

اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان با الکتروکدکمانده‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4

نجمه شیبانی^۱، شهره جهانی^۲ و محمدمهدی فروغی^{۳*}

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.

۲. استادیار شیمی معدنی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم، ایران.

۳. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.692120

20.1001.1.17359937.1401.16.1.12.4

چکیده

در این پژوهش الکتروکدکمانده‌ای با نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4 برای دستیابی به یک حسگر الکتروشیمیایی با حساسیت بالا اصلاح شد. ریخت‌شناسی و خلوص نانوگل ساخته‌شده، با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) مطالعه شد. سپس، الکترواکسایش دوپامین و تریپتوفان در سطح الکتروکدکمانده‌ای اصلاح‌شده با ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای، زمان‌آمپرسنجی و ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی بررسی شد. تحت شرایط بهینه‌سازی شده، جریان پیک ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی با افزایش غلظت دوپامین در گستره ۰/۱ تا ۹۰۰/۰ میکرومولار افزایش یافت و حد تشخیص ۰/۰۱ میکرومولار برای دوپامین به دست آمد. الکتروکدکمانده‌ای اصلاح‌شده به روشنی بسیار خوبی پیک‌های ولت‌آمپرسنجی دوپامین و تریپتوفان را نشان داد، به گونه‌ای که آن را برای تشخیص دوپامین در حضور تریپتوفان در نمونه‌های واقعی مناسب می‌سازد. حساسیت بالا و تکرارپذیری خوب الکتروکدکمانده‌ای همراه با حد تشخیص پایین را می‌توان به عنوان ویژگی‌های برجسته این الکتروکدکمانده نام برد. این حسگر با موفقیت برای اندازه‌گیری دقیق مقدار دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های آمپول و ادرار به کار برده شد.

واژه‌های کلیدی: دوپامین، تریپتوفان، نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4 ، ولت‌آمپرسنجی

مقدمه

مغز یافت می‌شود مربوط به قسمت‌هایی است که تنظیم‌کننده حرکات، احساسات و عواطف است. دوپامین به عنوان پایدارکننده فعالیت‌های مغزی نقش بسیار مهمی در تنظیم جریان اطلاعات از مغز به سایر قسمت‌های بدن دارد.

دوپامین، نوعی انتقال‌دهنده عصبی از خانواده کاتکول-آمین‌ها در مغز است که به‌طور طبیعی، در بدن بسیاری از موجودهای زنده وجود دارد. ناحیه‌ای که دوپامین بیشتر در

و کارآمد برای اندازه‌گیری این دارو لازم است. روش‌های الکتروشیمیایی با الکترودهای اصلاح‌شده می‌توانند جایگزینی قوی برای روش‌های یادشده به حساب آیند [۱۰ تا ۱۶]. اصلاح سطح الکتروده موجب آسانی انتقال الکترون بین گونه آنالیت و الکتروده می‌شود. بنابراین، حساسیت و گزینش‌پذیری واکنش را افزایش می‌دهد [۱۷ تا ۲۲].

با پیشرفت روزافزون علم در جهان و پیدایش تحول‌های عظیمی که در چند دهه اخیر رخ داده است، گستره وسیعی از نانومواد به‌ویژه نانوذره‌ها با ویژگی‌های بسیار کاربردهای زیادی در روش‌های شیمی تجزیه پیدا کرده‌اند. اندازه کوچک نانوذره‌ها (به‌طورمعمول در گستره ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) موجب شده که ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و الکترونیکی بی‌مانندی را نشان دهند و به‌عنوان اصلاحگر در ساخت حسگرهای جدید و پیشرفته و به‌ویژه حسگرهای الکتروشیمیایی و زیست‌حسگرها بتوانند به‌کارگرفته شوند. امروزه دانشمندان از بین انواع متفاوت نانوذره‌ها، به نانوذره‌های اکسیدهای فلزی به‌دلیل ویژگی‌های بی‌همتا، به‌طور ویژه توجه دارند [۲۳ تا ۳۱].

کبات اکسید (Co_3O_4) یک ماده نیم‌رسانا از نوع p و سازگار با محیط‌زیست است [۳۲]. به‌دلیل در دسترس بودن، ارزانی تولید و پایداری از کبات اکسید در زمینه‌های متفاوتی مانند ذخیره انرژی [۳۳]، کاتالیست ناهمگن [۳۴]، حسگر [۳۵] و اصلاحگرهای الکتروشیمیایی [۳۶] استفاده می‌شود. ویژگی‌های این ترکیب به‌شدت به ریخت و اندازه ذره‌های این ترکیب وابسته است [۳۷]. در حال حاضر، روش‌های بسیاری برای تهیه این ترکیب وجود دارد. اما روش‌های موجود پیچیده هستند و نیاز به دمای به‌نسبت بالا دارند. در همین راستا، در این کار پژوهشی، یک مسیر حلال‌گرایی ساده و سازگار با زیست برای ساخت نانوجل‌های قاصدک-

همچنین، دوپامین تأثیر بسیار زیادی در واپایش حرکات دارد. دوپامین به‌عنوان یک پیام‌رسان، شباهت زیادی به آدرنالین دارد [۱]. در مواردی بیماران پارکینسونی به‌علت کمبود دوپامین در مغز به این بیماری دچار هستند. تریپتوفان یکی از بیست و دو آمینو اسید اصلی یاخته‌های زنده و از آمینو اسیدهای ضروری در رژیم غذایی انسان است که در موش‌ها نیز به‌عنوان یک فاکتور رشد شناسایی شده است. این آمینو اسید در ساختمان بسیاری از پروتئین‌ها وجود دارد و نیز در ساخت برخی میانجی‌های عصبی مانند سروتونین و کوآنزیم-هایی مانند نیاسین مؤثر است. بدن ما از راه تریپتوفان، سروتونین می‌سازد. سروتونین یکی از ناقل‌های عصبی فعال در سامانه عصبی مرکزی و دستگاه گوارش است. نقش سروتونین در لوله گوارش این است که هضم غذا را واپایش می‌کند درحالی که در سامانه عصبی مرکزی نقش واپایش خلق و خوی، خواب، اشتها، قدرت یادگیری و حافظه را بر عهده دارد. سروتونین همچنین، در ساخت استخوان‌ها نیز نقش دارد. کمبود این هورمون در خون موجب افزایش حالاتی مانند افسردگی، دل‌پره، دردهای میگرنی، فشارخون بالا و بی‌خوابی می‌شود [۲ تا ۴].

اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان از جنبه بالینی از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌هایی که تا به امروز برای اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان به‌کاربرده شده‌اند شامل سوانگاری مایع با کارایی بالا [۵]، طیف‌نورسنجی [۶]، الکتروکوج^۱ [۷]، لومینسانس شیمیایی [۸] و فلورسانس [۹] است. به هر حال این روش‌ها از معایبی مانند، قیمت بالا، زمان تجزیه بالا و نیاز به پیش‌پرداخت نمونه سخت و پیچیده و در برخی موارد حساسیت و گزینش‌پذیری پایین رنج می‌برند که موجب نامناسب بودن آن‌ها برای اندازه‌گیری روزانه شده است. یافتن روشی مناسب با حساسیت بالا، ساده

دستگاه‌های مورد استفاده

همه مطالعه‌های ولت‌آمپرسنجی با دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات (سما ۵۰۰، سامانه آنالیزور، ایران) انجام شد. اندازه‌گیری‌های ولت‌آمپرسنجی در یک سل سه الکترودی متشکل از الکتروود مرجع Ag/AgCl حاوی محلول اشباع پتاسیم کلرید، الکتروود کمکی سیم پلاتین و الکتروود کار کربن شیشه‌ای (اصلاح‌شده و یا اصلاح‌نشده) صورت گرفتند. برای تهیه محلول‌های بافر به‌عنوان الکتروولیت حامل در آزمایش‌های ولت‌آمپرسنجی، از دستگاه pH متر دیجیتال، مدل ۶۹۱ ساخت شرکت متروم کشور سوئیس، مجهز به الکتروود ترکیب کالومل شیشه‌ای برای تنظیم‌های pH استفاده شد. از دستگاه فراصوت مدل TOPSONIC ساخت کارخانه شرکت توسعه مافوق صوت برای تمیز کردن سطح الکتروودها، پخش بهتر نانوجل‌های قاصدکی و تهیه محلول‌های همگنی از نمونه‌های مورد آزمایش استفاده شد. تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با میکروسکوپ ساخت شرکت VEGA2 TESCAN جمهوری چک تهیه شدند.

ساخت نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4

برای تهیه نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 ابتدا، ۰/۱۵ گرم کبالت کلرید $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ ، ۰/۳ گرم اوره در ۱۰ میلی‌لیتر آب حل شد و سپس ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس مواد به دستگاه دم‌فشار منتقل و ۱۸ ساعت در دما $C^\circ 140$ قرار داده شد. رسوب به‌دست آمده با آب و اتانول شسته و به مدت ۳ ساعت در دمای $C^\circ 400$ کلسینه شد.

ساخت الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی برای تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، ابتدا

مانند Co_3O_4 ایجاد و از این نانوذره برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای^۲ (GCE) برای اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان استفاده شده است. نتیجه‌ها نشان دادند که الکتروود اصلاح‌شده اثر الکتروکاتالیستی برجسته‌ای نسبت به الکترواکسایش دوپامین و تریپتوفان نشان می‌دهد که منجر به بهبود قابل توجه پیک اکسایشی می‌شود. افزون‌بر آن، پایداری، طول عمر و خواص شیمیایی الکتروود اصلاح‌شده جدید بررسی شدند. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، روش الکتروشیمیایی جدید برای اندازه‌گیری تکرارپذیر و حساس دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های دارویی توسعه داده شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

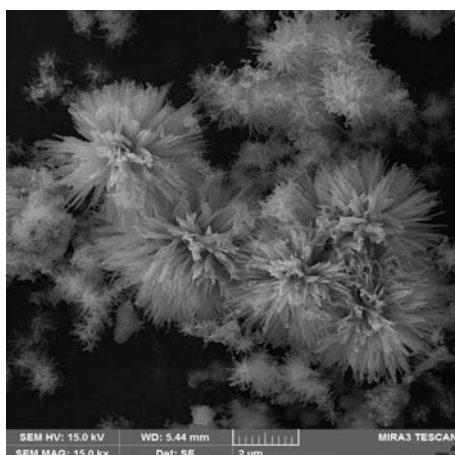
دوپامین، تریپتوفان، اتیلن گلیکول، اتانول و کبالت کلرید از شرکت سیگما آلدریج با خلوص ۹۹/۹۹٪ خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شدند. فسفریک اسید، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و پتاسیم هیدروکسید استفاده‌شده در تهیه بافرها، همگی از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹٪ خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. بافر فسفات با افزودن محلول‌های رقیق H_3PO_4 یا KOH به محلول ۰/۱ مولار نمک KH_2PO_4 (بافر فسفاتی) و تنظیم pH محلول به‌دست آمده با دستگاه pH متر تهیه شدند.

نمونه دارویی

آمپول دوپامین (۲۰۰ میلی‌گرم در ۵ میلی‌لیتر) از شرکت ایران دارو خریداری شدند. یک میلی‌لیتر از این آمپول در ۱۰ ml میلی‌لیتر محلول بافر فسفات با pH برابر با ۸ حل شد و در اندازه‌گیری‌های کمی با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی به کار گرفته شد.

1. Dandelion like Co_3O_4 nanoflower (DNF- Co_3O_4)

2. Glassy carbon electrode (GCE)



شکل ۲ تصویر SEM نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4

شکل ۳ طیف EDS نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوجل از عناصر کبالت و اکسیژن تشکیل شده است. با به‌کارگیری تجزیه عنصری (نگاشت^۱ EDS) مشخص می‌شود که پراگندگی ذره‌ها یکنواخت است.

اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح $\text{DNF-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$

شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده (b) و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجل

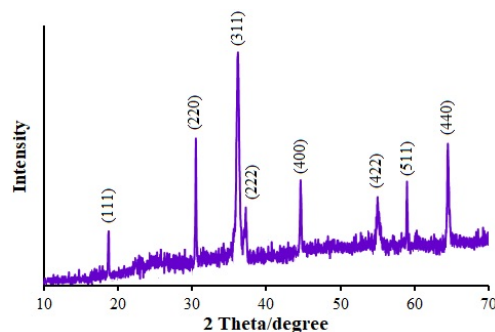
قاصدکمانند Co_3O_4 (DNF- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$) (a) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7$ را در حضور ۲۰۰/۰ میکرومولار دوپامین نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4 به الکتروکربن اصلاح‌نشده موجب افزایش جریان (افزایش حساسیت اندازه‌گیری) و کاهش اضافه ولتاژ اکسایش دوپامین به میزان ۱۱۰ میلی‌ولت می‌شود (فرایند اکسایش دوپامین در پتانسیل ۳۷۰ میلی‌ولت اتفاق می‌افتد).

۱ میلی‌گرم از نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4 وزن شد و داخل یک میکرولوله ریخته و به آن ۱ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. سپس، میکرولوله به مدت ۱ ساعت داخل حمام فراصوت گذاشته شد تا نانوجل قاصدکمانند به صورت یکنواخت پخش شود. پس‌از آن، حدود ۴ میکرولیتر از محلول داخل میکرولوله را با نمونه‌بردار روی کربن شیشه‌ای چکانده شد و ۲۰ دقیقه زمان داده شد تا الکتروکربن خشک شود.

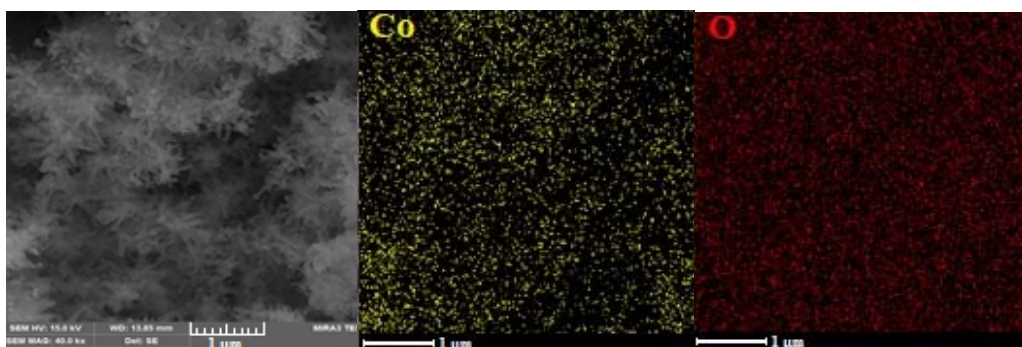
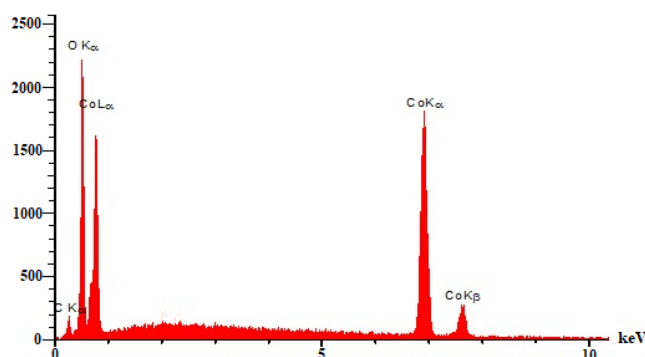
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4

الگوی XRD، نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4 در شکل ۱ نشان داده شده است که با نمونه استاندارد ترکیب مکعبی کبالت اکسید (Co_3O_4) (JSPDS NO. 47-1049) به‌طور کامل همخوانی دارد. به بیان دیگر، نانوذره‌های تهیه‌شده فقط از یک فاز (نانوبلور کبالت اکسید) تشکیل شده و خالص است. شکل ۲ نشان‌دهنده تصاویر SEM نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4 است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است ذره‌ها به صورت قاصدک و اندازه آن‌ها در گستره میکرو است. به دلیل ساختار شاخه‌ای، نمونه تخلخل بالایی دارد. با توجه به شکل ۲ اندازه شاخه از نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4 در حدود ۵۰ نانومتر است.



شکل ۱ الگوی XRD نانوجل قاصدکمانند Co_3O_4



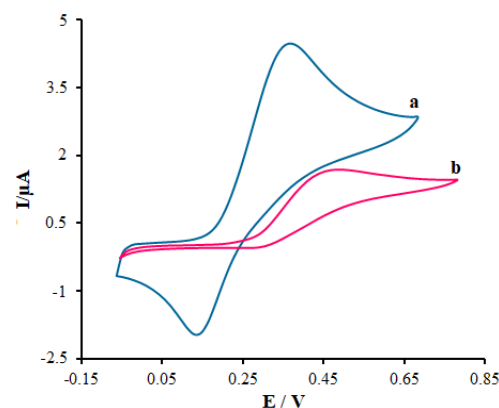
شکل ۳ طیف EDS و تجزیه عنصری (نگاشت EDS) نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4

اثر سرعت روبش پتانسیل در رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در

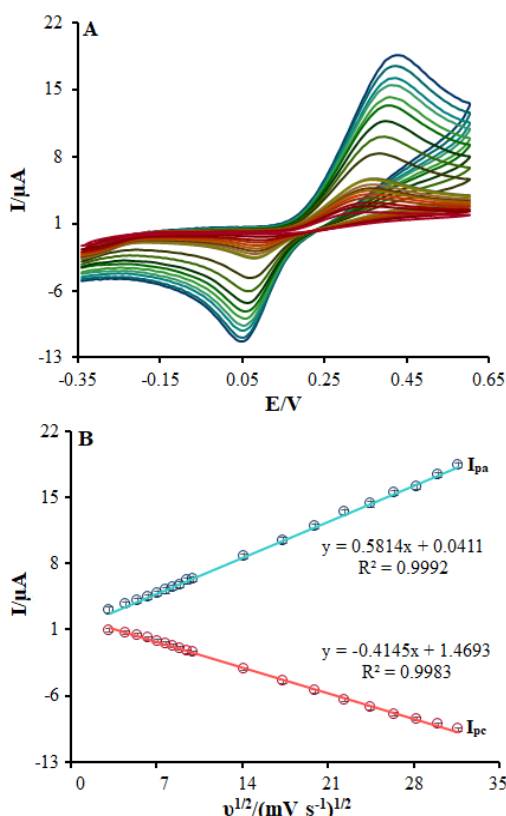
سطح $\text{DNF-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$

شکل ۵ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (DNF-) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ را در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با ۷٫۰ pH که نسبت به دوپامین $200 \mu\text{M}$ است، در سرعت‌های روبش متفاوت نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل پیک اکسایش دوپامین به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که بیانگر ایجاد محدودیت سینتیکی در واکنش الکتروشیمیایی است.

شکل ۵ نشان می‌دهد که نمودار تغییرهای جریان دماغه آندی و کاتدی مربوط به اکسایش و کاهش دوپامین به‌طور



شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده (b) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4 (a) در حضور $200 \mu\text{M}$ دوپامین، pH = ۷٫۰ در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت/ثانیه



شکل ۵ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای DNF-Co₃O₄/GCE در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ حاوی ۱۰۰٫۰ μM دوپامین در سرعت روبش‌های متفاوت (به ترتیب از پایین به بالا) ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ mVs⁻¹ (A) و نمودار تغییرهای جریان بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ حاوی ۱۰۰٫۰ μM دوپامین (B)

خطی متناسب با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل ($v^{1/2}$) در گستره ۱۰ تا ۱۰۰۰ mV s⁻¹، افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان بر پایه معادله راندلز-سویک (معادله ۱) نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده موردنظر، تحت واپایش انتقال جرم است و برای اکسایش به سمت الکتروود نفوذ می‌کند [۳۸].

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

که در این معادله n تعداد الکترون، D ضریب انتشار ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)، C غلظت گونه الکتروفعال در توده محلول (M) و v سرعت روبش پتانسیل است (Vs^{-1}). برای تعیین ضریب انتقال الکترون دوپامین در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند Co₃O₄ از منحنی تافل استفاده شد. شکل ۶ منحنی تافل به دست‌آمده برای الکتروود اصلاح‌شده در حضور ۱۰۰٪ میکرومولار دوپامین در سرعت روبش ۱۰ mV/s را با نمودار ولت‌آمپرسنجی روبش خطی نشان می‌دهد. شیب تافل به دست‌آمده برابر است با ۰٫۱۱۰۱ V، که نشان‌دهنده ماهیت مرحله تعیین‌کننده سرعت فرایند الکتروشیمیایی به صورت یک فرایند انتقال بار تک الکترونی است. مقدار ضریب انتقال (α) نیز برابر با ۰٫۴۶ به دست می‌آید [۳۸].

تحت واپایش نفوذ باشد، مقدارهای جریان برحسب زمان برپایه معادله کاترل ۲ به‌دست می‌آید [۳۸].

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

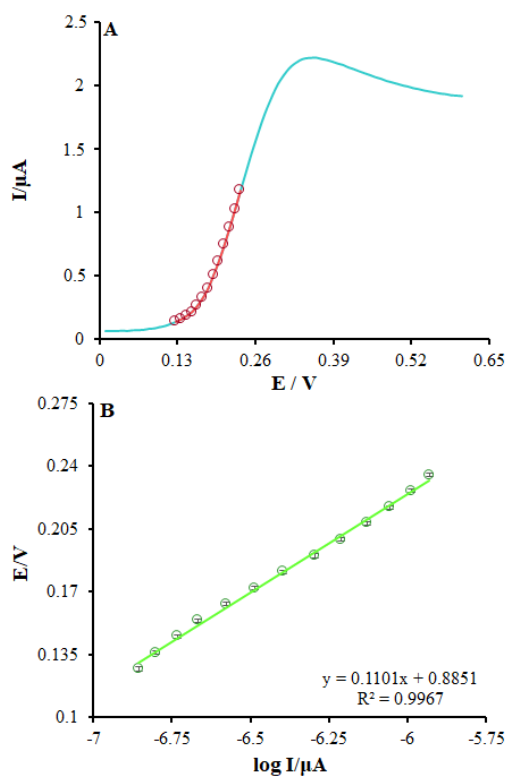
نمودار A شکل ۷ تغییرهای I-t را برای غلظت‌های متفاوت از دوپامین نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این تغییرها خطی هستند که بیانگر واپایش فرایند با نفوذ است. در نمودار B شکل ۷ تغییرهای شیب خطوط I-t^{1/2} برحسب غلظت دوپامین رسم شده است. از روی شیب نمودار به‌دست‌آمده و با استفاده از معادله کاترل، مقدار میانگین ضریب نفوذ دوپامین برابر با ۱۰^{-۵} cm²s^{-۱} × ۱/۶ به‌دست آمد.

بررسی اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین به روش ولت آمپرسنجی تپی تفاضلی

روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی با نمونه‌برداری از جریان در آخرین لحظات عمر تب پتانسیل، موجب می‌شود که بخش‌هایی از جریان خازنی که از تغییر مستمر پتانسیل در طول زمان نشأت می‌گیرند به مقدار قابل‌توجهی کاهش یابند و حساسیت روش افزایش یابد. بنابراین، برای اندازه‌گیری‌های کمی در این کار پژوهشی از روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی استفاده شد، تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده از ولتاموگرام‌های تپی تفاضلی در شکل ۸ آورده شده است. نمودار تغییرهای جریان نمودارهای ولت‌آمپرسنجی رسم‌شده بر حسب غلظت دوپامین دارای گستره خطی در غلظت‌های ۰/۱ تا ۹۰۰/۱۰ میکرومولار است. حد تشخیص در این روش ۰/۱ میکرومولار به‌دست آمد.

اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تربیتوفان به روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی

یکی از مشکل‌های اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های زیستی نزدیک‌بودن پتانسیل‌های اکسایش دوپامین و



شکل ۶ نمودار ولت‌آمپرسنجی روبش خطی DNF-Co₃O₄/GCE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH ۷/۰ حاوی ۱۰۰/۱۰ μM دوپامین در سرعت ۱۰ mV s⁻¹ (A) و نمودار تغییرهای پتانسیل پیک نسبت به لگاریتم جریان (B)

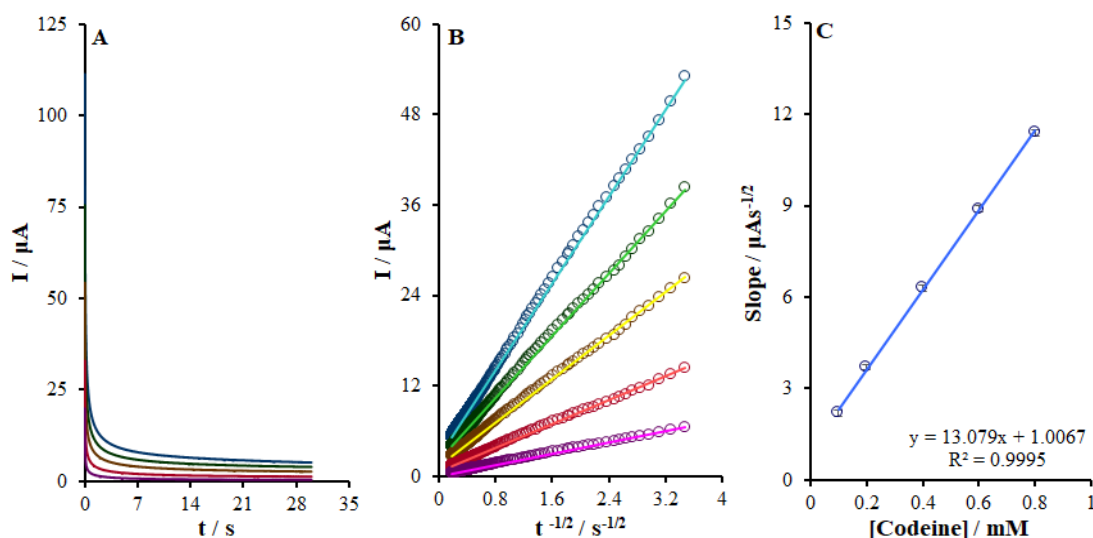
بررسی اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین به روش زمان-آمپرسنجی

اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح (DNF-Co₃O₄/GCE) با روش زمان‌آمپرسنجی نیز مطالعه شد. به این منظور، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از دوپامین در سل الکتروشیمیایی قرار گرفته، و با پله پتانسیل ۴۲۰ mV کروئوآمپروگرام‌ها رسم شدند (شکل ۷). داده‌های نمودارهای زمان‌آمپرسنجی به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که با افزایش غلظت دوپامین جریان زمان‌آمپرسنجی نیز افزایش می‌یابد و جریان نسبت به زمان روند نزولی دارد که به خوبی نمایانگر رفتار کاترلی در سطح الکتروکد است. در صورتی که فرایند موردنظر

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

گونه‌ها ثبت شد (شکل ۹). همان‌طور که مشاهده می‌شود دو نشانک مجزا برای این دو ترکیب مشاهده شده است. این تفاوت پتانسیل شرایط کافی برای تجزیه این دو ترکیب را به صورت هم‌زمان فراهم می‌سازد. در شکل‌های ۹-B و ۹-A، نمودار شدت جریان بر حسب غلظت برای هر دو گونه آورده شده است.

تریپتوفان است که مانع اندازه‌گیری دقیق دوپامین می‌شود. از این رو، با جداسازی این دو گونه روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، همپوشانی پیک‌های اکسایش دوپامین و تریپتوفان به‌طور قابل‌توجهی کاهش و جریان پیک اکسایش آن‌ها افزایش می‌یابد. برای بررسی امکان تجزیه هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان، نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی الکتروود اصلاح‌شده در حضور مقدار متفاوت این

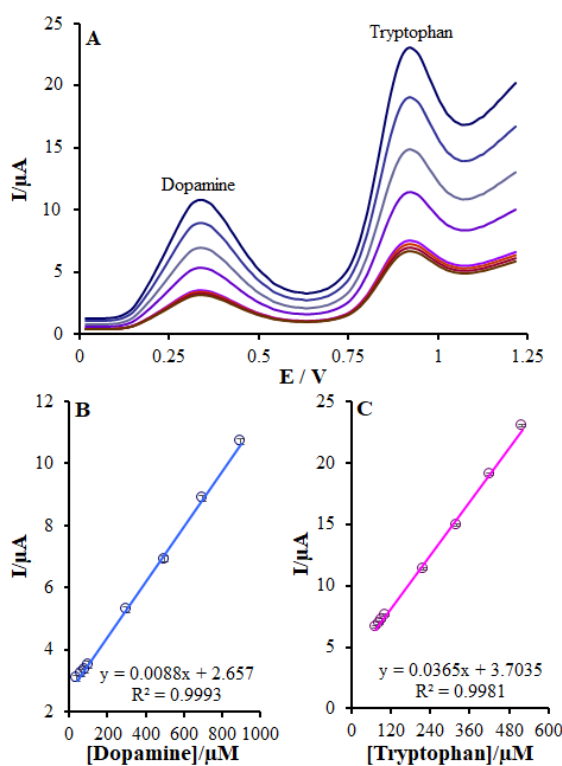


شکل ۷ نمودارهای زمان‌آمپرسنجی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده (DNF-Co₃O₄/GCE) در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ حاوی غلظت‌های متفاوت (۱) ۰٫۱، (۲) ۰٫۲، (۳) ۰٫۴، (۴) ۰٫۶ و (۵) ۰٫۸ میلی‌مولار دوپامین (به ترتیب از پایین به بالا) و پله پتانسیل ۴۲۰ mV (A)، (B) نمودار تغییرهای $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از نمودارهای زمان‌آمپرسنجی ۱ تا ۵ و نمودار شیب خطوط $I - t^{-1/2}$ بر حسب غلظت دوپامین در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ (C)

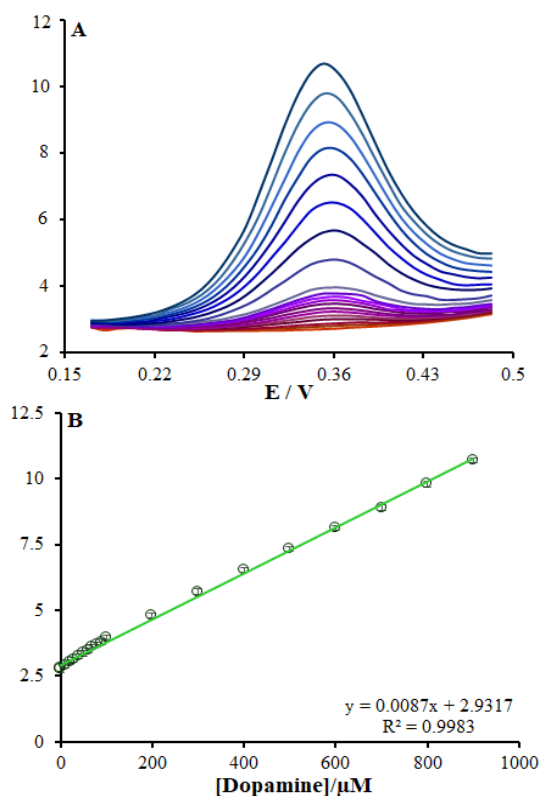
به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و با الکتروود ساخته‌شده اندازه‌گیری‌ها انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق شده هستند و بیانگر کارایی بالای الکتروود ساخته‌شده در اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های حقیقی هستند (جدول ۱).

تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای ارزیابی الکتروود ساخته‌شده برای سنجش دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های حقیقی، از الکتروود موردنظر برای اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار استفاده شد. بدین منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های حقیقی (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام گرفت)



شکل ۹ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی در محلول بافر فسفات ۰.۱ M با $\text{pH} = 7.0$ در سطح $\text{DNF-CO}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ در محلولی با غلظت‌های متفاوت از دوپامین و تریپتوفان به ترتیب از 4.0×10^{-7} ، 7.5×10^{-7} ، 1.15×10^{-6} ، 1.8×10^{-6} ، 2.7×10^{-6} ، 4.0×10^{-6} ، 5.5×10^{-6} و 8.0×10^{-6} مولار (A) و نمودار تغییرهای جریان نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی بر حسب غلظت دوپامین (B) و تریپتوفان (C)



شکل ۸ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی در محلول بافر فسفات ۰.۱ M با $\text{pH} = 7.0$ در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده $(\text{DNF-CO}_3\text{O}_4/\text{GCE})$ در غلظت‌های 1.0×10^{-7} ، 2.0×10^{-7} ، 3.0×10^{-7} ، 4.0×10^{-7} ، 5.0×10^{-7} ، 6.0×10^{-7} ، 7.0×10^{-7} ، 8.0×10^{-7} ، 9.0×10^{-7} و 1.0×10^{-6} میکرومولار دوپامین (به ترتیب از پایین به بالا) در محلول بافر فسفات ۰.۱ مولار با $\text{pH} = 7.0$ (A) و نمودار تغییرهای جریان بر حسب غلظت دوپامین در گستره غلظتی 0.1 تا 9.0×10^{-6} میکرومولار (B)

بررسی‌های الکتروشیمیایی نشان داد افزایش نانوجل قاصدک مانند CO_3O_4 موجب افزایش قابل توجه جریان پیک اکسایش دوپامین می‌شود. منحنی واسنجی برای دوپامین خطی در گستره غلظت 0.1 تا 9.0×10^{-6} میکرومولار و حد تشخیص 0.1 میکرومولار محاسبه شد. همچنین، این

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی یک روش ساده و کم هزینه برای ساخت نانوجل قاصدک مانند CO_3O_4 با روش حلال گرمایی گزارش شد. سپس، تعلیقه آن برای ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی حساس جدید به کار برده شد. نتیجه

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد برای همکاری و در اختیار قراردادن امکانات آزمایشگاهی کمال امتنان و تشکر را دارند.

الکتروود قابلیت جداسازی پیک دوپامین و تریپتوفان را نیز داشت. این نتیجه موجب می‌شود که به‌توان با این الکتروود این دو گونه را به‌طور هم‌زمان اندازه‌گیری کرد. به‌بیان‌دیگر، این حسگر قابلیت‌های زیادی برای تعیین دقیق دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های دارویی دارد.

جدول ۱ استفاده از DNF-CO₃O₄/GCE برای اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار (n=۵)

نمونه	غلظت افزوده‌شده (μM)		غلظت یافت‌شده* (μM)		درصد بازیابی	
	تریپتوفان	دوپامین	تریپتوفان	دوپامین	تریپتوفان	دوپامین
آمپول دوپامین	۰	۰	۰	۲,۵ ± ۰,۲	۰	۰
	۷,۵	۵,۰	۷,۴ ± ۰,۷	۵,۱ ± ۰,۴	۹۸,۶	۱۰۲,۰
	۱۲,۵	۱۰,۰	۱۲,۸ ± ۰,۲	۹,۹ ± ۰,۵	۱۰۲,۴	۹۹,۰
	۱۷,۵	۱۵,۰	۱۷,۴ ± ۰,۶	۱۴,۷ ± ۰,۳	۹۹,۴	۹۸,۰
	۲۲,۵	۲۰,۰	۲۲,۸ ± ۰,۵	۲۲,۷ ± ۰,۸	۱۰۱,۳	۱۰۰,۸
ادرار	۱۰,۰	۱۵,۰	۱۰,۲ ± ۰,۹	۱۴,۸ ± ۰,۶	۱۰۲,۰	۹۸,۶
	۲۰,۰	۲۵,۰	۲۰,۶ ± ۰,۴	۲۹,۴ ± ۰,۳	۱۰۳,۰	۹۹,۶
	۳۰,۰	۳۵,۰	۲۹,۳ ± ۰,۳	۳۵,۴ ± ۰,۴	۹۷,۶	۱۰۱,۱
	۴۰,۰	۴۵,۰	۴۰,۲ ± ۰,۶	۴۴,۶ ± ۰,۵	۱۰۰,۵	۹۹,۱

* انحراف استاندارد ± میانگین (برای پنج بار تکرار)

مراجع

- [1] Iranmanesh, T.; Foughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Hassani Nadiki, M.; Talanta 207, 120318, 2020.
- [2] Yılmaz, C.; Gökmen, V.; Food Chem. 243, 420-441, 2018.
- [3] Goya, R.N.; Bishnoi, S.; Chasta, H.; Abdul Aziz, M.; Oyama, M.; Talanta 85, 2626, 2011.
- [4] Chen, G.Y.; Zhong, W.; Zhou, Z.; Zhang, Q.; Anal. Chim. Acta. 1037, 200-215, 2018.
- [5] Fitznar, H.P.; Lobbes, J.M.; Kattner, G.; J. Chromatogr. A. 832, 123-140, 1999.
- [6] Reynolds, D.M.; Water Res. 37, 3055-3069, 2003.
- [7] Duan, H.; Wang, L.; Li, X.; Wang, Y.; Li, J.; Luo C.; Electrochim. Acta. A. 139, 374-391, 2015.
- [8] Fang, H.; Pajski, M.L.; Ross, A.E.; Venton, B.J.; Anal. Methods 5, 2704-2428, 2013.
- [9] Sikorska, E.; Gliszczynskaswiglo, A.; Insinskarak, M.; Khmelinskii, I.; Dekeukeleire, D.; Sikorski, M.; Anal. Chim. Acta. 613, 207-231, 2008.
- [10] Hajjar, Z.; Soltanali, S.; Tayyebi, S.; Masoumi, M.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 12, 71-78, 2018.
- [11] Rajaei, M.; Foughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Hassani Nadiki, H.; J. Mol. Liq. 284, 462-480, 2019.

- [12] Sheikh Mohseni, M.A.; Pirsa, S.; Anal. Bioanal. Electrochem 8, 777-789, 2016.
- [13] Jafari, S.; Dehghani, M.; Ghoreishi, E.S.; Nasirizadeh, N.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 13, 115-127, 2019.
- [14] Sheikh Mohseni, M.A.; Pirsa, S.; Electroanalysis 28, 2075-2080, 2016.
- [15] Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Hasani Nadiki, H.; Sens. Actuators B 285, 562-582, 2019.
- [16] Sharifi, K.; Pirsa, S.; Chem. Rev. Lett. 3, 192-201, 2020.
- [17] Motaharian, A.; Naseri, K.; Mehrpour, O.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 13, 65-76, 2019.
- [18] Alizadeh, N.; Pirsa, S.; Mani-Varnosfaderani, A.; Alizadeh, M.S.; IEEE Sens. J. 15, 4130-4136, 2015.
- [19] Safaei, M.; Foroughi, M.M.; Ebrahimpoor, N.; Jahani, Sh.; Omid, A.; Khatami, M.; Trends Anal. Chem. 118, 401-450, 2019.
- [20] Alizadeh, N.; Ataei, A.A.; Pirsa, S.; J. Iranian Chem. Soc. 12, 1585-1594, 2015.
- [21] Ahmadi, H.; Kargosha, K.; Hemmatkhan, P.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 11, 43-49, 2017.
- [22] Ghasemi, S.; Rezazadeh Bari, M.; Pirsa, S.; Amiri, S.; Carbohydr. Polym. 232, 115801, 2020.
- [23] Arefi Nia, N.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Rastakhiz, N.; J. Electrochem. Soc. 166, B489-B500, 2019.
- [24] Pirsa, S.; Heidari, H.; Lotfi, J.; IEEE Sens. J. 16, 2922-2928, 2016.
- [25] Pirsa, S.; Mohammad Nejad, F.; Sens. Rev. 37, 155-164, 2017.
- [26] Kamyabi, M.A.; Sharifi-Rad, S.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 10, 63-71, 2016.
- [27] Ahmadi, M.T.; Ismail, R.; Anwar, S.; "Handbook of Research on Nanoelectronic Sensor Modeling and Applications", Chap. 6, IGI Global, USA, 2017.
- [28] Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Rajaei, M.; J. Electrochem. Soc. 166, B1300-B1311, 2019.
- [29] Pirsa, S.; Zandi, M.; Almasi, H.; Hasanlu, S.; Sens. Lett. 13, 578-583, 2015.
- [30] Moosavi Keyesh, S.Z.; Mombeni Goodajdar, B.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 14, 19-27, 2020.
- [31] Pirsa, S.; Heidari, H.; Sens. Lett. 15, 19-24, 2017.
- [32] Torkzadeh-Mahani, R.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Kazemipour, M.; Hassani Nadiki, H.; Ultrason. Sonochem. 56, 183, 2019.
- [33] Koumoto, K.; Yanagida, H.; Commun. Am. Ceram. Soc. 64, C-156, 1981.
- [34] Jansson, J.; Palmqvist, A.E.C.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Österlund, L.; Thormählen, P.; Langer, V.; J. Catal. 211, 387, 2002.
- [35] Cao, A.M.; Hu, J.S.; Liang, H.P.; Song, W.G.; Wan, L.J.; He, X.L.; Gao, X.G.; Xia, S.H.; J. Phys. Chem. B 110, 15858T, 2006.
- [36] Bagheri, H.; Arab, S.M.; Khoshafar, H.; Afkhami, A.; New J. Chem. 39, 3875-3896, 2015.
- [37] Esfandyari, M.; Mosayebi, A.; Abedini, R.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 13, 113-125, 2019.
- [38] Bard, A.; Faulkner, L.; "Electrochemical methods fundamentals and applications", 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

Simultaneous determination of dopamine and tryptophan using modified glassy carbon electrode with dandelion like Co_3O_4 nanoflowers

Najmeh Sheybani¹, Shohreh Jahani², Mohammad Mehdi Foroughi^{3,*}

1. Ph.D Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Kerman Branch, Iran.
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Bam University of Medical Sciences, Bam, Iran.
3. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Kerman Branch, Kerman, Iran.

Abstract: In this work, glassy carbon electrode modified with dandelion like Co_3O_4 nanoflower was proposed as an electrochemical sensor to achieve a high-sensitivity electrochemical sensor. The morphology and purity of the synthesized nanoflowers were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Then electro-oxidation of the dopamine and tryptophan at the modified electrode surface was studied using cyclic voltammetry, chronoamperometry, and differential pulse voltammetry. Under optimized conditions, the differential pulse voltammetric pulse current increased with increasing dopamine concentration in the range of 0.1 to 0.900 μM and the detection limit of dopamine was calculated as 0.01 μM . The modified electrode showed a very good resolution between voltammetric peak of dopamine and tryptophan, making it suitable for detecting dopamine in the presence of tryptophan in real samples. High sensitivity and good repeatability of the electrode along with low detection limit can be considered as outstanding features of this electrode. This sensor was successfully used to accurately determination of dopamine and tryptophan in ampoules and urine samples.

Keywords: Dopamine, Tryptophan, Dandelion like Co_3O_4 nanoflower, Voltammetry.