



## کاربرد الکترود اصلاح شده با نانو کامپوزیت نانو ذرات اکسید مس/نانو لوله‌های کربنی چند جداره برای تعیین هم‌زمان دوپامین و روتین در نمونه‌های حقيقی

طاهره روحانی<sup>1</sup>: گروه شيمي، دانشگاه پيام نور، تهران، ايران، (\* نويسنده مسئول)

### چكيده

#### کلیدواژه‌ها

روتین،  
دوپامين،  
اکسیداسيون الکتروکاتالیزوري،  
نانو ذرات اکسید مس،  
نانولوله‌های کربنی چند جداره

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۱۳  
تاریخ پذيرش: ۹۸/۰۳/۲۰

**زمينه و هدف:** در اين کار، روش جديدي برای اندازه گيري همزمان دوپامين و روتيnin در الکترود کربن شيشه‌اي اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی دوب شده با نانو ذرات اکسید مس (CuO/MWCNT/GCE) ارائه شده است. اين الکترود فعاليت الکتروکاتالیزكي عالي در مورد اکسیداسيون روتيnin در محلول بافر استات (pH= 5) نشان مي‌دهد. الکترود اصلاح شده اضافه ولثاز مربوط به واکنش اکسیداسيون روتيnin را حدود ۵۰۰ ميلي ولت کاهش مي‌دهد و اين ويژگي الکترود اصلاح شده را برای اندازه گيري مقادير ميكرومولار دوپامين در خضور روتيnin مناسب مي‌سازد.

**روش کار:** در ابتدا رفتار الکتروشيمياي نانو ذرات مس وارد شده در الکترود اصلاح شده بررسى شد. سپس اکسیداسيون روتيnin و دوپامين در الکترود اصلاح شده به روش ولتاوري پالس تقاضلي مورد مطالعه قرار گرفت.

**يافته‌ها:** گستره خطی منحنی كاليليراسيون برای روتيnin ۵۸۰ - ۵۰۵ / ميكرومولار و برای دوپامين ۶۰۰ - ۰۹ / ميكرومولار به دست آمد. حد تشخيص برای روتيnin ۱۳ / ۰۰ و برای دوپامين ۰۲۱ / ۰۰ محاسبه شد. انحراف استاندارد نسبی جهت ۱۰ اندازه گيري تکراری برای روتيnin و دوپامين به ترتیب ۱/۲۰٪ و ۱/۵۳٪ به دست آمد.

**نتیجه گیری:** حساسيت بالا، حد تشخيص کم و تکرار پذيری الکترود اصلاح شده، اين الکترود را برای اندازه گيري دوپامين در خضور روتيnin در نمونه‌های دارويي مناسب كرده است.

**تعارض منافع:** گزارش نشده است.

**منبع حمایت کننده:** حامي مالي نداشته است.

### شيوه استناد به اين مقاله:

Rohani T. Application of CuO nano particle/multi-walled carbon nanotube nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of dopamine and rutin in real samples. Razi J Med Sci. 2019;26(4):22-31.

\*انتشار اين مقاله بهصورت دسترسی آزاد مطابق با [CC BY-NC-SA 1.0](#) صورت گرفته است.



Original Article

## Application of CuO nano particle/multi-walled carbon nanotube nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of dopamine and rutin in real samples

✉ Tahereh Rohani, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran (\*Corresponding author) th\_rohani@yahoo.com

### Abstract

**Background:** In this work, a new method was developed for simultaneous determination of dopamine and rutin at glassy carbon electrode modified with CuO nanoparticles doped multi-walled carbon nanotubes (CuONPs-MWNT/GCE). This modified electrode has shown excellent electrocatalytic activity toward the oxidation of rutin in acetate buffer solution (pH=5). The modified electrode lowered the overpotential of the reaction by ~500 mV, and this advantage of modified electrode made it appropriate to measure trace values of dopamine in the presence of rutin.

**Methods:** First, the electrochemical behavior of CuO nanoparticles, incorporated in the modified electrode, was studied. Then, the behavior of oxidation of rutin and dopamine at the modified electrode was investigated by differential pulse voltammetry.

**Results:** A linear calibration plot was obtained over the range of 0.05-580  $\mu\text{mol L}^{-1}$  rutin and 0.09-600  $\mu\text{mol L}^{-1}$  for dopamine. Detection limits of 0.013  $\mu\text{mol L}^{-1}$  rutin and 0.021  $\mu\text{mol L}^{-1}$  dopamine were obtained. The relative standard deviation of ten replicate measurements for rutin and dopamine was measured 1.2% and 1.53% respectively.

**Conclusion:** The high sensitivity, low detection limit and reproducibility of the modified electrode, made the proposed electrode suitable for the determination of dopamine in the presence of rutin in pharmaceutical samples.

**Conflicts of interest:** None

**Funding:** None

### Keywords

Rutin,  
Dopamine,  
Electrocatalytic  
oxidation,  
CuO nanoparticles,  
Multi-walled carbon  
nanotubes

Received: 10/12/2018

Accepted: 08/04/2019

### Cite this article as:

Rohani T. Application of CuO nano particle/multi-walled carbon nanotube nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of dopamine and rutin in real samples. Razi J Med Sci. 2019;26(4):22-31.

This work is published under CC BY-NC-SA 1.0 licence.



کربن اصلاح شده با مایعات یونی به روش ولتامتری چرخه‌ای، موفق به اندازه‌گیری روتین شدند. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون در این روش  $10^{-7} - 10^{-4}$  مولار و حد تشخیص روش  $3/58 \times 10^{-7}$  مولار و انحراف استاندارد نسبی این روش برای ۱۰ اندازه-گیری٪ ۴/۲٪ گزارش شده است (۶). در سال ۲۰۰۸، آنا کریستینا فرانزوی و همکارانش، مقدار روتین موجود در نمونه‌های دارویی را با استفاده از الکترود خمیر کربن اصلاح شده با پلی (وینیل پیرولیدین) تعیین کردند. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون در این روش  $10^{-7} - 3/9 \times 10^{-5}$  مولار و حد تشخیص روش  $1/5 \times 10^{-6}$  مولار و انحراف استاندارد نسبی این روش برای ۵ اندازه-گیری٪ ۳/۳٪ گزارش شده است (۳). در سال ۲۰۱۰، زیهنه‌گ ژو و همکارانش، مقدار روتین موجود در قرص‌های روتین را با استفاده از الکترود خمیر کربن اصلاح شده توسط مایع یونی و نانولوله‌های کربنی تک جداره با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و دیفرانسیلی پالسی به دست آورند. ولتاوم‌گرام کالیبراسیون در دامنه غلظتی  $8/0 \times 10^{-7} - 1/0 \times 10^{-4}$  مولار روتین خطی بود و حد تشخیص روش  $7/0 \times 10^{-8}$  مولار گزارش شده است (۷). در سال ۲۰۱۳، جینگ آن و همکارانش، از الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم‌های گرافن و چیتوسان برای تعیین روتین استفاده کردند. در این روش، ابتدا گرافن را به چیتوسان ۵/۰ درصد اضافه کردند، سپس فیلم حاصل را روی الکترود کربن شیشه‌ای قرار دادند و رفتار الکتروشیمیایی روتین را با استفاده از این الکترود بررسی کردند. منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی  $1/0 \times 10^{-7} - 10^{-5}$  مولار خطی گزارش شده است (۸). در سال ۲۰۱۸ روحانی و همکاران با استفاده از الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با زئولیت دوب شده با نانوذرات نقره مقادیر بسیار کم روتین را در نمونه‌های حقیقی اندازه‌گیری کردند (۹). نیو و همکارانش در سال ۲۰۱۸ از الکترود کربن کربن شیشه‌ای اصلاح شده برای تعیین حساس روتین در نمونه‌های مختلف استفاده کردند (۱۰). گلی وند و همکارانش در سال ۲۰۱۶ از

روتین (ویتامین p) ماده جامدی با کریستال‌های سوزنی شکل، دارای رنگ زرد و فرمول مولکولی  $C_{27}H_{30}O_{16}$  و جرم مولکولی  $610/52\text{ g mol}^{-1}$  می‌باشد. روتین برای اولین بار، سال ۱۸۴۲ توسط یک شیمیدان آلمانی به نام آگوست وايس، از گیاه سُداب استخراج شد. اصطلاح "روتین" از سُداب مشتق شده است. روتین خواص بیولوژیکی زیادی دارد که برای سلامت انسان مفید است و در مواد غذایی مانند سبب، مرکبات و چای وجود دارد. اندازه‌گیری روتین به دلیل خواص بیولوژیکی آن از اهمیت زیادی برخوردار است (۱۱). از تکنیک‌های متعددی برای تعیین روتین، در نمونه‌های مختلف، استفاده می‌شود که می‌توان به روش‌هایی مانند کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، الکتروفورز موئینه‌ای و اسپکتروفوتومتری اشاره نمود (۳). برخی از این روش‌ها وقت گیر و پر هزینه است و نیاز به مراحل پیچیده آماده سازی دارند که مانع از به کار گیری مجدد آنها می‌شود. روتین یک ماده الکترو فعال با چهار گروه هیدروکسیل در ساختار مولکولی خود است که می‌تواند به وسیله روش‌های الکتروشیمیایی آشکارسازی شود. روش‌های الکتروشیمیایی به علت سطح اطمینان بالا، عملکرد ساده، زمان پاسخ سریع، هزینه پایین، حساسیت و گزینش پذیری بالا بر سایر روش‌ها مقدم هستند (۴). روش‌های الکتروشیمیایی بر پایه الکترودهای اصلاح شده توجهات بسیاری را به خود جلب کرده‌اند و تعیین روتین توسط الکترودهای اصلاح شده، در طول چند سال گذشته مورد توجه قرار گرفته است که در زیر به برخی از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه اشاره می‌شود. در سال ۲۰۰۶، جینگ لین هی و همکارانش، مقدار روتین موجود در ادرار را توسط الکترود اصلاح شده با نانولوله کربنی دوب شده با  $\beta$ -سیکلو دکسترن، به روش ولتامتری چرخه‌ای تعیین کردند. منحنی کالیبراسیون در دامنه غلظتی  $1/0 \times 10^{-7} - 10^{-3}$  مولار روتین خطی بود و حد تشخیص روش  $2/0 \times 10^{-7}$  مولار گزارش شده است (۵). در سال ۲۰۰۸، وی سون و همکارانش، توسط الکترود خمیر

علت نزدیکی پتانسیل اکسایش با روتین، محدودیت دارد، در کار حاضر روشی ساده، انتخاب پذیر و حساس جهت اندازه گیری روتین و دوپامین در حضور هم ارائه شده است.

### روش کار

**دستگاهها و مواد:** برای ثبت ولتاژ گرامها از دستگاه پلازوگراف مدل VA Computrace 797 ساخت شرکت متروم کشور سوئیس مجهز به پردازنده کامپیوترا و نرم افزار کنترل کننده 797PC نسخه ۲۰ نصب شده در سیستم عامل XP و دارای یک سل سه الکترود شامل الکترود کار، الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود کمکی پلاتین استفاده شد. نانولوله های کربنی چند دیواره با درجه خلوص ۹۵٪ با قطر بیرونی متوسط ۲۰-۳ نانومتر، قطر داخلی  $10\text{ }\mu\text{m}$  ، طول  $10\text{ }\mu\text{m}$  -  $1\text{ }\mu\text{m}$  تعداد دیواره ۱۵-۳ و مساحت سطح  $350\text{ }\text{m}^2\text{ g}^{-1}$  از شرکت پلاسمما کم آلمان خریداری شد. دوپامین، روتین، نفیون و نیترات مس با درصد خلوص بالا، شرکت مرک آلمان خریداری شد.

**تهیه محلول های مورد نیاز:** محلول ۰/۱ مولار دوپامین: ۰/۰۴۰ گرم از دوپامین، وزن و در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد و در محیطی دور از نور نگهداری شد. محلول ۰/۱ مولار روتین: ۰/۶۱۰ گرم از روتین، وزن و در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد و در محیطی دور از نور نگهداری شد. محلول ۰/۱ مولار با فراستات pH های مختلف: برای تهیه ۵۰۰ میلی لیتر از هر محلول بافر دقیقاً  $4/310$  گرم استات سدیم در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و با آب مقطر تا حدود ۴۰۰ میلی لیتر رقیق سازی شد. در ادامه با افزودن محلول NaOH یا HCl pH محلول های مورد نظر تنظیم گردید. در نهایت محلول حاصل به یک بالن حجمی ۵۰۰ میلی لیتری منتقل و به حجم رسانده شد.

**عامل دار کردن نانولوله های کربنی با اسید مس:** قبل از استفاده، نانولوله های کربنی با گروه های کربوکسیلیک اسید عامل دار شدند. برای این کار نانولوله های کربنی با محلول اسید سولفوریک و اسید نیتریک به نسبت های ۱ به ۳ مخلوط شده و به مدت

الکترود اصلاح شده با نانوتیوب اصلاح شده برای تعیین مقدار کم روتین استفاده کرد (۱۱).

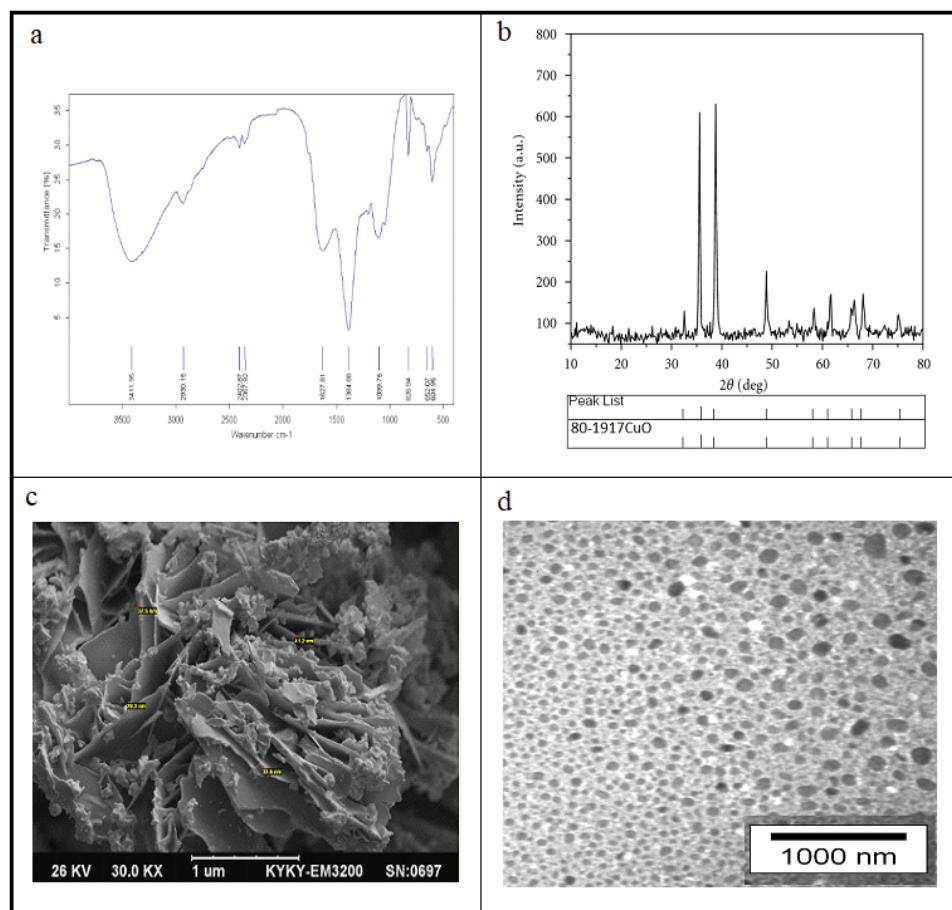
دوپامین (DA) یکی از مهمترین کتكلول آمین هاست که متعلق به خانواده انتقال دهنده های پیامهای عصبی شیمیایی می باشد. دوپامین روی همه فرایندهای مغز مثل کنترل حرکتی، پاسخهای احساسی و توانایی احساس درد و لذت، تاثیر می گذارد. اختلال در حد نرمال DA ممکن است باعث بیماریهای جدی مثل پارکینسون شود (۱۲). روشهای متعددی برای اندازه گیری دوپامین بررسی شده است. در سال ۲۰۰۷ ویکتوریا کاررا و همکارانش اندازه گیری همزمان اپی HPLC و نور اپی نفرین و دوپامین را به روش MS انجام دادند (۱۳). روش کمی لومینسانس نیز برای اندازه گیری مقدار دوپامین مورد استفاده قرار گرفته است (۱۴) و وانگ و همکارانش دوپامین را به تنهایی و در نمونه های دارویی به روش فلوریمتری اندازه گیری کردند (۱۵، ۱۶). روشهای الکتروشیمیایی در زمینه تعیین دوپامین در نمونه های مختلف بیولوژیکی استفاده شده است. راج و همکارانش دوپامین را با استفاده از الکترود اصلاح شده در حضور اسکوربات اندازه گیری کردند (۱۷) در سال ۲۰۱۲ از الکترود اصلاح شده با نانو ذرات برای اندازه گیری دوپامین و اپی نفرین و اوریک اسید استفاده شد (۱۸). در سال ۲۰۱۰ سنسوری بر پایه کالیزارین برای تعیین دوپامین استفاده شد (۱۹). در سال ۲۰۰۷ الکترود اصلاح شده با هیرید طلا و پلاتین برای اندازه گیری همزمان دوپامین و آسکوربیک اسید و اوریک اسید استفاده شد (۲۰). بلیدی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ از میکرو الکترودهای اصلاح شده برای آشکارسازی همزمان آسکوربیک اسید و دوپامین و اوریک اسید استفاده کردند (۲۱). در سال ۲۰۱۰ از الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی پیرول همراء با نانو ذرات مس برای اندازه گیری همزمان دوپامین و اوریک اسید استفاده شد (۲۲).

طبق بررسی های انجام شده تا به حال مطالعه ای در زمینه اندازه گیری همزمان دوپامین و روتین انجام نشده است و از آنجا که امکان حضور همزمان این دو ترکیب فعال الکتروشیمیایی در نمونه های بیولوژیکی وجود دارد و از طرفی تعیین الکتروشیمیایی دوپامین به

## خصوصیات طیفی $\text{CuO}$ و MWCNT

شکل (1a) طیف FT-IR مربوط به MWCNT نanolوله های کربنی چند دیواره کربوکسیله شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌کنید طیف مربوط به Nanolوله های کربنی کربوکسیله سه پیک مشخص در طول موج های نزدیک ۱۴۰۰، ۱۷۰۰ و ۳۵۰۰  $\text{cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به گروه های آромاتیک ( $\text{C}=\text{C}$ -)، گروه های کربونیل ( $\text{C}=\text{O}$ -)، اسیدهای کربوکسیلیک ( $\text{COOH}$ -) و گروه های الکلی ( $\text{COH}$ -) یا گروه های هیدروکسیل ( $\text{OH}-$ ) اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشند. شکل (1b) طیف XRD MWCNT مربوط به Nanolوله های کربنی عامل دارشده با اکسید مس (CuO/MWCNT) را در محدوده ۲۰ از ۱۰ تا ۸۰ درجه را نشان می‌دهد که حضور CuO را در Nanolوله های کربنی اثبات می‌کند. تصویر SEM و TEM مربوط به CuO/MWCNT در شکل (1c) و (1d) نشان داده

۱۲ ساعت روی همزن قرار داده شد. در نتیجه این فرایند، Nanolوله های کربنی اکسید شده و سرهای بسته آنها باز می‌شوند که منجر به افزایش سطح Nanolوله ها و قدرت جذب آنها می‌شود. اتصال گروه COOH بر روی سطح Nanolوله ها از دیگر نتایج این فرایند خواهد بود. سپس Nanolوله های کربنی بر روی کاغذ صافی جمع آوری شده و اسید نیتریک اضافی از سطح Nanolوله ها با آب دوبار تقطیر تا هنگامی که در زیر صافی pH نزدیک به خنثی به دست آید شسته می‌شود. بعد از آن Nanolوله ها در دمای محیط خشک و در ظرف های در بسته نگهداری شدند. سپس، ۱۰ میلی لیتر محلول نیترات مس تهیه شده به ۰/۵ گرم از Nanolوله ها اضافه شده و به مدت ۷۲ ساعت روی همزن قرار داده می‌شود، سپس محلول را صاف کرده و برای مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای ۱۸۰ درجه قرارداده شد تا خشک شود.

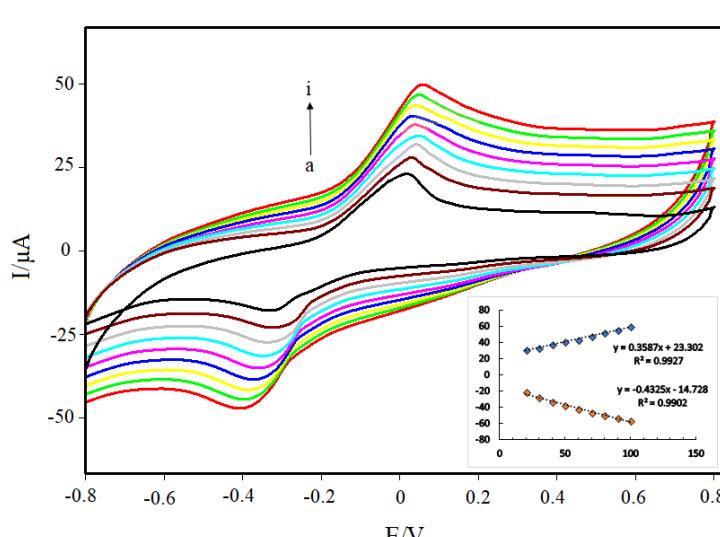


**شکل ۱-**(a) طیف FT-IR، Nanolوله های کربنی چند دیواره کربوکسیله شده، (b) طیف XRD، Nanolوله های کربنی عامل دارشده با نانوذرات اکسید مس، (c) تصویر SEM Nanolوله های کربنی عامل دارشده با نانوذرات اکسید مس (d)؛ تصویر TEM Nanotubus دوب پ شده با اکسید مس

الکترود ها مورد استفاده قرار گرفت.

شده است.

**ساخت الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله های دوب پ شده با اکسیدمس:** قبل از پوشش، الکترود کربن شیشه ای بر روی صفحه پولیش با پودر آلمینا خوب صیقل داده شد و سپس با آب دوبار تقطیر به خوبی شسته و در ادامه، الکترود برای مدت ۲ دقیقه در استون در اولتراسونیک قرار گرفت. این کار باعث می شود سطح الکترود به خوبی تمیز و در ادامه، ذرات آلمینای احتمالی چسبیده به آن به کمک امواج اولتراسونیک از سطح جدا شوند. سپس الکترود با آب دوبار تقطیر شسته و خشک شد. سپس ۰/۲ میلی گرم از CuO/MWCNT به ۱ میلی لیتر نفیون اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده شد تا محلول یکنواخت CuO/MWCNT با استفاده از میکرو پیپت روی سطح الکترود کربن شیشه ای صیقل داده شده، چکانده شد. در ادامه، اجازه داده شد تا حلال موجود بر روی الکترود در دمای محیط تبخیر شود. به این ترتیب الکترود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی عامل دار شده، CuO/MWCNT تهیه شد. الکترود اصلاح شده با نانو لوله های کربنی عامل دار نشده، MWCNT، نیز به روشه مشابه و با استفاده از نانو لوله های اصلاح نشده به جای نانو لوله های اصلاح شده ساخته شد و به عنوان الکترودی جهت مقایسه رفتار



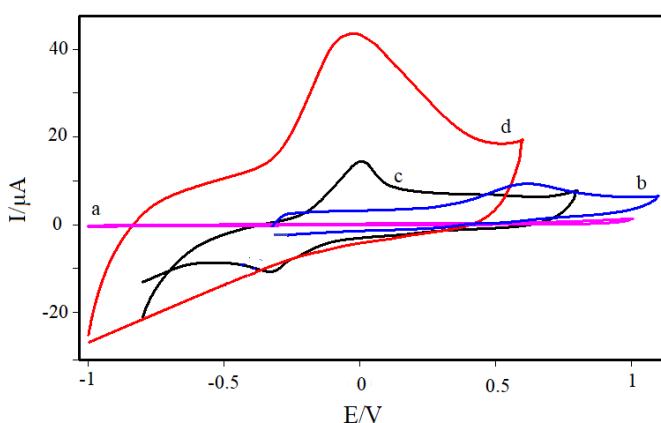
**شکل ۲** - ولتاژرام های چرخه ای در محلول الکتروولیت (۲۰ میلی لیتر بافر استات ۰/۱ مولار pH=۵)، در سرعت های اسکن مختلف ( $20 \text{ تا } 100 \text{ mV s}^{-1}$ ):  
شکل داخلی: نمودار جریان پیک آندی و کاتدی بر حسب سرعت های رویش گوناگون.

نمی گرفت در هوای آزاد نگهداری می شد. اکسیداسیون الکترو کاتالیزی رو تین در **CuO/MWCNT/GCE**: ولتاوموگرام های چرخه ای الکترو اصلاح شده و اصلاح نشده در محلول الکتروولیت (بافر استات pH=5) با سرعت اسکن  $30\text{ mVs}^{-1}$  ثبت شدند. شکل (۳)، ولتاوموگرام های چرخه ای ثبت شده پس از چند روبش مقدماتی را نشان می دهد. الکتروود اصلاح نشده در محدوده پتانسیل اعمال شده، هیچ گونه فعالیت الکتروشیمیایی نشان نداد (۳a)، با اصلاح شدن سطح الکتروود پیکهای آندی و کاتدی مشخصی در پتانسیل های به ترتیب  $0^\circ\text{C}$  و  $-0.2^\circ\text{C}$  ظاهر شدند (۳c). با افزودن رو تین به محلول بافر جریان پیک آندی برای اکسیداسیون رو تین به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کرد (۳d). در حالی که در الکتروود اصلاح نشده رو تین با جریان بسیار کم در پتانسیلهای حدود  $0^\circ\text{C}$  و  $-0.2^\circ\text{C}$  ظاهر می شود (۳b). اکسیداسیون الکترو کاتالیزی رو تین در الکتروود اصلاح شده راهی را برای اندازه گیری همزمان رو تین و دوپامین که در الکتروود اصلاح نشده تقریبا در پتانسیل یکسانی ظاهر می شوند پیشنهاد می کند.

**مطالعات الکتروشیمیایی مخلوط دوپامین و رو تین با استفاده از الکتروود**: **CuO/MWCNT/GCE**: در الکتروود اصلاح شده و با استفاده از روش ولتاومتری پالسی تفاضلی پیکهای این دو دارو کاملا از هم جدا شده و این دو ترکیب را میتوان در حضور هم به راحتی اندازه گیری کرد. اندازه گیری

$100^\circ\text{C}$  تا  $20^\circ\text{C}$ ) ثبت گردید. شکل (۲) نتایج حاصل را نشان می دهد. ولتاوموگرام های چرخه ای به دست آمده آنالیز و بررسی شدند و جریان پیک های آندی و کاتدی استخراج شد. با افزایش سرعت روبش، جریان پیک های آندی و کاتدی افزایش می یابد و پتانسیل پیک های آندی به سمت اعداد مثبت تر و پتانسیل می کند. با رسم جریان های کاتدی و آندی بر حسب سرعت روبش رابطه خطی بین این پارامتر ها مشاهده شد (شکل داخلی ۲)، که نشان دهنده مکانیسم جذب سطحی گونه الکتروود فعال در سطح الکتروود است.

**روش کار تعیین ولتاومتری رو تین و دوپامین در** **CuO/MWCNT/GCE**: برای آزمایش های ولتاومتری چرخه ای رو تین،  $20\text{ میلی لیتر}$  محلول الکتروولیت، بافر استات  $1\text{ Molar}$  (pH=5) داخل سل الکتروشیمیایی ریخته شد. جهت خروج گاز اکسیژن داخل محلول، به مدت  $5\text{ دقیقه}$  گاز نیتروژن از محلول عبور داده شد. الکتروود اصلاح شده به همراه الکتروود های مرجع و کمکی داخل محلول قرار گرفتند. سپس چندین روبش مقدماتی انجام گرفت. پتانسیل از  $-0.8^\circ\text{C}$  تا  $0.8^\circ\text{C}$  روبش شد. جریان پیک مربوط به الکتروود اصلاح شده در پتانسیل  $0.236^\circ\text{C}$  ولت ظاهر شد. سپس مقادیر مختلفی از محلول رو تین و دوپامین به سل اضافه شد و روبش انجام گرفت. همه اندازه گیری ها در دمای اتفاق انجام شد. زمانی که الکتروود اصلاح شده مورد استفاده قرار



**شکل ۳** - ولتاوموگرام های چرخه ای: (a) الکتروود کربن شیشه اصلاح نشده در محلول الکتروولیت و رو تین ( $50\text{ میکرومولار}$ )، (c) الکتروود کربن شیشه اصلاح شده در محلول الکتروولیت، (d) الکتروود کربن شیشه اصلاح شده در محلول الکتروولیت و رو تین ( $50\text{ میکرومولار}$ ). شرایط: محلول الکتروولیت (بافر استات pH=5)، سرعت اسکن  $30\text{ mVs}^{-1}$ .

تشخیص برابر  $0.021 \pm 0.013$  میکرو مولار برای دوپامین و  $0.009 \pm 0.006$  میکرو مولار برای روتین بدست آمد. الکترود اصلاح شده برای تعیین روتین و دوپامین در نمونه های سنتزی بیولوژیکی به کار رفت و نتایج رضایت بخشی حاصل شد.

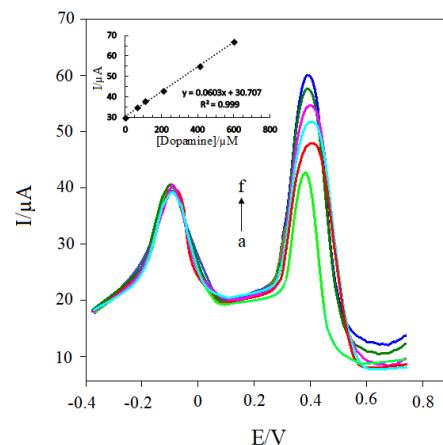
**اندازه گیری روتین در نمونه های حقیقی:** به منظور ارزیابی الکترود پیشنهاد شده، بازیابی روتین و دوپامین در نمونه بیولوژیکی سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. روش افزایش استاندارد برای اندازه گیری روتین در نمونه ها به کار رفت. بدین منظور، مقادیر استاندارد روتین و دوپامین به نمونه های ادرار رقیق شده ( $100 \pm 10$  مربته) اضافه شدند و صحت روش با بررسی بازدهی آزمایشات تأیید گردید (جدول ۱). نتایج نشان داد که الکترود اصلاح شده می تواند برای تعیین روتین و دوپامین با نتایج بازیابی رضایت بخش بخش  $99/40$  تا  $96/62$  درصد مورد استفاده قرار گیرد.

### بحث و نتیجه گیری

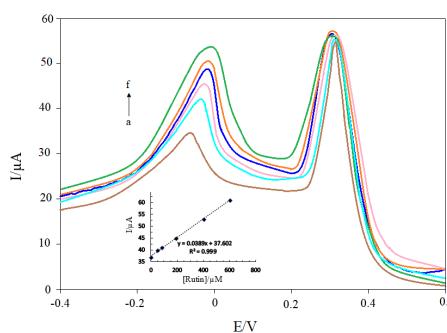
در این تحقیق، ازنانولوله های دوپ شده با نانو ذرات مس برای اصلاح سطح الکترود کربن شیشه ای استفاده شد. از این الکترود اصلاح شده جهت اکسایش الکتروکاتالیزی روتین استفاده شد که کاهش اضافه ولتاژ مربوط به اکسیداسیون روتین در سطح الکترود اصلاح شده می تواند باعث افزایش گزینش پذیری در اکسیداسیون آن شود. با کاهش اضافه ولتاژ می توان روتین و دوپامین را به طور همزمان در الکترود اصلاح شده اندازه گیری کرد. این دو ترکیب در الکترود اصلاح نشده پیکهای همپوشانی ایجاد میکنند. اما با استفاده از الکترود اصلاح شده و روش ولتامتری پالسی تفاضلی پیکهای این دو دارو کاملا از هم جدا شده و امکان اندازه گیری همزمان این دو ترکیب فراهم می شود.

جدول ۱ - بازیابی روتین و دوپامین در نمونه های ادرار انسان (n=۳)

نمونه	نمودار روتین افزوده شده (μM)	نمودار روتین اندازه گیری شده (μM)	درصد بازیابی
۱۰	۱۰	$10.06 \pm 1.71$	$100/6$
۲۰	۲۰	$20.01 \pm 2.39$	$100/5$
۳۰	۳۰	$29.95 \pm 3.52$	$99/83$
۴۰	۴۰	$19.96 \pm 1.21$	$99/80$
۵۰	۵۰	$30.07 \pm 1.45$	$100/23$
۶۰	۶۰	$40.10 \pm 1.33$	$100/25$



شکل ۴ - ولتاوموگرامهای پالس تفاضلی برای مخلوط روتین و دوپامین در غلظت ثابت از روتین  $50 \mu\text{M}$  میکرو مولار و غلظتها م مختلف مخلوط دوپامین از  $0.09 \mu\text{M}$  تا  $600 \mu\text{M}$  میکرو مولار. شکل داخلی: تغییرات جریان پیک آندی در مقابل غلظت دوپامین. شرایط: محلول الکتروولیت (بافر استات ۱۰۰ مولار (pH=۵)، سرعت اسکن  $30 \text{ mV s}^{-1}$ ).



شکل ۵ - ولتاوموگرامهای پالس تفاضلی برای مخلوط روتین و دوپامین در غلظت ثابت از دوپامین  $400 \mu\text{M}$  میکرو مولار و غلظتها م مختلف مخلوط روتین از  $0.05 \mu\text{M}$  تا  $580 \mu\text{M}$  میکرو مولار. شکل داخلی: تغییرات جریان پیک آندی در مقابل غلظت روتین؛ شرایط: مشابه شکل (۴)

مقادیر میکرومولار دوپامین در حضور روتین شکل (۴) و مقادیر میکرومولار روتین در حضور دوپامین شکل (۵) انجام شد. گستره خطی  $0.09 \text{ } \mu\text{M}$  تا  $600 \mu\text{M}$  میکرو مولار برای دوپامین (شکل (۴) داخلی) و  $0.05 \text{ } \mu\text{M}$  تا  $580 \mu\text{M}$  میکرو مولار برای روتین (شکل (۵) داخلی) و حد

S. Green synthesized silver nanoparticles @ zeolite type A hybridized with carbon ceramic, AgZA-CCE, as a new nano-electrocatalyst for detection of ultra-trace amounts of rutin. *Chem Phys Lett*; 2018. 713:259-265.

10. Niu X, Weng W, Yin C, Niu Y, Li G, Dong R, Men Y, Sun W. Black phosphorene modified glassy carbon electrode for the sensitive voltammetric detection of rutin. *J Electroanal Chem*; 2018. 811(15):78-83.

11. Gholivand MB, Mohammadi-Behzad L, Hosseinkhani H. Application of a Cu-chitosan/multiwalled carbon nanotube film-modified electrode for the sensitive determination of rutin. *Anal Biochem*; 2016. 493:35-43.

12. Di Giovanni G, Esposito E, Di Matteo V. Role of serotonin in central dopamine dysfunction. *CNS Neurosci Ther*; 2010.16(3):179-94.

13. Carrera V, Sabater E, Vilanova E, Sogorb MA. A simple and rapid HPLC-MS method for the simultaneous determination of epinephrine, norepinephrine, dopamine and 5-hydroxytryptamine: Application to the secretion of bovine chromaffin cell cultures. *J Chromatogr B*; 2007. 847(2):88-94.

14. Zhang L, Teshima N, Hasebe T, Kurihara M, Kawashima T. Flow-injection determination of trace amounts of dopamine by chemiluminescence detection. *Talanta*; 1999. 50(3):677-83.

15. Wang HY, Sun Y, Tang B. Study on fluorescence property of dopamine and determination of dopamine by fluorimetry. *Talanta*; 2002. 57(5):899-907.

16. Wang HY, Hui QS, Xu LX, Jiang JG, Sun Y. Fluorimetric determination of dopamine in pharmaceutical products and urine using ethylene diamine as the fluorogenic reagent. *Anal Chim Acta*; 2003. 497(1-2):93-9.

17. Raj CR, Tokuda K, Ohsaka T. Electroanalytical applications of cationic self-assembled monolayers: square-wave voltammetric determination of dopamine and ascorbate. *Bioelectrochemistry*; 2001. 53(2):183-91.

18. Tsai TH, Thiagarajan S, Chen SM, Cheng CY. Ionic liquid assisted synthesis of nano Pd-Au particles and application for the detection of epinephrine, dopamine and uric acid. *Thin Solid Films*; 2012. 520(7):3054-9.

19. Snejdarkova M, Poturnayova A, Rybar P, Lhotak P, Himl M, Flidrova K, Hianik T. High sensitive calixarene-based sensor for detection of dopamine by electrochemical and acoustic methods. *Bioelectrochemistry*; 2010. 80(1):55-61.

20. Thiagarajan S, Chen SM. Preparation and characterization of PtAu hybrid film modified electrodes and their use in simultaneous determination of dopamine. Ascorbic acid and uric acid, *Talanta*; 2007. 74(2): 212-222.

21. Belaidi FS, Civelas A, Castagnola V, Tsopela

گستره خطی در این روش برای روتین در گستره ۵۸۰-۰/۰۵-۰ میکرو مولار و برای دوپامین ۶۰۰-۰/۰۹-۰ میکرو مولار می باشد. الکترود اصلاح شده CuO/MWCNT/GCE از پایداری خوبی برخوردار است. با توجه به اینکه گستره مناسب pH اثر زیادی در حساسیت و صحت اندازه گیری دارد با استفاده از بافر استات محدوده مناسب pH کنترل گردید. آماده سازی الکترود در کار حاضر بسیار آسان بوده و تکرار پذیری بالایی دارد و می تواند برای تعیین روتین و دوپامین در نمونه های بیولوژیکی مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

## References

1. Yang J, Guo J, Yuan J. In vitro antioxidant properties of rutin. *LWT-Food Sci Technol*; 2008. 41(6):1060-6.
2. Ziaeef A, Zamansoltani F, Nassiri-Asl M, Hadigol T, Ghasemi M. Study of hepatoprotective effects of rutin on acetaminophen and carbon tetrachloride-induced liver injury in rats. *Pharm Sci*; 2011. 7:35-42.
3. [3]Franzoi AC, Spinelli A, Vieira IC. Rutin determination in pharmaceutical formulations using a carbon paste electrode modified with poly (vinylpyrrolidone). *J Pharm Biomed Anal*; 2008. 47(4-5):973-7.
4. Sun W, Wang Y, Gong S, Cheng Y, Shi F, Sun Z. Application of poly (acridine orange) and graphene modified carbon/ionic liquid paste electrode for the sensitive electrochemical detection of rutin. *Electrochim Acta*; 2013. 109:298-304.
5. [5] He JL, Yang Y, Yang X, Liu YL, Liu ZH, Shen GL, Yu RQ.  $\beta$ -Cyclodextrin incorporated carbon nanotube-modified electrode as an electrochemical sensor for rutin. *Sens Actuators B*; 2006. 114(1):94-100.
6. Sun W, Yang M, Li Y, Jiang Q, Liu S, Jiao K. Electrochemical behavior and determination of rutin on a pyridinium-based ionic liquid modified carbon paste electrode. *J Pharm Biomed Anal*; 2008. 48(5):1326-31.
7. Zhu Z, Sun X, Zhuang X, Zeng Y, Sun W, Huang X. Single-walled carbon nanotubes modified carbon ionic liquid electrode for sensitive electrochemical detection of rutin. *Thin Solid Films*; 2010. 519(2):928-33.
8. An J, Bi YY, Yang CX, Hu FD, Wang CM. Electrochemical study and application on rutin at chitosan/graphene films modified glassy carbon electrode. *J Pharm Anal*; 2013. 3(2):102-8.
9. Rohani T, Mohammadi SZ, Karimi MA, Amini

A, Mazenq L, Gros P, Launay J, Temple-Boyer P. PEDOT-modified integrated microelectrodes for the detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sens. Actuators B: Chemical*; 2015. 214: 1-9.

22. Ulubay S, Dursun Z. Cu nanoparticles incorporated polypyrrole modified GCE for sensitive simultaneous determination of dopamine and uric acid. *Talanta*; 2010. 80(3):1461-1466.