

“Research article”

Development of an Electrochemical Sensor Based on ZnO Nanocomposite and Carbon Nanotubes Modified with Molecularly Imprinted Polymer for Dopamine Detection in Biological Samples

Nasim Ziaefar¹

^{*1}Department of Chemistry, Maragheh Branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran

^{*}Corresponding author:

(Received: 19 August 2025, Accepted: 30 September 2025)

Abstract

In this study, a novel electrochemical sensor based on a ZnO nanocomposite and multi-walled carbon nanotubes modified with molecularly imprinted polymer was designed and fabricated for the selective determination of dopamine in biological samples. ZnO nanoparticles were employed as an effective platform due to their high surface area, good conductivity, and chemical stability to enhance the electrochemical response. Additionally, carbon nanotubes improved electron transfer and increased sensitivity. the molecularly imprinted polymer was synthesized using dopamine as the template molecule to enhance the sensor's selectivity. The sensor's performance was evaluated using differential pulse voltammetry. the results demonstrated that the proposed sensor exhibited a low detection limit of 0.08 μM , a wide linear range of 0.1–100 μM , and good repeatability. moreover, acceptable recovery was observed in real samples such as human serum and urine. in summary, the findings indicate that the developed sensor possesses adequate sensitivity, selectivity, and stability, and can serve as an efficient tool for the clinical monitoring of dopamine in biological samples.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Dopamine, Electrochemical sensor, ZnO nanocomposite, Carbon nanotubes, Molecularly imprinted polymer



"مقاله پژوهشی"

توسعه حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر نانوکامپوزیت ZnO و نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی برای تعیین دوپامین در نمونه‌های زیستی

نسیم ضیایی‌فر*

گروه شیمی، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات:

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۵/۲۸، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۷/۰۸)

چکیده

در این پژوهش، یک حسگر الکتروشیمیایی جدید مبتنی بر نانوکامپوزیت ZnO و نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی برای تعیین انتخابی دوپامین در نمونه‌های زیستی طراحی و ساخته شد. نانوذرات ZnO به علت مساحت سطح بالا، رسانایی مناسب و پایداری شیمیایی به عنوان بستر مؤثر برای تقویت پاسخ الکتروشیمیایی به کار رفتند. همچنین نانولوله‌های کربنی موجب افزایش انتقال الکترون و افزایش حساسیت شدند. پلیمر قالب مولکولی با استفاده از دوپامین به عنوان مولکول الگو سنتز گردید تا انتخاب‌پذیری حسگر افزایش یابد. عملکرد حسگر با روش ولتامتری پالسی تفاضلی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که حسگر پیشنهادی دارای حد تشخیص پایین $0.08 \mu\text{M}$ ، محدوده خطی گسترده $0.08 - 100 \mu\text{M}$ و تکرارپذیری مناسب است. همچنین در نمونه‌های واقعی نظیر سرم خون و ادرار انسانی بازیابی قابل قبولی مشاهده شد. به طور کلی، یافته‌ها بیانگر آن است که حسگر توسعه‌یافته از حساسیت، انتخاب‌پذیری و پایداری مناسبی برخوردار بوده و می‌تواند به عنوان ابزاری کارآمد برای پایش بالینی دوپامین در نمونه‌های زیستی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: دوپامین، حسگر الکتروشیمیایی، نانوکامپوزیت ZnO، نانولوله کربنی، پلیمر قالب مولکولی

مقدمه

دوپامین یکی از مهم‌ترین انتقال‌دهنده‌های عصبی در سیستم عصبی مرکزی است که در فرایندهای فیزیولوژیکی متعددی از جمله تنظیم خلق‌وخو، حافظه، پاداش، انگیزه و کنترل حرکتی نقش ایفا می‌کند (۱). کاهش یا افزایش غلظت این ترکیب در مایعات زیستی می‌تواند به بیماری‌هایی نظیر پارکینسون، اسکیزوفرنی، افسردگی و اعتیاد منجر شود (۲). از این‌رو، اندازه‌گیری دقیق و سریع دوپامین در نمونه‌های زیستی، از اهمیت زیادی در علوم پزشکی و دارویی برخوردار است. روش‌های متنوعی برای تعیین دوپامین گزارش شده‌اند، از جمله کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)، طیف‌سنجی جرمی، روش‌های فلورسانس و تکنیک‌های الکتروشیمیایی (۳). در میان این روش‌ها، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل مزایایی مانند حساسیت بالا، قیمت پایین، قابلیت مینیاتوری‌سازی، پاسخ‌دهی سریع و امکان استفاده در محل و برای تعیین آنالیت‌ها توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند (۴). با این حال، یکی از چالش‌های عمده در حسگرهای الکتروشیمیایی دوپامین، حضور ترکیبات مزاحم مانند اسید آسکوربیک و اسید اوریک است که به دلیل داشتن پتانسیل اکسایش مشابه، می‌توانند باعث تداخل در پاسخ الکتروشیمیایی شوند (۵).

برای رفع این مشکل، راهکارهایی نظیر اصلاح سطح الکتروود با نانو ساختارهای رسانا و استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) به کار رفته‌اند. نانوذرات ZnO به دلیل خواصی نظیر رسانایی الکتریکی مناسب، مساحت سطح بالا، پایداری شیمیایی و زیست‌سازگاری مطلوب، در ساخت

حسگرهای الکتروشیمیایی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند (۶). اخیراً حسگرهای مبتنی بر نانوذرات ZnO با ساختار گل‌مانند برای شناسایی دوپامین توسعه یافته‌اند و نشان داده‌اند که این ساختار منجر به افزایش سطح فعال و حساسیت بالای حسگر می‌شود (۷). همچنین، نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) به دلیل ساختار پایدار، هدایت الکتریکی بالا و توانایی افزایش نرخ انتقال الکترون، موجب بهبود حساسیت حسگرها می‌شوند (۸). مطالعات متعددی نشان داده‌اند که حسگرهای مبتنی بر MIP قادر به تشخیص دقیق دوپامین با حساسیت و انتخاب‌پذیری بالا هستند. به عنوان مثال، حسگرهای ترکیبی مبتنی بر MWCNT و MIP عملکرد بالایی در نمونه‌های واقعی زیستی نشان داده‌اند و توانسته‌اند به کاهش تداخل ترکیبات مزاحم کمک کنند (۹ و ۸). با این حال، در بیش‌تر مطالعات پیشین تنها از یکی از این اجزا مانند ZnO، CNT و MIP به تنهایی یا در ترکیبات ساده استفاده کرده‌اند. در مطالعه حاضر، برای نخستین بار، نانوکامپوزیتی مبتنی بر ZnO، نانولوله‌های کربنی چنددیواره و پلیمر قالب مولکولی سنتز شد و به عنوان ماده اصلاح‌کننده الکتروود در ساخت یک حسگر ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV) برای تعیین گزینشی و حساس دوپامین در نمونه‌های واقعی زیستی به کار گرفته شد. این طراحی سه‌جزئی منجر به بهبود کارایی حسگر در سه جنبه حساسیت، گزینش‌پذیری و پایداری شد، و خلا پژوهشی موجود در زمینه حسگرهای انتخابی و قابل کاربرد در نمونه‌های بالینی را پوشش داد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

دوپامین هیدروکلرید، $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs)، متاکریلیک اسید، بنزوئیل پراکسید، دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات، استونیتریل، نیتریک اسید غلیظ، سولفوریک اسید غلیظ، نیترات روی، هیدروکسید سدیم متانول، اسید استیک، اتانول، استون و سایر مواد مورد نیاز از شرکت‌های معتبر Sigma-Aldrich و Merck آلمان خریداری شدند و در تمامی آزمایش‌ها از خلوص مناسب آزمایشگاهی (Analytical Reagent grade) استفاده گردید.

سنتز نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT

مرحله ۱: پیش‌تیمار نانولوله‌های کربنی (اکسایش و

فعال‌سازی سطح)

- به‌منظور ایجاد گروه‌های عاملی (کربوکسیل و هیدروکسیل) بر سطح نانولوله‌ها و افزایش آب‌دوستی آن‌ها، ۱۰۰ میلی‌گرم MWCNT در ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک (به نسبت ۱:۳ حجمی) ریخته شد.

- محلول به مدت ۶ ساعت در حمام التراسونیک با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تیمار شد.

- سپس محلول با آب دی‌یونیزه چندین بار شست‌وشو داده شد تا pH به حدود ۷ برسد.

- MWCNT اصلاح‌شده با سانتریفیوژ 10000 rpm به مدت ۱۰ دقیقه جمع‌آوری و در آون ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (۱۰).

مرحله ۲: سنتز نانوذرات ZnO روی نانولوله‌های

اصلاح‌شده

- مقدار ۰/۵ گرم از $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل شد (محلول A)

- مقدار ۲۰ میلی‌گرم از نانولوله‌های اصلاح‌شده در ۵۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه دیگر پراکنده شد (محلول B) و به مدت ۳۰ دقیقه با التراسونیک پراکنده‌سازی شد. - محلول A به آرامی به محلول B اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد تا یون‌های Zn^{2+} با سطح نانولوله‌ها برهم‌کنش کنند.

- سپس، محلول ۱ مولار سود قطره‌قطره به مخلوط اضافه شد تا pH محلول به حدود ۱۰ برسد. در این مرحله، تشکیل $Zn(OH)_2$ و سپس تبدیل به ZnO آغاز می‌شود.

- محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد.

- رسوب حاصل با آب و اتانول چندبار شست‌وشو داده شد، سانتریفیوژ گردید، و نهایتاً در آون ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (۱۰).

مرحله ۳: آسیاب و نگهداری

نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT خشک‌شده آسیاب شد تا پودری یکنواخت به‌دست آید. این پودر در ظرف شیشه‌ای در محیط خشک و تاریک تا زمان استفاده نگهداری گردید.

در این روش، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان بستر هسته‌زایی رشد نانوذرات ZnO عمل کرده و با افزایش سطح تماس و قابلیت انتقال الکترون، خواص الکتروشیمیایی نهایی نانوکامپوزیت را به‌طور مؤثری بهبود می‌بخشند. پیش‌تیمار اسیدی نیز موجب افزایش

تعامل بین Zn^{2+} و گروه‌های عاملی موجود روی سطح MWCNT می‌شود و منجر به پخش یکنواخت ذرات ZnO روی سطح نانولوله‌ها خواهد شد.

تهیه پلیمر قالب مولکولی (MIP)

برای افزایش گزینش‌پذیری حسگر نسبت به دوپامین در حضور ترکیبات مزاحم، از پلیمر قالب مولکولی (MIP) استفاده شد. در این فرآیند، دوپامین به عنوان مولکول الگو، متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر عملکردی، دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA) به عنوان عامل اتصال‌دهنده (cross-linker) و بنزوئیل پراکسید (BPO) به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون رادیکالی به کار رفت [۴].

مرحله ۱: تهیه محلول پیش‌پلیمریزاسیون

- مقدار ۰/۱ میلی‌مول از دوپامین هیدروکلرید به عنوان مولکول الگو در ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل حل شد.
- سپس ۰/۴ میلی‌مول از متاکریلیک اسید (MAA) به محلول اضافه و به آرامی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد تا پیوندهای غیرکوالانسی (نظیر پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش یونی) بین گروه‌های عاملی دوپامین و مونومر شکل گیرد.
- پس از آن، ۲ میلی‌مول از EGDMA به عنوان عامل اتصال‌دهنده به محلول افزوده شد.
- در نهایت، ۲۰ میلی‌گرم بنزوئیل پراکسید (BPO) به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون رادیکالی افزوده گردید.

مرحله ۲: فرآیند پلیمریزاسیون

- محلول پیش‌پلیمریزاسیون تهیه‌شده در یک ویال شیشه‌ای مهر و موم‌شده ریخته شد.
- ویال در حمام آب گرم به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا فرآیند

پلیمریزاسیون کامل انجام شود و پلیمر قالب‌گیری‌شده (MIP) تشکیل گردد.

- پس از پلیمریزاسیون، ژل پلیمری جامد به دست آمده به صورت مکانیکی خرد و آسیاب شد تا ذرات ریز یکنواخت تولید شود.

مرحله ۳: حذف مولکول الگو (دوپامین)

- به منظور ایجاد حفره‌های شناسایی اختصاصی در ساختار پلیمری، دوپامین جذب‌شده در شبکه پلیمری باید استخراج شود.

- برای این منظور، ذرات پلیمری آسیاب‌شده در مخلوط متانول/اسید استیک (نسبت ۹:۱ حجمی) قرار داده شده و به مدت ۶ ساعت در حمام التراسونیک استخراج انجام شد.

- فرآیند استخراج سه مرتبه تکرار شد تا اطمینان حاصل شود که دوپامین به طور کامل از ماتریس پلیمری حذف شده است.

- پلیمر حاصل پس از استخراج خشک و برای استفاده در اصلاح الکتروود ذخیره گردید.

در فرآیند قالب‌گیری مولکولی، مونومرها به صورت انتخابی پیرامون مولکول هدف (دوپامین) سازمان‌دهی می‌شوند. پس از پلیمریزاسیون و حذف دوپامین، جایگاه‌هایی در ساختار پلیمری باقی می‌ماند که از نظر شکل، اندازه و برهم‌کنش‌های شیمیایی مکمل مولکول دوپامین هستند. این ویژگی باعث می‌شود MIP هنگام استفاده در حسگر، انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به دوپامین حتی در حضور ترکیبات مزاحم نشان دهد.

دوپامین به عنوان مولکول الگو، متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر عملکردی و EGDMA به عنوان عامل شبکه‌ای استفاده شدند. پس از

مرحله ۳: لایه‌نشانی پلیمر قالب مولکولی (MIP)

- مقدار ۱ میلی‌گرم از ذرات MIP آسیاب‌شده در ۱ میلی‌لیتر اتانول به آرامی پراکنده شد.

- ۵ میکرولیتر از این سوسپانسیون روی لایه قبلی نانوکامپوزیت روی GCE به روش قطره‌چکانی (Drop Casting) قرار داده شد.

- الکتروده به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق خشک گردید تا لایه MIP به خوبی به سطح نانوکامپوزیت متصل شود.

ساخت الکترودهای کنترل

- الکتروده **GCE/MWCNT/ZnO/NIP**: مشابه الکتروده اصلی ساخته شد، با این تفاوت که به جای MIP از پلیمر غیرقالبی (NIP) استفاده شد.

- الکتروده **GCE بدون اصلاح**: به عنوان الکتروده پایه جهت مقایسه اولیه استفاده گردید.

اصلاح لایه به لایه باعث ایجاد ساختاری پایدار و فعال روی سطح الکتروده می‌شود. لایه زیرین (ZnO/MWCNT) باعث افزایش انتقال الکترون و

حساسیت می‌شود، درحالی‌که لایه بالایی (MIP) انتخاب‌پذیری بالا نسبت به دوپامین را تضمین می‌کند. استفاده از Nafion نیز به تثبیت فیزیکی و افزایش رسانایی کمک می‌کند.

کاربرد حسگر در آنالیز نمونه‌های واقعی

برای بررسی کارایی عملی و دقت عملکرد حسگر اصلاح‌شده در شرایط پیچیده زیستی، آزمون‌هایی در حضور نمونه‌های واقعی شامل سرم انسانی و ادرار انسانی انجام شد. در این آزمون، مقادیر مشخصی از دوپامین (در سه سطح مختلف: پایین، متوسط و بالا) به نمونه‌های رقیق‌شده سرم و ادرار افزوده شد و

پلیمریزاسیون، مولکول‌های دوپامین با شست‌وشوی مناسب حذف شدند.

ساخت الکتروده اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت**ZnO/MWCNT و پلیمر قالب مولکولی (MIP)**

برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی نهایی، ابتدا الکتروده کربن شیشه‌ای (GCE) آماده‌سازی و سپس با نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT و در نهایت با MIP اصلاح شد. تمام مراحل در شرایط کنترل‌شده برای حصول لایه نازک یکنواخت انجام شد [۱۲ و ۱۱].

مرحله ۱: آماده‌سازی سطح الکتروده GCE

- الکتروده کربن شیشه‌ای (قطر ۳ میلی‌متر) با استفاده از کاغذ آلومینا با ذرات ۰/۰۵ میکرومتر، به مدت ۲ تا ۳ دقیقه به صورت چرخشی روی صفحه‌ی پولیش تمیز شد تا سطح صاف و صیقلی حاصل شود.

- سپس الکتروده با آب دی‌یونیزه، اتانول و استون به صورت متوالی شسته شد و به مدت ۵ دقیقه در حمام التراسونیک برای حذف آلاینده‌های سطحی قرار گرفت.

- در نهایت با جریان ملایم نیتروژن خشک گردید.

مرحله ۲: اصلاح اولیه با نانوکامپوزیت**ZnO/MWCNT**

- مقدار ۱ میلی‌گرم از نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT در ۱ میلی‌لیتر اتانول حاوی ۰/۱٪ Nafion برای افزایش چسبندگی، پراکنده شد و با التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه یکنواخت‌سازی گردید.

- سپس ۵ میکرولیتر از این سوسپانسیون روی سطح الکتروده GCE تمیزشده قطره‌چکانی (Drop Casting) ریخته شد.

- الکتروده در دمای اتاق در جای تمیز به مدت ۲ ساعت خشک شد تا لایه نانویی نازک تثبیت گردد.

بازیابی آن توسط حسگر طراحی شده با روش ولتامتری تفاضلی پالسی (DPV) مورد سنجش قرار گرفت. به منظور کاهش تداخل ماتریسی، نمونه‌ها به نسبت مناسب با بافر (pH = 7.0) PBS رقیق شدند.

دستگاه و تکنیک‌ها

ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV) با استفاده از دستگاه الکتروشیمیایی Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Netherlands در بافر فسفاتی (pH=7.0) انجام شدند.

یافته‌ها

بررسی ساختار نانوکامپوزیت

تصاویر SEM و TEM نشان‌دهنده توزیع یکنواخت ذرات ZnO بر سطح نانولوله‌ها بود. آزمون XRD و FT-IR (شکل ۱) نیز تأییدکننده ساخت موفق نانوکامپوزیت و تشکیل پیوند بین اجزا بود.

تصاویر SEM و TEM

تصاویر SEM نشان‌دهنده ساختاری متخلخل و توزیع یکنواخت ذرات نانوذرات ZnO بر روی سطح نانولوله‌های کربنی بود. ذرات ZnO به صورت کروی با اندازه‌ای در محدوده ۲۰ تا ۴۰ نانومتر مشاهده شدند که به خوبی روی نانولوله‌ها تثبیت شده‌اند. این توزیع یکنواخت می‌تواند منجر به افزایش سطح فعال و بهبود پاسخ الکتروشیمیایی شود.

تصاویر TEM نیز ساختار نانوکامپوزیتی را به خوبی تأیید نمود. نانولوله‌های کربنی به صورت رشته‌های توخالی با سطح صاف دیده شدند که نانوذرات ZnO به صورت یکنواخت روی سطح آن‌ها نشسته‌اند. همچنین مشاهده شد که پلیمر قالب‌مولکولی به صورت لایه‌ای نازک اطراف نانوکامپوزیت را پوشش

داده که نشان‌دهنده موفقیت در تشکیل ساختار MIP است.

طیف XRD

الگوی پراش اشعه X نانوکامپوزیت ZnO/CNT@MIP پیک‌های مشخصی در زوایای $2\theta^\circ$ برابر با حدود 31.7° ، 34.4° ، 36.2° ، 47.5° ، 56.6° و 62.8° درجه نشان داد که با صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) ساختار هگزاگونال ZnO مطابقت دارند (مطابق با استاندارد JCPDS کارت شماره ۳۶-۱۴۵۱). این نتایج بیانگر بلورینگی مناسب نانوذرات ZnO هستند. همچنین پیک ضعیف و پهن در حدود $2\theta^\circ = 26.1^\circ$ مربوط به نانولوله‌های کربنی (CNTs) مشاهده شد. عدم وجود پیک‌های اضافی نیز بیانگر خلوص بالای نانوکامپوزیت است.

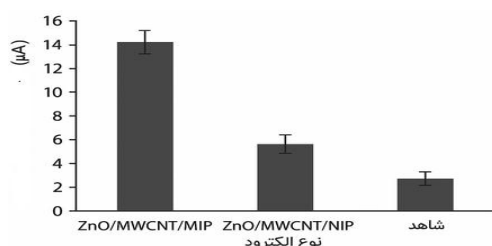
طیف FT-IR

طیف FT-IR نانوکامپوزیت ZnO/CNT@MIP حضور گروه‌های عاملی مختلف را تأیید کرد. پیک جذبی در محدوده 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل بود. پیک‌هایی در محدوده $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-H مشاهده شد. پیک‌های مشخص در محدوده $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های C=O و C=C بودند که نشان‌دهنده حضور ساختار پلیمری در کامپوزیت است. همچنین، یک پیک مشخص در محدوده $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد که مربوط به ارتعاش کششی پیوند Zn-O می‌باشد و وجود نانوذرات ZnO را تأیید می‌کند.

افزایش پاسخ جریان اکسایش دوپامین می‌شود. بنابراین، مقایسه نتایج این پژوهش با مطالعات پیشین نشان می‌دهد که ترکیب ZnO/MWCNT همراه با MIP می‌تواند بهبود قابل ملاحظه‌ای در حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر ایجاد کند و این موضوع یافته‌های فعلی را تقویت می‌کند.

جدول (۱): جریان اکسایش دوپامین در الکترودهای مختلف

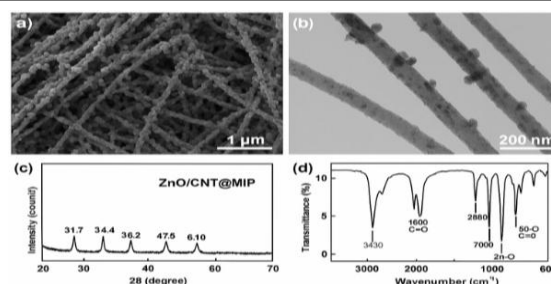
نوع الکتروده	جریان اکسایش دوپامین (μA)	انحراف معیار ($\pm$)
ZnO/MWCNT/MIP	15.8	0.5
ZnO/MWCNT/NIP	3.2	0.3
شاهد	1.5	0.2



شکل (۲): جریان اکسایش دوپامین در الکترودهای مختلف

منحنی کالبراسیون و حد تشخیص

با استفاده از روش ولتامتری تفاضلی پالسی (DPV)، منحنی کالبراسیون برای دوپامین (شکل ۳) در بازه غلظتی ۰/۱ تا ۱۰۰ میکرومولار بررسی شد. نتایج نشان داد که رابطه بین غلظت دوپامین و جریان اکسایش به‌طور خطی برقرار است، به‌طوری‌که ضریب همبستگی خطی (R^2) برابر با ۰/۹۹۸ به دست آمد که نشان‌دهنده دقت و تکرارپذیری بالای سیستم اندازه‌گیری می‌باشد. همچنین، حد تشخیص (LOD) بر اساس نسبت سیگنال به نویز ($S/N=3$) برابر با ۰/۰۸ میکرومولار محاسبه شد که بیانگر حساسیت بالای الکتروده اصلاح‌شده در شناسایی مقادیر کم دوپامین است. مقایسه با مطالعات پیشین نشان می‌دهد که عملکرد الکتروده اصلاح‌شده حاضر رقابتی و قابل



شکل (۱): (a) SEM, (b) TEM, (c) XRD, (d) FT-IR

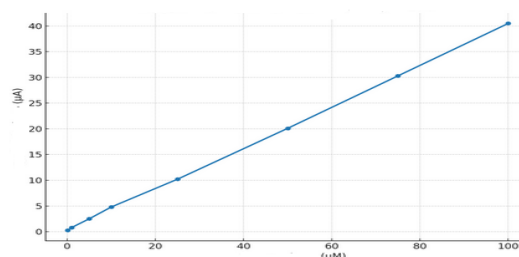
بررسی پاسخ الکتروشیمیایی

الکتروده اصلاح شده با نانوکامپوزیت ZnO/MWCNT/MIP نسبت به الکترودهای شاهد، جریان اکسایش دوپامین قابل توجه و بالاتری نشان داد. (جدول ۱ و شکل ۲) این افزایش جریان ناشی از سطح فعال بالاتر و خواص الکتروشیمیایی بهبود یافته ناشی از حضور ذرات ZnO و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT) همراه با پلیمر قالب مولکولی (MIP) است که انتخاب‌پذیری و حساسیت الکتروده را افزایش می‌دهد. در مقابل، الکتروده NIP که فاقد پلیمر قالب مولکولی است، پاسخ مشخص و قابل توجهی به دوپامین نشان نداد که نشان‌دهنده نقش کلیدی MIP در تشخیص انتخابی دوپامین است. نتایج حاضر با گزارش‌های پیشین هم‌خوانی دارد. به‌عنوان نمونه، Chen و همکاران [۷] در حسگری مبتنی بر نانوذرات ZnO با ساختار گل‌مانند، افزایش قابل توجهی در جریان اکسایش دوپامین نسبت به الکترودهای شاهد مشاهده کردند. همچنین، Zhang و همکاران (۴) نشان دادند که استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده با پلیمر قالب مولکولی می‌تواند به طور چشمگیری حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگر دوپامین را افزایش دهد. افزون بر این، Wang و همکاران (۶) با ترکیب ZnO و Ti_3C_2 MXene گزارش کردند که حضور نانوساختارهای ZnO موجب بهبود انتقال الکترون و

بازیابی در نمونه‌های واقعی

عملکرد حسگر در نمونه‌های واقعی (سرم و ادرار انسانی) مورد بررسی قرار گرفت. تمامی آزمایش‌ها در حداقل سه تکرار مستقل انجام شد و نتایج به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار (SD) گزارش گردید. همچنین تحلیل آماری با استفاده از آزمون t برای مقایسه بین گروه‌ها انجام شد. در نمونه‌های سرم و ادرار انسانی با افزودن مقادیر مشخص دوپامین (جدول ۲)، میزان بازیابی بین ۹۵ تا ۱۰۳٪ به دست آمد که نشان‌دهنده دقت بالا، صحت مناسب و نبود تداخل جدی ناشی از ماتریس نمونه در عملکرد حسگر است. این مقادیر بازیابی قابل قبول، توانایی بالای حسگر در شناسایی کمی دوپامین در محیط‌های پیچیده زیستی را تأیید می‌کند و پتانسیل آن را برای کاربرد در آنالیزهای بالینی و پزشکی نشان می‌دهد. بنابراین، حسگر اصلاح‌شده نه تنها در شرایط آزمایشگاهی بلکه در نمونه‌های واقعی انسانی نیز عملکرد پایدار و قابل اعتمادی دارد.

توجه است. به عنوان نمونه، در یک مطالعه با استفاده از نانوکامپوزیت‌های هیبریدی، حد تشخیص $0.067 \mu\text{M}$ میکرومولار و بازه ی خطی مشابه گزارش شده است که بسیار نزدیک به نتایج این پژوهش می‌باشد (۱۳). همچنین، در مطالعه‌ای دیگر با استفاده از نانوساختار Pt-Ag/Graphene، حد تشخیص به حدود $0.012 \mu\text{M}$ میکرومولار رسید که حساسیتی بالاتر را نشان می‌دهد (۱۴). با این حال، بسیاری از گزارش‌های دیگر، از جمله مطالعات مبتنی بر ZnO و نانولوله‌های کربنی، حدود تشخیص در محدوده ی چند ده تا چند صد نانومولار ارائه کرده‌اند (۱۵). در این راستا، مقدار $0.08 \mu\text{M}$ میکرومولار به دست آمده در این تحقیق، نشان‌دهنده عملکرد بسیار خوب و قابل قبول الکتروکاتود ZnO/MWCNT/MIP در مقایسه با خانواده حسگرهای مشابه است.



شکل (۳): منحنی کالیبراسیون دوپامین با روش DPV

جدول (۲): بازیابی دوپامین در نمونه‌های واقعی با استفاده از حسگر ZnO/MWCNT/MIP

نوع نمونه	مقدار افزوده شده (μM)	مقدار یافت شده (μM)	بازیابی (%)	انحراف معیار ($\pm\text{SD}$)
سرم انسانی	1.00	0.98	98.0	2.3
سرم انسانی	10.00	9.87	98.7	1.8
سرم انسانی	50.00	51.55	103.1	2.0
ادرار انسانی	1.00	0.95	95.3	2.5
ادرار انسانی	10.00	10.24	102.4	1.6
ادرار انسانی	50.00	48.7	97.4	2.1

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، یک حسگر الکتروشیمیایی جدید و کارآمد برای تعیین انتخابی دوپامین در نمونه‌های زیستی طراحی و توسعه داده شد. این حسگر با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/نانو لوله‌های کربنی (CNTs) و اصلاح سطح الکتروود با پلیمر قالب مولکولی (MIP) ساخته شد. آزمون‌های مشخصه‌یابی شامل تصاویر SEM و TEM، الگوی پراش XRD و طیف‌سنجی FT-IR مؤید ساخت موفق نانوکامپوزیت و ایجاد ساختار مناسب قالب‌گیری‌شده در سطح الکتروود بود. الکتروود اصلاح‌شده رفتار الکتروشیمیایی بسیار خوبی از خود نشان داد و در اندازه‌گیری دوپامین در محدوده‌های وسیع با حساسیت بالا عملکرد موفقی داشت. همچنین این حسگر در نمونه‌های واقعی از جمله ادرار و سرم انسانی به‌کار گرفته شد و نتایج نشان دادند که پاسخ حسگر در ماتریس‌های زیستی واقعی نیز دقیق و قابل اعتماد است. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که این حسگر دارای پتانسیل بالایی برای استفاده در تشخیص بالینی سطوح دوپامین در محیط‌های زیستی است. ترکیب هم‌زمان نانوکامپوزیت‌های ZnO، CNT و پلیمر قالب مولکولی، بستر مناسبی برای طراحی حسگرهای زیستی دقیق، پایدار و حساس فراهم می‌کند. با توسعه بیش‌تر و اعتبارسنجی در شرایط کلینیکی، این سامانه می‌تواند در ابزارهای تشخیصی مدرن مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

- [3] Venton, B. J., & Wightman, R. M., 2003, Psychoanalytical electrochemistry: dopamine and behavior. *Current Opinion in Chemical Biology*, 7(5), 728–735.
- [4] Zhang, X., Li, Y., & Wang, J., 2023, A novel dopamine electrochemical sensor based on multiwall carbon nanotubes-cetyltrimethylammonium bromide modified molecularly imprinted polymers. *Microchemical Journal*, 195, 109485.
- [5] Wang, J., 2006, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH.
- [6] Wang, H., Zhang, L., & Sun, Y., 2022, A High-Sensitive Dopamine Electrochemical Sensor Based on Multilayer Ti₃C₂ MXene, Graphitized Multi-Walled Carbon Nanotubes and ZnO Nanospheres. *Microchemical Journal*, 178, 107410.
- [7] Chen, L., Wang, F., & Zhao, H., 2025., A novel electrochemical sensor based on flower-shaped zinc oxide nanoparticles for the efficient detection of dopamine. *Sensors and Actuators. Sensors and Actuators B: Chemical*, 373, 132597.
- [8] Chen, R., Liu, Y., & Zhang, P., 2025, "Rapid and selective detection of dopamine in human serum using an electrochemical sensor based on zinc oxide nanoparticles, nickel phthalocyanines, and carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, 210, 114211.
- [9] Liu, Y., et al., 2021, Hybrid MIP/nanocomposite sensor for dopamine with enhanced selectivity." *Electrochimica Acta*, 389, 138722.
- [10] Gültekin, D., Alaf, M., & Akbulut, H., 2013., Synthesis and characterization of ZnO nanopowders and ZnO-CNT nanocomposites prepared by chemical precipitation route. *Acta Physica Polonica A*, 123(2), 274–276.
- [11] Vahidifar, M., Es'haghi, Z., Mansoori Oghaz, N., Mohammadi, A. A., & Samadi Kazemi, M., 2022, Multi-template molecularly imprinted polymer hybrid nanoparticles for selective analysis of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and analgesics in biological and pharmaceutical samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(31), 47416–47435.
- [12] Jiang, J., Wang, X., Qi, H., & Han, Y., 2024, Fabrication of electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer/zinc oxide nanoparticle-nanocomposite
- [1] Missale, C., et al. 1998, Dopamine receptors: from structure to function. *Physiological Reviews*, 78(1), 189-225.
- [2] Beaulieu, J. M., & Gainetdinov, R. R., 2011, The physiology, signaling, and pharmacology of dopamine receptors. *Pharmacological Reviews*, 63(1), 182–217.

(MIP/ZnO/CPE) for determination of cyanazine in food samples. *Microchemical Journal*, 182, 107957.

[13] Liu, G., Zhang, X., Chen, Y., Wang, H., 2021, Electrochemical Detection of Dopamine and Riboflavine on a Molecularly Imprinted Polymer Modified Electrode, *ACS Omega*, pp. 1371–1378,

[14] Kumar, S., Singh, R., Sharma, P., Gupta, A., 2020, A dopamine electrochemical sensor based on a platinum–silver graphene nanocomposite modified electrode, *RSC Advances*, pp. 11056–11063.

[15] L, Zhao., J, Li., M, Chen., Q, Wang., 2022, A novel dopamine electrochemical sensor based on multiwall carbon nanotubes-cetyltrimethylammonium bromide/nitrogen doped ultra-thin carbon nanosheets, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, Article 131209.