

ساخت حسگر الکتروشیمیایی بر پایه نانولایه پلی‌زینکون برای تشخیص دوپامین

سمیرا یوسف‌زاده^{۱*}، میلاد اکبری^۲

۱ استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت:

۹۹/۰۵/۰۴

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۹/۰۸

در این پژوهش، حسگر الکتروشیمیایی بر پایه‌ی الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با پلی‌زینکون برای تشخیص الکتروشیمیایی دوپامین ساخته شد. بدین منظور، الکتروکربن شیشه‌ای با استفاده از ولتاژ ۲/۲- تا ۱ ولت و سرعت روبش ۰/۰۷ ولت بر ثانیه برای ۶ چرخه در بافر فسفات (۰/۱ مولار) در pH ۷ حاوی ۰/۱ میلی‌مولار زینکون اصلاح شد. بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی و سطح فعال الکتروشیمیایی نشان داد که مساحت سطح الکتروکربن اصلاح شده در مقایسه با الکتروکربن شیشه‌ای افزایش یافته است. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، بهبود انتقال الکترون برای الکتروکربن اصلاح‌شده با پلی‌زینکون را به نمایش گذاشت. براساس نتایج، جریان قله آندی و کاتدی با سرعت روبش افزایش یافت و رابطه خطی بین جریان قله و سرعت روبش و مجذور آن حاکی از رفتار دوگانه شامل کنترل فرآیند نفوذی و جذبی بر روی سطح بود. تشخیص دوپامین بر روی سطح الکتروکربن اصلاح شده به وسیله روش ولتاژ پالس تفاضلی، دو بازه‌ی خطی ۰/۲ تا ۱ میکرومولار و ۱ تا ۱۰۰ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۰۶ میکرومولار را نشان داد. همچنین، انحراف استاندارد نسبی برای ۵ تکرار آزمایش در محلول ۲۰ میکرومولار حاوی دوپامین، ۴/۵ درصد محاسبه شد. حسگر طراحی شده دارای مزایایی همچون سادگی، قیمت ارزان، دقت و حساسیت بالا و حد تشخیص مناسب می‌باشد که توانایی رقابت با جدیدترین الکتروکربن‌ها در حسگری دوپامین را داراست.

پلی‌زینکون، دوپامین، حسگر الکتروشیمیایی، ولتاژ پالس تفاضلی

واژگان کلیدی

Fabrication of Electrochemical Sensor Based on Polyzincon Nanolayer for Dopamine Detection

S. Yousefzadeh^{1*}, M. Akbari²

1. Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2. M.Sc Student, Department of Physics, Faculty of Science, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Abstract

In this research, electrochemical sensor based on the polyzincon-modified glassy carbon electrode was fabricated to detect the dopamine. For this purpose, the glassy carbon electrode was modified by using cyclic voltammetry between -1 and 2.2 V and scan rate of 0.07 V/s for 6 cycles in a phosphate buffer (0.1 M) at pH 7 containing 0.1 mM zincon. Investigation on electrocatalytic activity and the electrochemical active surface showed that the surface area has increased for the modified electrode as compared to the glassy carbon electrode. The electrochemical impedance spectroscopy indicated the enhanced electron transfer between the electrode and redox probe for the polyzincon modified electrode. Based on the results, the anodic and cathodic peak currents increased with the scan rates and linear relation between peak current and scan rate and its square root indicated a dual character containing diffusion and adsorption-controlled processes on the surface. Detection of dopamine on surface of the modified electrode by differential pulse voltammetry method showed two linear range of 0.2-1 μM and the range of 1-100 μM with a limit of detection of 0.06 μM . Also, relative standard deviation for 5 replicates measurements in 20 μM dopamine solution was calculated as 4.5%. The designed sensor has advantages such as simplicity, low cost, high accuracy and sensitivity, and a suitable limit of detection that is able to compete with the latest electrodes in dopamine detection.

Keywords

Polyzincon, Dopamine, Electrochemical sensor, Differential pulse voltammetry

۱- مقدمه

دوپامین نقش مهمی در عملکردهای مختلف بدن انسان مانند کنترل انگیزه، احساسات، تنظیم غدد درون ریز و حرکات دارد [۱]. همچنین، دوپامین، بر سامانه‌های قلبی عروقی و کلیوی و انواع رفتارهای انگیزشی (به عنوان مثال، درک پاداش و لذت) تأثیر می‌گذارد. متوسط غلظت دوپامین در بدن انسان در محدوده 10^{-8} تا 10^{-6} مولار است. پایین آمدن یا کاهش کامل سطح دوپامین در سامانه عصبی مرکزی به عنوان یکی از دلایل عمده بیماری‌های عصبی مانند اسکیزوفرنی و بیماری پارکینسون مطرح می‌شود [۲،۳]. بنابراین کنترل غلظت دوپامین بسیار مهم بوده و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است. در این راستا، یافتن روش‌های سریع و دقیق تشخیص و تعیین دوپامین از اهمیت خاصی برخوردار است.

تاکنون روش‌های مختلفی برای تشخیص دوپامین مورد استفاده قرار گرفته و در سال‌های اخیر، اندازه‌گیری‌های دقیق دوپامین مورد توجه بوده است [۴]. در میان روش‌های مختلف تشخیص، روش‌های الکتروشیمیایی با آنکه دارای معایبی مانند تداخل‌های فعال الکتروشیمیایی در نمونه، پایداری نسبتاً ضعیف و مسیرهای پیچیده انتقال الکترون هستند، اما مزایایی مانند سرعت و دقت بالا، حساسیت مناسب، مقرون به صرفه بودن و عملکرد آسان را نسبت به روش‌های دیگر دارا می‌باشند [۴-۶]. تاکنون تحقیقات مختلفی برای تشخیص الکتروشیمیایی دوپامین انجام شده است. به عنوان مثال، در پژوهشی توسط گروه تحقیقاتی جین، حسگر الکتروشیمیایی حاصل از اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای با پوشش ترکیب اکسید گرافن و آبی نیل و نانو ذرات طلا را با ولتاژمتری موج مربعی در تشخیص دوپامین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این پژوهش، پایداری خوب الکتروود و پاسخ خطی در بازه $0.1/0$ تا 200 میکرومولار را نشان داد [۷]. همچنین در سال 2019 ، از ترکیب نانوذرات پلاتین-نیکل و دی سولفید مولیبدن برای اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای و تشخیص دوپامین استفاده گردید که براساس نتایج این تحقیق، حد تشخیص این الکتروود، 100 نانومولار گزارش گردید [۸]. در مطالعه‌ی دیگر، حسگری نانولوله‌های هسته همگن و منظم از آرایه $NiCo_2S_4$ و پوسته توخالی از نانوذرات $NiCo_2S_4$ بر روی فوم نیکل برای تشخیص دوپامین و اسکوربیک اسید ساخته شد. حسگر طراحی شده در این پژوهش، با حد تشخیص 200 نانومولار، با حساسیت و قابلیت تکرار بالا حاصل شد [۹]. همچنین، یانگ و همکارانش، در راستای تلاش برای ساخت حسگری جهت تشخیص دوپامین، با اصلاح نانو ذرات پلاتین به وسیله‌ی نانو ذرات آلیاژ طلا-قلع روی کاغذ کربن با استفاده از یک واکنش جایگزینی ساده، حسگر جدیدی ساختند. در این پژوهش، حسگر ساخته شده برای تشخیص دوپامین در بازه‌ی 1 تا 10 میکرومولار دارای پاسخ خطی و حد تشخیص 130 نانومولار بوده است [۱۰]. در تحقیقی دیگر، الکتروود کربن شیشه‌ای به وسیله‌ی نانوسیم‌های اکسید گرافن، نانو ذرات طلا، سولفید کبالت و یک مایع یونی اصلاح گردید

و در تشخیص دوپامین مورد استفاده قرار گرفت. در این تحقیق، تأثیر نانو کامپوزیت در خواص ساختاری و خواص الکتروشیمیایی، منجر به افزایش بازه‌ی پاسخ خطی از 0.1 تا 400 میکرومولار گردید [۱۱]. در اکثر حسگرهای طراحی شده نه تنها هزینه تولید بالا دارند، بلکه حد تشخیص و بازه‌ی خطی نسبتاً محدودی نیز ارائه می‌کنند لذا هدف از این مطالعه، ارائه راه حلی ساده، مقرون به صرفه، کارآمد و دقیق در تشخیص دوپامین می‌باشد.

زینکون (۲-کربوکسی-۲-هیدروکسی-۵-سولفورمازیل بنزن) به عنوان یک شناساگر رنگ‌سنجی عالی برای تشخیص یون‌های روی و مس در محلول‌های آبی مطرح است [۱۲]. لایه‌نشانی الکتروشیمیایی زینکون و تشکیل لایه‌ی پلی‌زینکون روی الکتروود به دلیل مزایای آن مانند سادگی، کم هزینه بودن و حساسیت بالا مورد بررسی قرار گرفته‌است. در سال‌های گذشته، از لایه پلی‌زینکون برای تشخیص فنول [۱۲] و تشخیص آفت‌کش ارگانوفسفر فنیتروسین [۱۳] استفاده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که پلی‌زینکون در تشخیص الکتروشیمیایی فنول و آفت‌کش نقش مهمی را بازی می‌کند.

در این پژوهش، حسگر الکتروشیمیایی بر پایه نانولایه پلی‌زینکون به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی زینکون بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای ساخته شد. الکتروود اصلاح‌شده مشخصه‌یابی و با الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده مقایسه گردید. تأثیر متغیرهای مختلف در عملکرد الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با لایه‌ی پلی‌زینکون برای تشخیص دوپامین مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که پلی‌زینکون در تشخیص دوپامین نقش به سزایی دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل اسید فسفریک (H_3PO_4) (خلوص $85-88\%$ - شرکت مجلی)، هیدروکسید سدیم ($NaOH$) (خلوص 98% - شرکت ایلی کم)، اسید سولفوریک (H_2SO_4) (خلوص 98% - شرکت مرک)، کلرید پتاسیم (KCl) (خلوص 99.5% - شرکت مرک)، اتانول (خلوص 99.8% - شرکت کیمیا الکل زنجان) و آب‌دی‌یونیزه (شرکت فناوری روز آزمون) تهیه و بدون هیچگونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. زینکون و دوپامین به ترتیب از شرکت تیتراکم و داروسازی کاسپین دارو تهیه شد. در تمام مراحل آزمایش، آب دی‌یونیزه برای ساخت محلول‌های بافر مورد نیاز به کار رفت. همچنین، تمام وسایل و ابزار مورد نیاز مرتب با آب مقطر شسته شده و مورد استفاده قرار گرفتند.

لایه‌نشانی الکتروشیمیایی پلی‌زینکون بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای، با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات سما ($Potentiostat/Galva-$ SAMA Electro System) و اندازه‌گیری‌های حسگری با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات اتولاب ($Autolab PG-$)

$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ و 0.1 مولار KCl به عنوان محلول پروب اکسایش / کاهش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، اندازه‌گیری طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در بازه فرکانس 10^5 تا 0.1 هرتز انجام شد.

محلول‌های بافر با pHهای مختلف برای یافتن pH بهینه با بهترین پاسخ حسگری مورد استفاده قرار گرفت. در این بررسی از هر محلول بافر با pH خاص، دو نمونه جداگانه در نظر گرفته شد: نمونه اول، محلول بافر بدون دوپامین و نمونه دیگر، محلول بافر حاوی دوپامین با غلظت 10^{-4} مولار. محلول بافر بدون دوپامین، برای به تعادل رسیدن سطح الکترواد اصلاح شده با محلول بافر استفاده گردید. با ثابت نگه داشتن متغیرها از جمله سرعت روبش و غلظت برای تمام pHها، با شرایط یکسان اما با pHهای مختلف ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ بهینه‌سازی pH انجام شد. بدین صورت که الکترواد برای ۱۰ چرخه در بازه ولتاژ ۱-۲ تا ۰/۲ و سرعت روبش ۰/۷ ولت بر ثانیه تحت ولتامتری چرخه‌ای قرار گرفت. سپس، الکترواد در محلول حاوی دوپامین برای تشخیص آن قرار گرفت. لازم به ذکر است که این فرایند برای همه pHها تکرار و بهترین pH با توجه به شدت جریان قله آندی مشخص گردید. متغیر تاثیرگذار دیگر بر عملکرد حسگر، سرعت روبش می‌باشد [۴]. برای بررسی تاثیر سرعت روبش، حسگر در محلول بافر با pH بهینه و دارای دوپامین با غلظت 10^{-4} مولار از ولتاژ ۰ تا ۰/۶ ولت در سرعت‌های روبش ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه تکرار گردید.

بعد از بررسی اثر pH و اثر سرعت روبش، پاسخ حسگر برای بررسی اثر غلظت در محلول بافر 0.1 مولار با pH بهینه در غلظت‌های مختلف از ۰/۲ تا ۱۰۰ میکرومولار با ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. براساس نتایج این بخش، حد تشخیص نیز گزارش گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اصلاح سطح الکترواد کربن شیشه‌ای با لایه نشانی الکتروشیمیایی پلی‌زینکون

شکل ۱ نمودار ولتامتری چرخه‌ای برای لایه‌نشانی پلی‌زینکون بر روی الکترواد کربن شیشه‌ای را نشان می‌دهد. برای لایه‌نشانی الکتروشیمیایی، الکترواد کربن شیشه‌ای با روش ولتامتری چرخه‌ای در ولتاژ ۱-۲ تا ۰/۲ با سرعت روبش ۰/۷ ولت بر ثانیه تحت ۶ چرخه در داخل محلول بافر فسفات 0.1 مولار حاوی زینکون قرار گرفت. با افزایش تعداد چرخه‌ها تا ۶ جریان قله آندی و قله کاتدی مشاهده شده (به ترتیب) در ولتاژهای ۱/۳ و ۰/۳- افزایش یافت. همچنین با ادامه‌ی روند لایه‌نشانی و از چرخه‌ی ششم به بعد، شدت جریان قله‌ها ثابت شد (شکل داخلی شکل ۱). لذا از ۶ چرخه برای لایه‌نشانی الکتروشیمیایی زینکون استفاده گردید.

STAT302N انجام گردید. برای انجام اندازه‌گیری‌های حسگری، از سامانه سه الکترودی شامل الکترواد پلاتین به عنوان الکترواد شمارنده، الکترواد نقره/نقره کلرید ($Ag/AgCl$) به عنوان الکترواد مرجع و الکترواد اصلاح شده به عنوان الکترواد کار استفاده شد [۱۴، ۱۵]. همچنین، از pH سنج مترواهم مدل 826 pH mobile برای تعیین مقدار pH محلول‌ها و اندازه‌گیری جرم مواد از ترازوی دیجیتالی با دقت ده‌هزارم گرم استفاده گردید. همه‌ی آزمایش‌ها در دمای اتاق صورت پذیرفت. ساختار و ریخت‌شناسی سطح الکترواد اصلاح شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) به وسیله‌ی دستگاه زایس مدل DSM-960A مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- روش پژوهش

۲-۲-۱- اصلاح الکترواد کربن شیشه‌ای با لایه پلی‌زینکون

نخست، محلول استوک زینکون تهیه شد. بدین منظور، مقدار 0.1 گرم از پودر زینکون در داخل ۱۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه ریخته و هم‌زده شد. بعد از حل شدن کامل زینکون، محلول حاصل با فویل آلومینیومی به صورت کامل پوشانده شد و برای نگهداری در یخچال قرار گرفت. قبل از اصلاح سطح الکترواد کربن شیشه‌ای، سطح آن به طور کامل از هرگونه آلودگی و عوامل مزاحم تمیز گردید. به همین منظور، علاوه بر تمیز کردن سطح الکترواد با استفاده از پارچه نخی، الکترواد در داخل محلول اتانول و آب دی‌یونیزه که با حجم برابر مخلوط شده بودند، به مدت ۱۴ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، الکترواد کربن شیشه‌ای در محلول اسید سولفوریک 0.5 مولار قرار داده شد و در ولتاژ ۱- تا ۰/۲ ولت با سرعت روبش ۰/۵ ولت بر ثانیه، با روش ولتامتری چرخه‌ای تحت ۱۰ چرخه قرار گرفت. پس از این مرحله، الکترواد کربن شیشه‌ای با آب شستشو داده شد و خشک گردید.

برای لایه نشانی پلی‌زینکون مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از محلول استوک زینکون در داخل ۲۰ میلی‌لیتر از محلول بافر با pH برابر ۷ ریخته و هم زده شد. الکتروادهای مرجع، شمارنده و کار به دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات متصل و الکترواد کربن شیشه‌ای از ولتاژ ۱- تا ۰/۲ ولت در سرعت روبش ۰/۷ ولت بر ثانیه با روش ولت‌سنجی چرخه‌ای تحت ۶ چرخه قرار گرفت تا لایه پلی‌زینکون بر روی سطح الکترواد کربن شیشه‌ای، لایه‌نشانی شود. پس از لایه نشانی، برای به تعادل رسیدن سطح الکترواد لایه‌نشانی شده، در محلول بافر با pH برابر ۷ قرار گرفت و در بازه‌ی ۰/۲- تا ۰/۵ ولت با سرعت روبش ۰/۵ ولت بر ثانیه تحت ولتامتری چرخه‌ای قرار گرفت.

۲-۲-۲- اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی حسگری

فعالیت الکتروکاتالیستی و سطح فعال الکتروشیمیایی الکترواد اصلاح شده نسبت به الکترواد کربن شیشه‌ای در محلول ۵ میلی‌مولار

۲-۳- ریکت‌شناسی سطح الکترواد اصلاح شده

ساختار سطح الکترواد اصلاح شده با استفاده از FESEM بررسی گردید. بر اساس نتیجه‌ی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده (شکل ۲)، تکه‌های کوچک و مسطح پلی‌زینکون به صورت لایه لایه با اندازه‌های مختلف در سطح الکترواد مشاهده گردید. نتایج حاصل نشان دادند لایه پلی‌زینکون ایجاد شده، به خوبی روی سطح لایه‌نشانی شده است. بر این اساس، لایه پلی‌زینکون بر روی سطح الکترواد کربن شیشه‌ای باعث افزایش سطح موثر الکترواد شده که این افزایش سطح، منجر به امکان دسترسی بیشتر و بهتر دوپامین به سطح الکترواد می‌گردد. بر اساس نتایج به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، لایه‌نشانی و وجود لایه پلی‌زینکون بر روی سطح الکترواد تایید گردید [۱۳].

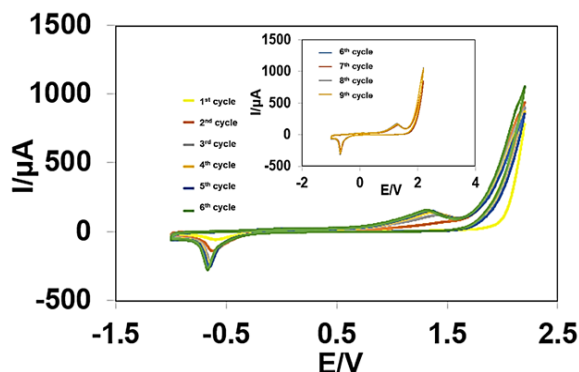
۳-۳- مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی الکترواد اصلاح شده با لایه پلی‌زینکون

برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی و سطح الکتروشیمیایی فعال الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده (PGCE)، تاثیر لایه پلی‌زینکون ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در محلول ۵ میلی‌مولار $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ به عنوان پروب اکسایش/کاهش انجام پذیرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان داد که الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده دارای جریان بالاتری نسبت به الکترواد اصلاح نشده می‌باشد. نسبت جریان قله آندی الکترواد اصلاح شده و الکترواد اصلاح نشده، ۱/۲ بدست آمد که

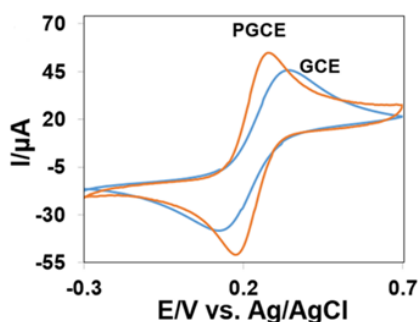
نشان‌دهنده‌ی افزایش جریان است. علاوه بر این، اختلاف پتانسیل قله آندی و کاتدی برای الکترواد اصلاح نشده ۰/۲۲ ولت و برای الکترواد اصلاح شده ۰/۱۰ ولت حاصل گردید. این رفتار، تاثیر لایه پلی‌زینکون را نشان داد که مساحت سطح بیشتر، برگشت‌پذیری و انتقال موثر الکترون را در مقایسه با الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح نشده فراهم می‌کند. به عبارت دیگر، لایه پلی‌زینکون ایجاد شده منجر به افزایش سطح و انتقال الکترونی موثرتری نسبت به الکترواد اصلاح نشده ارائه می‌کند.

برای بررسی بیشتر، رفتار الکتروشیمیایی الکترواد اصلاح شده با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت [۱۶، ۱۷]. نمودارهای نایکوئیست و مدار معادل آنها برای الکترواد اصلاح شده (PGCE) و الکترواد بدون لایه (GCE) در شکل ۴ نشان داده شده است. براساس نتایج، نمودارهای حاصل شامل یک نیم‌دایره و یک خط راست هستند. مدار معادل با این نمودار شامل مقاومت الکترولیت (R_s)، مقاومت انتقال الکترون (R_{ct})، مقاومت واربرگ (Z_w) و ظرفیت دولایه کتریک (C_{dl}) می‌باشد. مقاومت انتقال الکترون (R_{ct}) برای الکترواد اصلاح شده، ۱۵۹ اهم و برای الکترواد اصلاح نشده ۱۶۶۸ اهم به دست آمد. نتایج حاصل نشان‌دهنده‌ی تاثیر قابل توجه لایه پلی‌زینکون بر بهبود انتقال الکترون بین الکترواد و پروب اکسایش/کاهش $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ است.

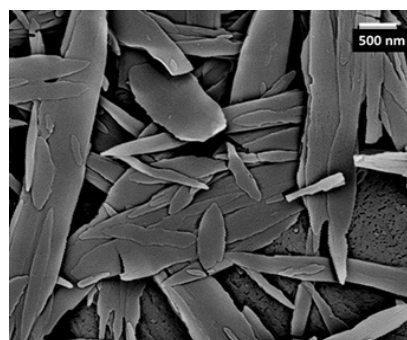
۴-۳- رفتار الکتروشیمیایی دوپامین روی سطح الکترواد کربن شیشه‌ای و الکترواد اصلاح شده



شکل ۱: منحنی ولتامتری چرخه‌ای لایه‌نشانی پلی‌زینکون بر روی الکترواد کربن شیشه‌ای



شکل ۳: نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکترواد کربن شیشه‌ای (GCE) و الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده (PGCE)

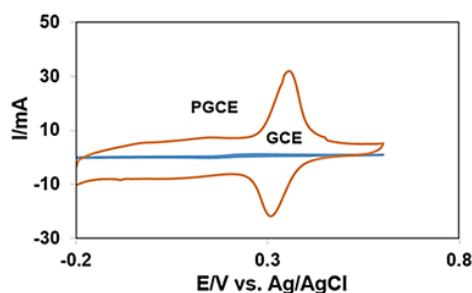


شکل ۲: تصویر FESEM سطح الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با لایه پلی‌زینکون

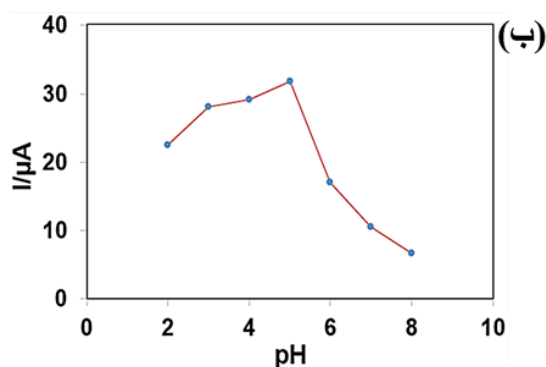
عنوان یک واسطه‌ی مناسب برای تشخیص دوپامین است. واضح است که الکترواد اصلاح شده دارای شدت جریان بالای قله بالایی در مقایسه با الکترواد کربن شیشه‌ای می‌باشد. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، یک قله کاتدی در پتانسیل ۰/۳۱ ولت وجود دارد که مربوط به احیا دوپامین است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که لایه پلی‌زینکون نشانده شده بر روی سطح الکترواد کربن شیشه‌ای، در تشخیص دوپامین موثر بوده است.

۵-۳- بررسی اثر pH

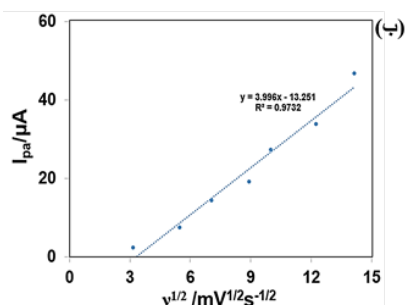
تأثیر pH محلول بر رفتار قله اکسایش دوپامین با غلظت 10^{-4} مولار در سطح الکترواد اصلاح شده در بازه‌ی ۲ تا ۸ در محلول ۰/۱ مولار بافر حاوی دوپامین مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج ولتامتری چرخه‌ای الکترواد اصلاح شده در pHهای مختلف در شکل ۶ الف



شکل ۵: نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح نشده و الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی‌زینکون در محلول بافر فسفات با pH برابر ۷ حاوی دوپامین با غلظت 10^{-4} مولار

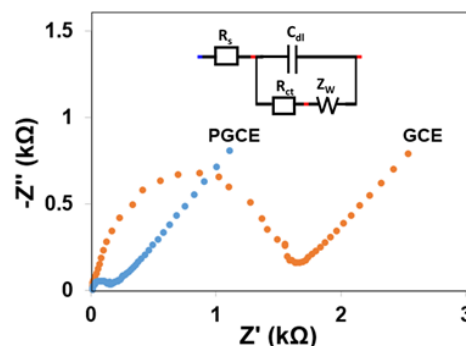


شکل ۶: (الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الکترواد اصلاح شده در pHهای مختلف و (ب) تأثیر pH در جریان قله آندی الکترواد اصلاح شده در محلول بافر حاوی دوپامین با غلظت 10^{-4} مولار

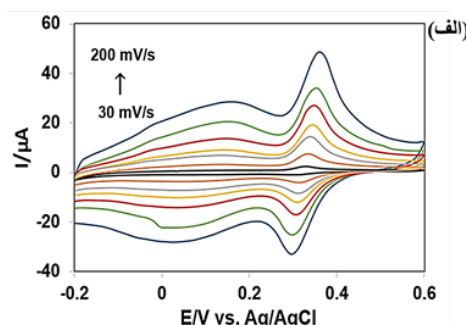
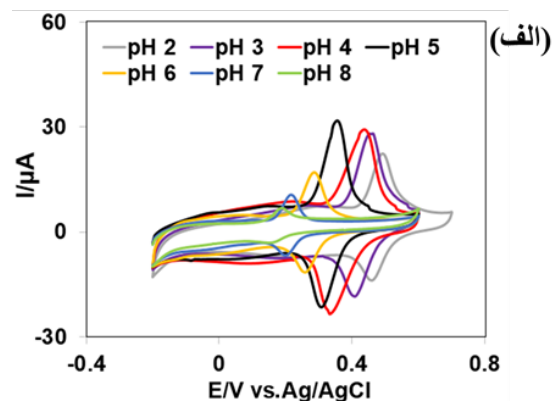


شکل ۷: (الف) نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکترواد اصلاح شده در سرعت‌های روبش مختلف و (ب) نمودار جریان قله آندی دوپامین بر حسب سرعت روبش و مجذور آن

شکل ۵، نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (GCE) و الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با لایه پلی‌زینکون (PGCE) را نشان می‌دهد. در این اندازه‌گیری، الکترواد اصلاح شده در محلول بافر فسفات با pH برابر ۷ و حاوی دوپامین با غلظت 10^{-4} مولار و سرعت روبش ۰/۰۷ ولت بر ثانیه تحت ولتامتری چرخه‌ای قرار گرفت. براساس نتایج، در بازه پتانسیل ۰/۲ تا ۰/۶ ولت، دوپامین دارای قله اکسایش در پتانسیل ۰/۳۵ ولت است. مقایسه محل قله با تحقیقات گذشته تایید می‌کند که الکترواد ساخته شده توانایی آشکارسازی دوپامین را دارا می‌باشد [۱۸]. همچنین، در حضور پلی‌زینکون، قله اکسایش دوپامین به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته که دلیل آن، عملکرد لایه پلی‌زینکون به



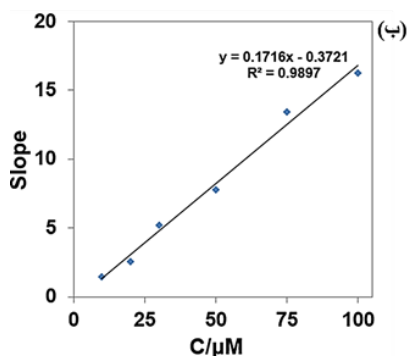
شکل ۶: مقایسه نمودار نایکوئیست برای الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده (PGCE) و الکترواد کربن شیشه‌ای (GCE) - شکل داخلی مدار معادل نمودار نایکوئیست را نشان می‌دهد



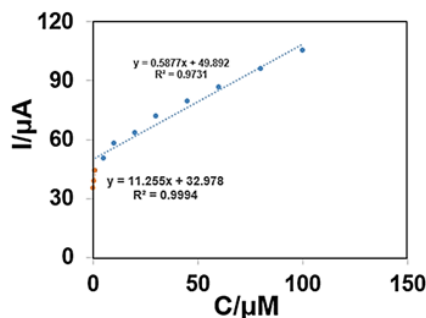
فعال مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، به یک الکتروود ساکن با مساحت مشخص شناور در محلولی که حاوی ترکیب الکتروفعال با غلظت معین است، چنان پتانسیلی اعمال می‌شود که پتانسیل الکتروود کار بر روی سکوی انتشار گونه الکتروفعال قرار گیرد و وابستگی جریان نسبت به زمان دنبال می‌شود. تغییر گرادینان غلظتی در مجاورت سطح الکتروود با منحنی جریان-زمان در ارتباط است و با پیشرفت زمان، لایه انتشار پهن‌تر و مانع از رسیدن ترکیب الکتروفعال به سطح الکتروود و در نتیجه، باعث کاهش شیب پروفیل غلظتی به موازات پیشرفت زمان می‌شود. بنابراین، شدت جریان در یک الکتروود مسطح با زمان کاهش می‌یابد (معادله کاترل). بر اساس معادله‌ی کاترل جریان انتشاری حاصل از واکنش الکتروشیمیایی یک گونه الکتروفعال از رابطه زیر تبعیت می‌کند [۲۴]:

$$I = nFACD^{1/2} / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (۱)$$

که در آن، C ، غلظت ترکیب الکتروفعال بر حسب مول بر سانتی‌متر مکعب، n ، تعداد الکترون‌های منتقل شده، D ، ضریب انتشار بر حسب سانتی‌متر مربع بر ثانیه، A ، مساحت سطح الکتروود، F ، ثابت فارادی می‌باشد. در صورتی که برای یک کروئوآمپروگرام تغییرات جریان بر حسب عکس جذر زمان رسم شود، با استفاده شیب نمودار و با معلوم بودن n ، F ، A و C می‌توان ضریب انتشار را محاسبه نمود. اکسایش دوپامین در سطح الکتروود اصلاح شده با پلی‌زینکون با روش کروئوآمپرومتری مورد مطالعه قرار گرفت



شکل ۸: (الف) نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در سرعت‌های روبش مختلف و (ب) نمودار جریان قله آندی دوپامین بر حسب سرعت روبش و مجذور آن



شکل ۹: نمودار شدت جریان قله اکسایش بر حسب غلظت دوپامین

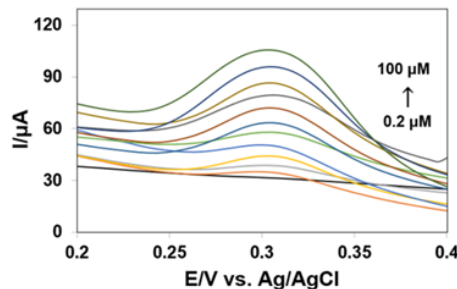
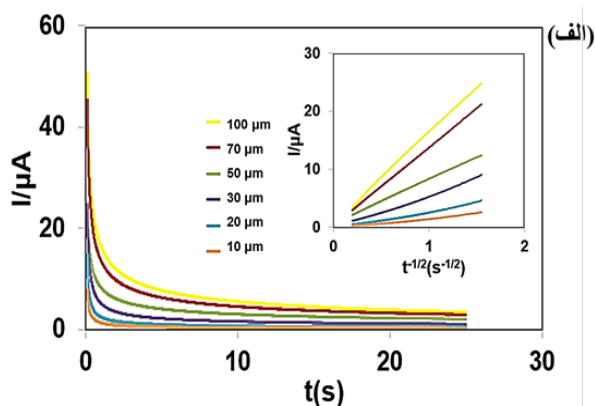
نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، جریان قله آندی دوپامین از pH ۲ به ۵ افزایش می‌یابد و سپس، در pH های بالاتر از ۵ جریان قله کاهش می‌یابد. بر این اساس، قله اکسایش دوپامین در pH برابر ۵ بیشترین مقدار را دارد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که پروتون نقش مهمی در اکسایش دوپامین دارد [۱۹، ۲۰]. لذا برای همه‌ی اندازه‌گیری‌های آتی pH بهینه‌ی ۵ انتخاب گردید.

۶-۳- بررسی اثر سرعت روبش

تأثیر سرعت روبش بر عملکرد الکتروود اصلاح شده با پلی‌زینکون، با ولتامتری چرخه‌ای در محلول بافر حاوی دوپامین با غلظت 10^{-4} مولار مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷ الف و ب). در این بررسی، ولتامتری در سرعت‌های روبش ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام پذیرفت. براساس نتایج حاصل، جریان قله‌های آندی و کاتدی با افزایش سرعت روبش، افزایش می‌یابد. همچنین، جریان قله آندی بر حسب مجذور سرعت روبش رابطه‌ی خطی داشته و این نشانگر کنترل فرایند به وسیله نفوذ در سطح الکتروود اصلاح شده می‌باشد [۲۱-۲۳].

۷-۳- مطالعه کروئوآمپرومتری

معمولاً کروئوآمپرومتری برای اندازه‌گیری ضریب انتشار گونه‌های



شکل ۹: نمودار ولتامتری پالس تفاضلی برای اکسایش دوپامین در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر ۵ حاوی غلظت‌های مختلف دوپامین

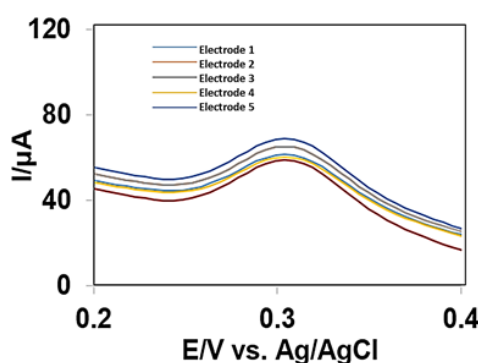
حاصل از این بررسی را نشان می‌دهد. تشخیص دوپامین در محلول بافر فسفات با غلظت 0.1 مولار حاوی غلظت‌های مختلف دوپامین انجام شد که در آن پتانسیل اعمال شده در بازه‌ی 0.2 تا 0.45 ولت و غلظت دوپامین، در بازه 0.2 تا 100 میکرومولار بود. براساس نتایج، قله حاصل در ولتامتری پالس تفاضلی برای اکسایش دوپامین در 0.3 ولت حاصل گردید. براساس شکل ۱۰ و عملیات خطی‌سازی، مشاهده می‌شود که جریان قله اکسایش دوپامین به صورت خطی تغییر می‌کند. پاسخ حسگر در دو بازه‌ی 0.2 تا 1 میکرومولار و در بازه‌ی 1 تا 100 میکرومولار به صورت خطی به دست آمد که نشان‌دهنده وابستگی خطی واکنش اکسایش دوپامین به غلظت آن می‌باشد.

در این پژوهش، حد تشخیص حسگر طراحی شده، با استفاده از 10

(شکل ۸ الف). در این روش، پتانسیل مورد استفاده 0.3 ولت نسبت به الکترود مرجع $Ag/AgCl$ استفاده شد. نمودار جریان بر حسب $t^{1/2}$ برای غلظت‌های مختلف، با توجه به شکل خطی می‌باشد و شیب این نمودارها برای غلظت‌های مختلف در شکل ۸ ب مشاهده می‌شود. براساس نتایج حاصل و معادله کاترل، ضریب نفوذ برابر با $10^{-6} \times 4.5 \times 10^{-6}$ سانتی متر مربع بر ثانیه به دست آمد.

۸-۳- تشخیص دوپامین: بررسی اثر غلظت دوپامین و حد تشخیص

ولتامتری پالس تفاضلی برای تشخیص دوپامین با غلظت‌های مختلف در محلول بافر فسفات 0.1 مولار در pH برابر با ۵ مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۹، نمودارهای ولتامتری پالس تفاضلی



شکل ۱۱: نمودارهای ولتامتری پالس تفاضلی برای پنج الکترود جداگانه در محلول 20 میکرومولار دوپامین
جدول ۱: مقایسه پاسخ حسگری الکترود اصلاح شده با پلی‌زینکون در تشخیص دوپامین با برخی از تحقیقات پیشین

الکترود	حد تشخیص (نانومولار)	روش	بازه خطی (میکرومولار)	مرجع
cis-[Mo(O) ₂ L] /[BMIM]BF ₄ / CPE	۱۰۰	DPV	۰.۵-۱۰۰۰	[۲۵]
NiCo ₂ S ₄ /NF	۲۰۰	CV	۰.۵-۱۰۰	[۹]
Au/CoS ₂ /IL-GN/GCE	۴۰	CV	۰.۱-۴۰۰	[۱۱]
Pt@NP-AuSn/Ni/CFP	۱۳۰	DPV	۱-۱۰	[۱۰]
PtNi@MoS ₂ /GCE	۱۰۰	CV	۰.۵-۱۵۰	[۸]
Polyzincon/GCE	۶۰	DPV	۰.۲-۱۰۰	[حسگر طراحی شده در این پژوهش]

cis-[Mo(O)₂L]: cis-dioxo-bis[3-methoxy-2,2-dimethylpropanediamine] molybdenum(VI) complex; [BMIM]BF₄: 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; CPE: carbon paste electrode; NiCo₂S₄: Nickel cobalt sulfides; NF: nickel foam; IL-GN: Ionic liquid graphene oxide nanosheets; GCE: glassy carbon electrode; Pt@NP-AuSn: platinum nanoparticle modified nanoporous AuSn; CFP: carbon fiber paper; PtNi@MoS₂: bimetallic nanoparticles loaded MoS₂ nanosheets; Polyzincon/GCE: Polyzincon modified glassy carbon electrode

میکرومولار بوده در دو بازه‌ی ۰/۲ تا ۱ میکرومولار و ۱ تا ۱۰۰ میکرومولار دارای پاسخ خطی است. همچنین انحراف استاندارد نسبی حسگر برای ۵ تکرار آزمایش در محلول ۲۰ میکرومولار حاوی دوپامین (۵ pH)، ۴/۵ درصد و انحراف استاندارد نسبی حاصل برای پنج الکتروود در محلول ۲۰ میکرومولار حاوی دوپامین، در حدود ۶ درصد محاسبه شد. نتایج حاصل، نشان‌دهنده تکرارپذیری و تکثیرپذیری مناسب الکتروود اصلاح شده می‌باشد. براساس نتایج، الکتروود اصلاح شده با پلی‌زینکون دارای مزایایی مانند بازه‌ی خطی نسبتاً گسترده و حد تشخیص بسیار خوب و دقت بالا می‌باشد.

اندازه‌گیری ولتامتری پالس تفاضلی در محلول بافر خالی از دوپامین و شیب حاصل از منحنی شکل ۱۰، ۰/۰۶ میکرومولار حاصل گردید. همچنین، انحراف استاندارد نسبی برای ۵ تکرار آزمایش برای یک الکتروود در محلول ۲۰ میکرومولار حاوی دوپامین (۵ pH)، ۴/۵ درصد حاصل شد. تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده با پلی‌زینکون، با بررسی حسگری پنج الکتروود جداگانه در محلول ۲۰ میکرومولار حاوی دوپامین انجام گردید که نمودارهای ولتامتری پالس تفاضلی آنها در شکل ۱۱ نشان داده شده است. انحراف استاندارد نسبی حاصل در این بررسی، در حدود ۶ درصد محاسبه شد. نتایج حاصل، نشان‌دهنده تکرارپذیری و تکثیرپذیری مناسب الکتروود اصلاح شده می‌باشد.

جدول ۱، مقایسه تشخیص دوپامین با الکتروودها و روش‌های مختلف در برخی از تحقیقات انتشار یافته را نشان می‌دهد. اطلاعات جدول، نشان‌دهنده کارایی مناسب حسگر ساخته شده در این پژوهش است. حسگر طراحی شده در این تحقیق، دارای مزایایی همچون سادگی، قیمت ارزان، دقت و حساسیت بالا، حد تشخیص خوب، تکرارپذیری و تکثیرپذیری مناسب می‌باشد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که الکتروود اصلاح شده در این پژوهش، توانایی رقابت با جدیدترین الکتروودهای مناسب قبلی را داشته و از مزایای رقابتی خوبی جهت توسعه و کارکرد بهتر برخوردار است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، الکتروود کربن شیشه‌ای با استفاده از لایه‌نشانی الکتروشیمیایی، با لایه‌ای از پلی‌زینکون برای تشخیص دوپامین، اصلاح شد. الکتروود اصلاح شده با FESEM مورد بررسی قرار گرفت و نتایج تایید کردند که سطح الکتروود اصلاح شده با تکه‌های کوچک و مسطح پلی‌زینکون به صورت لایه لایه در اندازه‌های مختلف پوشانده شده است. الکتروود اصلاح شده برای تشخیص دوپامین مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بررسی نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده (PGCE) نشان داد که نسبت جریان قله الکتروود اصلاح شده ۱/۲ برابر الکتروود اصلاح نشده بوده و اختلاف پتانسیل اکسایش برای الکتروود اصلاح شده ۰/۱۰ ولت به دست آمد که بیانگر افزایش سطح الکتروود اصلاح شده بود. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت انتقال الکترون برای الکتروود اصلاح شده و اصلاح نشده را ۱۵۹ و ۱۶۶۸ اهم نشان داد که بیانگر انتقال بهتر الکترون و بهبود قابلیت تشخیص دوپامین به وسیله الکتروود اصلاح شده بود. نتایج نشان داد که الکتروود اصلاح شده دارای حساسیت بالایی در تشخیص دوپامین به میزان ۰/۰۶

۵- مراجع

- [1] N. Tukimin, J. Abdullah, Y. Sulaiman, Electrochemical detection of uric acid, dopamine and ascorbic acid, *J. Electrochem. Soc.* 165(2018), 258-267.
- [2] F.B. Kamal Eddin, Y. Wing Fen, Recent advances in electrochemical and optical sensing of dopamine, *Sensors*. 20(2020), 1039-1086.
- [3] S. Immanuel, T.K. Aparna, R. Sivasubramanian, A facile preparation of Au—SiO₂ nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of dopamine and uric acid, *Surf Interface Anal.* 14(2019), 82–91.
- [4] H. Beitollahi, M. Safaei, S. Tajik, Different electrochemical sensors for determination of dopamine as neurotransmitter in mixed and clinical samples: a review, *Anal. Bioanal. Chem. Res.* 6(2019), 81–96.
- [5] X. Fan, Y. Xu, T. Sheng, D. Zhao, H. Yuan, F. Liu, X. Liu, X. Zhu, L. Zhang, J. Lu, Amperometric sensor for dopamine based on surface-graphenization pencil graphite electrode prepared by in-situ electrochemical delamination, *Microchim. Acta.* 186(2019), 324-332.
- [6] Q. Zhu, J. Bao, D. Huo, M. Yang, C. Hou, J. Guo, M. Chen, H. Fa, X. Luo, Y. Ma, 3D graphene hydrogel–gold nanoparticles nanocomposite modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sensors Actuators B Chem.* 238(2017), 1316–1323.
- [7] H. Jin, C. Zhao, R. Gui, X. Gao, Z. Wang, Reduced graphene oxide/nile blue/gold nanoparticles complex-modified glassy carbon electrode used as a sensitive and label-free aptasensor for ratiometric electrochemical sensing of dopamine, *Anal. Chim. Acta.* 1025(2018), 154–162.
- [8] L. Ma, Q. Zhang, C. Wu, Y. Zhang, L. Zeng, PtNi bimetallic nanoparticles loaded MoS₂ nanosheets: Preparation and electrochemical sensing application for the detection of dopamine and uric acid, *Anal. Chim. Acta.* 1055(2019), 17–25.
- [9] H. Dai, D. Chen, Y. Li, P. Cao, N. Wang, M. Lin, Voltammetric sensing of dopamine based on a nanoneedle array consisting of NiCo₂S₄ hollow core-shells on a nickel foam, *Microchim. Acta.* 185(2018), 157-163.
- [10] H. Yang, J. Zhao, M. Qiu, P. Sun, D. Han, L. Niu, G. Cui, Hierarchical bi-continuous Pt decorated nanoporous Au-Sn alloy on carbon fiber paper for ascorbic acid, dopamine and uric acid simultaneous sensing, *Biosens. Bioelectron.* 124(2019), 191–198.
- [11] X. Zhuang, D. Chen, S. Zhang, F. Luan, L. Chen, Reduced graphene oxide functionalized with a CoS₂/ionic liquid composite and decorated with gold nanoparticles for voltammetric sensing of dopamine, *Microchim. Acta.* 185(2018), 166-174.
- [12] W. Qin, X. Liu, H. Chen, J. Yang, Amperometric sensors for detection of phenol in oilfield wastewater using electrochemical polymerization of zincon film, *Anal. Methods.* 6 (2014), 5734–5740.
- [13] A.A. Ensafi, F. Rezaloo, B. Rezaei, Electrochemical determination of fenitrothion organophosphorus pesticide using polyzincon modified-glassy carbon electrode, *Electroanalysis.* 29(2017), 2839–2846.
- [14] X. Chen, D. Li, W. Ma, T. Yang, Y. Zhang, D. Zhang, Preparation of a glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide and overoxidized electropolymerized polypyrrole, and its application to the determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid, *Microchim. Acta.* 186(2019), 407-417.
- [15] Florinel-Gabriel Bănică, Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 2012, 1-43.
- [16] W. Boumya, M. Achak, M. Bakkasse, M.A. El Mhammedi, Indirect determination of dopamine and paracetamol by electrochemical impedance spectroscopy using azo coupling reaction with oxidized 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH): Application in commercial tablets, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 5(2020), 218–223.
- [17] O.C. Ozoemena, L.J. Shai, T. Maphumulo, K.I. Ozoemena, Electrochemical sensing of dopamine using onion-like carbons and their carbon nanofiber composites, *Electrocatalysis.* 10(2019), 381–391.
- [18] Y. Huang, Y. Tang, S. Xu, M. Feng, Y. Yu, W. Yang, H. Li, A highly sensitive sensor based on ordered mesoporous ZnFe₂O₄ for electrochemical detection of dopamine, *Anal. Chim. Acta.* 1096(2020), 26–33.
- [19] L. Chen, E.E.L. Tanner, C. Lin, R.G. Compton,

Impact electrochemistry reveals that graphene nanoplatelets catalyse the oxidation of dopamine via adsorption, *Chem. Sci.* 9(2018), 152–159.

[20] Z.-N. Huang, J. Zou, J. Teng, Q. Liu, M.-M. Yuan, F.-P. Jiao, X.-Y. Jiang, J.-G. Yu, A novel electrochemical sensor based on self-assembled platinum nanochains-multi-walled carbon nanotubes-graphene nanoparticles composite for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 172(2019), 167–175.

[21] Q. Liu, X. Chen, Z.-W. Kang, C. Zheng, D.-P. Yang, Facile synthesis of eggshell membrane-templated Au/CeO₂ 3D nanocomposite networks for nonenzymatic electrochemical dopamine sensor, *Nanoscale Res. Lett.* 15(2020), 1–10.

[22] M.M. Vinay, Y.A. Nayaka, Iron oxide (Fe₂O₃) nanoparticles modified carbon paste electrode as an advanced material for electrochemical investigation of paracetamol and dopamine, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 4(2019), 442–450.

[23] F. Ma, B. Yang, Z. Zhang, J. Kong, G. Huang, Y. Mei, Self-rolled TiO₂ microscroll/graphene composite for electrochemical dopamine sensing, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* (2020), 1–6.

[24] E. Sohouli, A.H. Keihan, F. Shahdošt-fard, E. Naghian, M.E. Plonska-Brzezinska, M. Rahimi-Nasrabadi, F. Ahmadi, A glassy carbon electrode modified with carbon nanoonions for electrochemical determination of fentanyl, *Mater. Sci. Eng. C.* 110(2020), 110684-110694.

[25] H.R. Zare-Mehrjardi, 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(2018), 300–311.