دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کوئرستین در سطح الکترود سل ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی و کاربرد تجزیه ای آن

اساتید راهنما

دکتر میر رضا مجیدی

استاد مشاور

دکترعبدالحسین ناصری

پژوهشگر

افسانه ظهیری

بهمن ۹۰

نام خانوادگی دانشجو: ظهیری **نام**: افسا نه

عنوان پایان نامه: مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کوئرستین در سطح الکترود سل ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی و کاربرد تجزیه ای آن

استاد راهنما: دکتر میررضا مجیدی
استاد مشاور: دکتر عبدالحسین ناصری

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش**: تجزیه **دانشگاه:** تبریز
دانشکده: شیمی **تاریخ فارغ التحصیلی**: بهمن ۱۳۹۰ **تعداد صفحه**: ۶۳

کلید واژه ها: کوئرستین، نانو لوله های کربنی، سل-ژل

چکیده:

کوئرستین به خانواده فلاونوئید ها متعلق می باشد که به طور وسیعی در میوه ها و سبزیجات وجود دارد. گزارش شده است که کوئرستین فعالیت ضد سرطان، ضد التهاب، ضد آلرژی و ضد تومور دارد و از اکسیداسیون DNA در بدن انسان جلوگیری می کند.

در این کار پژوهشی رفتار الکتروشیمیایی کوئرستین بر روی الکترود سل-ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی با استفاده از تکنیک های ولتامتری چرخه ای، آمپرومتری هیدرودینامیک و ولتامتری پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفته است. حضور این نانو ذرات در سطح سل ـ ژل باعث افزایش دانسیته ی جریان ناشی از اکسیداسیون کوئرستین نسبت به سایر الکترودهای کربنی و الکترود سل ـ ژل برهنه می شود. افزایش میزان جریان بر واحد سطح الکترود، کاهش فوق پتانسیل اکسایش کوئرستین در سطح الکترود سل-ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی از مهمترین مزیت های سنسورهای طراحی شده فوق است. پارامترهای متعدد موثر بر جریان دماغه اکسایش کوئرستین، بهینه سازی شده است. گستره‌های پاسخ خطی برای کوئرستین شامل ۱ـ۰/۲ mM و ۱۰ـ۰/۸ µM و ۱۰۸ ـ۱٤/۹ µM با حد تشخیص ۰/۰٦٦ mM و۰/٦٦ µM و ۸/۰۹ µM به ترتیب برای ولتامتری چرخه ای و ولتامتری پالس تفاضلی و آمپرومتری بدست امده است. نتایج نشان می‌دهد که الکترود اصلاح شده قابلیت الکترواکسایشی خوبی برای کوئرستین دارد. بعلاوه این الکترود اصلاح شده پایداری مناسب، تکرار پذیری بالا و حساسیت خوبی از خود نشان می‌دهد. از اینرو کارایی این االکترود برای اندازه گیری کوئرستین در نمونه پیاز مورد ارزیابی قرار گرفت.

فهرست **صفحه**

فصل اول .....

مقدمه و پیشینه تحقیق .....

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- الکترودهای اصلاح شده ۲

۱-۳- انواع روش های اصلاح الکترود ۲

۱-۳-۱- اصلاح کننده های معدنی ۲

۱-۳-۲- اصلاح کننده های آلی ۲

۱-٤- اصلاح سطح الکترود سل ژل با استفاده از نانو ذرات ۳

۱-۵- الکترودهای بر مبنای سل-ژل ۳

۱-٦- نانو مواد ۵

۱-۷- نانو لوله های کربنی ٦

۱-۷-۱- انواع نانو لوله های کربنی ۷

۱- ۸- ر وش های تهیه نانو لوله های کربنی ۷

۱-۸-۱- روش تخلیه قوس الکتریکی ۷

۱-۸-۲- روش تبخیر لیزری ۸

۱-۸-۳- رسوب بخار شیمیایی (CVD) ۸

۱-۹- کوئرستین ۸

۱-۱۰- روش های استخراج کوئرستین ۱۱

۱-۱۱- مطالعات اسپکتروسکوپی و جداسازی ۱۲

۱-۱۲- مطالعات الکتروشیمیایی ۱۵

۱-۱۳- هدف از کار پژوهشی حاضر ۲۰

فصل دوم ۲۱

۲-۱- معرف ها و مواد شیمیایی ۲۲

۲-۲- دستگاهوری ۲۳

۲-۳- الکترودهای به کار رفته ۲۳

۲-٤- تهیه الکترود سل- ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی ۲۳

۲-۵- مطالعه رفتار و اندازه گیری کوئرستین با روش های ولتامتری..... ۲٤
-۱-۵-۲ ولتامتری چرخه ای..... ۲٤
-۲-۵-۲ ولتامتری پالس تفاضلی (DPV)..... ۲٤
۲-۵-۳- آمپرومتری هیدرودینامیک..... ۲٤
۲-٦- کرونوآمپرومتری..... ۲۵
۲-۷- آماده سازی نمونه حقیقی..... ۲۵
۳-۱- رفتار الکتروشیمیایی کوئرستین بر روی الکترود سل- ژل..... ۲۷
۳-۲- بهینه سازی پارامترهای مختلف موثر دراندازه گیری کوئرستین در سطح الکترود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی..... ۲۸
۳-۲-۱- بررسی غلظت بافر..... ۲۸
۳-۲-۲- بررسی اثر نوع بافر..... ۲۹
۳-۲-۳- بررسی تاثیر pH محلول بر رفتار الکتروشیمیایی کوئرستین..... ۳۰
۳-۲-٤- تاثیر مقدار نانو لوله های کربنی به کار رفته در اصلاح الکترود..... ۳۳
۳-۳- ویژگی های ریخت شناسی سطح الکترود سل- ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی..... ۳٤
۳-۳-۱- اثر سرعت روبش پتانسیل بر دماغه اکسیداسیون کوئرستین..... ۳۵
۳-۳-۲- تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر پتانسیل دماغه اکسایش کوئرستین..... ۳۷
۳-٤- بررسیهای ولتامتری پالس تفاضلی کوئرستین بر روی الکترود سل- ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی ٤۳
۳-۵- تاثیر غلظت کوئرستین بر جریان اکسایشی آن با استفاده از ولتامتری چرخه ای..... ٤٦
۳-٦- حد تشخیص تکنیک های الکتروتجزیه ای..... ٤۸
۳-٦-۱- تعیین حد تشخیص روش ولتامتری چرخه ای..... ٤۹
۳-٦-۲- تعیین حد تشخیص روش ولتامتری پالس تفاضلی..... ۵۰
۳-٦-۳- تعیین حد تشخیص روش آمپرومتری..... ۵۰
۳-۷- اندازه گیری کوئرستین در نمونه ی حقیقی به روش ولتامتری پالس تفاضلی..... ۵۱
۳-۸- بررسی صحت روش..... ۵٤
۳-۸-۱- اندازه گیری کوئرستین در نمونه اسپایک شده..... ۵٤

شکل ها **صفحه**

شکل ۱-۱:ژله ای شدن در شرایط بازی b)ژله ای شدن در شرایط اسیدیa)..... ٤
شکل ۱-۲:تهیه نانو لوله از گرافن..... ٦
شکل ۱-۳:نانو لوله تک دیواره(a) چند دیواره (b)..... ۷
شکل۱-٤:ساختار شیمیایی کوئرستین..... ۱۰
شکل ۳-۲. تغییرات جریان دماغه ولتاموگرام چرخه ای الکترود سل-ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی در محلول ۳-۱۰×۱ کوئرستین حاوی غلظت های مختلف بافر فسفات (pH=٦) ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲و۰/۲۵ M ، سرعت روبش ۱۰۰ mV/s..... ۲۸
شکل ۳-۳. ولتاموگرام چرخه ای مربوط به اکسایش ۳-۱۰ ×۱ مولار کوئرستین در داخل بافر (a) استات (pH=۵) و (b) فسفات (pH =۷) با غلظت های برابر ۰/۱ M..... ۲۹
شکل ۳-٤. ولتاموگرام های چرخه ای مربوط به اکسایشM ۳-۱۰ ×۱ مولار کوئرستین در داخل بافرفسفات ۰/۱ M در pH های:a)۲، b) ۳، c) ٤، d) ٥، e) ٦، f) ۷، g) ۸..... ۳۰
شکل ۳-۵. نمودار تغییرات جریان (a) و پتانسیل دماغه آندی (b) برای اکسیداسیون کوئرستین برحسب pH محلول در سطح الکترود سل- ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی در محلول حاوی M ۳-۱۰× ۱ کوئرستین با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s..... ۳۱
شکل ۳-٦: واکنش الکتروشیمیایی زوج ردوکس کوئرستین در فرایندهای اکسیداسیون برایpH<۵ ..... ۳۲
شکل ۳-۷: واکنش الکتروشیمیایی زوج ردوکس کوئرستین در فرایندهای اکسیداسیون برای pH>۵ ..... ۳۳
شکل ۳-۸. تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب مقادیر نانو لوله های کربنی به کار رفته در اصلاح الکترود..... ۳٤
شکل ۳-۹. تصاویر SEM الکترود سل- ژل برهنه (a) و سل ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی(b)..... ۳۵
شکل ۳-۱۰. (a) ولتاموگرام های چرخه ای الکترود سل- ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی در محلول بافر فسفات (pH=٦) حاوی۳-۱۰× ۱ مولار کوئرستین در سرعت روبشهای مختلف: a) ۱۰، b) ۲۰، c) ۳۰، d) ۵۰، e) ۸۰، f) ۱۰۰، g) ۱۲۰، h) ۱۵۰، i) ۲۰۰، j) ۲۵۰، k) ۳۰۰میلی ولت بر ثانیه. (b) نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب جذر سرعت روبش..... ۳٦
شکل ۳-۱۱. نمودار تغییرات پتانسیل دماغه آندی کوئرستین برحسب لگاریتم سرعت روبش در محلول بافر فسفات (pH=٦) حاوی ۳M-۱۰× ۱ مولار کوئرستین..... ۳۸
شکل ۳-۱۲. نمودار تافل بدست آمده از داده‌های ولتاموگرام چرخه ای ثبت شده برای الکترود سل-ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی در محلول بافر فسفات ۰/۱ M.(pH= ٦) حاوی ۱mM کوئرستین، در سرعت روبش ۱۰۰mV/s..... ۳۹
شکل ۳-۱۳. کرونوآمپروگرام های الکترود سل- ژل اصلاح شده با نانو لوله های کربنی در محلول بافر فسفات ۰/۱M (pH =٦) حاوی غلظتهای مختلف از کوئرستین ، با اعمال پله پتانسیل ٦۰۰mV/SCE. غلظتهای کوئرستین: a) ۱، b) ۳، c) ٥، d) ۷ میلی مولار ٤۱
شکل ۳-۱٤:نمودار تغییرات I بر حسب t-1/2 در غلظت های مختلف کوئرستین ٤۲
شکل ۳-۱۵. – نمودار تغییرات شیب خطوط (I-t-1/2) بر حسب غلظتهای مختلف کوئرستین..... ٤۲
شکل ۳-۱٦. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکترود سل- ژل اصلاح شده نانولوله های کربنی در بافر فسفات M ۰/۱،٦ = pH، واجد غلظت های ۰/۸، ۱، ۲، ۳، ٤، ٥، ٦، ۷، ۸، ۱۰ میکرو مولار کوئرستین با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s و دامنه پالس ۰/۰۵ mV..... ٤۳
شکل ۳-۱۷. نمودار تغییرات جریان دماغه بر حسب غلظت کوئرستین براساس ولتاموگرام های پالس تفاضلی شکل (۳-۱٤)..... ٤٤

شکل ۳–۱۸. آمپروگرام هیدرودینامیک به دست آمده برای اکسایش الکتروکاتالیتیکی کوئرستین در سطح الکترود سل–ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی در محلول بافر فسفات M ۰/۱ (pH =٦) در غلظتهای ١٤/٩، ٢٩/٩، ٣٧/٣، ٤٤/٧، ٥٢/٢، ٥٩/٦، ٦٧، ٨١/٧، ٨٩/١، ٩٦، ١٠٨میکرو مولار..... ٤٦
شکل ۳–۱۹. نمودار کالیبراسیون حاصل از آمپروگرام شکل (۳–١٦)..... ٤٦
شکل ۳–۲۰. (a) ولتاموگرام چرخه ای الکترود سل– ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی در محلول بافر فسفات M ۰/۱ (pH=٦) در غلظتهای مختلف کوئرستین : (a-i) ۰/۲، ۰/٤، ۰/٦، ۰/۸، ۱ میلی مولار. (b) تغییرات جریان دماغه آندی برحسب غلظت های متفاوت کوئرستین..... ٤٧
شکل ۳–۲۱. ولتاموگرامهای پالس تفاضلی الکترود سل–ژل اصلاح شده با نانو لوله برای افزایش استاندارد نمونه پیاز در داخل بافر فسفات M ۰/۱ (pH =٦)، با حجمهای فزاینده۱۰۰ ، ۲۰۰ و Lμ ۳۰۰ از نمونه استاندارد کوئرستین، دامنه پالس mV ۰/۰۵..... ۵۲
شکل ۳–۲۲. منحنی افزایش استاندارد مربوط به پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی نمونه پیاز در داخل بافر فسفات M ۰/۱ (pH =٦)، با حجمهای فزاینده ۱۰۰ ، ۲۰۰، Lμ ۳۰۰ از نمونه استاندارد کوئرستین..... ۵۲

جداول **صفحه**

جدول ۲-۱. مشخصات مواد شیمیایی به کار رفته..... ۲۲
جدول ۳-۱. داده های آماری وابسته به چرخه ای بر روی الکترود اصلاح شده..... ۵۰
جدول ۳-۲. داده های آماری وابسته به ولتامتری پالس تفاضلی بر روی الکترود اصلاح شده..... ٤۹
جدول ۳-۳. داده های آماری وابسته به روش آمپرومتری بر روی الکترود اصلاح شده..... ۵۱
جدول ۳-٤. نتایج حاصل از سه بار آنالیز پیاز به روش افزایش استاندارد به روش دیفرانسیل پالس..... ۵۳
جدول۳-۵. نتایج مربوط به اندازه گیری مقدار کوئرستین در نمونه های اسپایک شده به روش افزایش استاندارد با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی (سه بار تکرار)..... ۵٤

فصل اول

مقدمه و پیشینه تحقیق

۱-۱- مقدمه

آنتی اکسیدان‌ها موادی هستند که قادرند با اثرات مضر اما طبیعی فرآیند فیزیولوژیک اکسیداسیون در بافت‌ها مقابله کنند. بنظر می‌رسد این مواد در جلوگیری از ایجاد بیماری‌هایی مانند سرطان ، بیماری قلبی، سکته مغزی، آلزایمر، آرتریت روماتوئید نقش دارند.

عمده‌ترین آنتی اکسیدان‌های طبیعی در مواد غذایی، ترکیبات فنولی و پلی فنول‌ها هستند. کوئرستین[1] یک ترکیب زیست فعال با منشا گیاهی است که بواسطه ساختار شیمیایی پلی فنولی دارای خصوصیات رادیکال گیرندگی و آنتی اکسیدانی می‌باشد. روش های مختلفی برای شناسایی و اندازه گیری کوئرستین وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی اشاره کرد. تاکنون بسترهای متفاوت برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی معرفی و مورد استفاده قرار گرفته اند، که از میان آنها بسترهای فلزی مثل پلاتین، طلا، آلومینیم و جیوه به طور گسترده به کار گرفته شده اند. اما امروزه الکترودهای بر پایه کربن در سطح وسیعی جهت تجزیه الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از الکترودهای بر پایه کربن الکترودهای سل ژل هستند. با اصلاح شیمیایی سطح این الکترود، الکترود حاصل خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، نوری و سایر خواص گونه تثبیت شده را از خود نشان می دهد. هدف از کار پژوهشی حاضر نیز ارائه ی یک تکنیک جدید شامل اصلاح سطح الکترود سل ژل با استفاده از نانو لوله‌های کربنی و استفاده از آن جهت اندازه‌گیری کوئرستین می‌باشد.

[1] quercetin

۱-۲- الکترودهای اصلاح شده

الکترودهای اصلاح شده الکترودهایی هستند که در آنها سطح الکترودهای متداول، با لایه نازکی از یک ترکیب شیمیایی پوشش داده می‌شود تا خصوصیات سطح الکترود و نیز رفتار ترکیبات الکتروفعال بر روی این سطح تغییر یابند [۱].

۱-۳- انواع روش های اصلاح الکترود

برای اصلاح سطح الکترود می توان از ترکیبات شیمیایی معدنی یا آلی استفاده کرد. هر یک از این مواد می توانند الکترو فعال یا غیر الکترو فعال باشند.

۱-۳-۱- اصلاح کننده های معدنی

از مهمترین اصلاح کننده‌های می توان به فتالو سیانین – تترا سولفنات‌های فلزی و ذرات فلزات واسطه مثل طلا، پلاتین، روتینیم، آلیاژهای فلزی و پور فیرین‌های فلزی اشاره کرد [۲-٤] .

۱-۳-۲- اصلاح کننده های آلی

معرف‌های اصلاح کننده‌های آلی به طور عمده به دو بخش تقسیم می شوند یا به صورت یک تک لایه از ترکیبات شیمیایی می باشند یا به صورت چندین لایه از مواد پلیمری تشکیل شده اند[٦،٥].

بیشتر اصلاح کننده‌های آلی، پلیمرها می باشند و آن ها را می توان به سه دسته پلیمرهای ردوکس، مبادله کننده یون و هادی تقسیم کرد.

امروزه با گسترش نانو تکنولوژی، نانو ذرات به علت خواص ممتاز الکتریکی، حرارتی، نوری و کاتالیتیکی به عنوان اصلاح‌گر مورد استفاده قرار می گیرند.

۱-۴- اصلاح سطح الکترود سل ژل با استفاده از نانو ذرات

یکی از پر کاربردترین نانوها، نانولوله‌های کربن می‌باشد که به صورت شیمیایی در روی سطح الکترود تثبیت می‌شوند. در روش شیمیایی به طور کلی فیلم بسیار نازک (از یک مولکول تک لایه تا چند لایه با ضخامت چند میکرومتر) یک ماده شیمیایی بر روی سطح الکترود پوشش یا پیوند داده می‌شود[۷]. از نانو ذرات فلزی نیز برای اصلاح سطح الکترود استفاده می‌کنند. از تکنیک‌های متنوعی مانند جذب فیزیکی ، پیوند زنی کووالان شیمیایی، ترسیب الکتروشیمیایی و الکتروپلیمریزاسیون به منظور تثبیت این نانو ذرات در سطح الکترود بهره گرفته می‌شود [۸، ۹].

۱-۵- الکترودهای بر مبنای سل-ژل

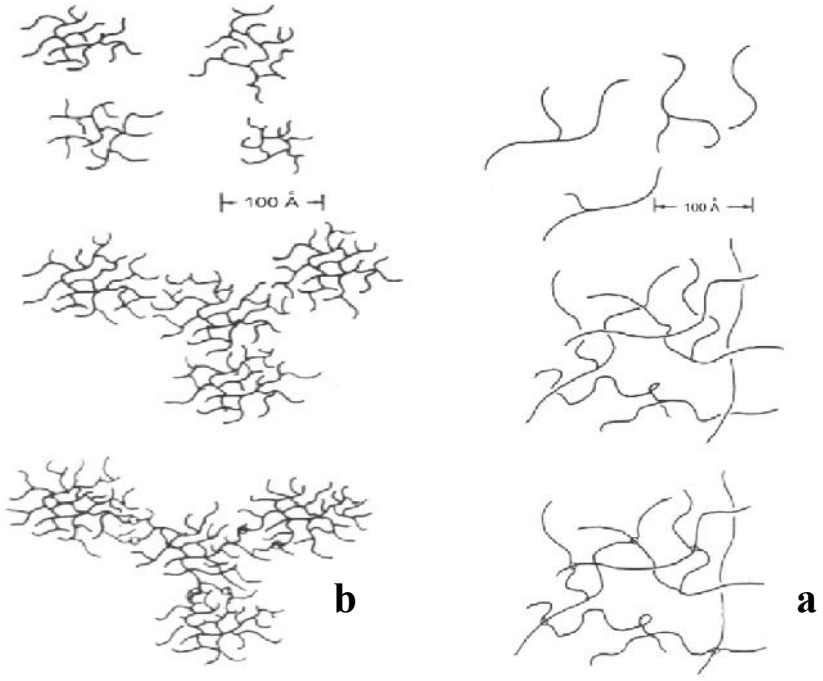
فرآیند سل ژل به عنوان یک روش برای تولید مواد سرامیکی، برای چندین دهه از اهمیت زیادی برخوردار بوده است [۱۰]. و طی چندین سال به دلیل توانایی در تشکیل هیبرید آلی- معدنی پیشرفت سریعی داشته است. عبارت سل ژل برای توصیف گروه وسیعی از فرایند هایی به کار می‌رود که در آنها سوسپانسیون های کلوئیدی یا سل ژل تشکیل می‌شود. همان طور که از نام آن بر می‌آید، ساخت ماتریکس معدنی از طریق تشکیل سوسپانسیون کلوئیدی و سفت شدن سل بوده تا در نهایت تشکیل مجموعه ژلی را می‌دهدکه بعد از خشک شدن به نام ژل خشک نامیده می‌شود [۱٤-۱۰].

فرآیند سل ژل طی مراحل زیر اتفاق می افتد: [۱۱] هیدرولیز و حالت پلی تراکم، سفت شدن، خشک شدن و مرحله تیمار در حرارت بالا

۱- هیدرولیز و حالت پلی تراکم

واکنش هیدرولیز پیش ماده آلکوکسیدی تحت شرایط اسیدی یا بازی با تراکم منومرهای هیدروکسیله شده دنبال می‌شود تا تشکیل ژل متخلخلی را بدهد [۱۲]. پیش ماده آلکوکسیدی بر پایه پیش ماده های سیلیکاتی و یا سیلیکات‌های اصلاح شده آلی می‌باشند، با این وجود فلز بکار رفته در

تولید پیش ماده علاوه از Si می‌تواند فلز واسطه‌ای نظیرTi ، Zr، V، Zn، Ce،و ... باشد [۱۵].



شکل ۱-۱:a)ژله ای شدن در شرایط اسیدی b)ژله ای شدن در شرایط بازی

۲-ژله ای شدن

نقطه ژله‌ای شدن نقطه‌ای است که کل جرم جامد به هم متصل می‌شود. در مراحل ابتدایی پلیمریزاسیون گروه‌های عاملی سیلانول در سطح ذرات در حال رشد، به طور جزئی دپروتونه شده و بار منفی، یک دیواره دافعه ایجاد می‌کند که سل را پایدار نگه می‌دارد. سپس تبخیر حلال و مصرف آب توسط آلکوکسی سیلان‌ها، محلول تغلیظ شده را هیدرولیز می‌کند و سوسپانسیون را ناپایدار می‌کند بنابراین، سختی محصول افزایش می‌یابد [۱۱].

۳-خشک شدن

در طول مراحل نهایی خشک شدن، آب ماتریکس جامد به تدریج کاهش می‌یابد. در طول مرحله خشک شدن، بعضی حفره‌های بزرگتر خالی می‌شوند در حالی که حفره‌های کوچکتر توسط حلال، تر

باقی می‌مانند. محصول نهایی به دست آمده یک جامد شیشه مانند متخلخل به نام زروژل[1] است [۱۱].

٤-مرحله تیمار در حرارت بالا

زرو ژل آخرین محصول مطلوب برای بیشتر کاربردها می‌باشد، در حالی که مرحله تیمار در یک حرارت بالا ، شاید به منظور متراکم کردن، پیشرفت هدایت الکتریکی، یا به دست آوردن یک ساختار کریستالوگرافیکی مطلوب، مورد نیاز باشد [۱۰].

از مزایای سل ژل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۷-۱٦] :

- سادگی روش
- انعطاف پذیر بودن
- مقاومت شیمیایی بسیار خوب در برابر اسیدها، بازها، اکسیدکننده و احیاکننده‌ها
- تجدید پذیری سطح

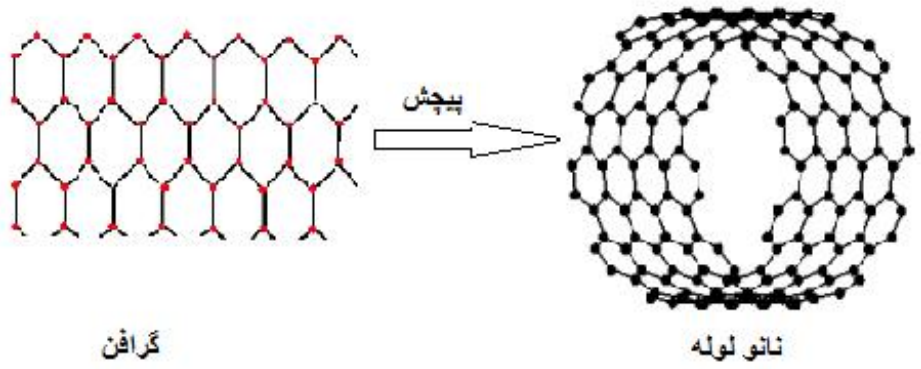
۱-٦- نانو مواد

موسسه ملی پیشگامی نانو تکنولوژی تعریف زیر را برای نانو تکنولوژی ارائه کرده است: توسعه تحقیقات و فن آوری در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرو مولکولی با طول تقریبی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر به منظور فراهم آوردن شناخت اصولی از پدیده‌ها و مواد در مقیاس نانو و به منظور ایجاد و استفاده از ساختارها، قطعات و سیستم‌هایی که به خاطر اندازه کوچک یا متوسط خود دارای خواص و عملکردهای ویژه هستند [۱۸].

[1] Zero Gel

۱-۷- نانو لوله های کربنی

در سال ۱۹۹۱ دانشمندی به نام سومیو ایجیما[1] به طور کاملاً اتفاقی، ساختار دیگری از کربن را کشف و تولید کرد که خواص منحصر به فردی دارد. وی در ابتدا این ساختار را نوعی فولرن تصور نمود که در یک جهت کشیده شده است. اما بعدها متوجه شد که این ساختار، خواص متفاوتی از فولرن‌ها دارد و به همین دلیل آن را، نانولوله‌ی کربنی نامید [۱۹]. در یک نانولوله‌ی کربنی، اتم های کربن در ساختاری استوانه‌ای آرایش یافته اند. یعنی یک لوله ی توخالی که جنس دیواره‌اش از اتم-های کربن است. آرایش اتم‌های کربن در دیواره ی این ساختار استوانه‌ای، دقیقاً مشابه آرایش کربن در صفحات گرافیت است. در گرافیت، شش ضلعی‌های منظم کربنی در کنار یکدیگر صفحات گرافیت را می‌سازند. این صفحات کربنی بر روی یکدیگر انباشته می‌شوند و هر لایه از طریق پیوندهای ضعیف واندوالس به لایه زیرین متصل می‌شود. هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می‌شوند، نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند. در واقع، نانولوله ی کربنی، گرافیتی است که به شکل لوله در آمده باشد[۲۱-۱۹].

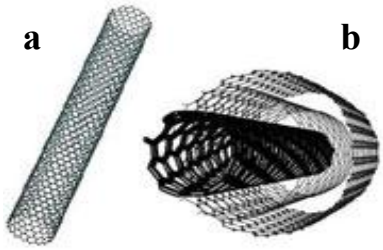


شکل ۱-۲:تهیه نانو لوله از گرافن

[1] Somiya Iijima

۱-۷-۱- انواع نانو لوله های کربنی

نانولوله‌های کربنی به دو دسته کلی نانولوله‌های کربنی تک دیواره[1] و نانولوله‌های کربنی چند دیواره[2] تقسیم می‌شوند. چنانچه نانولوله کربنی فقط شامل یک لوله از گرافیت باشد، نانولوله تک دیواره و اگر شامل تعدادی از لوله‌های متحد المرکز باشد نانولوله چند دیواره نامیده می‌شود [۲۲-۲۳]



شکل ۱-۳:نانو لوله تک دیواره(a) چند دیواره(b)

۱-۸- روش های تهیه نانو لوله های کربنی

۱-روش تخلیه قوس الکتریکی ۲ -روش تبخیر لیزری ۳-رسوب بخار شیمیایی

۱-۸-۱- روش تخلیه قوس الکتریکی

در این روش تخلیه قوس الکتریکی[۲٤-۲۵] اتم‌های کربن به وسیله عبور جریان بالا، از دوقطب آند و کاتد در داخل پلاسما ی گاز هلیم داغ شده و بخار می شوند.

روش قوس الکتریکی ، رایج ترین و شاید ساده ترین روش برای تولید نانولوله‌های کربنی می باشد. با این حال این تکنیک، تکنیکی است که در آن مخلوطی از نانولوله‌ها و ناخالصی‌ها تولید می شوند که جداسازی نانولوله‌ها از دوده و فلزات کاتالیزوری موجود در محصول خام امری ضروری می باشد.

[1]Single Walled Carbon Nano tube
[2] Multi Walled Carbon Nano tube

۱-۸-۲- روش تبخیر لیزری

در روش تبخیر لیزری پالس‌های قوی شده‌ی اشعه ی لیزر CO_2 به طرف یک هدف کربنی که داخل یک لوله کوارتزی قرار دارد، پرتاب می‌شوند [۲۶].

از این روش بیشتر برای تولید نانو لوله‌های کربنی تک دیواره استفاده می‌شود. در دمای بالا و در حضور اتمسفر آرگون نانو لوله‌های تک دیواره تشکیل می‌شوند. این نانو لوله‌ها توسط گاز دیگری به یک جمع کننده منتقل می‌شوند .این روش چندین مزیت دارد:

۱-درجه خلوص بالای نانو لوله‌های تک دیواره و کنترل رشد و اندازه آن‌ها

۲-استفاده از کاتالیزورهای فلزی

۳-کنترل جریان گاز، که مستقیما بر روی اندازه نانو لوله‌های تک دیواره تاثیر می‌گذارد [۲۷].

۱-۸-۳- رسوب بخار شیمیایی (CVD)[1]

CVD یک تکنیک اقتصادی برای تولید نانو لوله‌های کربنی است [۲۸]. در حقیقت CVD از سال ۱۹۵۹به منظور تولید فیلمان‌ها و فیبرهای کربنی به کار رفته است [۲۹]. در این روش نانو لوله‌های کربنی در سطح کاتالیزور فلزی رشد می کنند [۳۰]. سه پارامتر مهم که در روش CVD بر روی رشد نانو لوله‌ها تاثیر می گذارند عبارتند از:۱- نوع هیدرو کربن ۲- نوع کاتالیزور ۳- دمای رشد [۳۱].

۱-۹- کوئرستین

کوئرستین یک ترکیب زیست فعال با منشا گیاهی است که بواسطه ساختار شیمیایی پلی فنولی دارای خصوصیات رادیکال گیرندگی و آنتی اکسیدانی می‌باشد. آنتی اکسیدان‌ها ترکیباتی هستند که به طور قابل توجهی اکسیداسیون سوبسترا را با تاخیر انداخته یا از آن جلوگیری می‌کنند. آنتی اکسیدان-ها از لحاظ بیولوژیکی ترکیبات فعالی محسوب می‌شوند که بدن را در برابر آسیب ناشی از گونه‌های

[1] Chemical vapour deposition

فعال اکسیژن(ROS)[1]، گونه‌های فعال نیتروژن (RNS)[2] و گونه‌های فعال کلر(RCS)[3] که منجر به بروز بیماری‌ها می‌شوند محافظت می نمایند. در بدن، رادیکال‌های آزاد ممکن است در تعدادی از بیماری‌ها و آسیب‌های بافتی ریه، قلب، سیستم قلبی عروقی، کلیه‌ها، کبد، چشم، پوست، مغز و فرایند پیری سلول نقش داشته باشند [۳۲].

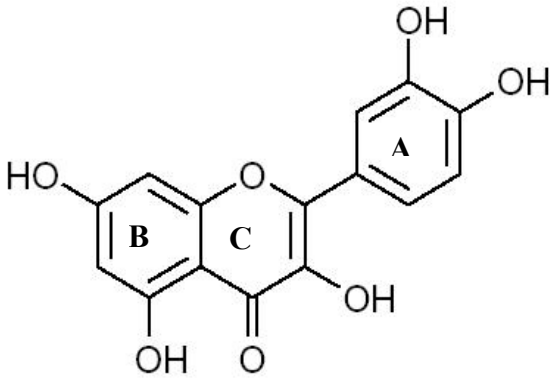
مواد اکسید کننده و رادیکال‌ها به عنوان عوامل واسطه این اختلالات شناخته می‌شوند اما عموما توسط آنزیم‌های آنتی‌اکسیدان در اشخاص سالم، خنثی می‌شوند. اثرات سلامتی بخش و مفید مصرف مواد غذایی گیاهی تا حدودی به حضور مواد فنولی نسبت داده می‌شود که با خطرات ناشی از بیماری های قلبی عروقی، سرطان در تقابل هستند. عمده‌ترین آنتی‌اکسیدان های طبیعی در مواد غذایی، ترکیبات فنولی و پلی فنول‌ها هستند.

از لحاظ شیمیایی فنولیک‌ها را می‌توان به عنوان ترکیباتی تعریف کرد که حاوی یک یا چند حلقه آروماتیک با یک یا چند گروه هیدروکسیل هستند [۳۳]. کوئرستین یک فلاونوئید است و به گروه فلاوونول‌ها تعلق دارد. در پیاز، کاهو، چای و پوست سیب وجود دارد.کوئرستین از لحاظ شیمیایی دارای پنج گروه هیدروکسیل فنولی در موقعیت های ۳ و۵ و ۷ و "۳ و "٤ می‌باشد.

در این میان جزء کاتکول حلقه B با الگوی"۳ و "٤- دی هیدروکسید نقش مهمی در بروز خاصیت آنتی‌اکسیدانی کوئرستین دارد. همچنین بند دوگانه حدواسط کربن های ۲ و۳ که بصورت مزدوج با گروه کربونیل موقعیت ٤ قرار گرفته است در بروز خاصیت آنتی‌اکسیدانی کوئرستین اهمیت زیادی دارد چرا که باعث پایداری رزونانس حاصل از رادیکال فنوکسی می‌شود. فعالیت آنتی‌اکسیدانی ترکیبات فنولی وابسته به ساختار شیمیایی آن‌هاست. ترکیباتی که دارای تعداد بالاتری از گروه‌های

[1] Reactive Oxygen Species
[2] Reactive Nitrogen Species
[3] Reactive Cholor Species

هیدروکسیل هستند، دارای فعالیت آنتی اکسیدانی قوی‌تری هم هستند [۳٤]. شکل (۱-٤) ساختار شیمیایی کوئرستین را نشان می‌دهد [۳۵].



شکل۱-٤:ساختار شیمیایی کوئرستین

فلاونوئید ها به طور گسترده در گیاهان یافت می‌شوند که به شش دسته تقسیم می‌شوند.

۱-فلاوونول ها ۲- فلاوآنول ۳- فلاوون ٤-فلاوونون ۵- آنتوسیآنیدین ٦- ایزوفلاوون

کوئرستین در گیاهان به صورت اگلی کون[1] و گلیکوزیدها[2] یافت می‌شود که یک یا تعداد بیشتری گروه قند توسط پیوند گلیکوزیدی به گروه فنولی متصل است. در حالت کلی کوئرستین گلیکوزید یگ گروه قندی را در موقعیت C_3 شامل می‌شود. تقریبا ۱۸۰ نوع گلیکوزید متفاوت از کوئرستین در طبیعت یافت شده است که (quercetin-B-O-rutinoside) معروف به روتین یکی از مشهورترین آن ها است. پیاز دارای بیشترین مقدار کوئرستین در میان ۲۸ گیاه و ۹ میوه است. شناسایی گلیکوزید فلاونوئیدها در گیاهان به علت زیاد بودن تعداد آن‌ها مشکل است. برای شناسایی فلاوونول آگلی کون‌ها نیاز به انجام هیدرولیز برای شکستن پیوند گلیکوزیدی است. برای این منظور از اسید HCl استفاده می‌کنند [۳٦].

[1] aglycon
[2] glycoside

فلاونوئیدها از گونه‌های گیاهی با استفاده از متانول، اتانول خالص یا استون استخراج می‌شوند. روش‌های مختلفی برای شناسایی و اندازه‌گیری کوئرستین وجوددارد که شامل ۱- کروماتوگرافی ۲- اسپکتروسکوپی ۳- الکتروشیمیایی است. اما ابتدا باید عمل استخراج صورت بگیرد. استخراج یک مرحله بسیار مهم در شناسایی ترکیبات فنولی است. یک راه استاندارد و منفرد یرای استخراج ترکیبات فنولی وجود ندارد. ولی استخراج با حلال یکی ازمعمولترین تکنیک‌ها است [۳۷].

۱-۱۰- روش های استخراج کوئرستین

استخراج با حلال به دو صورت انجام می‌گیرد:

۱-استخراج مایع-مایع ۲-استخراج مایع-جامد

چندین فاکتور بر روی فرایند استخراج تاثیر می‌گذارد:

۱-دما ۲-سرعت جریان ۳-اندازه ذرات

حلال‌های استخراج معمولا اتانول یا متانول می‌باشد. ولی استخراج با متانول موثرتر از اتانول عمل می‌کند. روش‌های دیگراستخراج که منجر به استخراج مقادیر کمتری از ترکیبات فنولی خواهد شد شامل ۱-گرما دادن ۲-جوشاندن ۳-رفلاکس می‌باشد [۳۸].

امروزه از روش‌های جدید استفاده می‌شود که شامل ۱-استخراج به کمک امواج ماورای صوت و ۲-استخراج به کمک امواج مایکروویو است که از این میان استخراج به کمک امواج ماورای صوت به علت سادگی و ارزان قیمت بودن بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۹].

بعد از عمل استخراج نوبت به شناسایی واندازه‌گیری ترکیبات فنولی با استفاده از تکنیک‌های تجزیه ای می‌رسد.