

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به

مادر و پدر عزیزم

که حضورشان همیشه گرمابخش روح من بوده است

و خواهرانم

که حضورشان در فضای زندگی ام مصداق بی‌ریای محبت بوده است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست شکل ها.....	ط
فهرست جدول ها.....	ق
فصل اول: مقدمه و تئوری	۲۱
۱-۱- مقدمه ای بر حسگرها	۲۱
۱-۱-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی	۲۲
۱-۱-۲- حسگرهای زیستی	Error! Bookmark not defined.
۲-۱- روش های الکتروشیمیایی.....	Error! Bookmark not defined.
۳-۱- الکترودهای کامپوزیت گرافیت-اپوکسی (GECE)	Error! Bookmark not defined.
۱-۳-۱- الکترودهای اصلاح شده	Error! Bookmark not defined.
۴-۱- چارچوب های فلز- آلی	Error! Bookmark not defined.
۱-۴-۱- MOFs بر پایه فلز مس	Error! Bookmark not defined.
۲-۴-۱- MOFs بر پایه فلز روی	Error! Bookmark not defined.
۳-۴-۱- ویژگی های MOFs	Error! Bookmark not defined.
۴-۴-۱- کاربردهای MOFs	Error! Bookmark not defined.
۵-۴-۱- روش های سنتز MOFs	Error! Bookmark not defined.
۵-۱- نقاط کوانتومی	Error! Bookmark not defined.
۱-۵-۱- نقاط کوانتومی گرافن	Error! Bookmark not defined.
۱-۱-۵-۱- روش های سنتز GQDs	Error! Bookmark not defined.
۱-۱-۵-۱- رویکردهای بالا به پایین	Error! Bookmark not defined.
۱-۱-۵-۱-۱- روش هیدروترمال و سولوترمال	Error! Bookmark not defined.
۱-۱-۵-۱-۱-۱- روش اکسایش اسیدی	Error! Bookmark not defined.
۱-۱-۵-۱-۱-۱-۱- روش مافوق صوت	Error! Bookmark not defined.
۱-۱-۵-۱-۱-۱-۱-۱- روش مایکروویو	Error! Bookmark not defined.

Error! Bookmark not defined. ۵-۱-۱-۱-۵-۱-۵-۱ روش اکسایش الکتروشیمیایی

Error! Bookmark not defined. ۲-۱-۱-۵-۱-۵-۱ رویکرد پایین به بالا

صفحه

عنوان

Error! Bookmark not defined. C₆₀ تجزیه فولرن

Error! Bookmark not defined. ۲-۲-۱-۱-۵-۱-۵-۱ پیرولیز یا کربنیزه کردن ترکیبات آلی

Error! Bookmark not defined. ۶-۱ رزین‌های اپوکسی

Error! Bookmark not defined. ۷-۱ معرفی فناوری قالب‌گیری مولکولی

Error! Bookmark not defined. ۱-۷-۱ انواع روش‌های قالب‌گیری

Error! Bookmark not defined. ۱-۱-۷-۱ روش کووالانسی

Error! Bookmark not defined. ۲-۱-۷-۱ روش غیر کووالانسی

Error! Bookmark not defined. ۳-۱-۷-۱ روش نیمه کووالانسی

Error! Bookmark not defined. ۲-۷-۱ روش‌های پلیمریزاسیون

Error! Bookmark not defined. ۱-۲-۷-۱ پلیمریزاسیون توده‌ای

Error! Bookmark not defined. ۲-۲-۷-۱ پلیمریزاسیون سوسپانسیون

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۷-۱ پلیمریزاسیون رسوبی

Error! Bookmark not defined. ۴-۲-۷-۱ پلیمریزاسیون امولسیون

Error! Bookmark not defined. ... ۵-۲-۷-۱ پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی

Error! Bookmark not defined. ۳-۷-۱ اجزای تشکیل دهنده MIPs

Error! Bookmark not defined. ۱-۳-۷-۱ مولکول الگو

Error! Bookmark not defined. ۲-۳-۷-۱ مونومرهای عاملی

Error! Bookmark not defined. ۳-۳-۷-۱ اتصال دهنده‌های عرضی (عامل شبکه ساز)

Error! Bookmark not defined. ۴-۳-۷-۱ حلال

Error! Bookmark not defined. ۵-۳-۷-۱ آغازگرها

Error! Bookmark not defined. ۴-۷-۱ حسگرهای مبتنی بر MIPs

Error! Bookmark not defined. ۱-۴-۷-۱ حسگرهای الکتروشیمیایی مبتنی بر MIPs

Error! Bookmark not defined. ۲-۴-۷-۱- حسگرهای نوری مبتنی بر MIPs

defined.

Error! Bookmark not defined..... ۸-۱- آفت کش ها

Error! Bookmark not defined. ۱-۸-۱- اهمیت اندازه گیری آنالیت های مورد بررسی

defined.

Error! Bookmark not defined...... ۱-۱-۸-۱- کاربردنازیم

Error! Bookmark not defined...... ۲-۱-۸-۱- کلرپیریفوس

Error! Bookmark not defined...... ۳-۱-۸-۱- مالاتیون

صفحه

عنوان

Error! Bookmark not defined..... ۹-۱- شیمی محاسباتی

Error! Bookmark not defined..... ۱-۹-۱- روش های محاسباتی استفاده شده

Error! Bookmark not defined...... ۱-۱-۹-۱- روش نظریه تابعی چگالی

Error! Bookmark not defined...... ۲-۱-۹-۱- روش داکینگ مولکولی

Error! Bookmark not defined...... ۱-۲-۱-۹-۱- انواع داکینگ مولکولی

Error! Bookmark not defined.... ۲-۲-۱-۹-۱- مراحل داکینگ مولکولی

Error! Bookmark not defined. ۱-۲-۲-۱-۹-۱- الگوریتم های جست و جو

defined.

Error! Bookmark not defined. ۲-۲-۲-۱-۹-۱- الگوریتم های امتیازدهی

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED..... فصل دوم: بخش تجربی

Error! Bookmark not defined..... ۲-۱- دستگاه های مورد استفاده

Error! Bookmark not defined..... ۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده

Error! Bookmark not defined..... ۳-۲- روش سنتز HKUST-1

Error! Bookmark not defined..... ۴-۲- روش سنتز نقاط کوانتومی گرافن (GQD)

Error! Bookmark not defined..... ۵-۲- روش سنتز ZIF-8/CNT

Error! Bookmark CPF و CBZ برای مولکول های HKUST-1@MIP

not defined.

Error! Bookmark not defined..... ۷-۲- روش سنتز GQD@MIP

Error! Bookmark not defined..... ۸-۲- تهیه ی محلول های مورد استفاده

Error! Bookmark not defined. ۱-۸-۲- تهیه‌ی محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار

Error! Bookmark not defined. ۲-۸-۲- تهیه‌ی محلول بافر استات ۰/۵ مولار

Error! Bookmark not defined. ۳-۸-۲- تهیه‌ی محلول ۱ میلی‌مولار فری‌سیانید

defined.

Error! Bookmark not defined.dsDNA ۴-۸-۲- تهیه‌ی محلول

Error! Bookmark not defined. ۵-۸-۲- تهیه‌ی محلول‌های مادر مواد استفاده شده

Error! Bookmark not defined. ۱-۵-۸-۲- تهیه‌ی محلول مادر کاربندازیم

Error! Bookmark not defined. ... ۲-۵-۸-۲- تهیه‌ی محلول مادر کلرپیریفوس

Error! Bookmark not defined. ۳-۵-۸-۲- تهیه‌ی محلول مادر مالاتیون

صفحه

عنوان

Error! Bookmark not defined. ۹-۲- نحوه‌ی ساخت حسگرهای مختلف

۱-۹-۲- ساخت الکتروود کامپوزیت گرافیت-اپوکسی برهنه و اصلاح شده با HKUST-

Error! Bookmark not defined. 1@MIP

Error! GQD@MIP ۲-۹-۲- ساخت الکتروود کامپوزیت گرافیت-اپوکسی اصلاح شده با

Bookmark not defined.

Error!ZIF-8/CNT ۳-۹-۲- ساخت الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با

Bookmark not defined.

ZIF-8/CNT ۴-۹-۲- تثبیت dsDNA بر روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با

Error! Bookmark not defined.

Error! Bookmark not defined. ۱۰-۲- نرم‌افزارهای مورد استفاده

Error! ۱-۱۰-۲- محاسبات انجام شده برای بررسی اثر pH محلول اتصال مجدد

Bookmark not defined.

۲-۱۰-۲- محاسبات انجام شده برای فرآیند داکینگ مولکولی برای لیگاند و گیرنده‌های

Error! Bookmark not defined. مختلف

۳-۱۰-۲- محاسبات انجام شده برای فرآیند داکینگ مولکولی برای dsDNA و MAL

Error! Bookmark not defined.

ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED. فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳- ساخت حسگر الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروود کامپوزیت گرافیت-اپوکسی اصلاح شده

با HKUST-1@MIP جهت اندازه‌گیری CBZ.....Error! Bookmark not defined.

۱-۱-۳- بررسی و مشخصه‌یابیError! Bookmark not defined.

۱-۱-۳- بررسی‌های طیف سنجی فوریه (FT-IR) **Error! Bookmark not defined.**

۲-۱-۳- بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

.....Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۳- بررسی‌های طیف سنجی پراش انرژی اشعه پرتو ایکس (EDS) .. Error!

Bookmark not defined.

۴-۱-۳- بررسی‌های پراش پرتوی ایکس (XRD) **Error! Bookmark not defined.**

۲-۱-۳- مشخصات الکتروشیمیایی حسگرهای ساخته شده **Error! Bookmark not defined.**

۳-۱-۳- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر پاسخ حسگر ساخته شده Error!
Bookmark not defined.

۱-۳-۱-۳- بهینه‌سازی مقدار HKUST-1@MIP **Error! Bookmark not defined.**

۲-۳-۱-۳- بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد **Error! Bookmark not defined.**

۳-۳-۱-۳- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری **Error! Bookmark not defined.**

۴-۳-۱-۳- بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول الگو **Error! Bookmark not defined.**

۴-۱-۳- خواص تجزیه‌ای حسگر HKUST-1@MIP-GECE **Error! Bookmark not defined.**

- ۳-۱-۶- مقایسه حسگر GEC اصلاح شده با HKUST-1@MIP نسبت به سایر حسگرهای الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۱-۷- نتیجه‌گیری **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲- ساخت حسگر الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروود GEC اصلاح شده با HKUST-1@MIP جهت اندازه‌گیری CPF **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۱- بررسی و مشخصه‌یابی ترکیبات سنتز شده **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۱-۱- بررسی‌های EDS **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۲- بررسی‌های XRD **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۲- مشخصات الکتروشیمیایی حسگرهای ساخته شده **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۳- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر پاسخ الکتروشیمیایی حسگر ساخته شده **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۳-۱- بررسی اثر مقدار HKUST-1@MIP بر پاسخ الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۳-۲- بررسی اثر pH محلول اتصال مجدد بر پاسخ الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۳-۳- بررسی اثر pH محلول اندازه‌گیری بر پاسخ الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۳-۴- بررسی اثر زمان اتصال مجدد مولکول الگو بر پاسخ الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۴- خواص تجزیه‌ای حسگر HKUST-1@MIP بر پاسخ الکتروشیمیایی ... **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۵- اندازه‌گیری نمونه‌ی حقیقی **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۶- مقایسه حسگر GEC اصلاح شده با HKUST-1@MIP نسبت به سایر حسگرهای الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۷- نتیجه‌گیری **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۳- ساخت حسگر الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروود GEC اصلاح شده با GQD@MIP جهت اندازه‌گیری MAL **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۳-۱- مطالعات محاسباتی انجام شده **Error! Bookmark not defined.**

Error! Bookmark not defined......MD مطالعات ۱-۱-۳-۳

Error! Bookmark not defined......DFT مطالعات ۲-۱-۳-۳

صفحه

عنوان

Error! Bookmark not defined......مطالعات تجربی انجام شده ۲-۳-۳

Error! Bookmark GQD از (PLS) بررسی طیف فوتولومینسانس (PLS) از GQD not defined.

Error! Bookmark not defined......GQD طیف جذبی ۲-۲-۳-۳

۳-۲-۳-۳ - بررسی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از GQD سنتز شده

Error! Bookmark not defined......

Error! Bookmark not defined......FESEM از GQD@MIP سنتز شده ۴-۲-۳-۳ defined.

Error! بررسی های EDS از GQD و GQD@MIP سنتز شده ۵-۲-۳-۳ Bookmark not defined.

Error! بررسی های FT-IR از GQD، MIP و GQD@MIP سنتز شده ۶-۲-۳-۳ Bookmark not defined.

Error! بررسی های XRD از GQD و GQD@MIP سنتز شده ۷-۲-۳-۳ Bookmark not defined.

Error! .. MAL مشخصات الکتروشیمیایی حسگرهای ساخته شده برای تعیین ۳-۳-۳ Bookmark not defined.

Error! بهینه سازی پارامترهای موثر بر پاسخ حسگر ساخته شده ۴-۳-۳ Bookmark not defined.

Error! Bookmark not defined......GQD@MIP مقدار ۱-۴-۳-۳

Error! Bookmark not defined......pH محلول اتصال مجدد ۲-۴-۳-۳

Error! Bookmark not defined......pH محلول اندازه گیری ۳-۴-۳-۳

Error! Bookmark not defined......زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۴-۴-۳-۳ defined.

۵-۳-۳- خواص تجزیه ای الکتروود GEC اصلاح شده با GQD@MIP بر پاسخ الکتروشیمیایی

Error! Bookmark not defined......

Error! Bookmark not defined......اندازه گیری نمونه ی حقیقی ۶-۳-۳

۷-۳-۳- مقایسه حسگر کامپوزیت گرافیت-اپوکسی اصلاح شده با GQD@MIP نسبت به سایر حسگرهای الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**

۸-۳-۳- نتیجه‌گیری **Error! Bookmark not defined.**

۴-۳- ساخت حسگر الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروکود GEC اصلاح شده با GQD@MIP جهت اندازه‌گیری CBZ **Error! Bookmark not defined.**

۱-۴-۳- مشخصات الکتروشیمیایی حسگرهای ساخته شده برای تعیین CBZ **Error! Bookmark not defined.**

۲-۴-۳- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر سیگنال الکتروشیمیایی حسگر ساخته شده **Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۴-۳- بهینه‌سازی مقدار GQD@MIP **Error! Bookmark not defined.**

۲-۲-۴-۳- بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد **Error! Bookmark not defined.**

۳-۲-۴-۳- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری **Error! Bookmark not defined.**

۴-۲-۴-۳- بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول CBZ **Error! Bookmark not defined.**

صفحه

عنوان

۳-۴-۳- خواص تجزیه‌ای الکتروکود GEC اصلاح شده با GQD@MIP بر پاسخ الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**

۴-۴-۳- بررسی نمونه‌ی حقیقی **Error! Bookmark not defined.**

۵-۴-۳- مقایسه حسگر کامپوزیت گرافیت-اپوکسی اصلاح شده با GQD@MIP نسبت به سایر حسگرهای الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**

۶-۴-۳- نتیجه‌گیری **Error! Bookmark not defined.**

۵-۳- ساخت حسگر الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروکود GEC اصلاح شده با GQD@MIP جهت اندازه‌گیری همزمان MAL و CBZ **Error! Bookmark not defined.**

۱-۵-۳- مشخصات الکتروشیمیایی حسگرهای ساخته شده برای تعیین همزمان MAL و **Error! Bookmark not defined.**

۲-۵-۳- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر پاسخ حسگر GQD@MIP-GECE ساخته شده **Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۵-۳- بهینه‌سازی مقدار GQD@MIP **Error! Bookmark not defined.**

Error! Bookmark not defined. ۲-۲-۵-۳ بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد

Error! Bookmark not defined. ۳-۲-۵-۳ بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری

Error! Bookmark not defined. ۴-۲-۵-۳ بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول‌های الگو

Error! Bookmark not defined. ۳-۵-۳ خواص تجزیه‌ای حسگر GQD@MIP-GECE

Error! Bookmark not defined. ۴-۵-۳ اندازه‌گیری نمونه‌ی حقیقی

۵-۵-۳ مقایسه‌ی الکتروود GEC اصلاح شده با GQD@MIP نسبت به سایر حسگرهای

Error! Bookmark not defined. الکتروشیمیایی

Error! Bookmark not defined. ۶-۵-۳ نتیجه‌گیری

۶-۳ ساخت حسگر زیستی الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروود GCE اصلاح شده با ZIF-8/CNT

Error! Bookmark not defined. dsDNA جهت اندازه‌گیری MAL

Error! Bookmark not defined. ۱-۶-۳ بررسی و مشخصه‌یابی ZIF-8/CNT

Error! Bookmark not defined. ۱-۱-۶-۳ بررسی طیف FT-IR

Error! Bookmark not defined. ۲-۱-۶-۳ تعیین مورفولوژی

صفحه

عنوان

Error! Bookmark not defined. ۳-۱-۶-۳ طیف EDS

Error! Bookmark not defined. ۴-۱-۶-۳ بررسی‌های XRD

۲-۶-۳ روش‌های محاسباتی و تجربی جهت بررسی برهمکنش بین MAL و dsDNA. ۲۴

۱-۲-۶-۳ بررسی داکینگ مولکولی برهمکنش بین MAL و dsDNA. ۲۴

Error! Bookmark not defined. ۲-۲-۶-۳ بررسی طیف‌سنجی نوری برهمکنش بین MAL و dsDNA

Bookmark not defined.

۳-۲-۶-۳ بررسی ولتامتری پالسی تفاضلی MAL در سطح ZIF-8/CNT/GCE

Error! Bookmark not defined.

Error! Bookmark not defined. ۳-۶-۳ بررسی تثبیت dsDNA بر روی سطح ZIF-8/CNT/GCE

Bookmark not defined.

۳-۶-۴- بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر پاسخ الکتروشیمیایی حسگر زیستی ZIF-8
Error! Bookmark not defined. 8/CNT/dsDNA/GCE

۳-۶-۴-۱- اثر میکروولتر ZIF-8/CNT بر پاسخ الکتروشیمیایی حسگر ZIF-8
Error! Bookmark not defined. 8/CNT/dsDNA/GCE

۳-۶-۴-۲- اثر غلظت dsDNA در مرحله‌ی تثبیت آن بر روی سطح ZIF-8
Error! Bookmark not defined.8/CNT/GCE

۳-۶-۴-۳- اثر مدت زمان لازم جهت تثبیت dsDNA بر روی سطح ZIF-8
Error! Bookmark not defined.8/CNT/GCE

۳-۶-۴-۴- اثر pH اتصال مجدد MAL روی سطح ZIF-8/CNT/dsDNA/GCE
Error! Bookmark not defined.

۳-۶-۴-۵- اثر مدت زمان اتصال مجدد MAL روی سطح ZIF-8
Error! Bookmark not defined. 8/CNT/dsDNA/GCE

۳-۶-۴-۶- اثر pH محلول اندازه‌گیری ..
Error! Bookmark not defined. ..

۳-۶-۵- خواص تجزیه‌ای حسگر ZIF-8/CNT/dsDNA-GCE بر پاسخ الکتروشیمیایی
Error! Bookmark not defined. MAL

۳-۶-۶- اندازه‌گیری نمونه‌ی حقیقی.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۶-۷- مقایسه حسگر ZIF-8/CNT/dsDNA-GCE نسبت به سایر حسگرهای
 الکتروشیمیایی ..
Error! Bookmark not defined.

۳-۶-۸- نتیجه‌گیری ..
Error! Bookmark not defined.

منابع ۲۶

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- شمایی از فرایند حسگر	۲۱
شکل ۲-۱- شمایی از فرایند حسگر الکتروشیمیایی	۲۳
شکل ۳-۱- شماتیکی از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی MOFs	Error! Bookmark not defined.
شکل ۴-۱- شماتیکی از سنتز MOFs به روش انحلال غیر حرارتی	Error! Bookmark not defined.
شکل ۵-۱- شماتیکی از روش‌های سنتز و کاربردهای GQDs	Error! Bookmark not defined.
شکل ۶-۱- شماتیکی از روش سنتز رزین اپوکسی (DGEBA)	Error! Bookmark not defined.
شکل ۷-۱- شماتیکی از روش سنتز MIPs	Error! Bookmark not defined.

ک

شکل ۸-۱- شماتیکی از تعدادی از مونومرهای عاملی استفاده شده در سنتز MIPs **Error!**

Bookmark not defined.

شکل ۹-۱- شماتیکی از تعدادی از اتصال دهنده‌های عرضی استفاده شده در سنتز MIPs. **Error!**

Bookmark not defined.

شکل ۱۰-۱- شماتیکی از تعدادی از آغازگرهای استفاده شده در سنتز MIPs **Error! Bookmark**

not defined.

شکل ۱۱-۱- ساختار مولکولی کاربن‌دازیم (CBZ) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۱۲-۱- ساختار مولکولی کلرپیریفوس (CPF) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۱۳-۱- ساختار مولکولی مالاتیون (MAL) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۱۴-۱- برهمکنش MD مولکول هدف با لیگاند **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۱-۲- طرح شماتیک سیستم سه الکترودی **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۱-۳- شماتیکی از ساخت حسگر HKUST-1@MIP-GECE جهت اندازه‌گیری CBZ **Error!**

Bookmark not defined.

شکل ۲-۳- طیف FT-IR از HKUST-1، MIP و HKUST-1@MIP **Error! Bookmark not**

defined.

شکل ۳-۳- تصویر FESEM از HKUST-1 (A و B)، HKUST-1@MIP (C) و NIP (D) **Error!**

Bookmark not defined.

شکل ۴-۳- طیف EDS از HKUST-1 (A) و HKUST-1@MIP (B) **Error! Bookmark not**

defined.

شکل ۵-۳- طیف XRD از HKUST-1 و HKUST-1@MIP **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۶-۳- (A): منحنی CV الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰

حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۷ میلی‌ولت با سرعت روبش

۱۰۰ mV/s، (B): منحنی EIS الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰

حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز (BGECE: a، MIP- b:

GECE، c: NIP-GECE و d: HKUST-1@MIP-GECE) **Error! Bookmark not defined.**

صفحه

عنوان

شکل ۷-۳- (A): منحنی CV الکترودهای اصلاح شده با HKUST-1@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰

مولار با pH برابر با ۷/۰ بدون (شاهد) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۵/۰۰ میکرومولار CBZ

محدوده‌ی پتانسیل ۰/۴۶ تا ۱/۱ ولت با سرعت روبش ۵۰ mV/s، (B): منحنی DPV، الکترودهای

اصلاح شده با HKUST-1@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ بدون (a) و بعد از

اتصال مجدد در محلول ۰/۵۰ میکرومولار CBZ (BGECE) b: NIP-GECE c: MIP-GECE d: و e: HKUST-1@MIP-GECE در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۵ تا ۱/۰ ولت **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۸- بهینه‌سازی مقدار HKUST-1@MIP در پودر گرافیت (شرایط: ۴۰/۰۰ میکرومولار CBZ، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۷/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۹- بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد (شرایط: ۴۰/۰۰ میکرومولار CBZ، ۱۰ درصد در صد HKUST-1@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۰- ساختارهای بهینه‌سازی شده اشکال خنثی، پروتون‌زدایی و پروتونه شده CBZ **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۱- A: اشکال بهینه کمپلکس‌های CBZ-MAA در محیط‌های خنثی، B: شکل بهینه شده کمپلکس CBZ⁺-MAA در محیط‌های اسیدی، C: شکل‌های بهینه کمپلکس‌های CBZ⁻-MAA در محیط‌های قلیایی **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۲- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری (شرایط: ۴۰/۰۰ میکرومولار CBZ، ۱۰ درصد در صد HKUST-1@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۳- بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول الگو (شرایط: ۴۰/۰۰ میکرومولار CBZ، ۱۰ درصد در صد HKUST-1@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۴- منحنی DPV بعد از اتصال مجدد در غلظت‌های مختلف به ترتیب از ۱ تا ۱۴: ۰/۰۱، ۰/۲۰، ۰/۷۰، ۱/۰۰، ۲/۰۰، ۳/۰۰، ۴/۰۰، ۵/۰۰، ۸/۰۰، ۱۰/۰۰، ۲۰/۰۰، ۲۵/۰۰، ۳۰/۰۰، ۳۸/۰۰، ۴۵/۰۰ و ۵۰/۰۰ میکرومولار CBZ در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ (پیوست شکل، منحنی کالیبراسیون CBZ (ارتباط جریان DPV با غلظت CBZ)) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۵- تأثیر چندین گونه‌ی متداخل در تعیین CBZ **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۶- شماتیکی از ساخت حسگر HKUST-1@MIP-GECE جهت اندازه‌گیری CPF

Error! Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۷- طیف EDS از HKUST-1 (A) و HKUST-1@MIP (B) **defined.**

شکل ۳-۱۸- طیف XRD از HKUST-1 و HKUST-1@MIP **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۱۹- (A): منحنی CV الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰

حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۷ میلی‌ولت با سرعت روبش

۷/۰ mV/s، (B): منحنی EIS الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰

حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز (BGECE): a، NIP- b:

Error! Bookmark not defined. (d: HKUST-1@MIP-GECE و c: MIP-GECE، GECE

شکل ۳-۲۰- (A): منحنی CV الکترودهای اصلاح شده با HKUST-1@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰

مولار با pH برابر با ۷/۰ بدون (a) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۱۳/۰۰ میکرومولار CPF (b) در

محدوده‌ی پتانسیل ۰/۸- تا ۱/۷۵- ولت با سرعت روبش ۵۰ mV/s، (B): منحنی DPV، الکترودهای

اصلاح شده با HKUST-1@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ بدون (a) و بعد

از اتصال مجدد در محلول ۲۵/۰۰ میکرومولار CPF با الکترودهای مختلف (BGECE): b، NIP- c:

GECE، MIP-GECE d: و HKUST-1@MIP-GECE e: در محدوده‌ی پتانسیل ۱/۰- تا ۱/۷- ولت

Error! Bookmark not defined.

شکل ۳-۲۱- بهینه‌سازی مقدار HKUST-1@MIP در پودر گرافیت (شرایط: ۲۵/۰۰ میکرومولار

CPF، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۷/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد

مولکول الگو ۸ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۲۲- بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد (شرایط: ۲۵/۰۰ میکرومولار CPF، ۹ درصد

HKUST-1@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول

الگو ۸ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۲۳- A: اشکال بهینه کمپلکس‌های CPF-MAA در محیط‌های خنثی، B: کمپلکس‌های

CPF⁺-MAA در محیط‌های اسیدی و C: کمپلکس‌های CPF⁻-MAA در محیط‌های قلیایی **Error!**

Bookmark not defined.

شکل ۳-۲۴- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری (شرایط: ۲۵/۰۰ میکرومولار CPF، ۹ درصد

HKUST-1@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۶/۰، زمان اتصال مجدد مولکول

الگو ۸ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

- شکل ۳-۲۵- بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول الگو (شرایط: ۲۵/۰۰ میکرومولار CPF، ۹ درصد در صد HKUST-1@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۶/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۲۶- منحنی DPV بعد از اتصال مجدد در غلظت‌های مختلف به ترتیب از ۱ تا ۱۲: ۰/۰۵، ۰/۴۰، ۱/۰۰، ۲/۰۰، ۵/۰۰، ۱۰/۰۰، ۱۵/۰۰، ۲۰/۰۰، ۲۵/۰۰، ۳۰/۰۰، ۳۵/۰۰ و ۴۰/۰۰ میکرومولار CPF در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ (پیوست شکل، منحنی کالیبراسیون CPF (ارتباط بین جریان DPV و غلظت CPF))..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۲۷- شماتیکی از ساخت حسگر GQD@MIP جهت اندازه‌گیری MAL **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۲۸- ساختارهای داکینگ مولکولی کمپلکس‌های مورد مطالعه **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۲۹- ساختارهای بهینه کمپلکس‌های مورد مطالعه..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۰- طیف PLS از GQD سنتز شده **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۱- طیف جذبی GQD سنتز شده..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۲- تصویر TEM از GQD سنتز شده..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۳- تصویر FESEM از GQD@MIP سنتز شده..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۴- طیف EDS از GQD (A) و GQD@MIP (B) سنتز شده **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۵- طیف FT-IR از GQD (a)، MIP (b) و GQD@MIP (c) **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۶- طیف XRD از GQD و GQD@MIP..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۳-۳۷- (A): منحنی CV الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۷ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s، (B): منحنی EIS الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز (a: BGECE، b: NIP-GECE، c: MIP-GECE و d: GQD@MIP-GECE)..... **Error! Bookmark not defined.**

عنوان	صفحه
شکل ۳-۳۸-(A): منحنی CV الکتروود GEC اصلاح شده با QGD@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ بدون (a) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۰/۵۰ میکرومولار MAL (b) در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱۷- تا ۰/۴۱ ولت با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s، (B): منحنی DPV الکتروود GEC اصلاح شده با QGD@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰، بدون (a) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۳۰/۰۰ میکرومولار MAL با BGECE (b)، NIP-GECE (c)، MIP-GECE (d) و GQD@MIP-GECE (e) در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۰۴ تا ۰/۳۴ ولت	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۳۹- بهینه‌سازی مقدار QGD@MIP در پودر گرافیت (شرایط: ۳۰/۰۰ میکرومولار MAL، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۷/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه)	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۴۰- بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد (شرایط: ۳۰/۰۰ میکرومولار MAL، ۱۱ درصد QGD@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه)	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۴۱- ساختارهای بهینه شده فرم‌های پروتونه، پروتون‌زدایی شده و خنثی MAL ..	Error! .. Bookmark not defined.
شکل ۳-۴۲- A: فرم‌های بهینه شده کمپلکس‌های MAL-MAA در محیط خنثی، B: کمپلکس‌های MAL ⁻ -MAA در محیط قلیایی و C: کمپلکس‌های MAL ⁺ -MAA در محیط اسیدی	Error! .. Bookmark not defined.
شکل ۳-۴۳- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری (شرایط: ۳۰/۰۰ میکرومولار MAL، ۱۱ درصد QGD@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه)	Error! Bookmark not defined.

شکل ۳-۴۴- بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول الگو (شرایط: ۳۰/۰۰ میکرومولار MAL، ۱۱ درصد GQD@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰)..... **Error! Bookmark not defined.**

صفحه

عنوان

شکل ۳-۴۵- منحنی DPV بعد از اتصال مجدد در غلظت‌های مختلف به ترتیب از ۱ تا ۱۴: ۰/۰۱، ۰/۱۰، ۰/۵۰، ۱/۵۰، ۲/۰۰، ۳/۰۰، ۹/۰۰، ۱۴/۰۰، ۱۹/۰۰، ۲۴/۰۰، ۳۰/۰۰، ۳۵/۰۰، ۴۰/۰۰، ۴۵/۰۰ و ۵۵/۰۰ میکرومولار MAL در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ (پیوست شکل، منحنی کالیبراسیون (ارتباط بین جریان DPV و غلظت MAL))..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۴۶- شماتیکی از ساخت حسگر GQD@MIP-GECE جهت اندازه‌گیری CBZ **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۴۷- (A): منحنی CV الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۷ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s، (B): منحنی EIS الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در فرکانس: ۰/۱ هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز ((BGECE: a: NIP- b: GECE، MIP-GECE: c و GQD@MIP-GECE: d)..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۴۸- (A): منحنی CV الکترودهای اصلاح شده با GQD@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰، بدون (a) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۳/۰۰ میکرومولار CBZ (b) در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۳ تا ۱/۰ ولت با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s، (B): منحنی DPV الکترودهای اصلاح شده با GQD@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰، بدون (a) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۱/۰۰ میکرومولار CBZ با الکترودهای مختلف (BGECE: b، NIP-GECE: c، MIP-GECE: d و GQD@MIP-GECE: e) در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۵ تا ۱/۰ ولت **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۴۹- بهینه‌سازی مقدار GQD@MIP در پودر گرافیت (شرایط: ۴۲/۰۰ میکرومولار CBZ، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه)..... **Error! Bookmark not defined.**

ف

شکل ۳-۵۰- بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد (شرایط: ۴۲/۰۰ میکرومولار CBZ، ۱۰ درصد در صد GQD@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه)..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۵۱- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری (شرایط: ۴۲/۰۰ میکرومولار CBZ، ۱۰ درصد در صد GQD@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، زمان اتصال مجدد مولکول الگو ۱۰ دقیقه)..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۵۲- بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول الگو (شرایط: ۴۲/۰۰ میکرومولار CBZ، ۱۰ درصد در صد GQD@MIP در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰)..... **Error! Bookmark not defined.**

صفحه

عنوان

شکل ۳-۵۳- منحنی DPV بعد از اتصال مجدد در غلظت‌های مختلف به ترتیب از ۱ تا ۱۳: ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۰/۷۰، ۰/۱۰، ۰/۱۲، ۰/۱۵، ۰/۲۰، ۰/۲۵، ۰/۳۰، ۰/۴۰، ۰/۴۵ میکرومولار CBZ در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ (پیوست شکل، منحنی کالیبراسیون (ارتباط بین جریان DPV و غلظت CBZ))..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۵۴- شماتیکی از ساخت حسگر GQD@MIP-GECE جهت اندازه‌گیری همزمان MAL و CBZ..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۵۵- (A): منحنی CV الکترودهای مختلف در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۷ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s، (B): منحنی EIS الکترودها در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰ میلی‌مولار فری‌سیانید در فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز ((a: BGECE، b: NIP-GECE، c: MIP-GECE و d: GQD@MIP-GECE)..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۵۶- (A): منحنی CV الکترودهای اصلاح شده با GQD@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰، بدون (a) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۴/۰۰ میکرومولار MAL و ۳/۰۰ میکرومولار CBZ (b) در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۰۳ تا ۰/۹۱ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s، (B): منحنی DPV الکترودهای اصلاح شده با GQD@MIP در بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH برابر با ۷/۰، بدون (a) و بعد از اتصال مجدد در محلول ۳۲/۰۰ میکرومولار MAL و ۲۲/۰۰ میکرومولار CBZ با الکترودهای مختلف (a: BGECE، b: NIP-GECE، c: MIP-GECE و d: GQD@MIP-GECE) (e) در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۰۹ تا ۱/۰ میلی‌ولت..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۵۷- بهینه‌سازی مقدار GQD@MIP (MAL و CBZ) در پودر گرافیت (شرایط: ۳۲/۰۰ میکرومولار MAL (a) و ۲۳/۰۰ میکرومولار CBZ (b)، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۷/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول‌های الگو ۱۱ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۵۸- بهینه‌سازی pH محلول اتصال مجدد (شرایط: ۳۲/۰۰ میکرومولار MAL (a) و ۲۳/۰۰ میکرومولار CBZ (b)، ۹ درصد GQD@MIP مالاتیون و ۱۰ درصد GQD@MIP کاربندازیم در پودر گرافیت، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰، زمان اتصال مجدد مولکول‌های الگو ۱۱ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

صفحه

عنوان

شکل ۳-۵۹- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری (شرایط: ۳۲/۰۰ میکرومولار MAL (a) و ۲۳/۰۰ میکرومولار CBZ (b)، ۹ درصد از GQD@MIP مالاتیون و ۱۰ درصد GQD@MIP کاربندازیم در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، زمان اتصال مجدد مولکول‌های الگو ۱۱ دقیقه) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۶۰- بهینه‌سازی زمان اتصال مجدد مولکول‌های الگو (شرایط: ۳۲/۰۰ میکرومولار MAL (a) و ۲۳/۰ میکرومولار CBZ (b)، ۹ درصد از GQD@MIP مالاتیون و ۱۰ درصد GQD@MIP کاربندازیم در پودر گرافیت، pH محلول اتصال مجدد برابر با ۹/۰، pH محلول اندازه‌گیری برابر با ۷/۰) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۶۱- منحنی‌های DPV، حسگر GQD@MIP-GECE بعد از اتصال مجدد در محلولی با غلظت‌های متفاوت از MAL و CBZ به ترتیب از ۱ تا ۱۳: ۰/۰۲+۰/۰۲، ۰/۰۰+۲/۰۰، ۱/۰۰+۳/۰۰، ۲/۰۰+۵/۰۰، ۳/۰۰+۱۰/۰۰، ۴/۰۰+۱۵/۰۰، ۵/۰۰+۲۰/۰۰، ۶/۰۰+۲۵/۰۰، ۷/۰۰+۳۰/۰۰، ۸/۰۰+۳۵/۰۰، ۹/۰۰+۴۰/۰۰، ۱۰/۰۰+۴۵/۰۰، ۱۱/۰۰+۵۰/۰۰، ۱۲/۰۰+۵۵/۰۰، ۱۳/۰۰+۶۰/۰۰ که در آن مقدار اول مربوط به غلظت MAL و مقدار دوم مربوط به غلظت CBZ بر حسب میکرومولار می‌باشد (A)، غلظت‌های متفاوت به ترتیب از ۱ تا ۹: ۲/۰۰، ۵/۰۰، ۸/۰۰، ۱۲/۰۰، ۱۷/۰۰، ۲۲/۰۰، ۲۸/۰۰، ۳۵/۰۰ و ۴۵/۰۰ میکرومولار MAL، در حضور ۲۰/۰۰ میکرومولار CBZ (B) و غلظت‌های متفاوت به ترتیب از ۱ تا ۸: ۰/۰۳، ۲/۰۰، ۶/۰۰، ۱۲/۰۰، ۱۶/۰۰، ۲۱/۰۰، ۲۷/۰۰ و ۳۵/۰۰ میکرومولار CBZ، در حضور ۱۸/۰۰ میکرومولار MAL (C) در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱- تا ۱/۰ ولت (پیوست شکل منحنی کالیبراسیون، ارتباط بین جریان اکسایش با غلظت MAL و CBZ) **Error! Bookmark not defined.**

ق

شکل ۳-۶۲- شماتیکی از ساخت حسگر ZIF-8/CNT/dsDNA-GCE جهت اندازه‌گیری MAL

Error! Bookmark not defined......

شکل ۳-۶۳- طیف FT-IR از CNT (a)، ZIF-8 (b) و ZIF-8/CNT (c) سنتز شده **Error!**

Bookmark not defined.

شکل ۳-۶۴- تصویر FESEM از ZIF-8/CNT سنتز شده..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۶۵- طیف EDS از ZIF-8/CNT سنتز شده **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۶۶- طیف XRD از ZIF-8 (a) و ZIF-8/CNT (b) سنتز شده **Error! Bookmark not defined.**

defined.

شکل ۳-۶۷- مکان قرارگیری MAL در شیار کوچک dsDNA (A)، ساختار سه بعدی برهمکنش

MAL با dsDNA (B) ۲۴

شکل ۳-۶۸- طیف فرابنفش-مرئی ۱۴۰/۰۰ میکرومولار dsDNA با افزایش غلظت‌های متفاوت به

ترتیب از ۱ تا ۵: ۰/۰۰، ۵/۰۰، ۱۰/۰۰، ۱۵/۰۰ و ۲۰/۰ میکرومولار از MAL **Error! Bookmark not defined.**

not defined.

صفحه

عنوان

شکل ۳-۶۹- منحنی DPV، الکتروود GCE اصلاح شده با ZIF-8/CNT/dsDNA (a) و الکتروود GCE

اصلاح شده با ZIF-8/CNT (b) بعد از برهمکنش در محلول ۲/۰۰ میکرومولار MAL و بعد از قرار

گرفتن در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۵ ولت

Error! Bookmark not defined......

شکل ۳-۷۰- (A): منحنی CV الکتروودها در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰۰

میلی‌مولار فری‌سیانید در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲۵- تا ۰/۷ میلی‌ولت با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s،

(B): منحنی EIS الکتروودها در بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ حاوی ۱/۰۰ میلی‌مولار

فری‌سیانید در فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز (a: BGCE، b: ZIF-8/CNT/GCE و c: ZIF-

8/CNT/dsDNA/GCE) **Error! Bookmark not defined.**.....

شکل ۳-۷۱- بهینه‌سازی میکرولیتر ZIF-8/CNT (شرایط: ۸/۰۰ میکرومولار MAL، ۱۵۰/۰۰

میکرومولار dsDNA، زمان تثبیت dsDNA: ۱۵۰ ثانیه، pH اتصال مجدد MAL: ۷/۰، زمان اتصال

مجدد MAL: ۷ دقیقه، pH محلول اندازه‌گیری: ۷/۰)..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۷۲- بهینه‌سازی غلظت dsDNA (شرایط: ۸/۰۰ میکرومولار MAL، ۶ میکرولیتر ZIF-

8/CNT، زمان تثبیت dsDNA: ۱۵۰ ثانیه، pH اتصال مجدد MAL: ۷/۰، زمان اتصال مجدد MAL:

۷ دقیقه، pH محلول اندازه‌گیری: ۷/۰)..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۷۳- بهینه‌سازی زمان لازم جهت تثبیت dsDNA (شرایط: ۸/۰۰ میکرومولار MAL، ۶ میکرولیتر ZIF-8/CNT، ۱۵۰/۰۰ میکرومولار dsDNA، pH اتصال مجدد MAL: ۷/۰، زمان اتصال مجدد MAL: ۷ دقیقه، pH محلول اندازه‌گیری: ۷/۰ دقیقه) ... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۷۴- بهینه‌سازی pH اتصال مجدد MAL (شرایط: ۸/۰۰ میکرومولار MAL، ۶ میکرولیتر ZIF-8/CNT، ۱۵۰/۰۰ میکرومولار dsDNA، زمان لازم جهت تثبیت dsDNA: ۲۰۰ ثانیه، زمان اتصال مجدد MAL: ۷ دقیقه، pH محلول اندازه‌گیری: ۷/۰) ... **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۷۵- بهینه‌سازی مدت زمان اتصال مجدد MAL (شرایط: ۸/۰۰ میکرومولار MAL، ۶ میکرولیتر ZIF-8/CNT، ۱۵۰/۰۰ میکرومولار dsDNA، زمان لازم جهت تثبیت dsDNA: ۲۰۰ ثانیه، pH اتصال مجدد MAL: ۷/۰، pH محلول اندازه‌گیری: ۷/۰) **Error! Bookmark not defined.**

شکل ۳-۷۶- بهینه‌سازی pH محلول اندازه‌گیری (شرایط: ۸/۰۰ میکرومولار MAL، ۶ میکرولیتر ZIF-8/CNT، ۱۵۰/۰۰ میکرومولار dsDNA، زمان لازم جهت تثبیت dsDNA: ۲۰۰ ثانیه، pH اتصال مجدد MAL: ۷/۰، مدت زمان اتصال مجدد MAL: ۹ دقیقه) ... **Error! Bookmark not defined.**

صفحه

عنوان

شکل ۳-۷۷- منحنی DPV غلظت‌های مختلف به ترتیب از ۱ تا ۹: ۰/۲۰، ۱/۰۰، ۲/۰۰، ۳/۰۰، ۴/۰۰، ۵/۰۰، ۶/۰۰، ۷/۰۰ (پیوست شکل، منحنی کالیبراسیون (ارتباط بین جریان DPV و غلظت MAL)) **Error!**

Bookmark not defined.

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- تجهیزات مورد استفاده	Error! Bookmark not defined.
جدول ۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده	Error! Bookmark not defined.
جدول ۱-۳- انرژی‌های اتصال اشکال خنثی، پروتونه و پروتون‌زدایی شده CBZ در آب (kJmol^{-1})	Error! Bookmark not defined.
جدول ۲-۳- انرژی تشکیل کمپلکس‌های مورد مطالعه (kJmol^{-1})	Error! Bookmark not defined.
جدول ۳-۳- بررسی پایداری حسگر HKUST-1@MIP-GECE در اندازه‌گیری ۱۰/۰۰ میکرومولار CBZ پس از هشت هفته	Error! Bookmark not defined.
جدول ۴-۳- تعیین CBZ در نمونه‌های حقیقی با استفاده از روش توسعه یافته و HPLC (n=3)	Error! Bookmark not defined.
جدول ۵-۳- مقایسه‌ی روش توسعه‌یافته با برخی از روش‌های الکتروشیمیایی اخیر گزارش شده	Error! Bookmark not defined.
جدول ۶-۳- انرژی تشکیل کمپلکس‌های مورد مطالعه (kJmol^{-1})	Error! Bookmark not defined.

ت

جدول ۳-۷- تأثیر گونه های مزاحم در اندازه گیری CPF (۰/۴۰ میکرومولار) **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۸- ارزیابی پایداری حسگر HKUST-1@MIP-GECE در اندازه گیری ۰/۴ میکرومولار CPF بعد از هفت هفته **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۹- تعیین CPF در نمونه های حقیقی با استفاده از روش توسعه یافته (n=3) **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۰- مقایسه ی روش توسعه یافته با برخی از روش های الکتروشیمیایی اخیر گزارش شده **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۱- انرژی تشکیل کمپلکس های MAL با مونومرهای عاملی مختلف مورد مطالعه (kJmol⁻¹) 1) **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۲- انرژی های اتصال فرم های خنثی، پروتونه و پروتون زدایی شده MAL در آب (kJmol⁻¹) 1) **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۳- انرژی تشکیل کمپلکس های مورد مطالعه (kJmol⁻¹) **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۴- تأثیر گونه های مزاحم در اندازه گیری MAL (۰/۱۰ میکرومولار) **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۵- بررسی پایداری حسگر GQD@MIP-GECE در اندازه گیری ۰/۱ میکرومولار MAL پس از هفت هفته **Error! Bookmark not defined.**

صفحه

عنوان

جدول ۳-۱۶- تعیین MAL در نمونه های میوه با استفاده از روش توسعه یافته (n=3) **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۷- مقایسه ی روش توسعه یافته با برخی از روش های الکتروشیمیایی اخیر گزارش شده **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۸- تأثیر گونه های مزاحم در اندازه گیری CBZ (۰/۱۰ میکرومولار). **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۱۹- بررسی پایداری حسگر GQD@MIP-GECE در اندازه گیری ۱/۰۰ میکرومولار CBZ پس از هفت هفته **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۳-۲۰- تعیین CBZ در نمونه های حقیقی با استفاده از روش توسعه یافته (n=3) **Error! Bookmark not defined.**

ث

جدول ۳-۲۱- مقایسه‌ی روش توسعه‌یافته با برخی از روش‌های الکتروشیمیایی اخیر گزارش شده
Error! Bookmark not defined.

جدول ۳-۲۲- تأثیر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری همزمان MAL (۰/۱۰ میکرومولار) و CBZ (۰/۵۰ میکرومولار)
Error! Bookmark not defined.

جدول ۳-۲۳- بررسی پایداری حسگر GQD@MIP-GECE در اندازه‌گیری همزمان ۰/۱ میکرومولار MAL و ۰/۵ میکرومولار CBZ پس از هفت هفته
Error! Bookmark not defined.

جدول ۳-۲۴- تعیین همزمان MAL و CBZ در نمونه‌های حقیقی با استفاده از روش ذکر شده (n=3)
Error! Bookmark not defined.

جدول ۳-۲۵- مقایسه‌ی روش توسعه‌یافته با برخی از روش‌های الکتروشیمیایی اخیر گزارش شده
Error! Bookmark not defined.

جدول ۳-۲۶- تأثیر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری MAL (۲/۰۰ میکرومولار)
۲۵.....

جدول ۳-۲۷- بررسی پایداری حسگر ZIF-8/CNT/dsDNA-GCE در اندازه‌گیری ۲/۰ میکرومولار MAL پس از هفت هفته
Error! Bookmark not defined.

جدول ۳-۲۸- اندازه‌گیری MAL در نمونه‌های حقیقی با استفاده از روش توسعه یافته (n=3)
Error! Bookmark not defined......

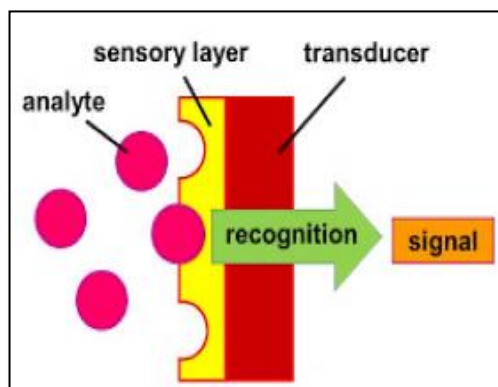
جدول ۳-۲۹- مقایسه‌ی روش ZIF-8/CNT/dsDNA-GCE با برخی از حسگرهای الکتروشیمیایی اخیر
گزارش شده
Error! Bookmark not defined.

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه‌ای بر حسگرها^۱

حسگر به عنوان دستگاهی تعریف می‌شود که توانایی تشخیص وجود آنالیت^۲ در نمونه را دارد و می‌تواند مقدار آن را تعیین کند. حسگر از یک سیستم تشخیص به نام گیرنده^۳، مبدل^۴ و یک سیستم بازخوانی^۵ (رایانه) تشکیل شده است [۱]. شکل ۱-۱ شمایی از فرایند یک حسگر را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- شمایی از فرایند حسگر [۲]

¹ An introduction to sensors

² Analyte

³ Receptor

⁴ Transducer

⁵ Reading system

حسگرها با چندین ویژگی مهم ارزیابی می‌شوند. انتخاب‌پذیری^۱ یک ویژگی مهم حسگر است که نشان می‌دهد، سیستم تا چه میزان قادر به تشخیص آنالیت از سایر مواد موجود در نمونه است. به عبارت دیگر، هر چه گزینش‌پذیری بیشتر باشد، حسگر در شناسایی و اندازه‌گیری آنالیت با کمترین تداخل^۲ در نمونه از سایر مواد موثرتر است [۳]. ویژگی مهم بعدی حساسیت^۳ است. حساسیت بالا به این معنی است که با حداقل تغییرات در غلظت آنالیت، تغییر قابل توجهی در سیگنال خروجی حسگر مشاهده می‌شود [۴]. تکرارپذیری^۴ نتایج اندازه‌گیری، یکی دیگر از ویژگی‌های مهم است که با اصطلاح دقت^۵ تعریف می‌شود. دقت بالا نشان می‌دهد که نتایج اندازه‌گیری‌های مکرر، نزدیک به هم هستند. صحت^۶ نشان می‌دهد که نتایج اندازه‌گیری‌ها تا چه میزان نزدیک به مقدار واقعی است [۵].

حسگرها به طور کلی به دو دسته حسگرهای فیزیکی و شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند:

حسگرهای فیزیکی به پارامترهای فیزیکی مانند فشار، نیرو و... پاسخ می‌دهند.

گیرنده در حسگرهای شیمیایی، سبب اتصال گونه‌های شیمیایی و ایجاد یک سیگنال، در هنگام تغییر پارامترهایی از قبیل تشکیل/شکستن پیوند، تبادل الکترون‌ها، تغییر دما و جرم می‌شود. متعاقباً، مبدل اطلاعات شیمیایی دریافتی از گیرنده را به یک سیگنال تحلیلی مفید تبدیل می‌کند. حسگرهای شیمیایی بر اساس اینکه چه نوع مبدلی داشته باشند به حسگرهای نوری، حسگرهای حرارتی، حسگرهای جرمی و حسگرهای الکتروشیمیایی تقسیم می‌شوند [۶].

۱-۱-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی

الکتروشیمی تجزیه‌ای^۷ همراه با استفاده از واکنش‌های اکسایش-کاهش (پدیده‌های انتقال بار^۸)، از یک قرن پیش منشاء گرفت [۶]. الکتروشیمی یکی از زیر شاخه‌های اساسی شیمی تجزیه است. یک عنصر کلیدی در حسگرهای الکتروشیمیایی، عنصر مبدل است که فعل و انفعالات شیمیایی را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل می‌کند که می‌توانند به راحتی توسط ابزارهای الکتریکی شناسایی و نمایش داده شوند. بسیاری از حسگرهای الکتروشیمیایی بر اندازه‌گیری تغییرات جریان، پتانسیل، مقاومت و هدایت الکتریکی تکیه می‌کنند [۷].

^۱ Selectivity

^۲ Interference

^۳ Sensitivity

^۴ Reproducibility

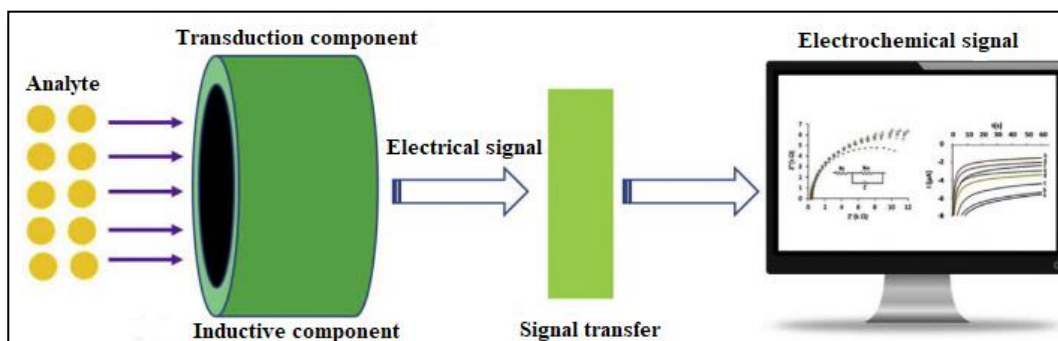
^۵ Precision

^۶ Accuracy

^۷ Electroanalytical chemistry

^۸ Charge-transfer phenomena

سیگنال از برهمکنش انتخابی بین آنالیت هدف و الکتروود کار^۱، همانطور که در شکل ۱-۲ به وضوح مشاهده شده است، تولید می‌شود. آنالیت‌های هدف در سطح الکتروود کار، تحت واکنش اکسایش و کاهش قرار می‌گیرند. مبدل، سیگنال تولید شده را به سیگنال الکتریکی تبدیل و تقویت می‌کند. در پایان سیگنال الکتریکی خروجی تولید می‌شود. تجزیه و تحلیل کمی، غلظت آنالیت هدف را با توجه به رابطه خطی بین سیگنال و غلظت می‌دهد، زیرا سیگنال الکتریکی تقویت شده متناسب با غلظت آنالیت هدف است.



شکل ۱-۲- شمایی از فرایند حسگر الکتروشیمیایی [۸]

حسگرهای الکتروشیمیایی در مقایسه با سایر روش‌های تشخیصی در زمینه‌های مختلف از سلامت تا محیط زیست به دلیل داشتن ویژگی‌های مطلوب زیر کاربرد زیادی پیدا کرده‌اند:

۱. مقرون به صرفه بودن
۲. قابلیت استفاده مجدد
۳. حساسیت بالا
۴. حد تشخیص پایین
۵. اصلاح ساده سطح الکتروود [۹].

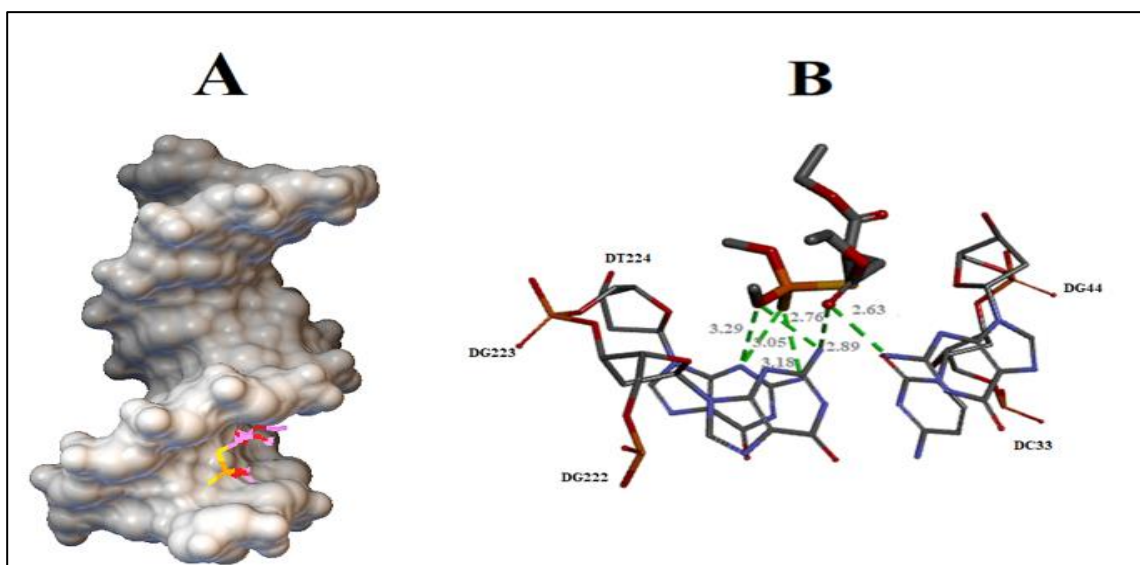
علاوه بر این، حسگرهای الکتروشیمیایی قادر به تعیین ترکیبات در مقیاس بزرگ از مولکول‌های یونی و خنثی معدنی یا آلی هستند [۱۰].

۳-۶-۲- روش‌های محاسباتی و تجربی جهت بررسی برهمکنش بین MAL و dsDNA

¹ Working Electrode

۳-۶-۲-۱- بررسی داکینگ مولکولی برهمکنش بین MAL و dsDNA

نحوه‌ی انجام داکینگ مولکولی در بخش ۳-۱۰-۲، توضیح داده شد و نتایج حاصل از داکینگ در شکل ۳-۶۷ نشان داده شده است. همانطور که شکل ۳-۶۷ A، نشان می‌دهد، MAL با شیار کوچک dsDNA برهمکنش داده است و در اثر برهمکنش شش پیوند هیدروژنی تشکیل شده است (شکل ۳-۶۷ B). دو پیوند هیدروژنی که شامل اتم اکسیژن از MAL با اتم نیتروژن از DG44 و DG222 است، تشکیل شد. علاوه بر آن دو پیوند هیدروژنی دیگر از برهمکنش اتم اکسیژن از MAL با اتم نیتروژن از DG222 و همچنین تشکیل شد. همچنین، دو پیوند هیدروژنی دیگر از برهمکنش اتم گوگرد از MAL با دو اتم نیتروژن از DG222 ایجاد شد. انرژی اتصال MAL با شیار کوچک dsDNA، ۳/۰۸- کیلوکالری بر مول به دست آمد.



شکل ۳-۶۷- مکان قرارگیری MAL در شیار کوچک dsDNA (A)، ساختار سه بعدی برهمکنش MAL با dsDNA (B)

جدول ۳-۲۶- تأثیر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری MAL (۲/۰۰ میکرومولار)

غلظت اضافه شده (μM) بدون ایجاد مزاحمت	آفت‌کش
--	--------

۳۲/۰۰	CPF
۳۲/۰۰	DZN
۱۶/۰۰	DLM
۲۴/۰۰	FNT

- [1] Chen, Z. B., Jin, H. H., Yang, Z. G., & He, D. P. (2023). Recent advances on bioreceptors and metal nanomaterials-based electrochemical impedance spectroscopy biosensors. *Rare Metals*, 42(4), 1098-1117.
- [2] Gong, Z., Huang, Y., Hu, X., Zhang, J., Chen, Q., & Chen, H. (2023). Recent Progress in Electrochemical Nano-Biosensors for Detection of Pesticides and Mycotoxins in Foods. *Biosensors*, 13(1), 140.
- [3] Cao, B., Zhao, J., Gu, Y., Fan, S., & Yang, P. (2019). Security-aware industrial wireless sensor network deployment optimization. *IEEE transactions on industrial informatics*, 16(8), 5309-5316.
- [4] Liu, H., Liu, X., Zhao, F., Liu, Y., Liu, L., Wang, L., ... & Huang, P. (2020). Preparation of a hydrophilic and antibacterial dual function ultrafiltration membrane with quaternized graphene oxide as a modifier. *Journal of colloid and interface science*, 562, 182-192.
- [5] Feng, Q., Li, Y., Wang, N., Hao, Y., Chang, J., Wang, Z., ... & Wang, L. (2020). A biomimetic nanogenerator of reactive nitrogen species based on battlefield transfer strategy for enhanced immunotherapy. *Small*, 16(25), 2002138.
- [6] Akgönüllü, S., Kılıç, S., Esen, C., & Denizli, A. (2023). Molecularly imprinted polymer-based sensors for protein detection. *Polymers*, 15(3), 629.
- [7] Saha, C., Bhushan, M., & Singh, L. R. (2023). Pesticide sensing using electrochemical techniques: a comprehensive review. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(2), 243-256.
- [8] Du, H., Xie, Y., & Wang, J. (2021). Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 135, 116178.
- [9] Laghrib, F., Bakasse, M., Lahrich, S., & El Mhammedi, M. A. (2020). Electrochemical sensors for improved detection of paraquat in food samples: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110349.
- [10] Maduraiveeran, G., Sasidharan, M., & Ganesan, V. (2018). Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 103, 113-129.
- [11] Richards, V. L., Wang, Y., Porges, E. C., Gullett, J. M., Leeman, R. F., Zhou, Z., ... & Cook, R. L. (2023). Using alcohol biosensors and biomarkers to measure changes in drinking: Associations between transdermal alcohol concentration, phosphatidylethanol, and self-report in a contingency management study of persons with and without HIV. *Experimental and Clinical Psychopharmacology*.

Abstract

Pesticides are important chemicals, which are mainly used in agricultural activities. Despite the important role of these substances in increasing agricultural production, many of these substances are harmful to human health and the environment. Measuring pesticide residues is very important, so it is very necessary to provide sensitive and fast methods to measure them.

Keywords: Electrochemical sensor, Molecularly imprinted polymer, Metal-organic framework, Graphene quantum dots, Double-stranded DNA, Carbendazim, Chlorpyrifos, Malathion

