

ساخت حسگر الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروود صفحه چاپی اصلاح شده با نانومیله‌های MnO_2 برای اندازه‌گیری دوپامین

هادی بیت‌الهی*⁺

پژوهشگاه علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

سمیه تاجیک

مرکز نانوبیوالکتروشیمی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم، ایران

چکیده: از آنجایی که پایش متابولیسم دارو و کنترل کیفیت دارو نقش مهمی در سلامت انسان بازی می‌کند، بنابراین توسعه روش‌های آسان، درست و حساس برای آشکارسازی اجزای فعال دارای اهمیت می‌باشد. روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های زیستی ابداع شده است. در این مطالعه، از الکتروود صفحه چاپی (SPE) اصلاح شده با نانومیله‌های منگنز دی‌اکسید (MnO_2) به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی ساده اما با حساسیت بالا برای شناسایی و اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های حقیقی بهره گرفته شد. رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در سطح SPE با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی و کروماتوآمپرومتری مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی، منحنی برازش در بازه‌ی غلظت ۱/۰-۹۰۰/۰ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۱ میکرومولار به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: دوپامین، الکتروود صفحه چاپی، حسگر الکتروشیمیایی، ولتامتری چرخه‌ای، نانومیله‌های MnO_2

KEYWORDS: Dopamine; Screen printed electrode; Electrochemical sensor; Cyclic voltammetry; MnO_2 nanorods.

مقدمه

تأثیر بسیار زیادی در کنترل حرکت‌ها دارد. دوپامین به‌عنوان یک پیام‌رسان، شباهت زیادی به آدرنالین دارد [۵-۹]. در موردی بیماریاران پارکینسونی به علت کمبود دوپامین در مغز به این بیماری دچار هستند [۱۱، ۱۰].

الکتروودهای صفحه چاپی به منظور کوچک‌سازی سامانه‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای طراحی شدند. الکتروودهای صفحه چاپی به آسانی قابل تهیه و استفاده بوده، قابل حمل و مورد اطمینان می‌باشند

دوپامین (شکل ۱)، نوعی انتقال‌دهنده‌ی عصبی از خانواده‌ی کاتکول‌آمین‌ها در مغز است که به‌طور طبیعی، در بدن بسیاری از موجودهای زنده وجود دارد [۳-۱]. ناحیه‌ای که دوپامین بیش‌تر در مغز یافت می‌شود مربوط به قسمت‌هایی است که تنظیم‌کننده حرکت‌ها، احساس‌ها و عاطفه‌ها است [۴]. دوپامین به‌عنوان پایدارکننده فعالیت‌های مغزی نقش بسیار مهمی در تنظیم جریان اطلاعات از مغز به سایر قسمت‌های بدن را دارد. همچنین، دوپامین

*عده دار مکاتبات

+E-mail: h.beitollahi@yahoo.com

تفاضلی نیز یک روش بسیار مفید برای اندازه‌گیری مقادیر اندک ترکیب‌های آلی و معدنی است و از برتری‌هایی همچون قدرت جداسازی و حساسیت بالا و توان پاسخ دهی به هر دو نوع فرایندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر برخوردار است [۳۲-۲۴].

در این مطالعه، با استفاده از یک الکتروده صفحه چاپی اصلاح شده با نانومیله‌های MnO_2 ، شناسایی دوپامین در مسیری ساده، دقیق و ارزان تحقق پذیرفت. رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در سطح الکتروده صفحه چاپی با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که این الکتروده در شناسایی و اندازه‌گیری دوپامین از کارایی لازم برخوردار است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار پژوهشی در جدول ۱ آورده شده است.

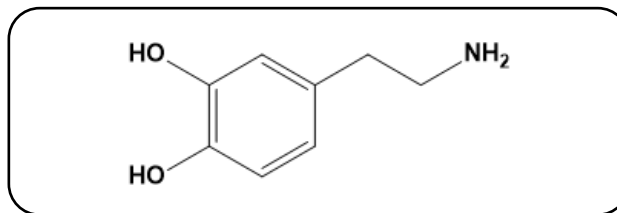
وسایله‌ها و تجهیزات

از تجهیزهای زیر برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در این کار استفاده شد:

- ۱- دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات
Autolab model 302N Eco Chemi B.V.A
- ۲- سل سه الکترودی ساخت شرکت آذر الکتروده
- ۳- الکتروده صفحه چاپی گرافیتی اصلاح شده و اصلاح نشده به عنوان الکتروده کار
- ۴- pH متر ساخت شرکت Metrohm مدل 827 Metrohm pH/Ion Meter
- ۵- دستگاه فراصوت، برای حل کردن نمونه‌ها، ساخت شرکت Falk ایتالیا، مدل LBS2

سنتر نانومیله‌های MnO_2

برای سنتز نانومیله‌های MnO_2 از روش هیدروترمال استفاده شد. ابتدا ۲/۵ میلی‌مول پرمنگنات پتاسیم و یک میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید در ۴۵ میلی‌لیتر آب حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول حاصل به دستگاه اتوکلاو ۲۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. رسوب به دست آمده با آب و اتانول شستشو داده شد.



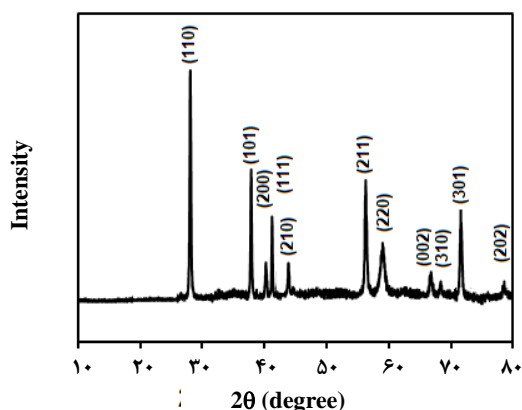
شکل ۱- ساختار شیمیایی دوپامین.

و بنابراین برای کوچک سازی سامانه‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای مناسب می‌باشند. همچنین، یک الکتروده صفحه چاپی بر خلاف الکترودهای معمولی مانند الکتروده کربن شیشه‌ای نیاز به مرحله‌ای تمیز سازی ندارد. همچنین می‌توان به منظور بهبود کارایی الکترودها، آن‌ها را اصلاح کرد [۱۶-۱۲].

با افزایش حجم مطالعه‌ها صورت گرفته بر روی دوپامین و آشکار شدن اهمیت اندازه‌گیری این ترکیب نیاز به یک روش ساده، سریع، دقیق و ارزان برای شناسایی و تعیین مقدار آن بیش از پیش احساس می‌شود. اسپکتروسکوپی [۱۷]، کروماتوگرافی [۱۸]، لومینسانس شیمیایی [۱۹] و الکتروفورز [۲۰] از جمله روش‌هایی هستند که تاکنون برای سنجش دوپامین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها از دقت، حساسیت و گزینش پذیری بالایی برخوردار هستند ولی استفاده از آن‌ها نیازمند تجهیزهای گران و افراد کارآزموده است. روش‌های الکتروشیمیایی ضمن برخورداری از دقت، حساسیت و گزینش پذیری دلخواه، ساده، ارزان و سریع هستند و جایگزین مناسبی برای روش‌های مرسوم به حساب می‌آیند [۲۱-۲۳]. در سال‌های اخیر، از ماده‌های در مقیاس نانو به منظور اصلاح سطح الکترودها استفاده شده است. این دسته از الکترودهای اصلاح شده دارای مساحت سطح و هدایت الکتریکی بیشتری هستند و همچنین سرعت انتقال الکترون بین سطح الکتروده و گونه‌ی الکتروفعال را بهبود می‌بخشند. به طور کلی، الکترودهای اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیستی، حساسیت، انتخاب پذیری خوب و همچنین، حد تشخیص پایین‌تری در مقایسه با الکترودهای اصلاح نشده دارند. ولتامتری چرخه‌ای پرکاربردترین روش برای دستیابی به اطلاعات کیفی درباره‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی است و بیش‌تر نخستین آزمایشی است که در یک مطالعه‌ی ولتامتری انجام می‌شود. این روش، اطلاعات چشمگیری در زمینه‌ی ترمودینامیک واکنش‌های اکسایش-کاهش، سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن و فرایندهای جذب در اختیار می‌گذارد. همچنین، پتانسیل ردوکس گونه‌های الکتروفعال را مشخص می‌کند و اثر محیط را بر واکنش‌های اکسایش - کاهش نشان می‌دهد. ولتامتری پالس

جدول ۱- فهرست مواد استفاده شده در این کار پژوهشی

نام شرکت سازنده	نام ترکیب شیمیایی	نام شرکت سازنده	نام ترکیب شیمیایی
مرک-آلمان	دوپامین	مرک-آلمان	پتاسیم پرمنگنات
مرک-آلمان	اتانول	مرک-آلمان	هیدروکلریک اسید
مرک-آلمان	آمونیم هیدروکسید	مرک-آلمان	فسفریک اسید
DropSens, Spain	الکتروود صفحه چایی	مرک-آلمان	سدیم هیدروکسید

شکل ۲- الگوی پراش XRD نانومیله‌های MnO₂

$$D = K\lambda / BCos\theta \quad (1)$$

در معادله‌ی (۱)، D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج بر حسب آنگستروم، θ زاویه پراش و β پهنای پرتو (بر حسب رادیان) در نصف شدت پرتو افکنی بیشینه است و مقدار K (۰/۹) در نظر گرفته شده است.

تصویر SEM این نانومیله‌های MnO₂ در شکل ۳ نشان داده شده است همان گونه که مشخص است مورفولوژی این نانوذره‌های به صورت نانومیله می‌باشد.

اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین در سطح MnO₂/SPE

شکل ۴ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود صفحه چایی اصلاح شده با نانومیله‌های MnO₂ (a) و الکتروود صفحه چایی اصلاح نشده (b) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH=۷/۰ را در حضور ۲۰۰/۰ میکرومولار دوپامین را نشان می‌دهد.

همان گونه که دیده می‌شود افزایش نانومیله‌های MnO₂ به الکتروود صفحه چایی اصلاح نشده باعث افزایش جریان

آماده سازی محلول‌ها

بافرهای فسفات

برای تهیه بافر فسفات، ابتدا محلولی ۰/۱ M از فسفریک اسید با آب یون زدایی شده تهیه شد (برای این کار ۱/۶۷ ml فسفریک اسید با خلوص ۸۵ درصد در بالن ژوژه ۱۰۰۰ ml به حجم رسانده شد) سپس توسط دستگاه pH متر و با استفاده از محلول سود، pH مورد نظر به دست آمد.

تهیه الکترودهای صفحه چایی گرافیتی اصلاح شده

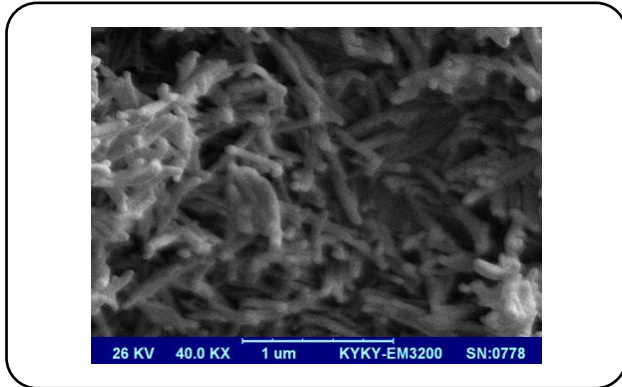
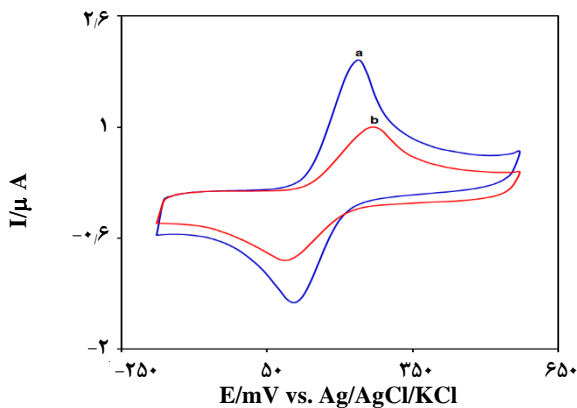
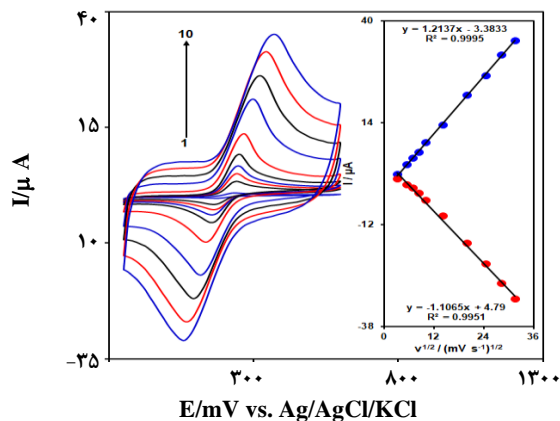
برای تهیه الکتروود صفحه چایی اصلاح شده، نخست ۱ میلی گرم از نانومیله‌های MnO₂ را وزن کرده و در میکروتیوب ریخته و به آن ۱ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و سپس، میکروتیوب را به مدت ۱۰ دقیقه داخل حمام فراصوت گذاشته تا نانومیله‌های MnO₂ به صورت یکنواخت پخش شوند. در پایان ۵ میکرولیتر از محلول درون میکروتیوب با استفاده از سمپلر روی بخش الکتروود کار الکتروود صفحه چایی چکانده شد و به مدت ۲۰ دقیقه زمان داده شد تا الکتروود خشک شود.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانومیله‌های MnO₂

الگوی پراش XRD، فرآورده‌ی به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است که با نمونه استاندارد ترکیب تتراگونال MnO₂ (PDF#۰۷۳۵-۲۴) به طور کامل مطابقت دارد و به وسیله سه پراش با شدت بالا در مقادیرهای ۲۸/۶، ۳۷/۵ و ۵۶/۴ از ۲θ مشخص می‌شود. با توجه به الگوی XRD نانومیله‌های سنتز شده مشخص می‌شود که فقط از یک فاز تشکیل شده و پراش‌ها فقط مربوط به نانومیله‌های MnO₂ می‌باشند که نشان دهنده این حقیقت است که، فاز بلوری به دست آمده بسیار خالص می‌باشد. با استفاده از رابطه‌ی دبای - شرر^(۱) (معادله ۱)، اندازه ذره‌ها ۶۰ نانومتر به دست آمد.

(۱) Debye-Scherrer

شکل ۳- تصویر SEM نانومیله‌های MnO₂شکل ۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (a) الکتروود صفحه چایی اصلاح شده با نانومیله‌های MnO₂ در حضور ۲۰۰/۰ میکرومولار دوپامین و (b) الکتروود صفحه چایی اصلاح نشده در حضور ۲۰۰/۰ میکرومولار دوپامین، pH=۷/۰ در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت/ثانیه.شکل ۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای MnO₂/SPE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷/۰ دارای ۲۰۰/۰ μM دوپامین در سرعت روبش‌های گوناگون، اعداد ۱-۱۰ به ترتیب مربوطند به سرعت اسکن‌های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ mV s⁻¹. ضمیمه: نمودار تغییر جریان بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل.

افزایش حساسیت اندازه‌گیری) و همچنین کاهش فزونی ولتاژ اکسایش دوپامین می‌شود.

اثر سرعت روبش پتانسیل در رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در سطح MnO₂/SPE

شکل ۵ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (MnO₂/SPE) را در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷/۰ که نسبت به دوپامین ۲۰۰/۰ μM می‌باشد، در سرعت‌های روبش گوناگون نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل پیک اکسایش دوپامین به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که بیانگر ایجاد محدودیت سینتیکی در واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد. پیوست شکل ۵ نشان می‌دهد که نمودار تغییرهای جریان دماغه‌ی آندی مربوط به اکسایش دوپامین به‌طور خطی متناسب با ریشه‌ی دوم سرعت روبش پتانسیل (v^{1/2}) در بازه‌ی ۱۰-۱۰۰۰ mV s⁻¹، افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان براساس معادله‌ی راندلز - سویک (معادله (۲)) نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح الکتروود صفحه چایی اصلاح شده‌ی مورد نظر، تحت کنترل انتقال جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکتروود نفوذ می‌کند [۳۳].

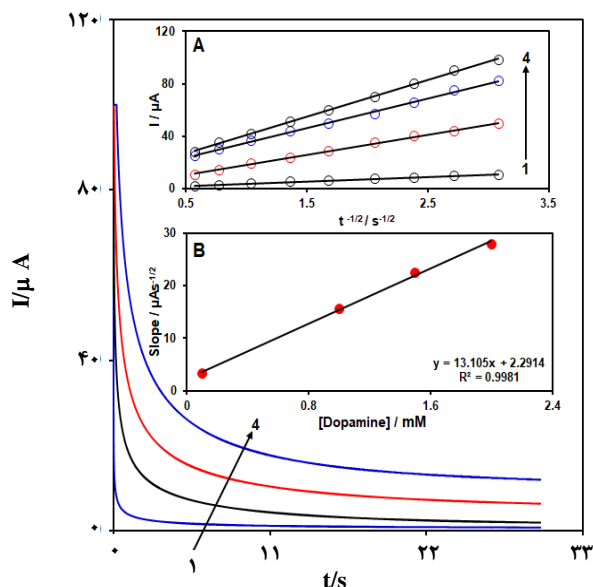
$$I_p = 2.69 \times 10^{-5} n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

که در این رابطه A تعداد الکترون، D ضریب انتشار (cm²/s)، C غلظت گونه الکترواکتیو در توده محلول (M) و v (V/s) سرعت روبش پتانسیل است.

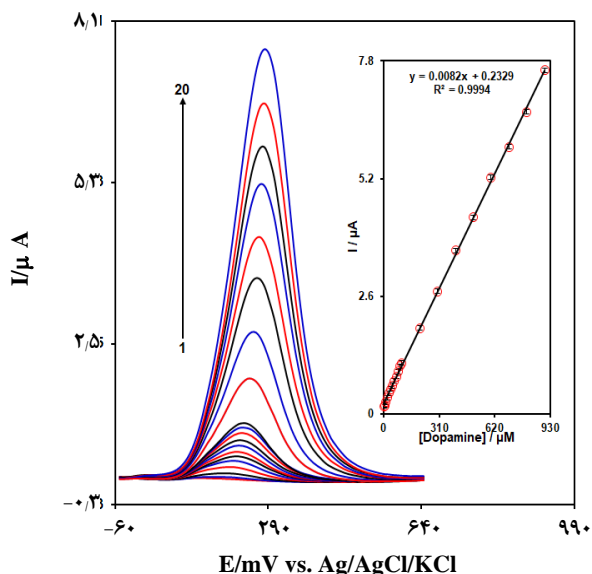
بررسی اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین به روش کرونوآمپرومتری

اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین در سطح (MnO₂/SPE) با روش کرونوآمپرومتری نیز مطالعه شده است. به این منظور، محلول‌هایی با غلظت‌های گوناگون از دوپامین در سل الکتروشیمیایی قرار گرفته، و با پله پتانسیل ۳۰۰ mV کرونوآمپروگرام‌ها رسم شدند (شکل ۶).

داده‌های کرونوآمپروگرام‌های حاصل نشان می‌دهند که با افزایش غلظت دوپامین، جریان کرونوآمپرومتری نیز افزایش می‌یابد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد جریان نسبت به زمان روند نزولی دارد که به خوبی نمایانگر رفتار کاترلی در سطح الکتروود است. در صورتی که فرایند مورد نظر تحت کنترل نفوذ باشد، مقدارهای جریان برحسب زمان براساس معادله‌ی کاترل (۳) به‌دست می‌آید [۳۳].



شکل ۶ - کروئوآمپروگرام‌های MnO_2/SPE در محلول بافر فسفات 0.1 M با $\text{pH}=7.0$ دارای غلظت‌های متفاوت (۱) 1.0×10^{-4} ، (۲) 2.0×10^{-4} ، (۳) 3.0×10^{-4} ، (۴) 4.0×10^{-4} میلی مولار دوپامین. پله پتانسیل 300 mV می‌باشد. ضنائم: (A) تغییرهای $I-t^{1/2}$ به دست آمده از کروئوآمپروگرام‌های ۱-۴ (B) نمودار شیب خطوط $I-t^{1/2}$ بر حسب غلظت دوپامین.



شکل ۷ - ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی در محلول بافر فسفات 0.1 M با $\text{pH}=7.0$ در سطح MnO_2/SPE در غلظت‌های گوناگون دوپامین، شماره ۲۰-۱ به ترتیب مربوط به غلظت‌های 1.0×10^{-4} ، 5.0×10^{-4} ، 1.0×10^{-3} ، 2.0×10^{-3} ، 3.0×10^{-3} ، 4.0×10^{-3} ، 5.0×10^{-3} ، 6.0×10^{-3} ، 7.0×10^{-3} ، 8.0×10^{-3} ، 9.0×10^{-3} ، 1.0×10^{-2} ، 2.0×10^{-2} ، 3.0×10^{-2} ، 4.0×10^{-2} میکرومولار دوپامین در محلول بافر فسفات 0.1 M با $\text{pH}=7.0$ است. ضمیمه: منحنی تغییرهای جریان بر حسب غلظت دوپامین در بازه‌ی غلظتی 1.0×10^{-4} - 9.0×10^{-3} میکرومولار.

$$I = nFAD^{1/2}C_b\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (3)$$

پیوست A شکل ۶ تغییرهای $I-t^{1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت از دوپامین نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود، این تغییرهای خطی هستند که بیانگر کنترل فرایند توسط نفوذ می‌باشد. در ضمیمه B این شکل تغییرهای شیب خطوط $I-t^{1/2}$ بر حسب غلظت دوپامین رسم شده است. از روی شیب نمودار به دست آمده و با استفاده از معادله‌ی کاترل، مقدار میانگین ضریب نفوذ دوپامین برابر با $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ به دست آمد. مقدار ضریب نفوذ به دست آمده با برخی کارهای دیگر در جدول ۱ مقایسه شده است.

بررسی اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین به روش ولتامتری پالس تفاضلی

روش ولتامتری پالس تفاضلی با نمونه‌برداری از جریان در آخرین لحظه‌های عمر پالس پتانسیل، موجب می‌شود که قسمت‌هایی از جریان خازنی که از تغییر مستمر پتانسیل در طول زمان نشأت می‌گیرند به میزان چشمگیری کاهش یابند و حساسیت روش افزایش یابد. در نتیجه برای اندازه‌گیری‌های کمی در این کار پژوهشی از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری‌های کمی استفاده شد (پتانسیل اولیه -50 mV ، پتانسیل انتهای 645 mV پله پتانسیل 0.1 V و دامنه مدولاسیون 0.25 V) (ولت) آنالیز داده‌های به دست آمده از ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی نشان می‌دهند (شکل ۷) که نمودار تغییرهای جریان ولتاموگرام‌های رسم شده بر حسب غلظت دوپامین دارای بازه‌ی خطی در غلظت‌های 1.0×10^{-4} - 9.0×10^{-3} میکرومولار می‌باشد. حد تشخیص در این روش 0.1 میکرومولار به دست آمده است. در جدول ۱ نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه‌های به دست آمده از برخی مطالعه‌ها آورده شده است.

بررسی پایداری، تکرار پذیری الکتروود اصلاح شده و تجدید پذیری در ساخت الکتروود

برای بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده، عملکرد آن در یک دوره‌ی سه هفته‌ای ارزیابی شد. بدین منظور، آزمایش‌ها پس از اصلاح سطح الکتروود در دمای اتاق بعد از گذشت ۳ هفته تکرار شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند، تغییر در پتانسیل اکسایش دوپامین در مقایسه با نتیجه‌های اولیه کم‌تر از $2/5$ درصد می‌باشد. همچنین مقاومت سطح الکتروود اصلاح شده در برابر اکسایش دوپامین و فرآورده‌های به دست آمده از اکسایش آن با استفاده از فناوری ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. ولتاموگرام‌ها

جدول ۱- مقایسه نتیجه‌های به دست آمده با برخی از کارهای پژوهشی انجام گرفته در اندازه‌گیری دوپامین.

منبع	ضریب نفوذ (cm ² /s)	حساسیت / میکروآمپر بر میکرومولار	دامنه خطی / میکرومولار	حد تشخیص / میکرومولار	روش	اصلاحگر	الکتروود
۳۴	-	۰/۰۹۳	۱/۱۵۰۰-۰/۰	۰/۱۱۵	ولتامتری	نقطه‌های کوانتومی گرافن	کربن شیشه‌ای
۳۵	-	۶/۳۶۹	۱/۵۰۰-۰/۰	۰/۲۸	ولتامتری	کامپوزیت گرافن/تیروزین	کربن شیشه‌ای
۳۶	-	۲/۰۴	۱/۲۸۰-۰/۰	۰/۰۳	ولتامتری	پلی گلایسین/نانوساختارهای کربنی	کربن شیشه‌ای
۳۷	-	۰/۰۳۷۹	۱/۲۲۴-۴/۰	۰/۷۷	ولتامتری	گرافن اکسید احیا شده	کربن شیشه‌ای
۳۸	-	-	۰/۱۰۰-۱/۰	۰/۰۴	ولتامتری	فیلم پلی ال - لوسین/DNA	کربن شیشه‌ای
۳۹	۷/۱×۱۰ ^{-۶}	۰/۰۱۰	۰/۲۵۰-۲/۰	۰/۰۷	ولتامتری	۲-(۳-۴-دی هیدروکسی فنیل) - ۱-۳-دی تیالون	طلا
۴۰	۳/۷×۱۰ ^{-۶}	۰/۰۳۹۹	۱/۵۰۰-۰/۰	۰/۳۱۴	ولتامتری	نانوکامپوزیت نیکل اکسید/گرافن	صفحه چاپی گرافیتی
این کار پژوهشی	۱/۴۶×۱۰ ^{-۶}	۰/۰۰۸۲	۱/۹۰۰-۰/۰	۰/۱	ولتامتری	نانومیله‌های منگنز اکسید	صفحه چاپی گرافیتی

تجزیه نمونه‌های حقیقی

به منظور ارزیابی الکتروود ساخته شده برای سنجش دوپامین در نمونه‌های حقیقی، از الکتروود مورد نظر برای اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار استفاده شد. بدین منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های حقیقی (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام شد) به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و توسط الکتروود ساخته شده اندازه‌گیری‌ها انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق شده می‌باشند و بیانگر کارایی بالای الکتروود ساخته شده در اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های حقیقی می‌باشد (جدول ۲).

نتیجه‌گیری

با استفاده از الکتروود صفحه چاپی اصلاح شده با نانومیله MnO₂، یک روش الکتروشیمیایی ساده، حساس، دقیق و معتبر برای شناسایی و اندازه‌گیری دوپامین ارائه شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در سطح SPE، از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی بهره گرفته شد و مشخص شد که فرایند الکتروشیمیایی دوپامین در سطح SPE یک فرایند کنترل شده با جذب سطحی است. حد تشخیص در این روش ۰/۱ میکرومولار به دست آمد. الکتروود به کاررفته در این پژوهش، نسبت به دوپامین از تکرارپذیری و پایداری چشمگیری برخوردار بود.

در حضور ۵۰/۰ میکرومولار دوپامین پس از ۱۵ چرخه با سرعت روبش ۵۰ mV/s ثبت شد. نتیجه‌ها نشان داد که هیچ تغییری در پتانسیل پیک دیده نشده و کاهش جریان کم‌تر از ۲/۴ درصد نسبت به جریان اولیه می‌باشد. با توجه به نتیجه‌ها، استفاده از الکتروود اصلاح شده باعث افزایش حساسیت و کاهش آلودگی آنالیت و فرآورده‌ی به دست آمده از اکسایش آن می‌شود. همچنین ۵ نمونه‌ی جداگانه از الکتروود اصلاح شده ساخته شد و پارامترهای جریان و پتانسیل این ۵ الکتروود با هم مقایسه شد که تفاوت چشمگیری دیده نشد.

بررسی اثر گونه‌های مزاحم

تأثیر گونه‌های مزاحم در تعیین دوپامین نیز مورد بررسی قرار گرفت. گونه‌ی مزاحم گونه‌ای در نظر گرفته شد که موجب خطای نسبی حدود $\pm 5\%$ درصد در تعیین دوپامین شود. بر اساس نتیجه‌ها، ال - لیزین، گلوکز، NADH، استامینوفن، ال - سرین، ال - پرولین، هیستیدین، گلیسین، متیونین، تریپتوفان، فنیل آلانین، لاکتوز، ساکاروز، فروکتوز، بنزوئیک اسید، متانول، اتانول، اوریک اسید، Mg^{2+} ، Al^{3+} ، NH_4^+ ، Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} ، F^- ، SO_4^{2-} و S^{2-} مزاحمتی در تعیین دوپامین ایجاد نمی‌کنند، اما اسکوربیک اسید باعث ایجاد مزاحمت در تعیین دوپامین می‌شود. اگر چه اسکوربیک اسید مزاحمت نشان داد، این مزاحمت را می‌توان با استفاده از آنزیم اسکوربیک اکسیداز، در صورت نیاز، کمینه کرد.

جدول ۲- استفاده از MnO_2/SPE برای اندازه گیری دوپامین در نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار ($n=5$).

نمونه	غلظت افزوده شده (μM)	غلظت یافت شده (μM)	درصد بازیابی (%)	انحراف استاندارد (%)
آمپول دوپامین	۰	۱۰/۰	-	۲/۱
	۵/۰	۱۴/۸	۹۸/۶	۱/۹
	۱۰/۰	۲۰/۵	۱۰۲/۵	۳/۱
	۱۵/۰	۲۵/۳	۱۰۱/۲	۲/۸
	۲۰/۰	۲۹/۴	۹۸/۰	۲/۶
ادرار	۰	-	-	۱/۸
	۱۲/۵	۱۲/۶	۱۰۰/۸	۲/۴
	۱۷/۵	۱۷/۷	۱۰۱/۱	۳/۲
	۲۲/۵	۲۲/۲	۹۸/۶	۳/۱
	۲۷/۵	۲۸/۱	۱۰۲/۱	۱/۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۲

مراجع

- [1] Alipour E., Majidi M.R., Saadatirad A., Golabi S., Alizadeh A.M., [Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid In Biological Samples on the Pretreated Pencil Graphite Electrode](#), *Electrochim. Acta*, **91**: 36-42 (2013).
- [2] Xie Y.L., Yuan J., Ye H.L., Song P., Hu S.Q., [Facile Ultrasonic Synthesis of Graphene/SnO₂ Nanocomposite and Its Application on the Simultaneous Electrochemical Determination of Dopamine, Ascorbic Acid, and Uric Acid](#), *J. Electroanal. Chem.*, **749**: 26-30 (2015).
- [3] Reddy S., Swamy B.K., Chandra U., Sherigara B.S., Jayadevappa H., [Synthesis of CdO Nanoparticles and Their Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Dopamine and Ascorbic Acid by Using Cyclic Voltammetry Technique](#), *Int. J. Electrochem.Sci.*, **5**: 10-17 (2010).
- [4] Beitollahi H., Sheikshoae I., [Novel Nanostructure-Based Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Dopamine and Acetaminophen](#), *Mater. Sci. Eng. C*, **32**: 375-380 (2012).
- [5] Palanisamy S., Thirumalraj B., Chen S.M., Ali M.A., Al-Hemaid F.M., [Palladium Nanoparticles Decorated on Activated Fullerene Modified Screen Printed Carbon Electrode for Enhanced Electrochemical Sensing of Dopamine](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **448**: 251-256 (2015).
- [6] Ishii T., Kimura Y., Ichise M., Takahata K., Kitamura S., Moriguchi S., Okubo Y., [Correction: Anatomical Relationships between Serotonin 5-HT_{2A} and Dopamine D₂ Receptors in Living Human Brain](#), *PLoS One*, **13(5)**: e0197201 (2018).

- [7] van Holst R., Sescousse G., Timmeren T., den Ouden H., Berry A., Jagust W., Cools R., [S258. Dorsal, but not Ventral Striatal Dopamine Mediates the Effect of Gambling Disorder on Compulsivity During Reversal Learning](#), *Biol. Psychiatry*, **83(9)**: S448-S449 (2018).
- [8] Yan X., Gu Y., Li C., Zheng B., Li Y., Zhang T., Yang M., [Morphology-Controlled Synthesis of Bi2S3 Nanorods-Reduced Graphene Oxide Composites with High-Performance for Electrochemical Detection of Dopamine](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **257**: 936-943 (2018).
- [9] Pananon P., Sriprachuabwong C., Wisitsoraat A., Chuysinuan P., Tuantranont A., Saparpakorn P., Dechtrirat D., [A Facile One-Pot Green Synthesis of Gold Nanoparticle-Graphene-PEDOT: PSS Nanocomposite for Selective Electrochemical Detection of Dopamine](#), *RSC Advances*, **8(23)**: 12724-12732 (2018).
- [10] Wang H.H., Chen X.J., Li W.T., Zhou W.H., Guo X.C., Kang W.Y., Wu S. X., [ZnO Nanotubes Supported Molecularly Imprinted Polymers Arrays as Sensing Materials for Electrochemical Detection of Dopamine](#), *Talanta*, **176**: 573-581 (2018).
- [11] Beitollahi H., Hamzavi M., Torkzadeh-Mahani M., Shanesaz M., Karimi-Maleh H., [A Novel Strategy for Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid Using a Carbon Paste Electrode Modified with CdTe Quantum Dots](#), *Electroanalysis*, **27**: 524-533 (2015).
- [12] Ward A.C., Hannah A.J., Kendrick S.L., Tucker N.P., MacGregor G., Connolly P., [Identification and Characterisation of Staphylococcus Aureus on Low-Cost Screen Printed Carbon Electrodes Using Impedance Spectroscopy](#), *Biosens. Bioelectron.*, **110**: 65-70 (2018).
- [13] Talarico D., Arduini F., Amine A., Moscone D., Palleschi G., [Screen-Printed Electrode Modified with Carbon Black Nanoparticles for Phosphate Detection by Measuring the Electroactive Phosphomolybdate Complex](#), *Talanta*, **141**: 267-272 (2015).
- [14] Hashemi P., Bagheri H., Afkhami A., Amidi S., Madrakian T., [Graphene Nanoribbon/FePt Bimetallic Nanoparticles/Uric Acid as a Novel Magnetic Sensing Layer of Screen Printed Electrode for Sensitive Determination of Ampyra](#), *Talanta*, **176**: 350-359 (2018).
- [15] Dourandish Z., Beitollahi H., [Electrochemical Sensing of Isoproterenol Using Graphite Screen-Printed Electrode Modified with Graphene Quantum Dots](#), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **10(2)**: 192-202 (2018).
- [16] Cao F., Dong Q., Li C., Chen J., Ma X., Huang Y., Lei Y., [Electrochemical Sensor for Detecting Pain Reliever/Fever Reducer Drug Acetaminophen Based on Electrospon CeBiOx Nanofibers Modified Screen-Printed Electrode](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **256**: 143-150 (2018).
- [17] An J.H., Choi D.K., Lee K.J., Choi J.W., [Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection of Dopamine by DNA Targeting Amplification Assay in Parkinson's Model](#), *Biosens. Bioelectron.*, **67**: 739-46 (2015).
- [18] Ferrer D.G., García A.G., Peris-Vicente J., Gimeno-Adelantado J.V., Esteve-Romero J., [Analysis of Epinephrine, Norepinephrine, and Dopamine In Urine Samples of Hospital Patients by Micellar Liquid Chromatography](#), *Anal. Bioanal. Chem.*, **407**: 9009-9018 (2015).

- [19] Duan H., Li L., Wang X., Wang Y., Li J., Luo C., [A Sensitive And Selective Chemiluminescence Sensor for the Determination of Dopamine Based on Silanized Magnetic Graphene Oxide-Molecularly Imprinted Polymer](#), *Spectrochim. Acta A*, **139**: 374-379 (2015).
- [20] Fang H., Pajski M.L., Ross A.E., Venton B.J., [Quantitation of Dopamine, Serotonin and Adenosine Content in a Tissue Punch from a Brain Slice Using Capillary Electrophoresis with Fast-Scan Cyclic Voltammetry Detection](#), *Anal. Methods*, **5**: 2704-2711 (2013).
- [21] Qian Y., Ma C., Zhang S., Gao J., Liu M., Xie K., Song H., [High Performance Electrochemical Electrode Based on Polymeric Composite Film for Sensing of Dopamine and Catechol](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **255**: 1655-1662 (2018).
- [22] Zare-Mehrjardi H.R., [Electrochemical Sensing of Dopamine In The Presence of Ascorbic Acid Using Carbon Paste Electrode Modified with Molybdenum Schiff Base Complex/1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate](#), *Iran. Chem. Commun.*, **6**: 56-70 (2018).
- [23] Hou L., Shi Y., Wu C., Zhang Y., Ma Y., Sun X., Yuan C., [Monodisperse Metallic NiCoSe₂ Hollow Sub-Microspheres: Formation Process, Intrinsic Charge-Storage Mechanism, and Appealing Pseudocapacitance as Highly Conductive Electrode for Electrochemical Supercapacitors](#), *Adv. Func. Mater.*, **28(13)**: 1705921 (2018).
- [۲۴] حسنی نژاد درزی، سید کریم؛ رضوانی، روزبه؛ پورعلی، سیده معصومه؛ الکترواکسایش فرمالدهید با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات MCM-41 دارای نقره، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۱)**: ۵۱ تا ۶۱ (۱۳۹۷)
- [25] Soba A., Suárez C., González M.M., Cabrales L.E.B., Pupo A.E.B., Reyes J.B., Tassé J.P.M., [Integrated Analysis of the Potential, Electric Field, Temperature, PH and Tissue Damage Generated By Different Electrode Arrays in a Tumor Under Electrochemical Treatment](#), *Math. Comput. Simulat.*, **146**: 160-176 (2018).
- [۲۶] حسینی زوارمحلله، سید رضا؛ قاسمی میر، شهرام؛ پورصادق لیمویی، شیوا؛ بررسی مقایسه ای اکسایش الکتروکاتالیستی برخی از الکل های مهم در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوالیاف اکسید نیکل الکتروروسی شده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۴)**: ۱۰۹ تا ۱۲۰ (۱۳۹۷).
- [27] Beitollahi H., Ivari S. G., Torkzadeh-Mahani M., [Application of Antibody–Nanogold–Ionic Liquid–Carbon Paste Electrode for Sensitive Electrochemical Immunoassay of Thyroid-Stimulating Hormone](#), *Biosens. Bioelectron.*, **110**: 97-102 (2018).
- [۲۸] حبیبی، بیوک؛ کاوه، رحمان؛ الکترواکسیداسیون اتانول بر روی الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با نانو ذره های آلیاژ پلاتین - کبالت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱۳۹۶) آماده انتشار.
- [29] Gordon I.J., Grugeon S., Takenouti H., Tribollet B., Armand M., Davoisne C., Laruelle S., [Electrochemical Impedance Spectroscopy Response Study of a Commercial Graphite-Based Negative Electrode for Li-Ion Batteries as Function of the Cell State of Charge and Ageing](#), *Electrochim. Acta*, **223**: 63-73 (2017).

- [۳۰] عجمی، نرگس؛ مظفری، شهلا؛ اردوخانیان، ژولیت؛ سهیلی، سهیلا؛ کاربرد نانوکامپوزیت پلی پیرول - سریم (IV) اکسید به عنوان نانو حسگر برای اندازه گیری داروی لووکارنتین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۸: ۵۵ تا ۶۵ (۱۳۹۸).
- [31] Chen Y.C., Hsu J.H., Lin Y.G., Hsu Y.K., [Silver Nanowires on Coffee Filter as Dual-Sensing Functionality for Efficient and Low-Cost SERS Substrate and Electrochemical Detection](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **245**: 189-195 (2017).
- [۳۲] قلی زاده، اعظم؛ شاهرخیان، سعید؛ ایرجی زاد، اعظم؛ مهاجرزاده، شمس الدین؛ وثوقی، منوچهر؛ اندازه گیری گلوتامات با استفاده از حسگر زیستی بر پایه نانولوله های کربنی عمودی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۳: ۳۳ تا ۳۶ (۱۳۹۲).
- [33] Bard A.J., Faulkner L.R., "[Electrochemical Methods Fundamentals and Applications](#)", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [34] Li, Y., Jiang, Y., Mo, T., Zhou, H., Li, Y., Li, S., [Highly Selective Dopamine Sensor Based on Graphene Quantum Dots Self-Assembled Monolayers Modified Electrode](#), *J. Electroanal. Chem.*, **767**: 84-90 (2016).
- [35] Wang, X., Zhang, F., Xia, J., Wang, Z., Bi, S., Xia, L., Li, Y., Xia, Y., Xia, L., [Modification of Electrode Surface with Covalently Functionalized Graphene Oxide by L-Tyrosine for Determination of Dopamine](#), *J. Electroanal. Chem.*, **738**: 203-208 (2015).
- [36] Zhang, G., He, P., Feng, W., Ding, S., Chen, J., Li, L., He, H., Zhang, S., Dong, F., [Carbon Nanohorns/Poly\(Glycine\) Modified Glassy Carbon Electrode: Preparation, Characterization and Simultaneous Electrochemical Determination of Uric Acid, Dopamine and Ascorbic Acid](#), *J. Electroanal. Chem.*, **760**: 24-31 (2016).
- [37] Yang, B., Wang, H., Du, J., Fu, Y., Yang, P., Du, Y., [Direct Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Carbon Fiber Electrode for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid](#), *Colloids Surf. A*, **456**: 146-152 (2014).
- [38] Zheng, X., Guo, Y., Zheng, J., Zhou, X., Li, Q., Lin, R., [Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid Using Poly\(L-Leucine\)/DNA Composite Film Modified Electrode](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **213**: 188-194 (2015).
- [39] Mazloun-Ardakani M., Beitollahi H., Amini M.K., Mirkhalaf F., Mirjalili B.F., Akbari A., [Application of 2-\(3,4-Dihydroxyphenyl\)-1,3-Dithialone Self-Assembled Monolayer on Gold Electrode as a Nanosensor For Electrocatalytic Determination of Dopamine and Uric Acid](#), *Analyst*, **136**: 1965-1970 (2011).
- [40] Jahani, Sh., Beitollahi, H., [Selective Detection of Dopamine in the Presence of Uric Acid Using NiO Nanoparticles Decorated on Graphene Nanosheets Modified Screen-Printed Electrodes](#), *Electroanalysis*, **28**: 2022-2028 (2016).