می‌کند: یکی در اثر افزایش نسبت سطح به حجم<sup>۱</sup> و دیگری تغییرات مهم در ساختار الکترونی مواد که ناشی از اثرات مکانیک کوانتومی<sup>۲</sup> در اثر کاهش اندازه ذرات است. شکل ۱-۱ نشان می‌دهد که چگالی ترازهای انرژی برای توده‌ی جامدها در مقایسه با حالات محدود شده در یک، دو و سه بُعد، چگونه تغییر می‌کند. چگالی حالت‌ها (DOS)<sup>۳</sup> به صورت زیر تعریف می‌شود [۳]:

$$DOS = \frac{dN}{dE} \quad (\text{معادله ۱-۱})$$

که بستگی آن به انرژی برای موارد مختلف متفاوت است و از حالت کاملاً پیوسته در حالت مواد توده‌ای، به حالت کاملاً گسسته در نقاط کوانتومی تغییر پیدا می‌کند.



شکل ۱-۱- چگالی ترازهای انرژی برای توده‌ی جامدها در مقایسه با فیلم کوانتومی، سیم کوانتومی و نقطه کوانتومی

- 
- 1- Surface to Volume Ratio
  - 2- Quantum Mechanics
  - 3- Density of States

خلاصه‌ای از آنچه گفته شد را در جدول ۱-۱ می‌توان مشاهده نمود.

جدول ۱-۱- مقایسه‌ی درجه‌ی محدودشدگی و دانسیته‌ی حالت‌ها برای مواد توده، چاه‌های پتانسیل، نوار کوانتومی و نقاط کوانتومی به ترتیب از بالا به پایین

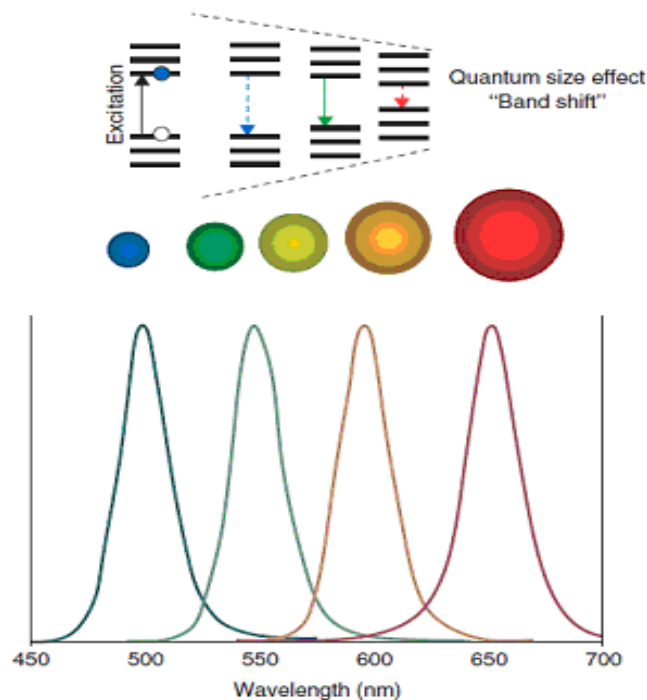
ساختر	درجه‌ی محدودشدگی	$dN/dE$
مواد توده	0 D	$\sqrt{E}$
چاه کوانتومی	1 D	1
سیم کوانتومی	2 D	$\frac{1}{\sqrt{E}}$
نقاط کوانتومی	3 D	$\delta(E)$

نکات زیر را در ارتباط با نقاط کوانتومی و محدودیت کوانتومی می‌توان بیان نمود:

- ۱) محدودیت کوانتومی پدیده‌ای است که با کاهش اندازه (معمولاً کمتر از ۱۰ نانومتر) در مواد مشاهده می‌شود به طوری که از یک اندازه‌ای پایین‌تر، زندانی برای الکترون‌ها ایجاد شده و دیگر انتقال الکترون پیوسته نیست و کوانتومی در انرژی‌های مشخص و منفصل صورت می‌پذیرد.
- ۲) محدودیت کوانتومی باعث تغییر خواص الکتریکی و اپتیکی در مواد می‌شود.
- ۳) شعاع اکسایتون بور که در پایین‌تر از این شعاع پدیده محدودیت کوانتومی رخ می‌دهد، برای مواد مختلف متفاوت است. شعاع اکسایتون بور را برای مواد مختلف از روش‌های مختلفی مثل روش‌های اسپکتروسکوپی و یا روش‌های تئوری مانند محاسبات تئوری تابع دانسیته<sup>۱</sup> (DFT) محاسبه می‌کنند.
- ۴) اندازه‌ی گاف انرژی در نقاط کوانتومی همیشه بزرگتر از حالت توده‌ی ماده است. یعنی الکترون‌ها برای جهش از روی گاف، باید انرژی بیشتری کسب کنند. بنابراین، نور تابش شده باید طول موج کوتاه‌تری داشته باشد. این خاصیت باعث ایجاد قابلیت تنظیم طول موج تابشی، و انتخاب رنگ دلخواه برای نقاط کوانتومی می‌گردد.

۵) در نیم‌رساناهایی با اندازه‌ی میکروسکوپی، پهنای گاف انرژی پارامتر ثابتی است که هویت و مشخصه‌ی آن نیم‌رسانا را مشخص می‌کند. وقتی اندازه‌ی نقطه‌ی کوانتومی کاهش می‌یابد، گاف انرژی بزرگ‌تر شده و در نتیجه جابجایی آبی در طول موج نشری وجود خواهد داشت. علاوه بر افزایش گاف انرژی، محدودیت کوانتومی منجر به فروپاشی نوارهای انرژی پیوسته در مواد توده و ایجاد سطوح انرژی اتمی مجزا در نقاط کوانتومی می‌شود. در نتیجه، نقاط کوانتومی به عنوان پلی بین مواد توده و مولکول‌ها عمل می‌کنند. شکل ۱-۲ تغییرات ساختار الکترونی و اثر اندازه‌ی کوانتومی را برای مواد توده و نانوخوشه‌ها را نشان می‌دهد.

نتیجه‌ی جالب تغییرات در ساختار الکترونی، تغییرات گاف انرژی با تغییر در اندازه‌ی نانوذرات نیمه‌رسانا است. به عنوان مثال گاف انرژی توده CdS برابر با  $2/4$  الکترون ولت می‌باشد که به  $4/5$  الکترون ولت برای نانوذرات در اندازه‌ی  $20$  انگسترم افزایش می‌یابد [۴].



شکل ۱-۲- نمایش شماتیک تغییر ساختار الکترونی از حالت حجیم به نانو خوشه