الکترودهای صفحه چاپی اصلاح شده برای تعیین همزمان دوپامین و اوریک اسید در نمونه های سرم و ادرار

سید ضیا محمدی*+، الناز ریاحی پور
گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: فناوری چاپ روی صفحه به طور گسترده ای به عنوان ابزاری کارآمد برای تجزیه های الکتروشیمیایی نمونه های زیست محیطی، کلینیکی و مواد غذایی مورد استفاده قرار می گیرد. در کار حاضر، یک روش ساده و کم هزینه برای تعیین همزمان دوپامین و اوریک اسید با استفاده از تثبیت نانوذره‌های هسته پوسته مغناطیسی منگنز فریت روی سطح الکترود صفحه چاپی گزارش شده است. همچنین، سنجش الکتروتجزیه ای دوپامین در سطح الکترود اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفته است. پاسخ الکترود اصلاح شده در بازه‌ی غلظت ۱/۰ تا ۲۷۵/۰ میکرومولار خطی بود و حد تشخیص ۰/۲ میکرومولار به دست آمد. روش پیشنهادی به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری دوپامین و اوریک اسید در نمونه های سرم خون و ادرار انسان مورد استفاده قرار گرفت.

واژه های کلیدی: دوپامین؛ اوریک اسید؛ نانوذره‌های هسته پوسته مغناطیسی منگنز فریت؛ الکترود صفحه چاپی؛ ولتامتری.

KEYWORDS: *Dopamine; Uric acid, Magnetic core-shell nanoparticles; Screen-printed electrode; Voltammetry.*

مقدمه

دوپامین (DA) یک انتقال دهنده مهم عصبی است و متعلق به گروه کاتکول آمین ها بوده و نقش مهمی در سامانه اعصاب مرکزی، سامانه‌های کلیوی، هورمونی و قلب و شریان‌ها بازی می‌کند [۲، ۱]. اختلال در سامانه دوپامینرژیک در سامانه عصبی مرکزی با اختلال‌های عصبی مانند اسکیزوفرنی و بیماری پارکینسون ارتباط دارد [۳]. بنابراین، DA در پژوهش‌های زیست پزشکی مورد توجه جدی قرار گرفته و نیاز جدی برای ایجاد روش های حساس، انتخابی و قابل اعتماد برای اندازه گیری مستقیم DA وجود دارد.

اوریک اسید (UA) فراورده‌ی اولیه متابولیسم پورین است. سطح غیر طبیعی UA از نشانه‌های بروز بیماری‌هایی مانند نقرس، هیپرسیونیسم و سندرم Lesch-Nyhan می باشد. بنابراین سنجش غلظت UA در مایع‌های زیستی می تواند به عنوان یک هشدار اولیه برای ابتلا به این بیماری ها مورد استفاده قرار گیرد.

دوپامین و اوریک اسید به طور معمول با هم در نمونه‌های زیستی وجود دارند، بنابراین ساخت یک حسگر حساس برای تعیین همزمان دوپامین و اوریک اسید در کاربرد های تجزیه ای و پژوهش‌های تشخیصی بسیار دلخواه است. در سال‌های اخیر، روش‌های گوناگونی برای اندازه گیری همزمان این داروها گزارش شده است مانند روش‌های طیف بینی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، رزونانس پلاسمون سطحی، الکتروفورز موئینه‌ای و روش‌های

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: szmohammadi@yahoo.com

الکتروشیمیایی [۱۰-۴]. از میان این روش ها، روش الکتروشیمیایی به‌واسطه ویژگی هایی همچون اندازه گیری سریع، کم هزینه بودن، آسانی کار و بازدهی بالا توجه بیش‌تری را به خود جلب کرده است[۱۱].

الکترودهای صفحه چاپی کربنی (SPEs) یک‌بار مصرف در بسیاری از حوزه ها همچون زیست پزشکی، داروسازی، صنعت و محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. SPE ها به‌واسطه هزینه پایین آن‌ها، آسانی استفاده از آن‌ها و آسانی تولید تکرارپذیر آن‌ها می‌توانند به‌عنوان حسگرهای یکبار مصرف استفاده شوند. به تازگی، استفاده از SPEs به ویژه در کشورهای جهان سوم مرسوم شده است زیرا در آن‌جا دستیابی به حسگرهای ارزان قیمت، قابل اعتماد و قابل حمل برای مدیریت بهداشت و کنترل محیط زیست امری ضروری است. با این حال، قابلیت انتخاب پذیری و حساسیت مناسب هنوز یک چالش عمده برای توسعه حسگرهای الکتروشیمیایی است.

در سال‌های اخیر، نانوفناوری به‌طور موفقیت آمیزی برای تهیه مواد نانومقیاس با ویژگی‌های جدید گوناگون استفاده شده است و کاربردهای گوناگونی در حوزه های پژوهشی گوناگون دارد [۱۴، ۱۳]. برای نمونه، ویژگی‌های حسگرها و حسگرهای زیستی می تواند با استفاده از مواد نانومقیاس بهبود داده شود [۱۹-۱۵]. اصلاح الکترودها یک روش معمول برای بهبود کارآیی آن‌ها برای کاربرد در حوزه حسگرها می‌باشد.

نانوذره‌های هسته ـ پوسته به دلیل ویژگی های دوگانه ساختاری که از خود نشان داده اند، توجه بسیاری را به خود جلب نموده اند. مدت زیادی است که روش هم‌رسوبی شیمیایی برای تهیه مواد مغناطیسی در اندازه های نانومتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش می توان بر روی اندازه ی ذره‌ها و همگن بودن مخلوط کنترل داشت. نانوذره‌های هسته-پوسته همان‌گونه که از نام آن‌ها مشخص است از یک هسته (ماده ی مرکزی) و یک پوسته (پوشاننده ی ماده) تشکیل شده است، با این‌کار ویژگی‌های خوب هر دو ماده را در یک ماده با هم داریم. افزون بر آن امکان اصلاح سطح پوسته به راحتی وجود دارد و از نظر اقتصادی نیز دارای اهمیت است.

در کار پژوهشی حاضر، تلاش شده است تا نانوذره‌های مغناطیسی هسته-پوسته منگنز فریت سنتز شده و سپس از آن‌ها برای اصلاح سطح الکترود های صفحه چاپی استفاده شود و الکترود به دست آمده (MCNP/SPE) برای تعیین همزمان دوپامین و اوریک اسید در نمونه ی داروئی و ادرار انسانی به کار رود.

بخش تجربی

دستگاه های مورد استفاده

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات ـ گالوانواستات Autolab model 302N Eco Chemi B.V.A و با استفاده از یک سل سه الکترودی ساخت شرکت آذر الکترود انجام شد. برای تنظیم pH از دستگاه pH متر مدل 827 ساخت شرکت متروم کشور سوئیس استفاده شد. از دستگاه حمام فراصوت ساخت شرکت فالک ایتالیا، مدل LBS2 برای حل کردن نمونه ها استفاده شد. از الکترودهای صفحه چاپی گرافیتی اصلاح شده و اصلاح نشده به عنوان الکترود کار استفاده شد و از شرکت DropSens اسپانیا تهیه شد. از ترازوی تجزیه ای ساخت کارخانه متلر سوئیس مدل AE-160 با دقت یک ده هزارم گرم برای توزین مواد استفاده شد. از یک آون آزمایشگاهی ساخت شرکت فن آزماگستر ایران برای خشک کردن مواد و از یک کوره الکتریکی ساخت شرکت شیماز ایران برای کلسینه کردن مواد استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی با یک دستگاه Cam Scan مدل MV2300 ساخت کشور انگلستان گرفته شد.

مواد شیمیایی مورد استفاده

دوپامین، اوریک اسید، نیتریک اسید، سدیم دی هیدروژن فسفات، دی پتاسیم هیدروژن فسفات و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

نانوذره‌های هسته ـ پوسته منگنز فریت اصلاح شده با (۳-آمینوپروپیل) تری متوکسی سیلان مطابق با روش کار آورده شده در مقاله پی‌شی‌ن سنتز شد [۲۰]. به‌طور خلاصه، ۴/۹ گرم منگنز نیترات و ۱۳/۴ گرم آهن(III) نیترات در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به مخلوطی از ۴/۲ گرم سدیم هیدرواکسید و ۳ میلی لیتر اتیلن دی آمین در ۷۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده می‌شود. این محلول برای مدت یک ساعت در دمای ۹۰ °C گرما داده شده تا واکنش کامل شود. سپس مخلوط با یک کاغذ صافی، صاف شده و با عبور ۲۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شده و به مدت ۴ ساعت در درون آون آزمایشگاهی در دمای ۸۰°C خشک شد. پودر به دست آمده درون یک کوره قرار گرفته و با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس رسانده شد و به مدت یک ساعت در این دما کلسینه شد. در ادامه کار، ۳۰ میلی لیتر آب مقطر، ۳۰ میلی لیتر اتانول، ۴ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان

و ۴ میلی لیتر تریتون x-۱۱۴ با یک‌دیگر مخلوط شده و ۱/۸ گرم نانوذره‌های منگنز فریت به آن افزوده شد و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. در پایان رسوب با استفاده از یک مگنت جمع آوری شده و با آب بدون یون شسته و خشک شد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نانوذره‌های هسته ـ پوسته منگنز فریت اصلاح شده را نشان می دهد.

تهیه نمونه های حقیقی

تنها مرحله آماده سازی نمونه سرم، رقیق کردن ده برابری آن با محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=۷/۰) بود. برای اندازه‌گیری، حجم مناسبی از نمونه سرم رقیق شده به سل الکتروشیمیایی منتقل شد.

نمونه ادرار بلافاصله بعد از جمع آوری در یخچال نگه داری شد. ۲۰ میلی لیتر از نمونه به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول روئی با استفاده از یک صافی ۰/۴۵ میکرومتر صاف شد. برای اندازه گیری، حجم‌های گوناگونی از آن به درون بالن های حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل و با محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=۷/۰) به حجم رسانده شد.

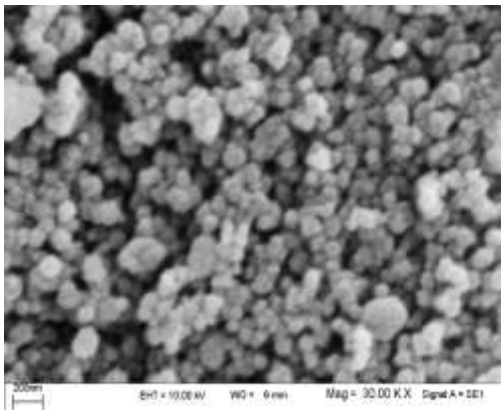
تهیه الکترودهای صفحه چاپی گرافیتی اصلاح شده

۱ میلی گرم نانوذره‌های هسته ـ پوسته منگنز فریت به یک میکروتیوب دارای ۱ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه درون حمام فراصوت گذاشته شد تا نانوذره‌های به صورت یکنواخت پخش شوند. در ادامه ۵ میکرولیتر از محلول داخل میکروتیوب روی قسمت الکترود کار الکترود صفحه چاپی چکانده و به مدت ۲۰ دقیقه درنگ شد تا الکترود خشک شود.

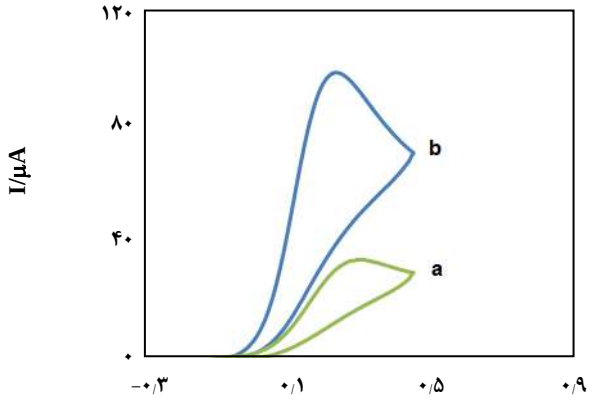
نتیجه‌ها و بحث

اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین در سطح MCNP/SPE

شکل ۲ ولتاموگرام های چرخه‌ای الکترود صفحه چاپی اصلاح شده (b) و الکترود صفحه چاپی اصلاح نشده (a) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=۷/۰) و در حضور ۱۵۰/۰ میکرومولار دوپامین را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود تثبیت نانوذره‌های هسته ـ پوسته منگنز فریت روی سطح الکترود صفحه چاپی باعث افزایش حساسیت اندازه‌گیری و همچنین کاهش اضافه ولتاژ اکسایش دوپامین می‌شود.



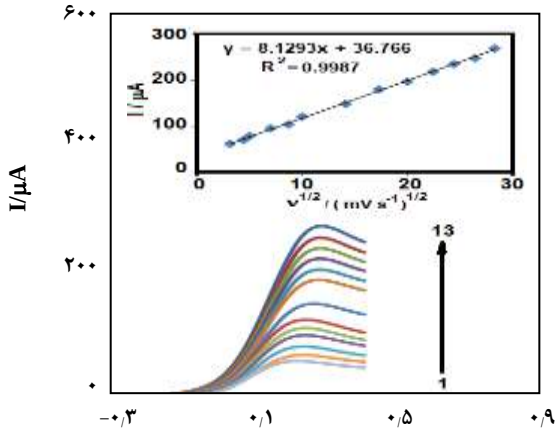
شکل ۱ـ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نانوذره‌های هسته پوسته مغناطیسی منگنز فریت



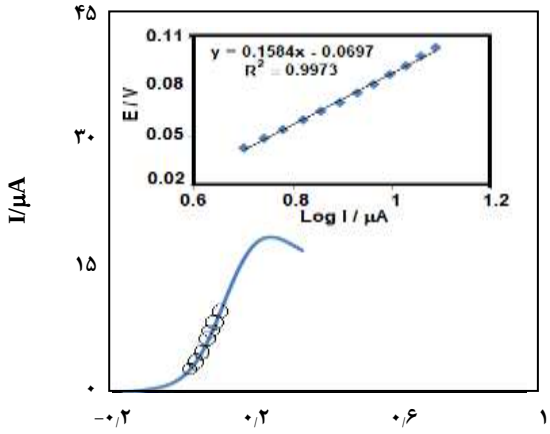
شکل ۲ـ ولتاموگرام های چرخه ای الکترود صفحه چاپی اصلاح نشده در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۰) (a) و الکترود صفحه چاپی اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۰) (b). در هر دو حالت محلول دارای ۱۵۰/۰ μM دوپامین و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه بود.

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

برای بررسی فرایند اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح الکترود صفحه چاپی اصلاح شده از روش ولتامتری روبش خطی استفاده شد. شکل ۳ ولتاموگرام های روبش خطی الکترود اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=۷/۰) که نسبت به دوپامین ۱۵۰/۰ μM می باشد را در سرعت های روبش گوناگون نشان می دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش سرعت روبش، پتانسیل پیک اکسایش دوپامین به سمت پتانسیل های مثبت تر جابه جا می شود که نشان دهنده ایجاد محدودیت سینتیکی



شکل ۳ـ ولتاموگرام‌های روبش خطی ۱۵۰/۰ میکرومولار دوپامین در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۰) در سرعت‌های روبش گوناگون، اعداد ۱۳-۱ به ترتیب مربوط هستند به سرعت‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ $mV\ s^{-1}$. پیوست: تغییرهای جریان بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل.



شکل ۴ـ ولتاموگرام روبش خطی ۱۵۰/۰ میکرومولار دوپامین در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۰) در سرعت روبش $5\ mV\ s^{-1}$. ضمیمه: تغییرهای پتانسیل در مقابل لگاریتم جریان (نمودار تافل).

در واکنش الکتروشیمیایی می باشد. تغییرهای جریان دماغه آندی مربوط به اکسایش دوپامین در پی‌وست شکل ۳ دی‌ده می‌شود که به‌طور خطی متناسب با ریشه ی دوم سرعت روبش پتانسیل ($v^{1/2}$) ، افزایش می‌یابد. بنابراین براساس معادله ی راندلز ـ سویک می‌توان نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروکاتالیستی دوپامین در سطح الکترود صفحه چاپی اصلاح شده، در کنترل انتقال جرم بوده و گونه برای اکسایش به سمت الکترود نفوذ می کند [۲۱].

با استفاده از داده های قسمت بالارونده منحنی جریان ولتاژ ثبت شده در سرعت روبش ۵ میلی ولت بر ثانیه (شکل ۳) نمودار تافل ترسیم شد (شکل ۴). قسمت بالا رونده شکل ۴ که با دایره مشخص شده است به عنوان ناحیه تافل شناخته شده و تحت تأثیر سینتیک انتقال الکترون بین ماده مورد نظر و سطح الکترود می‌باشد. شیب تافل به‌دست آمده (۰/۱۵۸۴) بخوبی با مبادله یک الکترون در مرحله تعیین کننده سرعت در توافق بوده [۲۱] و ضریب انتقال بار برای دوپامین ۰/۶۳ محاسبه شد.

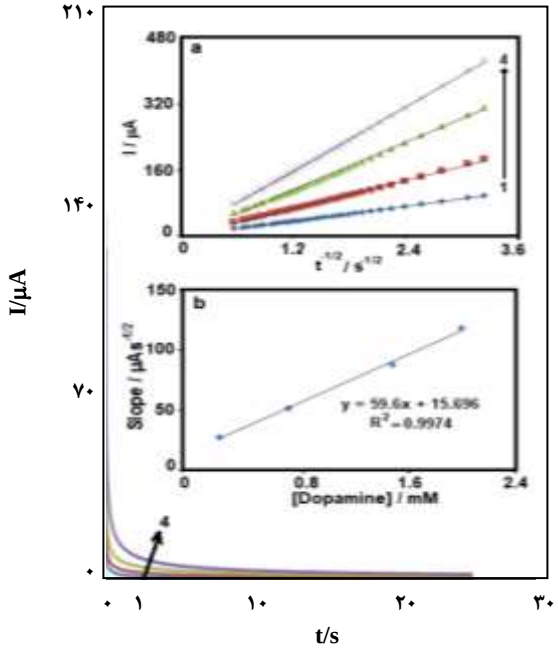
اندازه گیری های کرونوآمپرومتری

اکسایش الکتروکاتالیزی دوپامین در سطح الکترود اصلاح شده با روش کرونوآمپرومتری نیز مطالعه شد. برای انجام این مطالعه، غلظت های گوناگون دوپامین در سل الکتروشیمیایی ریخته و با پله پتانسیل ۳۵۰ mV کرونوآمپروگرام ها رسم شدند (شکل ۵).

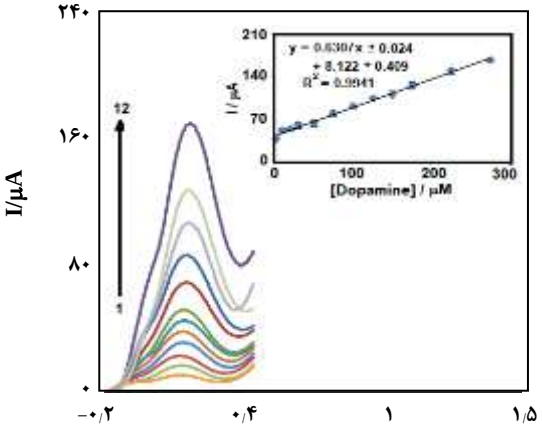
کرونوآمپروگرام های به‌دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت دوپامین، جریان کرونوآمپرومتری نیز افزایش یافته و نسبت به زمان روند کاهشی دارد که به خوبی نشاندهنده رفتار کاترلی در سطح الکترود است. ضمیمه ی a شکل ۵ تغییرهای $I\text{-}t^{-1/2}$ را نشان می‌دهد. این تغییرها خطی بوده که نشان دهنده تحت کنترل بودن فرایند توسط نفوذ می باشد. در ضمیمه ی b شکل ۵ تغییرها شیب خطوط $I\text{-}t^{-1/2}$ برحسب غلظت دوپامین رسم شده است. با استفاده از شیب نمودار به دست آمده و معادله ی کاترل، مقدار میانگین ضریب نفوذ دوپامین، $۳/۰۴ \times ۱۰^{-۶}\ cm^2s^{-1}$ به دست آمد.

بررسی ارقام شایستگی روش

از آنجایی که روش ولتامتری پالس تفاضلی می تواند با حساسیت بیش‌تری غلظت آنالیت را اندازه گیری نماید، برای بررسی گستره خطی روش از این روش استفاده شد. برای مشخص کردن گستره خطی روش، تغییرهای جریان الکترود برای غلظت‌های گوناگون دوپامین اندازه گیری شد. تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از ولتاموگرام های پالس تفاضلی (شکل ۶) (پتانسیل اولیه= ۰/۰۵- ولت، پتانسیل نهایی= ۰/۳۸ ولت، پله پتانسیل= ۰/۰۱ ولت، دامنه پالس= ۰/۰۲۵ ولت) نشان داد که تغییرهای جریان ولتاموگرام بر حسب غلظت دوپامین در بازه‌ی غلظتی ۲۷۵/۰-۱/۰ میکرومولار خطی می باشد. حد تشخیص بر اساس



شکل ۵- کرونوآمپروگرام های غلظت های متفاوت دوپامین در محلول بافر فسفات M ۰/۱ (pH=۷/۰) با پله پتانسیل ۳۵۰ میلی ولت. عددهای ۱ تا ۴ به ترتیب به غلظت‌های ۰/۳، ۰/۷، ۱/۵ و ۲/۰ میلی مولار مربوط هستند. پیوست‌ها (a) تغییرهای $I - t^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام های ۴-۱ و (b) شیب خطوط $I - t^{-1/2}$ بر حسب غلظت دوپامین.



شکل ۶- ولتاموگرام های پالس تفاضلی غلظت‌های گوناگون دوپامین در محلول بافر فسفات M ۰/۱ (pH=۷/۰)، شماره ۱ تا ۱۲ به ترتیب مربوط به غلظت های ۰/۱، ۰/۱۰، ۰/۲۰، ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۰/۷۵، ۰/۱۰۰، ۰/۱۲۵، ۰/۱۵۰، ۰/۱۷۵، ۰/۲۲۵ و ۰/۲۷۵ میکرومولار دوپامین در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH=۷/۰) می باشد. پیوست: تغییرهای جریان بر حسب غلظت دوپامین در بازه‌ی غلظتی ۰/۲۷۵-۰/۱ میکرومولار.

سه برابر انحراف استاندارد محلول شاهد، ۰/۲ میکرومولار محاسبه شد. انحراف استاندارد نسبی برای هفت اندازه گیری متوالی ۰/۵۰ میکرومولار دوپامین ۳/۱ درصد به دست آمد. ارقام شایستگی روش ارایه شده در این مقاله با سایر روش‌های گزارش شده در مقاله‌ها مقایسه و در جدول۱ آورده شده است [۲۴-۱،۲۲]. همان‌گونه که دیده می شود کار حاضر در مقایسه با سایر کارهای گزارش شده در جدول ۱، حد تشخیص پایین تری دارد.

تعیین همزمان دوپامین و اوریک اسید

یکی از هدف‌های این مطالعه اندازه گیری‌های همزمان دوپامین و اوریک اسید بود. برای این منظور، محلول‌هایی از دوپامین و اوریک اسید با غلظت های گوناگون تهیه و به سل الکتروشیمی منتقل شد و تغییرهای جریان الکترود برای غلظت‌های گوناگون اندازه گیری شد. در نتیجه، دو پیک آندی در پتانسیل های ۲۳۰ و ۳۹۰ میلی ولت به ترتیب مربوط به اکسایش دوپامین و اوریک اسید به دست آمد که نشاندهنده این است که اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید روی سطح الکترود MCNP/SPE ممکن است (شکل ۷).

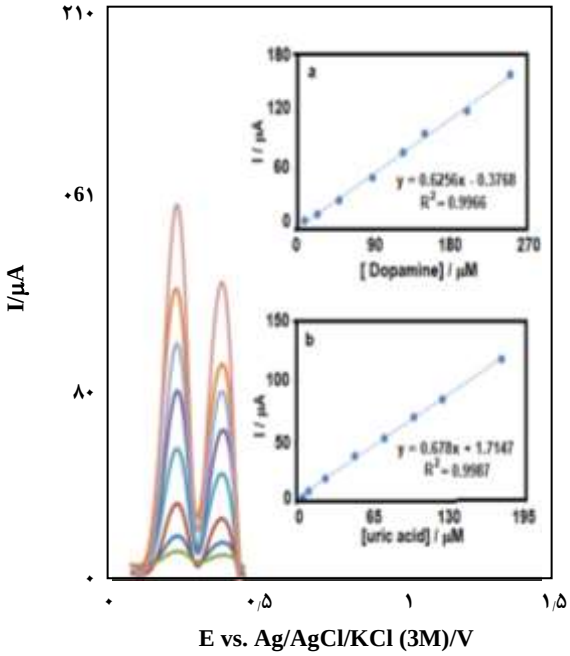
تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از ولتاموگرام های پالس تفاضلی (شکل ۷) نشان داد که تغییرهای جریان ولتاموگرام ها بر حسب غلظت دوپامین و اوریک اسید به ترتیب در بازه‌ی غلظتی ۰/۲۵۰-۰/۱۰ و ۰/۱۷۵-۰/۵ میکرومولار خطی می باشد. در حالت اندازه گیری همزمان دو ترکیب حساسیت برای اندازه گیری دوپامین ۰/۶۲۵۶ μAμmol/L به‌دست آمد درحالی که حساسیت برای اندازه گیری دوپامین بدون اوریک اسید ۰/۶۳۰۷ μAμmol/L به‌دست آمد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اندازه‌گیری‌های مستقل یا همزمان دوپامین و اوریک اسید امکان پذیر است.

تجزیه نمونه های حقیقی

برای ارزیابی الکترود ساخته شده برای سنجش همزمان دوپامین و اوریک اسید در نمونه های حقیقی، از الکترود مورد نظر برای اندازه گیری دوپامین و اوریک اسید در نمونه های سرم خون و ادرار استفاده شد. برای انجام این ارزیابی حجم های مشخصی از نمونه‌های حقیقی به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و اندازه‌گیری‌ها انجام شد. از آنجاییکه در نمونه سرم دوپامین و اوریک اسید وجود نداشت به نمونه سرم مقدارهای گوناگونی از دوپامین و اوریک اسید استاندارد افزوده شده و سپس درصد بازیابی دوپامین و اوریک اسید

جدول ۱ـ مقایسه ارقام شایستگی روش این پژوهش با سایر روش‌های گزارش شده در مقاله‌ها برای اندازه گیری دوپامین.

الکترود	اصلاحگر	حد تشخیص (µM)	گستره خطی (µM)	مرجع
الکترود خمیر کربنی	نانولوله کربنی چند دیواره	۱/۰	۳۰/۰–۸۰۰/۰	[۱]
الکترود خمیر کربنی	۵ ـ آمینو ـ ′۳ و′۴ ـ دی متیل ـ بی فنیل ـ ۲ ـ ال	۰/۵۷	۱/۲–۹۰۰/۰	[۲۳]
الکترود کربن شیشه ای	۲ ـ آمینو ـ ۱و۳و۴ ـ تیا دی آزول	۰/۳۳	۵/۰–۵۰/۰	[۲۴]
الکترود خمیر کربنی	نانوذره‌های زیرکونیم اکسید و مایع یونی	۰/۵	۱/۰–۹۰۰/۰	[۲۵]
الکترود صفحه چاپی	نانوذره‌های هسته پوسته مغناطیسی منگنز– فریت	۰/۲	۱/۰–۲۷۵/۰	کار حاضر



شکل ۷- ولتاموگرام های پالس تفاضلی غلظت‌های گوناگون از مخلوط اوریک اسید + دوپامین در محلول بافر فسفات ۰/۱ M (pH=۷/۰). غلظتها به ترتیب از پایین به بالا عبارتند از: ۵/۰+۱۰/۰، ۱۰/۰+۲۵/۰، ۲۵/۰+ ۵۰/۰، ۵۰/۰+ ۹۰/۰، ۷۵/۰+ ۱۲۵/۰، ۱۰۰/۰+ ۱۵۰/۰، ۱۲۵/۰+۲۰۰/۰ و ۱۷۵/۰+۲۵۰/۰ میکرومولار. پیوست a: تغییرهای جریان بر حسب غلظت دوپامین در بازه‌ی غلظتی ۲۵۰/۰–۱۰/۰ میکرومولار، پیوست b: تغییرهای جریان بر حسب غلظت اوریک اسید در بازه‌ی غلظتی ۱۷۵/۰–۵/۰ میکرومولار.

اندازه گرفته شد. همچنین، از آنجایی که در نمونه ادرار دوپامین وجود نداشت به نمونه ادرار مقدارهای گوناگونی از دوپامین استاندارد افزوده شده و سپس درصد بازیابی دوپامین اندازه گرفته شد. برای جلوگیری از مزاحمت بافت نمونه، مقدار دوپامین و اوریک اسید در نمونه‌ها با استفاده از روش افزایش استاندارد مورد اندازه گیری قرار گرفت. همان‌گونه که از نتیجه‌ها ارایه شده در جدول ۲ مشخص است، دوپامین و اوریک اسید با درصد های بازیابی قابل پذیرشی اندازه گیری شدند که بیانگر کارآیی بالای الکترود ساخته شده در اندازه گیری دوپامین و اوریک اسید در نمونه های حقیقی می باشد. هر اندازه گیری پنج بار شد و درصد انحراف استاندارد نسبی محاسبه و در جدول ۲ ارایه شده است.

نتیجه گیری

نتیجه‌های به دست آمده از ای‌ن کار نشان داد که با به کاربردن نانوذره‌های هسته پوسته مغناطیسی منگنز فریت به عنوان اصلاح کننده الکترود صفحه چاپی، یک حسگر جدید توسعه داده شد که با استفاده از آن می توان با حساسیت مناسب دوپامین و اوریک اسید را در نمونه های سرم خون و ادرار اندازه گیری کرد. روش ارایه شده در کار حاضر نوی‌ن، ساده، قابل حمل، ارزان و آسان برای ساخت و استفاده می‌باشد. به‌واسطه ویژگی‌های بی‌مانند نانوذره‌های هسته ـ پوسته مغناطیسی منگنز فریت، الکترود اصلاح شده فعالیت الکتروشیمیایی چشمگیری نسبت به اکسایش دوپامین و اوریک اسید نشان داد. گستره دینامیکی خطی ۲۷۵/۰–۱/۰ میکرومولار و حد تشخیص ۰/۲ میکرومولار برای دوپامین به‌دست آمد. انحراف استاندارد نسبی هفت اندازه گیری متوالی غلظت ۵۰/۰ میکرومولار دوپامین ۳/۱ درصد به دست آمد.

قدردانی

نوی‌سندگان از دانشگاه پیام نور به‌خاطر حمایت مادی و معنوی از ای‌ن پژوهش کمال تشکر را دارد.

جدول ۲ـ کاربرد الکترود اصلاح شده برای اندازه گیری دوپامین و اوریک اسید در نمونه های حقیقی (n=۵).

نمونه	غلظت افزوده شده (µM)		غلظت یافت شده (µM)		درصد بازیابی(%)		انحراف استاندارد(%)	
	دوپامین	اوریک اسید	دوپامین	اوریک اسید	دوپامین	اوریک اسید	دوپامین	اوریک اسید
سرم	۰/۰۰	۰/۰۰	یافت نشد	یافت نشد	---	---	---	---
	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۸۵	۱۰/۲۰	۹۸/۵	۱۰۲/۰	۲/۷	۳/۳
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۹/۵۴	۱۹/۶۵	۹۷/۷	۹۸/۲	۳/۲	۲/۹
	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۳۰/۹۳	۲۸/۹۵	۱۰۳/۱	۹۶/۵	۲/۴	۲/۷
	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۴۸/۴۰	۵۱/۷۲	۹۶/۸	۱۰۳/۴	۲/۱	۲/۰
ادرار	۰/۰۰	۰/۰۰	یافت نشد	۹/۴۵	---	---	---	۲/۸
	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۹/۷۲	۱۹/۸۰	۹۷/۲	۱۰۳/۵	۳/۲	۳/۱
	۲۰/۰۰	۲۰/۰۰	۲۰/۵۷	۲۹/۲۶	۱۰۲/۸	۹۹/۱	۲/۹	۲/۵
	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۳۱/۰۷	۴۰/۱۹	۱۰۳/۶	۱۰۲/۵	۲/۶	۲/۸
	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۴۸/۷۳	۵۹/۴۱	۹۷/۵	۹۹/۹	۲/۵	۲/۲

فهرست نمادها

دوپامین	DA
اوریک اسید	UA
الکترود صفحه چاپی	SPE
الکترودهای صفحه چاپی	SPEs
الکترود صفحه چاپی اصلاح شده با نانوذره‌های مغناطیسی هسته ـ پوسته منگنز فریت	MCNP/SPE

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۸

مراجع

[1] Mazloum-Ardakani M., Abolhasani M., Mirjalili B.-F., Sheikh-Mohseni M.A., Dehghani-Firouzabadi A., Khoshroo A., Electrocatalysis of Dopamine in the Presence of Uric Acid and Folic Acid on Modified Carbon Nanotube Paste Electrode, *Chinese Journal of Catalysis*, **35**: 201–209 (2014).

[2] Michael D.J., Wightman R.M., Electrochemical Monitoring of Biogenic Amine Neurotransmission in Real-Time, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **19**: 33–46 (1999).

[3] Peltola E., Heikkinen J.J., Sovanto K., Sainio S., Aarva A., Franssila S., Jokinen V., Laurila T., SU-8 Based Pyrolytic Carbon for the Electrochemical Detection of Dopamine, *Journal of Materials Chemistry B*, **5**: 9033–9044 (2017).

[4] Noroozifar M., Khorasani-Motlagh M., Akbari R., Parizi, M.B., Simultaneous and Sensitive Determination of a Quaternary Mixture of AA, DA, UA and Trp Using a Modified GCE by Iron Ion-Doped Natrolite Zeolite-Multiwall Carbon Nanotube, *Biosensensors and Bioelectronics*, **28**: 56–63 (2011).

[5] Rohani Moghadam M., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., Shahbazikhah P., Chemometricassisted Kinetic-Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Uric Acid and Dopamine, *Analytical Biochememistry*, **410**: 289–295 (2011).

[6] Ferry B., Gifu E.P., Sandu I., Denoroy L., Parrot S., Analysis of Microdialysate Monoamines, Including Noradrenaline, Dopamine and Serotonin, Using Capillary Ultrahigh Performance Liquid Chromatography and Electrochemical Detection, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **951**: 52–57 (2014).

[7] Kumbhat S., Dhesingh R.S., Kima S.J., Gobi K.V., Joshi V., Miura N., Surface Plasmon Resonance Biosensor for Dopamine Using D3 Dopamine Receptor as a Biorecognition Molecule, *Biosensensor and Bioelectronics*, **23**: 421–427 (2007).

[8] Zhao M., Zhou M.F., Feng H., Cong X.X., Wang X.L., Determination of Tryptophan, Glutathione, and Uric Acid in Human Whole Blood Extract by Capillary Electrophoresis with a One-Step Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Microelectrode, *Chromatographia*, **79**: 911–918 (2016).

[9] Chen R.W., Wang Y.Z., Liu Y., Li J.H., Selective Electrochemical Detection of Dopamine Using Nitrogen-Doped Graphene/Manganese Monoxide Composites, *RSC Advances*, **5**: 85065–85072 (2015).

[10] Tian X.Q., Cheng C.M., Yuan H.Y., Du J., Xiao D., Xie S.P., Choi M.M.F., Simultaneous Determination of L-Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid With Gold Nanoparticles–B-Cyclodextrin–Graphene-Modified Electrode by Square Wave Voltammetry, *Talanta*, **93**: 79–85 (2012).

[11] Chen J., He P., Bai H., He S., Zhang T., Zhang X., Dong F., Poly(β-cyclodextrin)/Carbon Quantum Dots Modified Glassy Carbon Electrode: Preparation, Characterization and Simultaneous Electrochemical Determination of Dopamine, Uric Acid and Tryptophan, *Sensors and Actuatators B: Chemical*, **252**: 9–16 (2017).

[12] Khairy M., Mahmouda B.G., Banks C.E., Simultaneous Determination of Codeine and Its Co-Formulated Drugs Acetaminophen and Caffeine by Utilising Cerium Oxide Nanoparticles Modified Screen-Printed Electrode, *Sensors and Actuatators B: Chemical*, **259**: 142–154 (2018).

[13] Mohammadi S.Z., Beitollahi H., Bani Asadi E., Electrochemical Determination of Hydrazine Using a ZrO_2 Nanoparticles-Modified Carbon Paste Electrode, *Environmental Monitoring and Assessment*, **187**: 122–132 (2015).

[14] Mohammadi S.Z., Beitollahi H., Jasemi M., Akbari A., Nanomolar Determination of Methyldopa in the Presence of Large Amounts of Hydrochlorothiazide Using a Carbon Paste Electrode Modified with Graphene Oxide Nanosheets and 3-(4'-Amino-3'-hydroxy-biphenyl-4-yl)acrylic Acid. *Electroanalysis*, **27**: 2421–2430 (2015).

[15] Bahmanpour H, Synthesis and Characterization of Nanoparticles Propolis Using Beeswax, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **38(2)**: 9-19 (2019).

[16] Alaei M, Mahjoub AR, Rashidi A, Preparation of Different WO3 Nanostructures and Comparison of their Ability for Congo Red Photo Degradation, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **31(1)**: 31–36 (2012).

[17] Zare-Mehrjardi H.R., Electrochemical Sensing of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using Carbon Paste Electrode Modified with Molybdenum Schiff Base Complex/1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate, *Iranian Chemical Communication (ICC)*, **6**: 56–70 (2018).

[۱۸] قلی زاده، اعظم؛ شاهرخیان، سعید؛ ایرجی زاد، اعظم؛ مهاجرزاده، شمس الدین؛ وثوقی، منوچهر؛ اندازه‌گیری گلوتامات با استفاده از حسگر زیستی بر پایه نانولوله های کربنی عمودی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴)**۳۲** : ۳۳ تا ۳۶ (۱۳۹۲).

[۱۹] رازقی زاده، علی رضا؛ الهام الهی، الهام؛ رفیعی، وحدت؛ بررسی پرتو جذبی UV-Vis لایه‌های نانوساختار رنگ تهیه شده TiO_2 با استفاده از رنگ‌دانه‌های سیانیدین توت‌سیاه به‌روش سل ـ ژل، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲)**۳۵** : ۱ تا ۸ (۱۳۹۵).

[20] Mohammadi S.Z., Seyedi A., Preconcentration of Cadmium and Copper Ions on Magnetic Core–Shell Nanoparticles for Determination by Flame Atomic Absorption, *Toxicological and Environmental Chemistry*, **98**: 705–713 (2016).

[21] Bard A.J., Faulkner L.R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2000).

[22] Beitollahi H., Mohadesi A., Mohammadi S., Pahlavan A., Karimi-Maleh H., Akbari A., New Voltammetric Strategy for Determination of Dopamine in the Presence of High Concentrations of Acetaminophen, Folic Acid and N-Acetylcysteine, *Journal of Molecular Liquids*, **169**: 130–135 (2012).

[23] Kalimuthu P., Abraham John S., Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, Uric Acid and Xanthine Using a Nanostructured Polymer Film Modified Electrode, *Talanta*, **80**: 1686–1691 (2010).

[24] Mohammadizadeh N., Mohammadi S.Z., Kaykhaii M., Carbon Paste Electrode Modified with ZrO_2 Nanoparticles and Ionic Liquid for Sensing of Dopamine in the Presence of Uric Acid, *Journal of Analytical Chemistry*, **73**: 685–694 (2018).