

## اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین به روش الکتروشیمیایی با الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه تهیه‌شده ZIF-8@CO-TA

نازمیریم ستوده<sup>۱</sup>، شهره جهانی<sup>۲</sup>، مریم کاظمی پور<sup>۳</sup> و محمدمهدی فروغی<sup>۴\*</sup>

۱. دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.
۲. استادیار شیمی معدنی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم، ایران.
۳. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.
۴. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۰ بازنگری: فروردین ۱۴۰۱ پذیرش: فروردین ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1942420.1981



20.1001.1.27835324.2023.17.1.8.6

### چکیده

روش‌های متداول برای اندازه‌گیری هم‌زمان نمونه‌های زیستی، پزشکی و دارویی، وقت‌گیر، هزینه‌بر و پیچیده هستند و نیاز به آماده‌سازی نمونه دارند. بنابراین، روش‌هایی که با وجود ارزان قیمت‌بودن و سادگی، گزینش‌پذیری و حساسیت بسیار بالایی داشته باشند، موردتوجه هستند. در این پژوهش، نانوجندسازه‌ای با چارچوب ایمیدازولات زئولیت، کبالت و تانوائیک اسید با نام اختصاری ZIF-8@CO-TA تهیه شد. ویژگی‌های نانوجندسازه تهیه‌شده با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با این نانوجندسازه برای اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین، در pH برابر با ۶ به‌وسیله روش‌های الکتروشیمیایی ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی، ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای و زمان‌آمپرسنجی، به‌کارگرفته شد. در گستره ۱۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی، حد تشخیص ۳/۲۰ و ۶/۳۸ میکرومولار به‌ترتیب برای دوپامین و تیروزین به‌دست آمد. الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با این نانوجندسازه پایداری طولانی مدت مطلوبی را نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** الکتروُد کربن شیشه‌ای، نانوجندسازه، حسگر الکتروشیمیایی، دوپامین، تیروزین.

که در پزشکی به معنی شادی و amine به معنی اسید آمینه، ساخته شده است. بنابراین، می‌توان گفت دوپامین یعنی اسید آمینه شادی‌آور که از کربن‌زدایی ۳ و ۴-هیدروکسی فیل آلانین تشکیل می‌شود و به‌عنوان انتقال‌دهنده‌های عصبی مرکزی و پیرامونی عمل می‌کند. غلظت ناکافی دوپامین، منجر به بیماری پارکینسون [۱۰ تا ۱۲] و مقدار بیش از حد آن بر سامانه عصبی سمپاتیک اثر می‌گذارد و موجب افزایش ضربان و فشار خون می‌شود. از میان ماده‌های شیمیایی که دوپامین را تشکیل می‌دهند، هیچ یک مهم‌تر از تیروزین نیست، زیرا یکی از عناصر سازنده دوپامین است که مقدار مناسب از این ماده، کار مغز را برای ساختن دوپامین راحت‌تر می‌کند. سلول‌های مغزی که دوپامین را تولید می‌کند، از «ال- فیل آلانین» به‌عنوان واکنشگر استفاده می‌کنند. ال- فیل آلانین یک اسید آمینه لازم است که در مغز و پلاسمای خون یافت می‌شود و می‌تواند در بدن به تیروزین تبدیل و به نوبه خود در سنتز دوپامین استفاده شود. برای مثال، جوانه گندم منبع خوبی از فیل آلانین است. تیروزین با تحریک و انتشار دوپامین، به ازبین‌بردن عواقب روانی همچون افسردگی، کمک می‌کند. روش‌های زیاد اندازه‌گیری تیروزین و دوپامین در سنتز و آماده‌سازی داروها و نمونه‌های زیستی شامل روش‌های الکتروشیمیایی، طیف‌نورسنجی، فلوریمتری، نورتابی شیمیایی<sup>۲</sup>، سوانگاری مایع-طیف‌سنج جرمی دو بعدی، سوانگاری گازی، طیف‌سنج جرمی و سوانگاری مایع با عملکرد بالا [۱۳ تا ۱۹] هستند. روش‌های الکتروشیمیایی به‌دلیل سادگی، گزینش‌پذیری و حساسیتشان، برای تشخیص دوپامین و تیروزین نسبت به سایر روش‌ها کارآمدتر هستند [۲۰ تا ۲۴]. بر پایه پژوهش‌های انجام‌شده تاکنون از اصلاحگر ZIF-8@CO-TA برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی دوپامین و تیروزین استفاده نشده است. قله‌های ولت‌آمپرسنجی برای دوپامین و تیروزین با الکتروود اصلاح‌شده پیشنهادی تعیین شد. حساسیت زیاد و حد تشخیص پایین (LOD) برای این گونه‌ها به‌دلیل ویژگی الکتروکاتالیستی قوی نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA است. رفتارهای تحلیلی این

چارچوب‌های آلی-فلزی از یک یون فلزی و یک لیگاند آلی به نام پیونددهنده تشکیل شده‌اند. این چارچوب‌ها ماهیت هیریدی آلی-معدنی و حفره‌های منظم و یکنواخت دارند. این عامل نقش مهمی در افزایش گزینش‌پذیری و تمایز این گروه از مواد کربنی و زئولیت‌ها دارد. از مزایای این ترکیب‌ها، شرایط متعادل سنتز آن‌هاست. می‌توان چارچوب‌های آلی-فلزی را به‌طور معمول در دمای اتاق تا ۲۲۰ °C، فشارهای صفر تا ۲۰ اتمسفر، pHهای یک تا ده و با روش‌های متفاوت حلال‌گرایی، نفوذ، بدون حلال، ریزموج، تبخیر حلال و . . . سنتز کرد [۱]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای چارچوب‌های آلی-فلزی در علم پزشکی و در سامانه‌های واپایش آزادسازی دارو است. زئولیت‌ها، خانواده بزرگی از چارچوب‌های آلی-فلزی هستند. زئولیت‌ها جامدهای بلوری متخلخلی هستند که از اتم-های آلومینیم، اکسیژن، سیلیکون و . . . تشکیل شده‌اند و ساختار چهارچوبی منظم و مشخص آن‌ها موجب ایجاد واحدهای مشخص و تکرارشونده‌ای شده است [۲ و ۳]. از کاربردهای نوین زئولیت‌ها می‌توان به استفاده از آن‌ها به‌عنوان حسگر در مواد زیستی اشاره کرد [۴ تا ۷]. گروهی از ساختارهای چارچوب‌های آلی-فلزی به نام چارچوب‌های ایمیدازولی زئولیتی که از آن‌ها با نام چارچوب‌های فلز-آلی زئولیتی (ZIFs) نیز یاد می‌شود، شامل پیوندهای ایمیدازولیت و یون‌های فلزی هستند که از ثبات گرمایی و شیمیایی ویژه‌ای نسبت به چارچوب‌های آلی-فلزی برخوردارند. ZIFها ساختارهای زئولیت مانند دارند [۸]، ولی به‌دلیل مساحت سطح بالا، چگالی کم و وجود پیوندهای آلی، جذاب‌تر از زئولیت‌ها هستند [۹]. در سال‌های اخیر، استفاده از حسگرها برای اندازه‌گیری میانجی‌های عصبی از قبیل دوپامین و تیروزین موردتوجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. با توجه به اینکه میانجی‌های عصبی به‌راحتی اکسید می‌شوند، روش‌های الکتروشیمیایی بر پایه اکسایش آندی این گونه‌ها برای واپایش غلظت آن‌ها به‌کارگرفته شده‌اند. دوپامین<sup>۱</sup>، از دو بخش Dope

1. Dopamine

2. Chemiluminescence

شدند. از HCl و NaOH به‌عنوان اصلاح‌کننده pH استفاده و اتانول با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت آلدریچ خریداری شد.

#### نمونه دارویی

آمپول دوپامین (۲۰۰ میلی‌گرم در ۵ میلی‌لیتر) از شرکت ایران دارو (تهران، ایران) از داروخانه محلی خریداری شدند. یک میلی‌لیتر از این آمپول در ۱۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفات با pH برابر با ۶ حل و در اندازه‌گیری‌های کمی با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تقاضلی به‌کار برده شد.

#### روش سنتز ZIF-8

ZIF-8 را در دمای اتاق، با استفاده از متانول، روی استات و ۲-متیل ایمیدازول سنتز شد. ۲۶۳ میلی‌گرم از ۲-متیل ایمیدازول و ۱۷۸ میلی‌گرم از روی استات در ۲۰ میلی‌لیتر متانول، جداگانه حل شد. سپس، دو محلول به هم افزوده و به‌مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از ۲۴ ساعت واکنش کامل شد. رسوب سفید تشکیل شده با استفاده از صافش جمع‌آوری و با متانول شسته و در مدت یک شب خشک شد.

#### تهیه نانوجندسازه ZIF-8@K-TA

۲۰۰ میلی‌گرم از ZIF-8 تهیه‌شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده پخش شد. سپس، ۳ میلی‌لیتر محلول تانیک اسید ۲۴ میلی‌مولار تازه تهیه‌شده با افزودن محلول آبی (۶M) KOH به pH برابر با ۸ رسانده شد. در مرحله بعد تعلیق‌های از نانوبلورهای ZIF-8 به محلول تانیک اسید افزوده و پس از ۵ دقیقه هم‌زدن، با گریزان، نانوجندسازه ZIF-8@K-TA جمع‌آوری شد. سپس، سه مرتبه با متانول شسته شد و به مدت یک شب در خلأ خشک شد.

#### تهیه نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA

نانوجندسازه ZIF-8@K-TA در ۳۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲ مولار از کبالت نیترات ۶ آبه با حلال متانول ریخته و به مدت نیم‌ساعت هم‌زده شد. سپس، نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA با گریزان جدا و با متانول چندین مرتبه شسته و در مدت یک شب در خلأ خشک شد.

حسگر برای تشخیص هم‌زمان دوپامین و تیروزین با روش ولت‌آمپرسنجی بررسی شد. همچنین، کاربرد این حسگر برای تشخیص این ترکیب‌ها در نمونه‌های واقعی بررسی شد.

### بخش تجربی

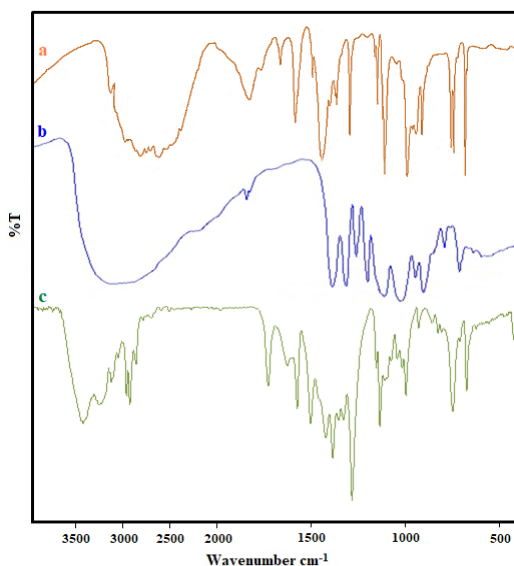
#### دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

در این مطالعه از یک دستگاه الکتروتجزیه SAMA 500 ساخت مرکز پژوهشی اصفهان-ایران مجهز به یک سل سه الکترودی شامل الکتروکد کار (کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده)، الکتروکد کمی پلاتین و الکتروکد مرجع (۳M) Ag/AgCl/KCl استفاده شد که این دستگاه از راه درگاه USB به‌منظور ذخیره و پردازش اطلاعات به کامپیوتر متصل شده بود. برای اندازه‌گیری گونه شیمیایی، تعیین ساختار، شناسایی ترکیب‌های آلی، تجزیه دارو، تعیین گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در آن یک طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل ۱۰۰۰ Mattson ساخت شرکت Unican آمریکا و برای ریخت‌شناسی سطح نانوساختارها و شناسایی ترکیب‌های شیمیایی سطح، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JSM-IT500HR ساخت ژاپن به‌کارگرفته شد. برای همگن کردن ذره‌های جامد و یا مایع سخت یا نرم از یک دستگاه فراصوت مدل Eurosonic 4D ساخت ایتالیا به‌کارگرفته شد. یک دستگاه گریزان مدل EBA-20 ساخت آلمان برای جداکردن ذره‌های جامد از مایع و برای بهینه‌سازی pH و تعیین قدرت اسیدی و بازی محلول‌ها از pH متر مدل metrohm (EIL744) به‌کارگرفته شد.

#### معرف‌ها و مواد شیمیایی

روی استات و ۲-متیل ایمیدازول از شرکت مرک تهیه شدند. پودر خالص و سفید رنگ دوپامین و ال-تیروزین از شرکت سیگما الدریچ خریداری و در غلظت ۰/۰۱ مولار با آب یون‌زدوده و بافر فسفات ۰/۱ مولار تهیه و در تاریکی و در یخچال نگهداری شدند. محلول‌های بافر فسفات با مخلوط مادر Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> و NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> در غلظت ۰/۱ مولار تهیه و آماده

ایجاد شده بین نیتروژن پیریدین و گروه پیرویل ۲-متیل ایمیدازول (N-H-N)، جذب گسترده و شدیدی در گستره ۲۲۰۰ تا  $3300\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. تشدید میان ارتعاش‌های کشسانی N-H و خمشی به سمت خارج از صفحه N-H-N در نوار  $1851\text{ cm}^{-1}$  باید دیده شود که در طیف ZIF-8@CO پیونددهنده‌های ۲-متیل ایمیدازول را طی تشکیل ساختار ZIF-8 اثبات می‌کند. برپایه طیف نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA که پیش از این بیان شد، نوار جذبی جدیدی در  $421\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند Zn-N است. وجود پیوند Zn-N با پدیدار شدن ارتعاش کشسانی CN در  $1574\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوند در نوار  $717\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ۲-متیل ایمیدازول به‌عنوان یک دوگانه و کاهش‌دهنده در قدرت متغیرهای ذکر شده است، تأیید شد. همچنین، کل کشش حلقه به‌دلیل وجود نوارهای شدید در گستره ۱۲۸۳ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۰۳ است. طیف فروسرخ نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA قله‌های متعلق به هر دو جزء تانیک اسید (شکل ۱-ب) و ZIF-8 را نشان می‌دهد.



شکل ۱ طیف‌های فروسرخ متیل ایمیدازول (a)، تانیک اسید (b) و نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA (c)

آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA برای تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA که به‌صورت ZIF-8@CO-TA/GCE نام‌گذاری شد، ابتدا ۱ میلی‌گرم از نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA به داخل یک لوله باریک ریخته و به آن ۱ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده شد. سپس، لوله باریک را به مدت ۱ ساعت داخل حمام فراصوت گذاشته شد تا نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA به صورت یکنواخت پخش شود. پس‌از آن، حدود ۴ میکرولیتر از محلول داخل لوله باریک با قطره‌چکان بر کربن شیشه‌ای چکانده و به‌مدت ۲۰ دقیقه اجازه داده شد تا الکتروود خشک شود.

#### تهیه و آماده‌سازی نمونه‌های واقعی

نمونه‌های سرم خون اشخاص جمع‌آوری و بی‌درنگ به یک یخچال با دمای  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  منتقل شدند. سپس ده میلی‌لیتر از نمونه به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۰۰۰ rpm (دور در دقیقه) گریزانه و با صافی  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  خالص‌سازی و صاف شد. نمونه‌ها پس از صافش، با محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار در pH برابر با ۶ رقیق شدند. سپس، محلول به‌دست‌آمده برای تجزیه، داخل سل ولت‌آمپرسنجی ریخته شد. پس‌از آن، نمونه آب‌کافت‌شده با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی، برای اندازه‌گیری غلظت‌های دوپامین و تیروزین با روش افزایش استاندارد استفاده شد. بدین صورت که یک میلی‌لیتر محلول دوپامین (۰/۰۱ M) را با بافر فسفات (۰/۱ M) با pH برابر با ۶ به حجم ده میلی‌لیتر رسانده شد و مقادیر متفاوت از محلول رقیق‌شده را در بالن ژوژه ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و توسط بافر فسفات (۰/۱ M) با pH برابر با ۶ به حجم رساندیم. همین روش برای تیروزین نیز انجام شد.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### مشخصات نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA

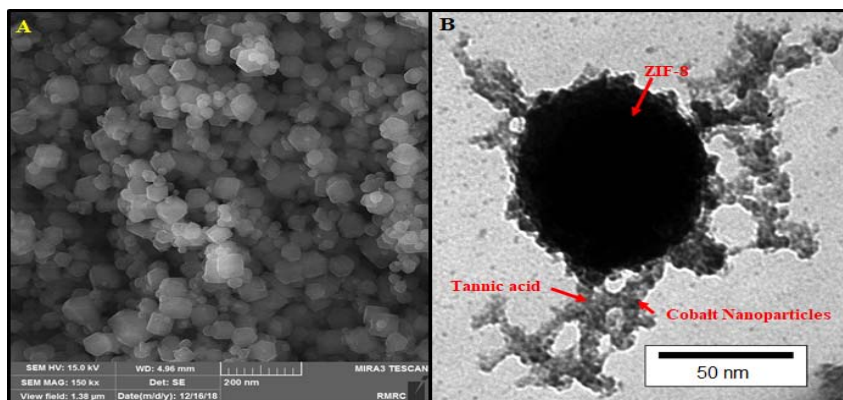
##### طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه

طیف فروسرخ، حضور و نوع گروه‌های عاملی بر نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA (شکل ۱-ب) را تأیید می‌کند. برپایه شکل (۱-ا) به‌دلیل ارتعاش‌های پیوندهای هیدروژنی

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نانوذره‌های ZIF-8 به‌صورت چندوجهی با قطر ۲۰ تا ۹۰ نانومتر هستند. از طرفی در تصویر TEM یکی از این چندوجهی‌ها لایه‌های تانیک اسید و نانوذره‌های کبالت نیز به خوبی قابل تشخیص هستند.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی

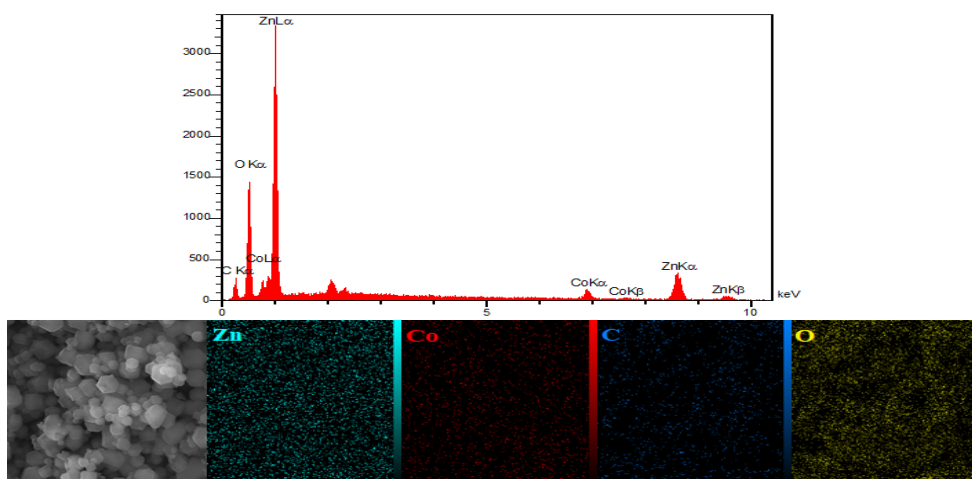
برای ریخت‌شناسی نانو ساختارها و شناسایی ترکیب‌های شیمیایی و نیز به‌منظور درک بهتر عملکرد نانوجندسازه به‌عنوان اصلاحگر از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.



شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (A) و عبوری (B) نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA

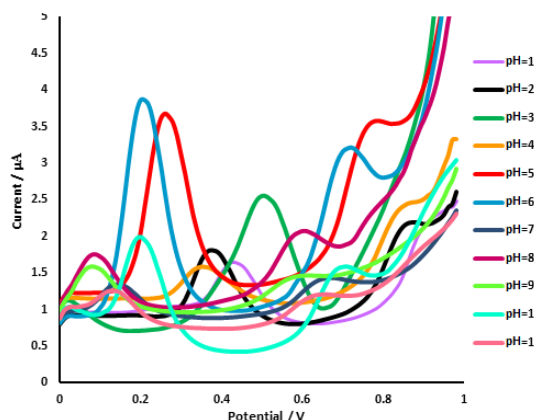
تجزیه نقطه‌ای مشخص می‌شود که پراگندگی ذره‌ها به صورت یکنواخت است.

شکل ۳ طیف EDS نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوجندسازه از عناصر روی، کبالت، کربن و اکسیژن تشکیل شده است و با



شکل طیف EDS و تجزیه نقطه‌ای نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA

از آنجا که اکسایش دوپامین و تیروزین به pH محلول وابسته است، با بررسی محلول‌هایی با pHهایی از ۲ تا ۱۰، مناسب‌ترین pH برای انجام واکنش الکتروکاتالیستی انتخاب شد. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین جریان کاتالیستی در pH برابر با ۶ بود که برای همه مراحل آزمایش از این pH بهینه استفاده شد (شکل ۵).



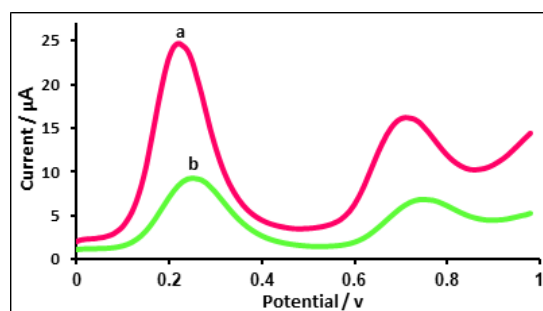
شکل ۵ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی محلول ۱۵/۰ میکرومولار از دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه در محلول‌هایی با pHهای متفاوتی از بافر فسفات ۰/۱ مولار

اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروشیمیایی دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA

برای بررسی اثر سرعت روبشی بر اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین و تیروزین از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای استفاده شد. برای این منظور محلولی از دوپامین (۱۲۰/۰ میکرومولار) و تیروزین (۲۶۰/۰ میکرومولار) در سل محتوی بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۶ ریخته شد. سپس، نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای مربوط در سرعت‌های روبش ۱۰ تا ۱۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد (شکل ۶-۱). برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، با افزایش سرعت روبش، شدت جریان‌های آندی اکسایش دوپامین و تیروزین افزایش می‌یابند. در سرعت‌های روبش پتانسیل بالاتر، فرصت کافی برای انجام

مقایسه رفتار الکتروشیمیایی دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده و بدون اصلاحگر با ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای

برای مقایسه عملکرد الکتروکربن اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده از روش روبش خطی استفاده شد. شکل ۴ نمودارهای ولت-آمپرسنجی روبش خطی در محلول دوپامین (۱۱۵/۰ میکرومولار) و تیروزین (۹۰/۰ میکرومولار) را در pH برابر با ۶ الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با نانوجندسازه تهیه‌شده، در گستره پتانسیل صفر تا یک ولت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، در الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده، به ترتیب یک قله اکسایش با شدت جریان آندی کم (۹/۱ و ۶/۸ میکروآمپر) در ۲۶۰ و ۷۶۰ میلی‌ولت و یک قله اکسایش با شدت جریان آندی زیاد (۲۴/۴ و ۱۶/۱ میکروآمپر) در ۲۲۰ و ۷۲۰ میلی‌ولت به ترتیب برای دوپامین و تیروزین وجود دارد. این کاهش پتانسیل و افزایش جریان به علت هدایت الکترونیکی بالای نانوجندسازه سنتز شده است.

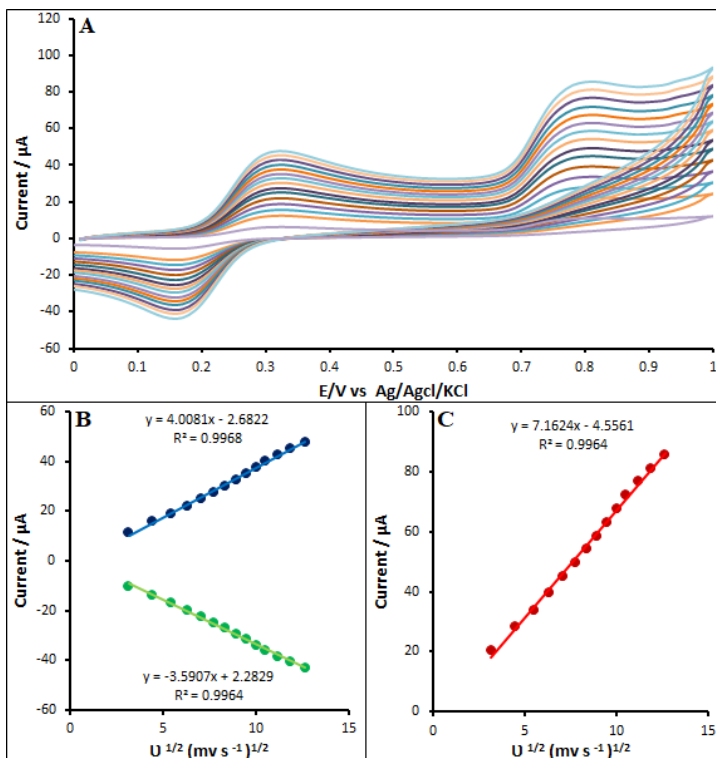


شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی الکتروکربن اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA (a) و اصلاح‌نشده (b) در حضور دوپامین (۱۱۵/۰ میکرومولار) و تیروزین (۹۰/۰ میکرومولار) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۶

بهینه‌کردن pH برای اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تیروزین در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده (ZIF-8@CO-TA/GCE) با روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای

جذر سرعت روبش پتانسیل را نشان می‌دهد. منحنی تغییرهای شدت جریان آندی اکسایش دوپامین و تیروزین برحسب جذر سرعت روبش در شکل‌های ۶-B و ۶-C نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان داد که گونه الکتروفعال با فرایند نفوذ به سطح الکتروود می‌رسد [۲۵].

واکنش شیمیایی بین سطح الکتروود و دوپامین و تیروزین وجود ندارد. به همین دلیل دماغه‌های کاتدی پدیدار می‌شود و هرچقدر این فرصت کمتر باشد، دماغه‌های کاتدی بزرگتری، پدیدار می‌شود. این نتیجه‌ها اکسایش الکتروکاتالیستی آنالیت‌ها را در سطح الکتروود اصلاح‌شده با نانوجندسازه، تأیید می‌کند. شکل ۶ تغییرهای جریان دماغه‌های آندی برحسب تغییرهای



شکل ۶ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای محلولی از دوپامین (۱۲۰/۰ میکرومولار) و تیروزین (۲۶۰/۰ میکرومولار) در بافر فسفات (با pH برابر با ۶) با سرعت‌های روبشی از پایین به بالا ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۵، ۱۴۰ و ۱۶۰ ولت بر ثانیه (A)، نمودارهای تغییرهای جریان دوپامین (B) و تیروزین (C) برحسب ریشه دوم سرعت روبش

تبی تفاضلی و با به‌کارگیری الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه تهیه‌شده بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت، شدت قله‌های آندی افزایش می‌یابد. منحنی واسنجی مربوط به اکسایش در شکل ۷-A نشان داده شده

بررسی اثر افزایش غلظت دوپامین و تیروزین در الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجندسازه ZIF-8@CO-TA در این مطالعه نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی غلظت‌های متفاوت دوپامین و تیروزین با روش ولت‌آمپرسنجی

$$LOD=3S_{bk}/m \quad (1)$$

که در آن  $S_{bk}$  انحراف استاندارد شاهد برای پنج اندازه‌گیری و  $m$  شیب منحنی واسنجی است. برای این منظور محلول شاهدی (که در اینجا بافر فسفات با pH برابر با ۶ است)، تهیه و با عامل‌های بهینه‌شده روش ولت‌آمپرسنجی تفاضلی، جریان‌های مربوط بررسی شد و بدین طریق حد تشخیص برای دوپامین و تیروزین به ترتیب ۳/۲۰ و ۶/۳۸ میکرومولار در گستره خطی ۱۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار به دست آمد.

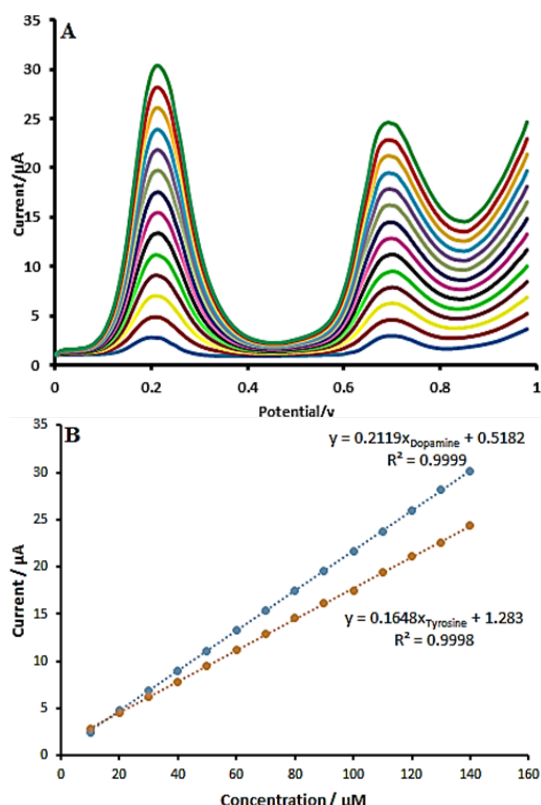
#### اندازه‌گیری زمان آمپرسنجی

محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از دوپامین و تیروزین (هر یک به تنهایی)، داخل سل الکتروشیمیایی حاوی بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۶ ریخته و در شرایط بهینه با تنظیم پتانسیل الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، ارزیابی زمان آمپرسنجی انجام شد. نمودارهای زمان آمپرسنجی به دست آمده نشان داد با افزایش غلظت هر نمونه به تنهایی در محلول بافر فسفات ۰/۱ M، جریان زمان آمپرسنجی نیز افزایش می‌یابد که این نشان می‌دهد جریان نسبت به زمان روند نزولی دارد (شکل‌های A-۸ و A-۹). سپس، برای محاسبه جریان مشاهده‌شده در واکنش الکتروشیمیایی از معادله کاترل (معادله ۲) استفاده شد [۲۵].

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

در این معادله،  $D$  ضریب نفوذ تجزیه و  $C_b$  غلظت آنالیت ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )،  $n$  تعداد الکترون‌های مبادله‌شده،  $A$  مساحت سطح هندسی الکتروکود  $0.059 \text{ cm}^2$  و  $F$  ثابت فارادی ( $96485 \text{ C/mol}$ ) است. نمودار جریان نسبت به  $t^{-1/2}$  در برابر غلظت‌های دوپامین و تیروزین نیز رسم شد (شکل B-۸ و B-۹). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تغییرها خطی است که بیانگر همخوانی آن با معادله کاترل است. بنابراین، می‌توان گفت سامانه تحت واپایش نفوذ است.

است. از این منحنی، معادله خط و ضریب تعیین ( $R^2$ ) به دست آمد (شکل B-۷).

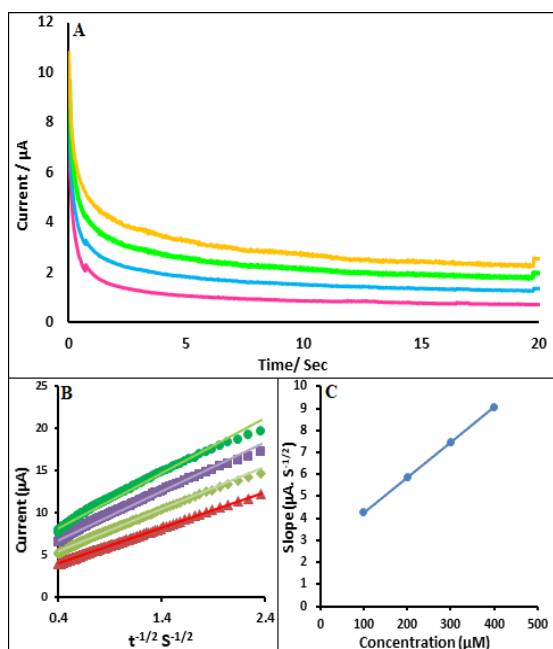


شکل ۷ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوسازه در حضور محلول‌های دوپامین و تیروزین از پایین به بالا ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰ و ۱۴۰ میکرومولار در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات با pH برابر با ۶ و سرعت روبش ۰/۱ ولت بر ثانیه (A) و نمودار جریان نسبت به غلظت محلول‌های دوپامین و تیروزین (B)

از دید نظری، حد تشخیص ( $LOD$ )<sup>۱</sup> که برای مقایسه روش‌ها به کار می‌رود و بنا به تعریف، کمترین غلظت قابل تشخیص با دستگاه موردنظر است و تا بتواند نشانکی سه برابر نشانک زمینه ایجاد کند. به بیان دیگر می‌توان نوشت:

1. Limit of detection



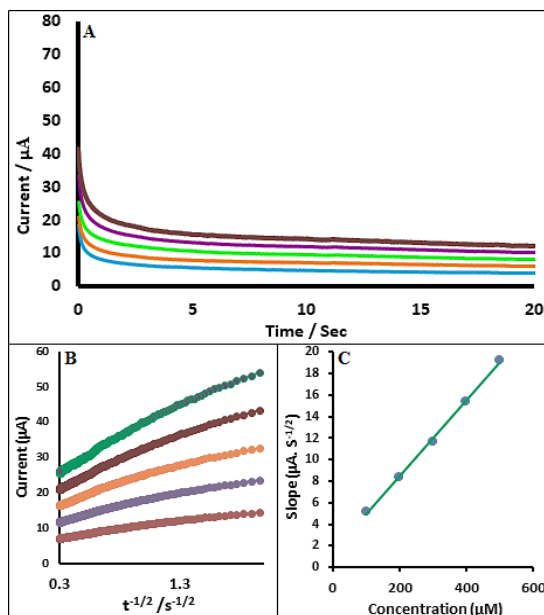


شکل ۹ نمودار زمان آمپرسنجی به‌دست‌آمده از ZIF-8@CO-TA/GCE از پایین به بالا به غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میکرومولار و در بافر فسفات ۰٫۱ مولار با pH برابر با ۶ (A)، نمودار جریان در مقابل  $t^{1/2}$  از نمودار زمان آمپرسنجی تیروزین (B) و نمودار شیب خطوط مستقیم در برابر غلظت تیروزین (C)

#### تجزیه نمونه‌های واقعی

برای ارزیابی الکتروود ساخته‌شده نسبت به سنجش دوپامین و تیروزین در نمونه‌های حقیقی، از نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار استفاده شد. بدین منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های حقیقی به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و با الکتروود اصلاح‌شده با ZIF-8@CO-TA اندازه‌گیری‌ها انجام شد (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام گرفت). نتیجه‌های به‌دست‌آمده بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق‌شده هستند و بیانگر کارایی بالای الکتروود ساخته‌شده در اندازه‌گیری دوپامین و تیروزین در نمونه‌های حقیقی است (جدول ۱).

سپس، شیب‌های خطوط مستقیم در برابر غلظت‌های دوپامین و تیروزین رسم شد (شکل‌های C-۸ و C-۹). از روی شیب نمودار، برپایه معادله کاترل، ضریب نفوذ برای دوپامین و تیروزین به ترتیب  $۵/۴۵ \times ۱۰^{-۶}$  و  $۲/۴۸ \times ۱۰^{-۶}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  به‌دست آمد.



شکل ۸ نمودار زمان آمپرسنجی به‌دست‌آمده از ZIF-8@CO-TA/GCE از پایین به بالا با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میکرومولار و در بافر فسفات ۰٫۱ مولار با pH برابر با ۶ (A)، نمودار جریان در مقابل  $t^{1/2}$  از نمودار زمان آمپرسنجی دوپامین (B) نمودار شیب خطوط مستقیم در برابر غلظت دوپامین (C)

جدول ۱ به کارگیری ZIF-8@CO-TA/GCE برای اندازه گیری دوپامین و تیروزین در نمونه های آمپول دوپامین و ادرار (n=5)

نمونه	غلظت افزوده شده (μM)		غلظت به دست آمده* (μM)		درصد بازیابی	
	تیروزین	دوپامین	تیروزین	دوپامین	تیروزین	دوپامین
آمپول دوپامین	۰	۰	۰	۵/۵ ± ۰/۰۱	-	-
	۵/۰	۷/۵	۴/۹ ± ۰/۰۳	۱۳/۱ ± ۰/۰۴	۹۸/۰	۱۰۰/۷
	۱۵/۰	۱۲/۵	۱۵/۲ ± ۰/۰۶	۱۷/۷ ± ۰/۰۳	۱۰۱/۳	۹۸/۳
ادرار	۰	۰	۰	۰	-	-
	۸/۰	۱۰/۰	۸/۲ ± ۰/۰۳	۹/۹ ± ۰/۰۵	۱۰۲/۵	۹۹/۰
	۱۸/۰	۲۰/۰	۱۷/۸ ± ۰/۰۱	۱۹/۹ ± ۰/۰۲	۹۸/۸	۹۹/۵

\* انحراف استاندارد ± میانگین (برای پنج بار تکرار)

نانوچندسازه منجر به جدایی قله ها و بهبود جریان های قله دوپامین و تیروزین شد. منحنی واسنجی در گستره ۱۰/۰ تا ۱۴۰/۰ میکرومولار، خطی بود و حد تشخیص ۳/۲۰ و ۶/۸۳ میکرومولار به ترتیب برای دوپامین و تیروزین با ولت آمپرسنجی تپی تفاضلی به دست آمد. این حسگر به دلیل پایداری و حد تشخیص پایین و نیز نداشتن مزاحمت داخلی و خارجی، به عنوان حسگر الکتروشیمیایی در بیمارستان ها، مراکز پژوهشی پزشکی و زیستی و بالینی کاربرد دارد.

## نتیجه گیری

در این پژوهش، از الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوچندسازه تهیه شده ZIF-8@CO-TA (به عنوان حسگرهای الکتروشیمیایی)، به دلیل حساسیت، آسانی و سرعت عمل بالا، قدرت تشخیص مقدارهای بسیار پائین، هزینه کم تهیه الکتروده، تجدیدپذیری سطح الکتروده و جریان باقی مانده پائین، برای اندازه گیری هم زمان دوپامین و تیروزین استفاده شد. مشاهده شد که فعالیت الکتروکاتالیستی برجسته این

## مراجع

- [1] Jeyhoon, B.; Davoudabadi Farahani, Y.; Safarifard, V.; J. Appl. Res. Chem. 15(1), 1-18, 2021.
- [2] Han, B.; Chakraborty, A.; Micropor. Mesopor. Mater. 288, 109590, 2019.
- [3] Mohammad Khani, B.; Haghghi, M.; Sadeghpour, P.; RSC Adv. 6, 25460-25471, 2016.
- [4] Wu, J.; Zhu, Y.; Xue, K.; Lu, Y.; Dai, W.; Particuology 58, 78-84, 2021.
- [5] Mehrpouya, M.; Mousavi, S.A.; J. Appl. Res. Chem. 15(1), 83-99, 2021.
- [6] Huo, J.B.; Xu, L.; Yang, J.C.E.; Cui, H.J.; Yuan, B.; Fu, M.L.; Colloids Surf. A. 539, 59-68, 2018.
- [7] Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y.; J. Mater. Chem. A. 2, 16811-16831, 2014.
- [8] Faryadras, M.; Abdolmaleki, A.; Kazerooni, H.; Mandegarzar, S.; J. Appl. Res. Chem. 8(4), 71-63, 2014.
- [9] Safaei, M.; Foroughi, M.M.; Ebrahimpoor, N.; Jahani, Sh.; Omid, A.; Khatami, M.; TrAC Trends Anal. Chem. 118, 401-425, 2019.
- [10] Yi, S.Y.; Chang, H.Y.; Cho, H.; Park, Y.C.; J. Electro. Anal. Chem. 602, 217-225, 2007.
- [11] Iranmanesh, T.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Zandi, M.S.; Hasani Nadiki, H.; Talanta 207, 120318, 2020.
- [12] Jahani, Sh.; Beitollahi, H.; Electroanalysis 28, 2022-2028, 2016.
- [13] Azuma, Y.; Maekawa, M.; Kuwabara, Y.; Clin. Chem. 35, 1399-1403, 1989.
- [14] Wang, F.; Wu, K.Z.; Anal. Lett. 25, 1469-1478, 1992.

- [15] Costin, J.W.; Francis, P.S.; Lewis, S.W.; *Anal. Chim. Acta* 480, 67–77, 2003.
- [16] Huang, Y.; Jiang, X.Y.; Wang, W.; *Talanta* 70, 1157–1163, 2006.
- [17] Orhan, H.; Vermeulen, N.P.E.; Tump, C.; *J. Chromatogr. B* 799, 245–254, 2004
- [18] Deng, C.H.; Deng, Y.H.; Wang, B.; Yang, X.H.; *J. Chromatogr. B* 780, 407–413, 2002.
- [19] Letellier, S.; Garnier, J.P.; Spy, J.; *J. Chromatogr. B* 696, 9–17, 1997.
- [20] Vakili Fathabadi, M.; Hashemipour Rafsanjani, H.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Arefi Nia, N.; *J. Electrochem. Soc.* 167, 027509, 2020.
- [21] Ponnusamy, V.K.; Mani, V.; Chen, S.M.; Huang, W.T.; *Talanta* 120, 148, 2014.
- [22] Sheibani, N.; Kazemipour, M.; Jahani, Sh.; Foroughi, M.M.; *Microchem. J.* 149, 103980, 2019.
- [23] Yuan, H.; He, Z.; *Nanoscale* 7, 7022–7029, 2015.
- [24] Arefi Nia, N.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; *Talanta* 222, 121563, 2020.
- [25] Bard, A.; Faulkner, L.; “Electrochemical methods fundamentals and applications”, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.