دانشگاه تربیت معلم
دانشکده شیمی

رساله

برای دریافت درجه دکتری شیمی تجزیه

طراحی و ساخت حسگرهای پتانسیومتری، ولتامتری و نوری بر اساس نانوذرات طلا، TiO_2 و مواد نانومتخلخل سیلیکاژل

استاد راهنما

دکتر مرضیه چالوسی

پروفسور محمدرضا گنجعلی

استاد مشاور

دکتر مهران جوانبخت

نگارش

فاتن دیوسر

اسفند ۱۳۸۷

تقدیم به پدر و مادر مهربانم؛

آنان که نگاهشان نورانی چون آفتاب و کلامشان ترنم باران است

دستان پر مهرشان و گامهای استوارشان امیـــد بخـــش قـــدمهای کوچک من است

حمد و سپاس خدای را، آن نخستین بی پیشین را و آن آخرین بی پسین را، خداوندی را که دیده بینایان از دیدارش قاصر آید و اندیشه واصفان از نعت او فرو ماند.

وظیفه خود می دانم از راهنماییها و مساعدت های بی دریغ کلیه اساتید، دست اند کاران و دوستانی که مرا در اجرای پروژه همراهی نموده اند، نهایت تشکر و قدر دانی را بنمایم.

از سرکار خانم دکتر چالوسی که به عنوان استاد راهنما با دلسوزی و پیگیری هدایت پروژه و تصحیح پایان نامه را به عهده داشته و بزرگوارانه کلیه امکانات شخصی خویش را برای انجام پروژه در دسترس قرار دادند، کمال تشکر را دارم

از جناب آقای پروفسور محمد رضا گنجعلی که بر بنده منت نهادند و راهنمایی این رساله را بر عهده داشتند و با راهنمایی های دلسوزانه و عالمانه خویش همواره مرا در تمامی مراحل این رساله یاری نمودند نهایت سپاس و امتنان را دارم.

از جناب آقای دکتر مهران جوانبخت که مسئولیت مشاوره این رساله را بر عهده داشته اند و با راهنمایی ها و پیگیری های خویش در تمامی مراحل راهگشای اینجانب بودند کمال تشکر را دارم.

از اساتید محترم، آقای دکتر نوروزی، آقای دکتر مشهدی زاده و آقای دکتر بیرقی که داوری این رساله را بر عهده داشتند بینهایت سپاسگزارم.

از آقای دکتر حریریان که داوری این رساله را بر عهده داشتند و بزرگوارانه کلیه امکانات شخصی خویش را برای انجام پروژه در دسترس قرار دادند سپاسگذارم.

از جناب آقای دکتر بدیعی که همواره از راهنمایی هایشان بهره بردم سپاسگزارم.

از همکاری و کمکهای ارزنده آقای دکتر خیاط زاده و آقای دکتر نعمانی که در طول دوران تحصیل از محضر آنها نکته ها آموختم کمال تشکر را دارم.

از خانواده عزیزم که در تمام مراحل زندگی یاور و همراه من بودند و بدون لطف و محبت و حمایت هـای بـی دریغشان گذراندن این مسیر برایم غیر ممکن بود عاشقانه سپاسگذارم.

از دوستان عزیزم سرکارخانم دکتر زهره دریکوند، خانم دکتر مظفری، خانم دکتر فرید بد، خانم صفرعلی، خانم فتح الهی، خانم سهرابی و خانم ستوده به خاطر اینکه در طول تحصیل همواره از کمک های ایشان بهره گـرفتم تشکر و قدردانی می نمایم.

از سرکار خانم نورمحمد و سرکار خانم فراهانی که دوستانه در حل مشکلات اینجانب کوشیدند متشکرم.

چکیده

نانوحسگر به حسگرهایی اطلاق می شود که در ساخت آنها از نانوذرات، نانولوله ها، نانوپروس ها و یا سایر مواد نانومتری استفاده شده باشد. نانوحسگرها به طور ذاتی کوچک‌تر و حساس‌تر از سایر حسگرها می‌باشند. با استفاده از نانوحسگرها پیشرفت مؤثری در زمینه های پزشکی، کنترل آلودگی محیط زیست، صنایع هوافضا، صنایع غذایی و غیره صورت گرفته است. کار تحقیقاتی حاضر را می توان به سه بخش اصلی تقسیم نمود. در بخش اول از نانوپروس ها جهت اصلاح الکترود خمیر کربن استفاده شد و با تکنیکهای پتانسیومتری و ولتامتری پالسی تفاضلی جهت تجزیه های زیست محیطی به کار رفت. در این مطالعات، الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوپروس عامل دار شده به عنوان یک حسگر جذاب برای اندازه گیری یونهای جیوه و سرب به روش پتانسیومتری و یونهای نقره به روش ولتامتری پالسی تفاضلی به کار گرفته شد. این الکترود از مزایای سهولت تهیه، گزینش پذیری و پاسخ سریع برخوردار بود. ویژگی منحصر به فرد حسگر پیشنهادی، پایداری و طول عمر زیاد آن (بیش از ۹ ماه) می باشد. این ویژگی ارزشمند، الکترود اصلاح شده را به یک حسگر الکتروشیمیایی امید بخش برای اندازه گیری مقادیر ناچیز یونهای فلزی در نمونه های غذایی و زیست محیطی مبدل می سازد.

در بخش دوم سنتز نانوذرات طلا با سایز کنترل شده در حضور واکنش گرهای مختلف بررسی شد. ابتدا نانو ذرات طلا با روش توركويچ در محلول آبی سنتز شده وکارایی آن جهت آشکارسازی یونهای فلزات سنگین بررسی شد. در این روش از نانوذرات طلا ۲۰ nm پوشیده شده با بیوپلیمر کیتوزان استفاده شد. در اینجا با استفاده از نانو ذرات طلا و کیتوزان مقادیر ناچیز فلزات سنگین Cu^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Co^{+2} و Pb^{+2} و Ni^{+2} آشکارسازی شد.

در تحقیق دیگری، برای تهیه نانو ذرات با سایز کنترل شده از نسلهای ۳ و٤ دندریمر پلی آمیدوآمین اصلاح شده و اصلاح نشده استفاده شد و در نهایت کارایی این دندریمرها با هم مقایسه شد. نتایج نشان داد

اندازه ذرات طلای تهیه شده، با شکل و نسل دندریمر رابطه دارد. دندریمر G4 نانوذرات طلای کوچکتری را نسبت به دندریمر G3 ایجاد کرد. بهبود خواص فیزیکی حاصل توسط اصلاح گروههای انتهایی دندریمر PAMAM تهیه و تشکیل نانوکمپوزیت ها را تسهیل کرد.

در بخش سوم از نانوذرات TiO_2 و نانوساختارهای هسته پوسته $TiO_2@SiO_2$ به عنوان جاذب جهت حذف یونهای لانتانید از نمونه های زیست محیطی استفاده شد و کارایی آنها با هم مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب نانوذرات TiO_2 بیشتر از $TiO_2@SiO_2$ بود. بدلیل مساحت سطح بالای نانوذرات TiO_2 ،یونهای لانتانید مورد نظر به راحتی بر روی آن جذب شده و پیوند شیمیایی ایجاد می کنند.

فهرست مطالب

مقدمه

۱- مقدمه ای بر نانوتکنولوژی.....۲

۱-۱- فناوری نانو چیست؟.....۲

۱-۲- از نانوتکنولوژی چه انتظاری باید داشت.....۳

۱-۳- آیا نانوذرات به سلامتی انسان آسیب می‌رسانند؟.....۵

۱-٤- تنفس نانوذرات.....٦

۲- نقش نانومواد در توسعه حسگرها.....۷

۲-۱- حسگرهای مبتنی بر نانوذرات ۸

۲-۲- حسگرهای مبتنی بر نانولوله‌ها ی کربنی.....۱۰

۲-۳- حسگرهای مبتنی بر نانوپروسها ۱۲

۳- خلاصه و چشم‌اندازی از پایان نامه ...۱٤

بخش اول طراحی و ساخت حسگرهای پتانسیومتری و ولتامتری با استفاده از مواد نانومتخلخل سیلیکاژل

قسمت تئوری

فصل اول مقدمه ای بر مواد سیلیکای مزوپوری و الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با روشهای شیمیایی

۱- مواد سیلیکای مزوپور.....۱۷

۱-۱-حسگر رطوبت نسبی.....۲٤

۱-۲-حسگر pH... ۲۵
۱-۳- حسگر یونهای فلزی ۲۵
۱-۳-۱- حسگری نوری ۲۵
۱-۳-۲- حسگری الکتروشیمیایی ۲۷
۱-٤-حسگر آفت کشها و هدفهای دیگر ۲۹
۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی در تجزیه های زیست محیطی ۳۲
۲-۱- روش های اتصال گونه های شیمیایی بر سطوح الکترودها ۳۵
۲-۲- الکترودهای خمیر کربن ۳٦

فصل دوم مقدمه ای بر مفاهیم الکتروشیمی

۱-روشهای الکتروشیمیایی ٤۹
۲-اندازه گیری های پتانسیومتری ۵۰
۲-۱-تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیومتری ۵۱
۲-۲-گزینش پذیری و تعیین ضرایب آن ۵۲
۲-۳- روش آیزنمن-نیکولسکی ۵۳
۲-٤-ضرایب گزینش پذیری و روشهای تعیین آن ها در پتانسیومتری ۵۳
۳-روش ولتامتری ۵٤
۳-۱-کاربردهای کلی ۵٤
۳-۲-محدودیت ها ۵۵
۳-۳-فرایندهای فاراده ای ۵۵

۳-٤-مکانیسم انتقال جرم.....٥٦

٤- روشهای اصلاح شده ولتامتری.....٥٧

٤-١- ولتامتری چرخه ای.....٥٧

٤-٢- سیستم برگشت پذیر.....٥٩

٤-٣- ولتامتری عاری سازی.....٦٠

٤-٣-١- ولتامتری با عاری سازی آندی (ASV) ٦٠

٤-٣-٢- ولتامتری با عاری سازی کاتدی(CSV).....٦٢

٤-٣-٣- ولتامتری با عاری سازی جذب سطحی.....٦٢

٥-جذب سطحی.....٦٤

٥-١-جذب فیزیکی.....٦٤

٥-٢-جذب شیمیایی.....٦٥

قسمت تجربی

فصل سوم اندازه گیری پتانسیومتری Hg^{+2} توسط الکترود خمیر کربن اصلاح شده با سیلیکای نانوپور بسیار منظم عامل دار شده با تیواوره جانشین شده

١- مقدمه.....٦٨

٢- اهمیت تعیین و اندازه گیری مقادیر ناچیز Hg^{+2} ٦٩

٣- مواد و دستگاههای مورد نیاز.....٧٠

٣-١-تهیه محلولها و استانداردها.....٧٠

٣-٢- دستگاه های مورد استفاده ٧١

۳-۳- تهیه سیلیکای نانوپور بسیار منظم عامل دار شده با تیواوره جانشین شده..... ۷۱

۳-٤- ساخت وتهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده..... ۷۲

۳-٥- طرز عمل اندازه گیری پتانسیومتری ۷۳

٤- بحث و نتیجه گیری..... ۷۳

٤-۱- ارزیابی پاسخ الکترود..... ۷۳

٤-۲-ترکیب درصد اجزاء سازنده الکترود و منحنی کالیبراسیون..... ۷٥

٤-۳-دقت، حد تشخیص، بازیابی و تکرارپذیری ۷٦

٤-٤- زمان پاسخ دینامیکی..... ۷۹

٤-٥- بررسی اثر pH محلول..... ۸۰

٤-٦- بررسی تاثیر سایر یونها..... ۸۱

٤-۷- بررسی طول عمر الکترودهای اصلاح شده..... ۸۲

٤-۸-کاربردهای تجزیه ای..... ۸۲

٥-نتیجه گیری..... ۸٤

فصل چهارم بررسی رفتار پتانسیومتری حسگر های عامل دار شده با متیل پروپیل آمینو پروپیونات جهت اندازه گیری یونهای سرب در نمونه های زیست محیطی

۱- مقدمه..... ۸۸

۲- مواد و دستگاههای مورد نیاز..... ۷۹

۲-۱-تهیه محلولها و استانداردها..... ۸۹

۲-۲-دستگاه های مورد استفاده ۸۹

۲-۳-ساخت وتهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده..... ۹۰

۲-٤-طرز عمل اندازه گیری پتانسیومتری ۹۰

۳- بحث و نتیجه گیری..... ۹۱

۳-۱- ارزیابی پاسخ الکترود..... ۹۱

۳-۲- بررسی ترکیب درصد الکترود..... ۹۲

۳-۳- اثر pH روی پاسخ الکترود..... ۹٤

۳-٤- مطالعه تداخلها..... ۹٤

۳-٥-طول عمر الکترود..... ۹۷

۳-٦-کاربردهای تجزیه ای..... ۹۷

٤- نتیجه گیری..... ۹۸

فصل پنجم اندازه گیری مقادیر پیکومولار یونهای نقره توسط روش ولتامتری عاری سازی آندی بـا پالـسهای تفاضلی در الکترود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-15 نانوپور عامل دار شده با فنیل ایزوتیوسیانات

۱-مقدمه..... ۱۰۱

۲-اهمیت آشکارسازی و اندازه گیری مقادیر بسیار ناچیز نقره..... ۱۰۲

۳-مواد و دستگاههای مورد نیاز..... ۱۰۳

۳-۱-تهیه محلولها و استانداردها..... ۱۰۳

۳-۲-دستگاه های مورد استفاده ۱۰٤

۳-۳-تهیه SBA-15 نانوحفره عامل دار شده با فنیل ایزوتیوسیانات (Tu-SBA-15)..... ۱۰٥

۳-٤-ساخت وتهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده..... ۱۰٥

۳-۵- طرز عمل اندازه گیری جریان.....۱۰۶

٤-بحث و نتیجه گیری.....۱۰۷

٤-۱-مقایسه طیف ASDPV در روی الکترود CPE و Tu-SBA-15-CPE ۱۰۷

٤-۲-اثر ترکیب درصد خمیر کربن ۱۰۸

٤-۳-اثر پتانسیل تجمع.....۱۰۹

٤-٤-اثر زمان تجمع.....۱۱۰

٤-۵-اثر pH محلول.....۱۱۱

٤-٦- منحنی کالیبراسیون.....۱۱۲

٤-۷- بررسی تداخلها.....۱۱٤

٤-۷-کاربردهای تجزیه ای.....۱۱٦

۵- نتیجه گیری.....۱۱۷

فصل ششم تهیه و ارزیابی الکترود خمیر کربن اصلاح شده با مزوپور عامل دار شده با هگزاسیانوفرات

۱- مقدمه.....۱۲۱

۲- بخش تجربی.....۱۲۲

۲-۱- مواد و وسایل.....۱۲۲

۲-۱- دستگاه های مورد استفاده.....۱۲۳

۲-۱- تهیه الکترود خمیر کربن.....۱۲٤

۳- بحث و نتیجه گیری.....۱۲٤

۳-۱- مطالعات ولتامتری چرخه ای (CV).....۱۲٤

۳-۱-۱- اثر سرعت اسکن روی پاسخ الکترود..... ۱۲۵

۳-۱-۲- بررسی تاثیر pH..... ۱۲۷

۳-۲- پایداری الکترود اصلاح شده ۱۲۷

۳-۳-تاثیر یون روی رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده ۱۲۸

۳-٤-اثر آنیونها ۱۲۹

۳-۵- تاثیر پوشش سطحی..... ۱۳۰

۳-٦- سرعت انتقال بار در الکترود ۱۳۰

۳-۷- ضریب نفوذ K^+ در الکترود ۱۳۲

٤- نتیجه گیری..... ۱۳۳

بخش دوم سنتز نانوذرات طلا جهت طراحی و ساخت حسگر نوری

قسمت تئوری

فصل اول نانوذرات طلا: خواص و کاربرد

۱- تاریخچه ۱۳٦

۲- اثر اندازه کوانتومی و انتقال تک الکترونی..... ۱۳٦

۳ – سنتز و تجمع..... ۱۳۸

۳ –۱- احیای سیترات..... ۱۳۸

۳ –۲ – روش Brust – Schiffrin: سنتز دو فازی و پایدار کردن با تیول ها..... ۱۳۹

۳–۳–روشهای فیزیکی:فتوشیمیایی(UV، IR نزدیک).شیمی صوت، پرتوکافت و گرماکافت..... ۱٤۰

٤ – روش های ارزیابی..... ۱٤۱

۵- پلیمرها..... ۱۴۲

۶- دندریمرها..... ۱۴۲

۷- خواص فیزیکی ۱۴۳

۷-۱- نوار پلاسمون سطحی (SPB) ۱۴۳

۷-۲- الکتروشیمی..... ۱۴۵

۸-کاربردهای بیولوژیکی..... ۱۴۶

قسمت تجربی

فصل دوم کاربرد نانوذرات طلا جهت آشکارسازی یونهای فلزات سنگین

۱- مقدمه..... ۱۵۱

۲-مواد و دستگاههای مورد نیاز..... ۱۵۳

۲-۱-تهیه محلولها و استانداردها..... ۱۵۳

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده ۱۵۳

۲-۳- سنتز وتهیه نانوذرات طلای عامل دار شده..... ۱۵۴

۳- بحث و نتیجه گیری..... ۱۵۵

۴- نتیجه گیری..... ۱۶۱

فصل سوم سنتز و ارزیابی نانوکمپوزیت طلا با دندریمرهای اصلاح شده و اصلاح نشده

۱-مقدمه..... ۱۶۴

۲-بخش تجربی..... ۱۶۵

۲-۱- مواد و روش..... ۱۶۵

۲-۲- سنتز نانوکمپوزیت.....۱٦٥

۲-۳- ارزیابی و دستگاهوری ۱٦٦

۳- نتایج و بحث.....۱٦٦

۳-۱- تشکیل نانوکمپوزیت.....۱٦٦

۳-۲- تاثیر نسبت مولی یونهای طلا به دندریمر روی سنتزDNC...۱۷٤

۳-۳- اثر عامل احیا کننده روی نانوکمپوزیت های حاصل.....۱۷٥

۳-٤- تاثیر PEG دار کردن دندریمر $PAMAM\ G_3$ روی اندازه نانوذرات طلا.....۱۷٦

۳-٥- تاثیر اصلاح PAMAM G4 با آمینهای نوع سوم.....۱۷۷

٤-نتیجه گیری ۱۷۷

بخش سوم بررسی خواص جذبی نانوذرات TiO2 و SiO2@TiO2

مقایسه خواص جذبی نانوذرات TiO2 و نانوذراتSiO2@ TiO2 (با نسبت۲۰:۸۰) جهت حذف مقادیر ناچیز یونهای لانتانید

۱- مقدمه.....۱۸۲

۲- بخش تجربی.....۱۸۳

۲-۱- مواد و محلولها.....۱۸۳

۲-۲- ابزار و دستگاه ها ۱۸۳

۲-۳- جذب سطحی لانتانیدها توسط جاذب و حذف آنها از محلول آبی.....۱۸۳

۳- بحث و نتیجه گیری.....۱۸٤

۳-۱- بررسی ظرفیت تبادل کاتیون ها در pH های مختلف.....۱۸٤

۳-۲- بررسی زمان رسیدن به تعادل.....۱۸٦
۳-۳- بررسی حجم نمونه قابل بازیابی.....۱۸٦
۳-٤- بررسی رفتار جذبی TiO_2 و $TiO_2@SiO_2$ ۱۸۷
۳-۵- بررسی ظرفیت جذب ۱۸۸
۵-نتیجه گیری.....۱۹۰

مقدمه ای بر نانوتکنولوژی

۱- مقدمه ای بر نانوتکنولوژی

۱-۱- فناوری نانو چیست؟

فناوری‌نانو واژه‌ای است کلی که به تمام فناوری‌های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق می‌شود. معمولاً منظور از مقیاس نانوابعادی در حدود ۱nm تا ۱۰۰nmمی‌باشد. نانومتر یک میلیاردیم متر است.

اولین جرقه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال ریچارد فاینمن طی یک سخنرانی با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده‌ای نزدیک می‌توانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مستقیم دستکاری کنیم.

واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتاینگوچی استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷٤ بر زبانها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که تلورانس ابعادی آنها در حد نانومتر می‌باشد، به کار برد. در سال ۱۹۸٦ این واژه توسط کی اریک درکسلر در کتابی تحت عنوان : موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری‌نانو تعریف مجدد شد. وی این واژه را به شکل عمیق‌تری در رساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آنرا در کتابی تحت عنوان "نانوسیستم‌ها ماشین‌های مولکولی چگونگی ساخت و محاسبات آنها" توسعه داد.

در سالهای اخیر، پیشرفتهای تکنولوژی وسایل و مواد با ابعاد بسیار کوچک به دست آمده است و به سوی تحولی فوق العاده که تمدن بشر را تا پایان قرن دگرگون خواهد کرد، پیش می رود. درحال حاضر پروسه هایی در ابعاد چند مولکول قابل طراحی و کنترل است. همچنین خواص مکانیکی،

شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، نوری و ...مواد در لایه ها در حدود ابعاد نانومتر قابل درک و تحلیل و سنجش است. تکنولوژی درقرن گذشته در هرچه ریزتر کردن تولیدات تکنولوژیکی پیشرفت چشمگیری داشت، به طوریکه به مزاح گفته شد که دیگر کشف ذرات ریز اتمی (Sub-Atomic) نه تنها جایزه نوبل ندارد، بلکه به آن جریمه هم تعلق می گیرد! تکنولوژی نو درقرن حاضر مسیر عکس را طی می کند . یعنی مواد مادون ریز را باید ترکیب کرد تا دانه های بزرگتر کارآمد به وجود آ ورد، درست همان روشی که در طبیعت برای تولید کردن حاکم است. مجموعه های طبیعی، ترکیبی از دانه های مادون ریز قابل تشخیص با خواص مشابه و یا متفاوت با اندازه های در حدود نانو است. اثر تحقیقات در فناوریهای مادون ریز هم اکنون در درمان بیماریها و یا دست یافتن به مواد جدید به ظهور رسیده است. موارد بسیاری در مرحله تحقیقات کاربردی و آزمایشی است .اکنون ساخت رایانه های بسیار کوچکتر و میلیونها بار سریعتر در دستور کار موسسات تحقیقاتی قرار دارد.

۱-۲- از نانوتکنولوژی چه انتظاری باید داشت

این تکنولوژی جدید توانایی آن را دارد که تاثیری اساسی بر کشورهای صنعتی در دهه های آینده بگذارد. در اینجا به برخی از نمونه های عملی در زمینه نانوتکنولوژی اشاره می شود.

انتظار می رود که در مقیاس نانومتر، محصولاتی ساخته شود که روش شیمی سنتی نمی تواند پاسخگوی این امر باشد. نانوتکنولوژی می تواند باعث گسترش فروش سالانه بسیار زیاد برای صنعت نیمه هادیها و مدارهای مجتمع، طی چند سال آینده شود.

نانوتکنولوژی، مراقبتهای بهداشتی، طول عمر، کیفیت و تواناییهای جسمی بشر را افزایش خواهد داد. تقریبا نیمی از محصولات دارویی در ۱۰ تا ۱۵ سال آینده متکی به نانوتکنولوژی خواهد بود که این