محله علمی پژو، سق «علوم و فناوری بلی بدافند نوین» سال هفته، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۵؛ ص ۲۷۶-۲۶۹

بررسی خواص حسگری گرافن اکسید احیا شده با عوامل مختلف برای آشکارسازی دیمتیلمتیل فسفونات مصطفی نجفی (*، سعید منزوی ، محمدجواد تقیزاده ^۳

۱ – دانشیار ۲ – دانشجوی کارشناس ارشد ۳– پژوهشگر دانشگاه جامع امام حسین(ع) (دریافت: ۹۴/۱۱/۰۴. پذیرش: ۹۵/۰۳/۲۴)

چکیدہ

در این تحقیق، یک حسگر گازی مقاومت شیمیایی مبتنی بر گرافن اکسید احیا شده برای آشکارسازی گزینش پذیر دیمتیل متیل فسفونات (DMMP) به عنوان شبه عامل اعصاب توسعه داده شده است. احیای گرافن اکسید توسط عوامل احیا کننده های مختلفی مانند آسکوربیک اسید، گلوکز، هیدرازین هیدرات و پارافنیلن دیآمین انجام گرفت. گرافن اکسیدهای احیا شده که به خوبی در آب مقطر پراکنده شده بودند؛ با روش قطره چکانی روی سطح الکترودهای شانه ای قرار داده شدند. همچنین، از ترکیب تترافلوئورو هیدروکینون (TFQ) به عنوان لایه ثانوی پوشش دهنده برای بهبود گزینش پذیری و حساسیت استفاده گردید. برای سنجش تغییرات مقاومت از دستگاه LCR-Meter استفاده شد. گستره پاسخ خطی آمده برای PMMP با این حسگر LCR-Meter با حد تشخیص Lmg/۲ به دست آمد. انحراف استاندار نسبی برای ۴ بار تکرار پذیری پاسخ حسگر مقدار ۱ درصد محاسبه شد.

كليدواژهها: حسكر مقاومت شيميايي، گرافن اكسايد احيا شده، دىمتيلمتيل فسفانات، حسكر گازى

Sensing Properties Investigation of Graphene Oxide Reduced by Various Agents for Detection of DMMP

M. Najafi^{*}, S. Monzavi, M. J. Taghizadeh Imam Hossein University (Received: 25/12/2015; Accepted: 13/06/2016)

Abstract

In this work, a chemiresistor gas sensor based on chemically reduced graphene oxide (CRGO) for selective detection of dimethyl methyl phosphonate (DMMP) as a nerve agent simulant was developed. The reduction of graphene oxide was performed by various reducing agents such as glucose, ascorbic acid, hydrazine hydrate and p-phenylenediamine (PPD). The efficient dispersion of CRGOs in distilled water were drop-cast onto an interdigitated electrode. Also tetrafluorohydroquinone (TFQ) was used as a second coating layer for improving sensor selectivity and sensitivity. LCR-Meter device is used for measurement of resistance changes. The sensor showed a linear dynamic range of 2-4.5 mg/L with a detection limit 0.3 mg/L for DMMP determination. Also the RSD to evaluate the repeatability of sensor for 4 replicate measurements was 1%.

Keywords: Chemiresistor, Reduced Graphene Oxide, DMMP, Gas Sensor

Corresponding Author E-mail: mnajafi@ihu.ac.ir

۱. مقدمه

حسگرها عموماً رابط بین سامانه کنترل الکتریکی و محیط هستند و قادرند تغییرات یک کمیت قابل اندازه گیری شیمیایی و یا فیزیکی (نور، جرم، هدایت الکتریکی و…) را تقویت، پردازش و نمایش دهند [۱]. یک حسگر ایدهآل باید گزینش پذیر، حساس، زمان پاسخ و بازیابی سریع، پایداری و طول عمر مناسب، گستره پاسخ خطی وسیع و اندازه کوچک و مقرون به صرفه از نظر تولید انبوه داشته باشد. تشخیص دقیق و حساس گونههای بیولوژیکی و شیمیایی موجود در محیط برای پایش آلودگی زیستمحیطی، نظارت بر صنایع، کنترل فرایندها، تشخیصهای پزشکی و امنیت عمومی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

حسگرهای مقاومت شیمیایی به علت حساسیت زیاد، مصرف انرژی کم، ساده و ارزان بودن، تحولی نـوین را در بـین حسگرها بهوجود آوردهاند [۲]. قطعه حساس در این نوع حسگرها بـهطور معمول از جنس کروم و طلا که به صورت شـانهای بـر روی یـک بستر سیلیکون لایهنشانی شده، تشکیل میشود. در این حسگرها، الکترود شانهای با لایه نازکی از برخی ترکیبات شیمیایی پوشانده میشوند و در معرض بخار گازهای مورد آزمون، تغییر مقاومتی را بروز میدهند که به عنوان پاسخ حسگر ثبت می گردد [۶–۳]. مواد جاذب مورد استفاده در این نوع حسگرها بهطور معمول نانو لولههای کربنی [۷ و ۸]، اکسیدهای فلـزی [۹ و ۱۰]، زئولیتها [۱۱]، نانوکامپوزیتها [۹]، گرافن [۱۲ و ۱۳] هیبرید فلـزات بـا گرافن [۱۴] و غیره هستند.

عوامل اعصاب یکی از مهم ترین و کشنده ترین دسته عوامل جنگ شیمیایی هستند. اثرات شدید و سریع آنها در سلامت انسان و حیوان ناشی از عملکرد آنها در جلوگیری از عمل آنزیم استیل کولین استراز است [۱۵]. دیمتیلمتیل فسفونات (DMMP) با جرم مولکولی ۱۲۴/۰۸ g/mol و نقطه جوش ۱۸۱ درجه سلسیوس به عنوان شبه عامل عصبی برای تحقیق و توسعه حسگرهای عوامل شیمیایی اعصاب مورد استفاده قرار می گیرد. این شبه عامل عصبی ماده پیش ساز عامل عصبی سارین است [۱۶].

توسعه روشهایی برای تعیین این نوع ترکیبات در محیط گازی یکی از موضوعات مهم تحقیقاتی در زمینه حسگرهای شیمیایی است. طراحی حسگرهای گازی مقاومت شیمیایی از جمله روشهایی است که طی دو دهه اخیر برای آشکارسازی شبهعامل اعصاب مورد توجه قرار گرفته است. به عنوان نمونه اخیراً از نانولوله کربنی تک دیواره [۱۷]، هیبرید نانو لولههای کربنی با تیوفن [۱۸]، کامپوزیت نانولوله کربنی- پلیآنیلین [۷]، اکسید فلزات هادی [۱۹]، گرافن اکساید احیا شده با پارافنیلن

دیآمین (PPD) [۲۰]، به عنوان لایه حساس برای پوششدهی الکترودهای شانهای در حسگرهای گازی مقاومت شیمیایی برای آشکارسازی DMMP استفاده شده است. هر کدام از این گزارشها نکات جدیدی را در خصوص بهبود حساسیت و گزینش پذیری لایههای حساس حسگر نسبت به DMMP ارائه کردهاند. نانو صفحات گرافن اکساید دارای تعداد زیادی گروههای عاملی هیدروکسیل، اپوکسی و کربونیل است که سبب خصلت آب دوستی گرافن اکساید میشود. از طرف دیگر، حضور این گروههای عاملی اکسیژندار باعث تبدیل کربن مسطح sp² موجود در گرافیت به کربن sp³ می شود که به موجب آن پیوستگی الکتریکی پیوندهای π از بین رفته و باعث کاهش هدایت الکتریکی گرافن اکساید می گردد [۲۱ و ۲۲]. علاوه بر این، حضور گروههای عاملی اکسیژندار موجب ناپایداری حرارتی و تجزیه آن در دماهای بالا می شود [۲۳ و ۲۴]. هدایت الکتریکی و پایداری حرارتی گرافن اکساید با کاهش دوباره آن برگشت پذیر است [۲۵ و ۲۶]. میزان هدایت الکتریکی گرافن اکسید احیا شده به عوامل احیاکننده، زمان احیا و دمای احیا بستگی دارد (۲۳، ۲۷و ۲۸]. روشهای متعددی برای احیاء گرافن اکسید در منابع علمی پیشنهاد شده است [۲۰، ۲۹ و ۳۰]. گروههای عاملی اکسیژندار در طول زمان احیا حذف و باعث کاهش قابلیت پراکندگی گرافن اکساید در حلالهای مختلف می شود. بازسازی ارتباط الکتریکی پیوند π و تغییر رنگ از قهوهای (گرافن اکساید) به سیاه (گرافن اکساید احیا شده) دلیل افزایش هدایت گرافن اکساید احیا شده است [۳۱ و ٣٢]. در این تحقیق، گرافن اکساید احیا شده از طریق احیای شیمیایی گرافن اکساید با عوامل احیا کنندههای مختلف از قبیل گلوکز، آسکوربیک اسید، پارافنیلن دیآمین، هیدرازین هیدرات تهیه شده و پاسخ آنها با استفاده از حسکر مقاومت شیمیایی برای آشکارسازی DMMP بررسی میگردد.



شکل ۱. میکرو الکترود الف) بـا دوربـین معمـولی ب) بـا میکروسـکوپ نوری

Downloaded from adst.ir at 16:47 +0430 on Saturday April 29th 2017

گرافیت ورقهای^۱ با اندازه ذرات ۱۰۰ میش تهییه شده از شرکت سیگما آلدریچ، دیمتیلمتیل فسفونات (DMMP)، پارافنیلن دی-آمین، اسید سولفوریک (۹۷٪)، آب اکسیژنه (۳۰٪)، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، هیدرازین هیدرات، آمونیاک (۲۵٪)، از شرکت مرک، پتاسیم پرمنگنات (۹۵٪)، باریم کلراید (۹۶٪)، سدیم نیترات (۹۹٪)، نقره نیترات (۶۵٪)، اسیدآسکوربیک، گلوکز (۹۰٪) از شرکت صنایع آموزشی E.E.I و آمونیوم هیدروکسید (۳۲٪) از شرکت صنایع آموزشی E.E.I و آمونیوم هیدروکسید (۳۲٪) از KANTO Chemical CO و آمونیوم هیدروکسید (۳۲٪) از FT-IR مورد استفاده مدل 100 spectrum (۷۹۶) از Perkin Elmer شرکت میمی ناب خریداری شده است. دستگاه Precisely و دستگاه Vis Spectrometer ۳۱۳۵B مدل CR Meter از نوع VILD HEERBRUGG G-S-Pil دقت اندازه گیری ۲۰۵۰ درصد است.

۲-۲. سنتز گرافن اکساید

سنتز گرافن اکساید با روش هامر اصلاح شده^۲ انجام شده است [۲۰]. ۱ گرم گرافیت را با ۲۵ میلی لیتر سولفوریک اسید به بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل و هم زده شد، سپس ۱/۲۵ گرم سدیم نیترات به آن اضافه شده و به مدت یک ساعت در حمام صفر درجه هم زده شد. به دنبال آن ۳/۷ گرم پتاسیم پرمنگنات طی ۲ ساعت به بشر اضافه شده و دمای مخلوط تا ۳۵ درجه سلسیوس افزایش یافت و ۲ ساعت در این دما نگهداری گردید. در ادامه افزایش یافت و ۲ ساعت در این دما نگهداری گردید. در ادامه مخلوط واکنش شد. گرافن اکساید تهیه شده را سانتریفیوژ کرده و چند بار با آب مقطر و اسیدکلریدریک ۳٪ شستوشو داده تا BaSO4 مشاهده نشود. سپس گرافن اکساید با آب مقطر زمانی که محلول بالا رسوب، با اضافه کردن BaCl2 هیچ رسوب شستوشو داده شد تا زمانی که آزمایش AgNO3 منفی شود. محصول به دست آمده در دمای اتاق خشک گردید و برای آزمایشهای بعدی در ظرف درب بسته نگهداری شد.

۲-۳. احیای گرافن اکساید با هیدرازین هیدرات

۹۰ میکرولیتر آمونیوم هیدروکسید ۲۵ درصد با ۸ میکرولیتر هیدرازین هیدرات به درون یک بشر منتقل شده و به آن ۱۰ میلیلیتر گرافن اکساید (۱ mg/ml) اضافه گردید. محلول به مدت یک ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس هم زده شد [۲۰].

۲-۲. احیای گرافن اکساید با اسید آسکوربیک

مقدار ۱۰ میلی لیتر گرافن اکساید (۰/۱ mg/ml) را با ۱۰ میلی لیتر اسید آسکوربیک ۰/۱ مولار مخلوط کرده و به مدت ۳۰ دقیقه در ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس محلول سانتریفیوژ شده و قسمت محلول آن با سرریز کردن جدا گردید. به گرافن اکسید احیا شده حاصل، مقدار اضافی H₂O₂، ۳۰ درصد اضافه شد و در حمام اولتراسونیک در ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت تا اسید آسکوربیک اضافی اکسید احیا شود. در پایان محلول را سانتریفیوژ کرده و گرافن اکسید احیا شده را ۳ بار با اتانول و آب به ترتیب شستوشو داده و در ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک گردید [۲۹].

۲-۵. احیای گرافن اکساید با گلوکز

۴۰ میلی گرم گلوکز با ۲۵ میلی لیتر گرافن اکساید (۱/۱^{mg} gm/ml) را در یک بشر ۵۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط مخلوط گردید. سپس به آن ۸۲ میکرولیتر NH₃.H₂O (<u>W</u> /۲۵% وزنی) اضافه شده و به مدت ۶۰ دقیقه در ۹۵ درجه سلسیوس هم زده شد. در نهایت محصول ۳ بار با آب مقطر شستوشو داده و سانتریفیوژ گردید [۳۳].

۲-۶. احیای گرافن اکساید با پارافنیلن دی آمین

مخلوط ۲۵ میلی گرم گرافن اکساید در ۲۵ میلیلیتر آب مقطر به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و به آن ۶۸۰ میلی گرم پارا فنیلن دی آمین حل شده در ۲۵ میلی لیت ر اتانول، اضافه می شود و دوباره مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس مخلوط در حمام آب ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. محصول به دست آمده صاف شده و چند بار با آب و استون مورد شست وشو قرار گرفت صاف شده و را کسید احیا شده در تمامی موارد فوق پس از شست وشو، در دمای اتاق خشک شده و برای مصارف بعدی در یک ظرف درب بسته نگهداری می شود.

۲-۷. روش آزمایش

شکل (۲) سامانه آزمایش حسگر مقاومت شیمیایی را نشان می-دهد. برای بررسی پاسخ حسگر به هر یک از گرافن اکسایدهای احیا شده ۱۰۰ میکرولیتر از محلول ۱۳/۱ هر آب مقطر، هر یک از محلولهای تهیه شده را بر روی الکترود شانهای ریخته و در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا خشک شود، سپس الکترود شانهای پوشش داده شده در محفظه قرار داده شد و تغییرات مقاومت ناشی از عبور بخار DMMP و برخی ترکیبات دیگر مورد بررسی قرار گرفت.

¹ Flake

² Modified Hummers

تهیه غلظتهای یکسان از هر ماده با استفاده از محاسبات مربوط به چگالی مایعات و تزریق مقادیر مشخص از هر ماده به محفظه نمونهسازی انجام شده است. پس از تبخیر کامل مقدار تزریق شده در محفظه نمونهسازی بخار حاصل توسط گاز نیتروژن با خلوص ۹۹ درصد به عنوان گاز حامل از طریق سامانه به محفظه حسگری در دما و فشار محیط منتقل شده است.



شکل ۲. سامانه آزمایش حسگر مقاومت شیمیایی

۲-۸. مشخصات الکترود شانهای

الکترود شانهای مورد استفاده از جنس کروم لایه نشانی شده بر روی یک سیلیکون است که یک لایه نانومتری با ضخامت ۱۵۰ نانومتر بر روی آن نشانده شده است. طول انگشتانههای الکترودی آن ۵ میلیمتر، پهنای آن و گپ الکترودی ۲۰ میکرومتر و تعداد شانههای آن ۴۰ جفت در نظر گرفته شده است که یک لایه از طلا با ضخامت ۲۰ نانومتر بر روی آن نشانده شده است (شکل ۱).

۳. نتايج و بحث

تعیین مشخصات گرافن اکساید سنتز شده از طریق روش هامر اصلاح شده با روشهای طیف بینی FT-IR و ماوراءبنفش و مرئی و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. یکی از روشهای اثبات تهیه گرافن استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی است. شکل (۳)، تصویر SEM گرافن اکساید را نشان می دهد، همان طور که در این شکل مشخص است، ورقههای گرافن اکساید مانند کاغذ مچاله شده مشاهده میشوند. چنین تصویری با تصاویر به دست آمده از مراجع برای گرافن اکسید مطابقت دارد [۲۳].

شکل (۴- الف)، طیف FT-IR گرافن اکساید سنتز شده را نشان میدهد همان طور که مشخص است، پیک ۱۹۸۳ در ارتعاش خمشی H-O موجود در گروه کربوکسیلیکاسید، پیک ۱۰۵۲ cm⁻¹ و ۱۰۷۱ cm⁻¹ محـدوده ارتعـاش کششی پیوند O-D در الکلها و اترها و کربوکسیلیکاسیدها در ایـن محـدوده ظـاهر مـیشـوند (۱۰۰۲ -۱۳۲۰). پیک

¹⁻ ۲۰۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-C حلقههای آروماتیک و پیک ¹⁻ ۲۶۲۱ cm برای پیوند C=C و پیک ¹⁻ ۲۷۳۲ cm برای C=C و پیک ¹⁻ cm ۳۲۰۹ برای ارتعاش خمشی پیوند H-O در گروه کربوکسیلیک اسید و پیک ¹⁻ ۳۳۴۴ cm برای پیوند ارتعاشی H-O در گروه الکلها و فنولها هستند. وجود این فرکانسها بیانگر عاملدار شدن صفحات گرافیت و جداشدن آنها از هم نشانه سنتز نانوصفحات گرافن اکساید است. در شکلهای (۴ – ب) تا (۳ – ه) طیف FT-T گرافن اکسایدهای احیا شده با عوامل احیاکننده مختلف نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۴) مشاهده می شود شدت گروههای عاملی اکسیژندار از قبیل هیدروکسیل، کربونیل و اتری کاهش به گرافن اکسید احیا شده است.



شکل ۳. میکروگراف SEM گرافن اکساید

البته همان طور که مشاهده می شود به دلیل استفاده از عوامل احیاکننده متفاوت و تفاوت در قدرت احیاکنندگی آن ها تفاوت محسوسی در طیف FT_IR به دست آمده با هر کدام از عوامل مشاهده می شود. به عنوان مثال شدت گروه های هیدرو کسیل، کربو کسیل، کربونیل در گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین (شکل ۴- ه) نسبت به سایر عوامل احیاکننده کاهش بیشتری داشته که بیانگر قدرت احیاکنندگی بیشتر این ترکیب در فرایند تهیه گرافن اکساید احیا شده است.

شکل (۵) طیف UV-Vis گرافن اکساید را به همراه گونههای احیا شده آن نشان میدهد. همان طور که مشاهده میشود، گرافن اکساید دارای دو پیک جذبی در ناحیه ۳۱ ۲۳۱ و ۳۹۷ است که با احیای آن توسط احیا کنندههای متفاوت پیک موجود در ناحیه ۳۹۷ مدف میشود و پیک ۳۱ ۳۳۱ به ۲۵۳ m منتقل میشود از طرفی با احیای شیمیایی گرافن اکساید شدت جذب نیز از ۳۰۰ ۳۱ به بالا مقداری افزایش پیدا می کند. این ۲۷۳

افزایش شدت جذب نیز در شکل (۵) قابل مشاهده است که به دلیل بازسازی حلقههای آروماتیک و ترمیم پیوندهای بین صفحهای و حذف گروههای اکسیژندار طی فرایند احیا در گرافن اکساید است [۳۲].



شکل ۴. طیفهای FT-IR، گرافن اکساید (الف)، گرافن اکساید احیا شده با اسیدآسکوربیک (ب)، با پارافنیلن دیآمین (ج)، با گلوکز (د) و با هیدرازین هیدرات (ه)



شکل ۵. طیف UV-Vis، (الف) گرافن اکساید، (ب) گرافن اکس∟ید احیا شده با گلوکز، (ج) گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات، (د) گرافن اکساید احیا شده با اسیدآسکوربیک، (ه) گرافن اکساید احیا شده با پارافنیلن دیآمین در غلظت mg/ml

۳-۱. بررسی پاسخ حسگر مقاومت شیمیایی

در این آزمایش حسگرها مبتنی بر گرافن اکساید احیا شده را از طریق روش خشک کردن قطره بر روی الکترود شانهای تهیه شده است. میزان پاسخ هر یک از حسگرها را میتوان از رابطه (۱) محاسبه کرد. پاسخ هر یک از حسگرها تهیه شده به گازهای مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است.

درصد تغییرات نسبی مقاومت (۱) = درصد تغییرات نسبی مقاومت
$$\frac{R-R_0}{R_0} imes 100$$
 (۱) . R $_0$: مقاومت اولیه الکترود هنگام عبور گاز حامل

R: مقاومت الكترود هنگام عبور گاز حامل به همراه نمونه

شکل (۶- الف تا ۶- د) نمودار پاسخ حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکسیدهای احیا شده مختلف را نسبت به بخار DMMP و چند ترکیب دیگر را نشان میدهد. همان گونه که در این شکل مشاهده می شود، حسگرهای یوشش داده شده با گرافن اکسیدهای احیا شده مختلف دارای پاسخهای متفاوتی به بخار ترکیبات مختلف هستند. برای مشخص شدن این موضوع پاسخ حسگرها برحسب درصد تغییر مقاومت نسبت بـه DMMP در شـکل(۶- ه) نشان داده شده است. در این شکل به وضوح پیداست که پاسخ حسگرهای پوشش داده شده با گرافن اکسید احیا شده توسط هیدرازین هیدرات و PPD نسبت به دو حسکر دیگر حساسیت بهتری را نسبت به DMMP نشان دادهاند. با این وجود گزینش پذیری مناسبی برای پاسخ حسگری هیچکدام از حسـگرها مشاهده نشده است. از آنجایی که اساس جـذب DMMP بـر روی نانو ساختارهای کربنی از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی است [۳۳]، از ترکیب تترا فلورو هیدرو کینون (TFQ) که در گزارش دیگری برای بهبود خواص حسکری همراه با نانولوله کربنی استفاده شده است [۳۴]، در پوشش دهی الکترودهای لایه نشانی شده با گرافن اکسید احیا شده توسط هیدرازین و PPD استفاده شد و دوباره پاسخ حسگری مورد ارزیابی قرار گرفت. با بررسی پاسخ حسگر که در شـکل (۷) نشـان داده شـده اسـت مشـخص گردید، حسگر لایه نشانی شده با هیدرازین هیدرات نسبت به گرافن اکساید احیا شده با PPD به همراه لایهای از TFQ پاسخ مناسب تری از نظر حساسیت در مقابل DMMP از خود نشان میدهد. این تغییر در پاسخ را میتوان به برهم کنش اکسیژن متصل به فسفر در PMMD با هیدروژنهای اسیدی QFT نسبت داد (شکل ۸). شکل (۹) نتایج مربوط به گزینش پذیری لایه حساس حسگر را در مقابل بخار برخی ترکیبات آلی نشان میدهد. همان گونه که مشاهده می شود علاوه بر حساسیت، گزینش پذیری حسگر به مقدار قابل توجهی در مقایسه با نتایج ارائه شده در شکل (۶) بهبود یافته است.

نمودار کالیبراسیون حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات به همراه لایهای از TFQ برای آشکارسازی DMMP در شکل (۱۰) نشان داده شده است. حسگر تهیه شده در دامنه غلظتی ۲ تا ۲۵ میلیگرم بر لیتر رفتار خطی از خود نشان داده است. برای محاسبه حد تشخیص ۵ بار گاز زمینه به محفظه الکترود وارد شد که بر مبنای میانگین پاسخ شاهد به اضافه ۳ برابر انحراف استاندارد اندازه گیری شاهد مقدار

حد تشخیص ۲/۳ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. تکرار پذیری پاسخ حسگر با ۴ بار تزریق غلظت ۱/۵ میلی گرم بر میلی لیتر DMMP به محفظه حسگر مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در شکل (۱۱) نشان داده شده است. انحراف استاندارد نسبی حاصل از این ۴ بار تزریق ۱ درصد به دست آمد که نشان دهنده تکرار پذیری خوبی برای پاسخدهی حسگر است.



شکل ۶. نمودار پاسخ حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکساید احیا شده توسط (الف) گلوکز، (ب) آسکوربیکاسید، (ج) هیدرازین هیدرات، (د) PPD در غلظت ۲/۵ mg/L برای بخارات مختلف ه) مقایسه نتایج پاسخ حسگرهای الف تا د برای DMMP



شکل ۷. نمودار ستونی پاسخ حسگر لایه نشانی شده با (الف) و (ج) به ترتیب گرافن اکساید احیا شده با PPD و هیدرازین (ب) و (د) گرافن اکساید احیا شده با PPD و هیدرازین به همراه لایهای از TFQ، در غلظت LMMP برای بخار PMM



شکل ۸. سازوکار برهمکنش DMMP با گرافن اکساید احیا شـده با هیدرازین هیدرات همراه با لایهای از TFQ



شکل ۹. نتایج گزینش پذیری حسگر پوشش داده شده با گرافن اکساید احیا شده توسط هیدرازین هیدرات به همراه لایهای از TFQ الف) پاسخ بهدست آمده از دستگاه ب) نمودار ستونی حاصل از قسمت الف. در غلظت ۲/۵ mg/L برای گازهای مختلف

Downloaded from adst.ir at 16:47 +0430 on Saturday April 29th 2017

270



شکل ۱۰. نمودار کالیبراسیون حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات به همراه لایهای از TFQ برای DMMP



شکل ۱۱. نمودار تکرارپذیری پاسخ حسگر به ازای تزریـق mg/L^{mg} DMMP

زمان پاسخ حسگر به صورت «مدت زمانی که طول می کشد تا تغییرات مقاومت به ۹۰٪ بیشترین تغییرات برسد» تعریف می شود [۲۰]. در جدول (۱)، زمانهای پاسخ برای حسگر بدون لایه ای از تترا فلورو هیدرو کینون و با لایه ای از آن آورده شده است. با توجه به جدول (۱) مشخص می شود که گرچه زمان پاسخ حسگر لایه نشانی شده با تترا فلورو هیدرو کینون نسبت به

جدول ۲. مقایسه نتایج به دست آمده با نتایج برخی از منابع

DMMF افزایش یافته است اما ایـن لایـه گـزینش.پـذیری بسـیار
ِیادی را نسبت به DMMP از خود نشان میدهد.

جدول ۱. زمان پاسخ حسگر مبتنی بر گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات به گازهای مختلف

زمان (s) – با لایهای از TFQ	زمان (s) – بدون لایدای از TFQ	نمونه گاز
٢۵	٣٠	متانول
١٣	٣٢	اتانول
٣٩	۲۷	تولوئن
۲۸	١٨	دىكلرومتان
۳۵	۲۵	هگزان
749	١٨	DMMP

مقایسه نتایج بهدست آمده با برخی نتایج پژوهش های دیگر در جدول (۲) ارائه شده است. همان طور که از نتایج این جدول مشخص است، حسگر مقاومت شیمیایی مبتنی بر گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات به همراه لایهای از تترا فلورو هیدروکینون دارای زمان پاسخ کمتر و زمان بازگشت کمتری نسبت به دیگر حسگرهای مقاومت شیمیایی است. محدودیت اصلی حسگر تهیه شده نیز میزان حد تشخیص آن در مقایسه با تعدادی از حسگرهای گزارش شده است که در تحقیقات بعدی بهبود آن مورد توجه قرار خواهد گرفت.

السائلالمائلإلى المائلإلى المائلإلىإلى المائلإلى المائل<							• • •
نانولوله کربنی تک دیواره - ۲۰۲۲ ۲۰۰۰ ۱۰۰۰ [۵۳] نانولوله کربنی تک دیواره پلی اتیلن ترفتالات ۲۵ ۲۰۰۰ ۲۰۰۰ [۱۰] گرافن اکساید کرافن اکساید کریزی هیدران ۰۰۰ ۲۰۰۰ ۱۰۰۰ [۱۰] نانولوله کربنی تک دیواره ۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰ ۱۰۰۰ [۱۰] گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات ۰۰۰ ۱۰۰۰ ۱۰۰۰ [۹۳] گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات ۲۹ ۲۰۰۰ ۲۰۰۰ ۱۰۰۰ ۱۰۰۰	مرجع	زمان بازگشت (ثانیه)	زمان پاسخ (ثانیه)	دامنه خطی (ppm)	حد تشخیص (ppm)	نوع اصلاح گر	نوع حسگر
نانولوله کربنی تک دیواره پلی اتیلن ترفتالات ۲۵ ۲۰۰ ۲۰۰ ۲۰۰ ۲۰۰ گرافن اکساید ۰ ۰۰ ۰۰ ۰۰۰ ۲۰۰ ۲۰۰ نانولوله کربنی تک دیواره ۰ ۰۰ ۰۰۰ ۱۰۰ ۲۰۰۰ ۲۰۰۰ کرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات ۰۰۰ ۲۰۰۰ ۱۰۰۰ ۲۰۰۰ ۲۰۰۰ ۲۰۰۰	[٣۵]	٨٠٠	1	1-4.	• / ٣٣٢	-	نانولوله كربنى تك ديواره
گرافن اکساید PPD ۰۰۰۰ ۲۰۰۰ [۰۶] نانولوله کربنی تک دیواره - ۰۰۰ ۰۰۰ ۱۰۰۰ [۳۰] گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات TFQ ۰۰۰۰ ۱۰۰۰ تحقیق حاضر	[14]	۶۰۰	۶۰۰	1 • • • - 7 • • •	۲۵	پلی اتیلن ترفتالات	نانولوله كربنى تك ديواره
نانولوله کربنی تک دیواره ۱۰ ۲۵-۲۵ ۲۵۰ ۲۰۰۰ [۲۶] گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات TFQ ۵۷ ۰۰۰–۳۰۰ ۱۵۰ ۲۵۰ تحقیق حاضر	[7•]	۲۰۰	۵۰۰	۵-۸۰	-	PPD	گرافن اکساید
گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات ۲۵۷ TFQ ۳۰۰–۳۰۰ ۱۵۰ ۲۵۰ تحقیق حاضر	[٣۶]	۵۰۰	4	۲۵-۲۵۰	۱.	-	نانولوله كربنى تك ديواره
	تحقيق حاضر	۲۵۰	10.	۳۰۰-۹۰۰	۵۷	TFQ	گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق نوعی حسگر مقاومت شیمیایی بر اساس پوششدهی الکترود شانهای با گرافن اکساید احیا شده توسط چند ترکیب احیاکننده تهیه شد و پاسخ آنها به DMMP مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ حسگر با افزودن TFQ بر روی حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات، حساسیت و گزینشپذیری بهتری را به DMMP نشان داد. گستره

پاسخ خطی بهدست آمده برای این نوع حسگر mg/L mg/L با حد تشخیص ۱/۳ mg/L است. انحراف استاندار نسبی برای ۴ بار تکرارپذیری پاسخ حسگر مقدار ۱ درصد محاسبه شده است. به نظر میرسد استفاده ترکیباتی با هیدروژن اسیدی میتوان در افزایش گزینش پذیری و حساسیت حسگر مؤثر واقع شود. با وجود بهبود گزینش پذیری و زمان پاسخ حسگر برای کاربردی شدن بهتر میبایست در تحقیقات بعدی نسبت به بهبود حساسیت حسگر تمهیدات لازم اندیشیده شود.

۵. مراجع

- [19] Yoo, R.; Cho, S.; Song, M.; Lee, W. "Highly Sensitive Gas Sensor Based on Al-Doped ZnO Nanoparticles for Detection of Dimethyl Methylphosphonate as a Chemical Warfare Agent Simulant"; Sensors Actuat. B: Chem. 2015, 221, 217-223.
- [20] Hu, N.; Wang, Y.; Chai, J.; Gao, R.; Yang, Z.; Kong, E.; Zhang, Y. "Gas Sensor Based on P-Phenylenediamine Reduced Graphene Oxide"; Sensors Actuat. B: Chem. 2012, 163, 107-114.
- [21] Becerril, H.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R.; Bao, Z.; Chen, Y. "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors"; ACS Nano. 2008, 2, 463-470.
- [22] Bai, H.; Shi, G. "Gas Sensors Based on Conducting Polymers"; Sensors 2007, 7, 267-307.
- [23] Stankovich, S.; Dikin, D.; Piner, R.; Kohlhaas, K.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.; Ruoff, R. "Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide"; Carbon 2007, 45, 1558-1565.
- [24] Boehm, H.; Clauss, A.; Fischer, G. "Das Adsorptions verhalten Sehr Dünner Kohlenstoff-Folien"; Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 1962, 316, 119-127.
- [25] Bourlinos, A.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabo, T.; Szeri, A. "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids"; Langmuir 2003, 19, 6050-6055.
- [26] Kotov, N.; Dékány, I.; Fendler, J. "Ultrathin Graphite Oxide Polyelectrolyte Composites Prepared by Self-Assembly: Transition Between Conductive and Non-Conductive States"; Adv. Mater. 1996, 8, 637-641.
- [27] Pham, V.; Cuong, T.; Hur, S.; Oh, E.; Kim, E.; Shin, E.; Chung, J. "Chemical Functionalization of Graphene Sheets by Solvothermal Reduction of a Araphene Oxide Suspension in N-Methyl-2-Pyrrolidone"; J. Mater. Chem. 2011, 21, 3371-3377.
- [28] Ren, P.; Yan, D.; Chen, T.; Li, Z. "Temperature Dependence of Graphene Oxide Reduced by Hydrazine Hydrate"; Nanotechnology 2011, 22, 055705.
- [29] Zhu, X.; Liu, Q.; Zhu, X.; Li, C.; Xu, M.; Liang, Y. "Reduction of Graphene Oxide via Ascorbic Acid and its Application for Simultaneous Detection of Dopamine and Ascorbic Acid"; Int. J. Electrochem. Sci. 2012, 7, 5172-5184.
- [30] Zhu, C.; Guo, S.; Fang, Y.; Dong, S. "Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets"; ACS Nano. 2010, 4, 2429-2437.
- [31] Park, S.; Ruoff, R. S. "Chemical Methods for the Production of Graphenes"; Nature Nanotechnology 2009, 4, 217-224.
- [32] Kuila, T.; Mishra, A.; Khanra, P.; Kim, N.; Lee, J. "Recent Advances in the Efficient Reduction of Graphene Oxide and its Application as Energy Storage Electrode Materials"; Nanoscale 2013, 5, 52-71.
- [33] Davis, E.; Gordon, W.; Wilmsmeyer, A.; Troyas, D.; Morris, J. "Chemical Warfare Agent Surface Adsorption: Hydrogen Bonding of Sarin and Soman to Amorphous Silica"; J. Phys. Chem. Letters 2014, 5, 1393-1399.
- [34] Wei, L.; Shi, D.; Ye, P.; Dai, Z.; Chen, H.; Chen, C.; Wang, J.; Zhang, L.; Xu, D.; Wang, Z. "Hole Doping and Surface Functionalization of Single-walled Carbon Nanotube Chemiresistive Sensors for Ultrasensitive and Highly Selective Organophosphor Vapor Detection"; Nanotechnology 2011, 22, 425-501.
- [35] Wang, Y.; Yang, Z.; Hou, Z.; Xu, D.; Wei, L.; Kong, E.; Zhang, Y. "Flexible Gas Sensors with Assembled Carbon Nanotube Thin Films for DMMP Vapor Detection"; Sensors Actuat. B: Chem. 2010, 150, 708-714.
- [36] Wang, Y.; Zhou, Z.; Yang, Z.; Chen, X.; Xu, D.; Zhang, Y. "Gas Sensors Based on Deposited Single-Walled Carbon Nanotube Networks for DMMP Detection"; Nanotechnology 2009, 20, 345-502.

- Ho, C. K.; Itamura, M. T.; Kelly, M.; Hughes, R. C. "Review of Chemical Sensors for in-Situ Monitoring of Volatile Contaminants"; Sandia Report SAND2001-0643, Sandia National Laboratories, 2001, 1-27.
- [2] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. "Ingman, Chemical Sensors: Definitions and Classification"; Pure Appl. Chem. 1991, 63, 1247-1250.
- [3] Grate, J. "Hydrogen-Bond Acidic Polymers for Chemical Vapor Sensing"; Chem. Rev. 2008, 108, 726-745.
- [4] Sengupta, P.; Barik, S.; Adhikari, B. "Polyaniline as a Gas-Sensor Material"; Mater. Manuf. Process 2006, 21, 263-270.
- [5] Kong, L.; Wang, J.; Luo, T.; Meng, F.; Chen, X.; Li, M.; Liu, J. "Novel Pyrenehexafluoroisopropanol Derivative-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes for Detection of Nerve Agents by Strong Hydrogen-Bonding Interaction"; Analyst 2010, 135, 368-374.
- [6] Kong, L.; Wang, J.; Fu, X.; Zhong, Y.; Meng, F.; Luo, T.; Liu, J. "P-Hexafluoroisopropanol Phenyl Covalently Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Detection of Nerve Agents"; Carbon 2010, 48, 1262-1270.
- [7] Yoo, R.; Kim, J.; Song, M.; Lee, W.; Noh, J. "Nano-Composite Sensors Composed of Single-Walled Carbon Nanotubes and Polyaniline for the Detection of a Nerve Agent Simulant Gas"; Sensors and Actuators B: Chemical. 2015, 209, 444-448.
- [8] Ünlü, H.; Horing, N. J. M.; Dabowski J. "Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices, Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications"; Chapter 10, Springer International Publishing, 2016.
- [9] Chang, C.; Yuan, C. "The Fabrication of a MWNTs–Polymer Composite Chemoresistive Sensor Array to Discriminate Between Chemical Toxic Agents"; J. Mater. Sci. 2009, 44, 5485-5493.
- [10] Dai, Z.; Duan, G.; Cheng, Z.; Cai, W. "Janus Gas: Reversible Redox Transition of Sarin Enables its Selective Detection by an Ethanol Modified Nanoporous SnO₂ Chemiresistor"; Chem. Commun. 2015, 51, 8193-8196.
- [11] Bermudez, V. "Computational Study of Environmental Effects in the Adsorption of DMMP, Sarin, and VX on γ -Al₂O₃: Photolysis and Surface Hydroxylation"; J. Phys. Chem. C 2009, 113, 1917-1930.
- [12] Ganji, M.; Dalirandeh, Z.; Khosravi, A.; Fereidoon, A. "Aluminum Nitride Graphene for DMMP Nerve Agent Adsorption and Detection"; Mater. Chem. Phys. 2014, 145, 260-267.
- [13] Alizadeh, T.; Soltani, L. H. "Reduced Graphene Oxide-Based Gas Sensor Array for Pattern Recognition of DMMP Vapor"; Sensors Actuat. B: Chem. 2016, 234, 361-370.
- [14] Chatterjee, S. G.; Chatterjee, S.; Ray, A. K.; Chakraborty, A. K. "Graphene–Metal Oxide Nanohybrids for Toxic Gas Sensor: A Review"; Sensors Actuat. B: Chem. 2015. 221, 1170-1181.
- [15] Gotor, R.; Costero, A.; Gavina, P.; Gil, S. "Ratiometric Double Channel Borondipyrromethene Based Chemodosimeter for the Selective Detection of Nerve Agent Mimics"; Dyes and Pigments 2014, 108, 76-83.
- [16] Zheng, Q.; Fu, Y. C.; Xu, J. Q. "Advances in the Chemical Sensors for the Detection of DMMP- A Simulant for Nerve Agent Sarin"; Procedia Eng. 2010, 7, 179-184.
- [17] Cattanach, K.; Kulkarni, R.; Kozlov, M.; Manohar, S. "Flexible Carbon Nanotube Sensors for Nerve Agent Simulants"; Nanotechnology 2006, 28, 4123-4128.
- [18] Wang, F.; Gu, H.; Swager, T. "Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistive Sensors for Chemical Warfare Agents"; J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 5392-5393.

www.SID.ir