مجله علوم پزشکی رازی دوره ۲۶، شماره ۴، تیر ۱۳۹۸ http://rjms.iums.ac.ir

مقاله پژوهشی

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

طاهره روحانی: گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، (* نویسنده مسئول) th_rohani@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: در این کار، روش جدیدی برای اندازه گیری همزمان دوپامین و روتین در الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس (CuO/MWCNT/GCE) ارائه شده است. این الکترود فعالیت الکتروکاتالیکی عالی در مورد اکسیداسیون روتین در محلول بافر استات (pH= 5) نشان می‌دهد. الکترود اصلاح شده اضافه ولتاژ مربوط به واکنش اکسیداسیون روتین را حدود ۵۰۰ میلی ولت کاهش می‌دهد و این ویژگی الکترود اصلاح شده را برای اندازه‌گیری مقادیر میکرومولار دوپامین در حضور روتین مناسب می‌سازد.

روش کار: در ابتدا رفتار الکتروشیمیایی نانو ذرات مس وارد شده در الکترود اصلاح شده بررسی شد. سپس اکسیداسیون روتین و دوپامین در الکترود اصلاح شده به روش ولتامتری پالس تفاضلی مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: گستره خطی منحنی کالیبراسیون برای روتین ۵۸۰ – ۰/۰۵ میکرو مولار و برای دوپامین ۶۰۰ –۰/۰۹ میکرو مولار به دست آمد. حد تشخیص برای روتین ۰/۰۱۳ و برای دوپامین ۰/۰۲۱ محاسبه شد. انحراف استاندارد نسبی جهت ۱۰ اندازه‌گیری تکراری برای روتین و دوپامین به ترتیب ۱/۲۰٪ و ۱/۵۳٪ به دست آمد.

نتیجه‌گیری: حساسیت بالا، حدتشخیص کم و تکرار پذیری الکترود اصلاح شده، این الکترود را برای اندازه‌گیری دوپامین در حضور روتین در نمونه‌های دارویی مناسب کرده است.

تعارض منافع: گزارش نشده است.

منبع حمایت کننده: حامی مالی نداشته است.

کلیدواژه‌ها

روتین،

دوپامین،

اکسیداسیون الکتروکاتالیزوری،

نانو ذرات اکسید مس،

نانولوله‌های کربنی چند جداره

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۱۳

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۲۰

شیوه استناد به این 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 این مقاله به‌صورت دسترسی آزاد مطابق با CC BY-NC-SA 1.0 صورت گرفته است.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

Razi Journal of Medical Sciences.2019;26(4):22-31. http://rjms.iums.ac.ir

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 aproprate 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 differntial puls voltammetry.
Results: A linear calibration plot was obtained over the range of 0.05-580 µmol L^{-1} rutin and 0.09-600 µmol L^{-1} for dopamine. Detection limits of 0.013 µmol L^{-1} rutin and 0.021 µmol 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.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

مقدمه

روتین (ویتامینp) ماده جامدی با کریستال‌های سوزنی شکل، دارای رنگ زرد و فرمول مولکولی $C_{27}H_{30}O_{16}$ و جرم مولکولی $g\ mol^{-1}$ ۶۱۰/۵۲ می‌باشد. روتین برای اولین بار، سال ۱۸۴۲ توسط یک شیمیدان آلمانی به نام آگوست وایس، از گیاه سُداب استخراج شد. اصطلاح "روتین" از سداب مشتق شده است. روتین خواص بیولوژیکی زیادی دارد که برای سلامت انسان مفید است و در مواد غذایی مانند سیب، مرکبات و چای وجود دارد. . اندازه‌گیری روتین به دلیل خواص بیولوژیکی آن از اهمیت زیادی برخوردار است (۱و۲). از تکنیک‌های متعددی برای تعیین روتین، در نمونه‌های مختلف، استفاده می‌شود که می‌توان به روش‌هایی مانند کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، الکتروفورز موئینه‌ای و اسپکتروفتومتری 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 دوپ شده با β - سیکلو دکسترین، به روش ولتامتری چرخه‌ای تعیین کردند. منحنی کالیبراسیون در دامنه غلظتی $۱/۰\times۱۰^{-۷}$ - $۴/۰\times۱۰^{-۳}$ مولار روتین خطی بود و حد تشخیص روش $۲/۰\times۱۰^{-۷}$ مولار گزارش شده است (۵). در سال ۲۰۰۸، وی سون و همکارانش، توسط الکترود خمیر کربن اصلاح شده با مایعات یونی به روش ولتامتری چرخه‌ای، موفق به اندازه‌گیری روتین شدند. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون در این روش $۱/۰\times۱۰^{-۷}$ - $۵/۰\times۱۰^{-۴}$ مولار و حد تشخیص روش $۳/۵۸\times۱۰^{-۷}$ مولار و انحراف استاندارد نسبی این روش برای ۱۰ اندازه‌گیری ٪۴/۲ گزارش شده است (۶). در سال ۲۰۰۸، آنا کریستینا فرانزویی 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 $۱۰^{-۷}$ - $۳/۹\times۱۰^{-۵}$ مولار و حد تشخیص روش $۱/۵\times۱۰^{-۷}$ مولار و انحراف استاندارد نسبی این روش برای ۵ اندازه‌گیری ٪۳/۳ گزارش شده است (۳). در سال ۲۰۱۰، ژیهنگ 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. ولتاموگرام کالیبراسیون در دامنه غلظتی $۸/۰\times۱۰^{-۷}$ - $۱/۰\times۱۰^{-۴}$ مولار روتین خطی بود و حد تشخیص روش $۷/۰\times۱۰^{-۸}$ مولار گزارش شده است (۷). در سال ۲۰۱۳، جینگ آن و همکارانش، از الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح شده با فیلم های گرافن و چیتوسان برای تعیین روتین استفاده کردند. در این روش، ابتدا گرافن را به چیتوسان ۰/۵ 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 $۱/۰۴\times۱۰^{-۷}$ - $۵/۰\times۱۰^{-۵}$ مولار خطی گزارش شده است (۸). در سال ۲۰۱۸ روحانی و همکاران با استفاده از الکترود کربن سرامیک اصلاح شده با زئولیت دوپ شده با نانو ذرات نقره مقادیر بسیار کم روتین را در نمونه های حقیقی اندازه گیری کردند (۹). نیو و همکارانش در سال ۲۰۱۸ از الکترود کربن کربن شیشه ای اصلاح شده برای تعیین حساس روتین در نمونه های مختلف استفاده کردند (۱۰). گلی وند و همکارانش در سال ۲۰۱۶ از

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

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

دوپامین (DA) یکی از مهمترین کتکول آمین‌هاست که متعلق به خانواده انتقال دهنده‌های پیامهای عصبی شیمیایی می‌باشد. دوپامین روی همه فرایندهای مغز مثل کنترل حرکتی، پاسخهای احساسی و توانایی احساس درد و لذت، تاثیر می‌گذارد. 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 کارا و همکارانش اندازه گیری همزمان اپی نفرین و نور اپی نفرین و دوپامین را به روش HPLC-MS انجام دادند (۱۳). روش کمی لومینسانس نیز برای اندازه گیری مقادیر کم 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 بااستفاده 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 هیبرید 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 همراه 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 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 ولتاموگرامها از دستگاه پلاروگراف مدل 797 VA Computrace ساخت شرکت متروم کشور سوئیس مجهز به پردازنده کامپیوتری ونرم افزار کنترل کننده 797PC نسخه ی ۲/۰ نصب شده درسیستم عامل XPو دارای یک سل سه الکترودی شامل الکترودکار، الکترود مرجعAg/AgCl و الکترود کمکی پلاتین استفاده شد. نانولوله های کربنی چند دیواره با درجه خلوص ۹۵٪ با قطر بیرونی متوسط ۲۰-۳ نانومتر، قطرداخلی ۱۰μm -۱ ، طول ۱۰μm -۱ تعداد دیواره ۱۵-۳ و مساحت سطح $m^2 g^{-1}$ ۳۵۰ از شرکت پلاسما کم آلمان خریداری شد. دوپامین، روتین، نفیون و نیترات مس با درصد خلوص بالا، شرکت مرک آلمان خریداری شد.

تهیه محلول‌های مورد نیاز: محلول ۰/۱ مولاردوپامین: ۰/۰۴۰ گرم ازدوپامین، وزن ودربالن ژوژه ۱۰/۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد و در محیطی دور از نور نگهداری شد. محلول ۰/۱ مولار روتین: ۰/۶۱۰۵ گرم از روتین، وزن و در بالن ژوژه ۱۰/۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد و در محیطی دور از نور نگهداری شد. محلول ۰/۱ مولار بافراستات باpH های مختلف: برای تهیه ۵۰۰ میلی لیتر از هر محلول بافر دقیقا ۴/۳۱۰ گرم استات سدیم در یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و با آب مقطر تا حدود۴۰۰ میلی لیتر رقیق سازی شد. در ادامه با افزودن محلول NaOH یاHCl غلیظ pH محلول های مورد نظر تنظیم گردید. در نهایت محلول حاصل به یک بالن حجمی ۵۰۰ میلی لیتری منتقل و به حجم رسانده شد.

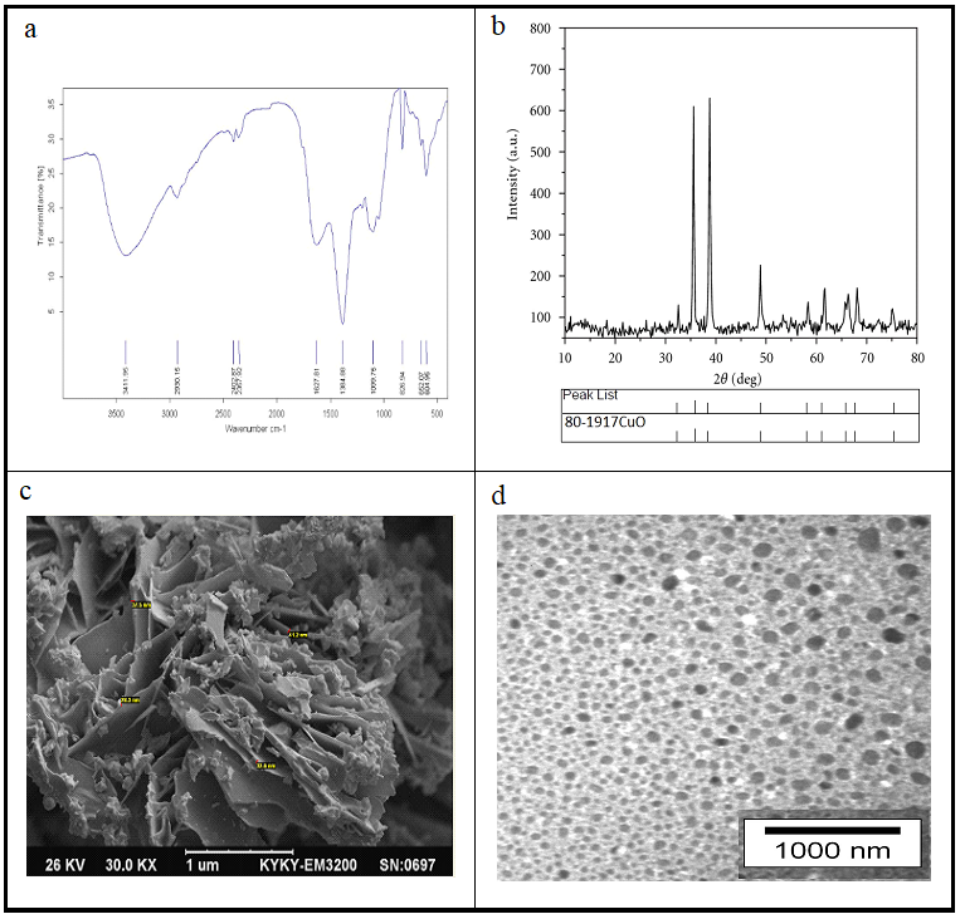
عامل دار کردن نانولوله های کربنی بااکسید مس: قبل از استفاده، نانولوله های کربنی با گروه های کربوکسیلیک اسید عامل دار شدند. برای این کار نانولوله های کربنی با محلول اسید سولفوریک واسید نیتریک به نسبت های ۱ به ۳ مخلوط شده و به مدت

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

۱۲ ساعت روی همزن قرار داده شد. در نتیجه این فرایند، نانولوله های کربنی اکسید شده و سرهای بسته آنها باز می شوند که منجر به افزایش سطح نانولوله ها و قدرت جذب آنها می شود. اتصال گروه COOH بر روی سطح نانولوله ها از دیگر نتایج این فرایند خواهد بود. سپس نانولوله های کربنی بر روی کاغذ صافی جمع آوری شده و اسید نیتریک اضافی از سطح نانولوله‌ها با آب دوبار تقطیر تا هنگامی که در زیر صافی pH نزدیک به خنثی به دست آید شسته می شود. بعد از آن نانولوله‌ها 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 نانولوله ها اضافه شده و به مدت ۷۲ ساعت روی همزن قرار داده می شود، سپس محلول راصاف کرده وبرای مدت ۲۴ساعت درون آون با دمای ۱۸۰ درجه قرارداده شد تاخشک شود.

خصوصیات طیفی MWCNT و CuO/MWCNT: شکل (۱a) طیف FT-IR مربوط به نانولوله های کربنی چند دیواره کربوکسیله شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می کنید طیف مربوط به نانولوله های کربنی کربوکسیله سه پیک مشخص در طول موج های نزدیک ۱۴۰۰، ۱۷۰۰ و ۳۵۰۰cm^{-1} نشان می دهد که به ترتیب مربوط به گروه های آروماتیک (C=C–)، گروه های کربونیل (C=O–)، اسیدهای کربوکسیلیک (COOH–) و گروه های الکلی (COH–) یا گروه های هیدروکسیل (OH–) اسیدهای کربوکسیلیک می باشند. شکل (۱b) طیف XRD مربوط به نانولوله های کربنی عامل دارشده با اکسید مس (CuO/MWCNT) را در محدوده 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه را نشان می دهد که حضورCuO را در نانولوله های کربنی اثبات می کند. تصویر SEM وTEM مربوط به CuO/MWCNT در شکل (۱c) و (۱d) نشان داده



شکل ۱- (a) طیف FT-IR، نانولوله های کربنی چند دیواره کربوکسیله شده، (b) طیف XRD ، نانولوله های کربنی عامل دارشده با نانوذرات اکسید مس، (c) تصویر SEM نانولوله های کربنی عامل دارشده با نانوذرات اکسید مس (d)؛ تصویر TEM نانو تیوب دوپ شده با اکسید مس

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]
[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

شده است.

ساخت الکترود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله های دوپ شده با اکسیدمس: قبل از پوشش، الکترود کربن شیشه ای بر روی صفحه پولیش با پودر آلومینا 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 آلومینای 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 یکنواختی از نانو ذرات تهیه شود. ۵ میکرو لیتر از 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 روشی مشابه وبا استفاده از نانو لوله های اصلاح نشده به جای نانو لوله های اصلاح شده ساخته شد وبه عنوان الکترودی جهت مقایسه رفتار الکترود ها مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها

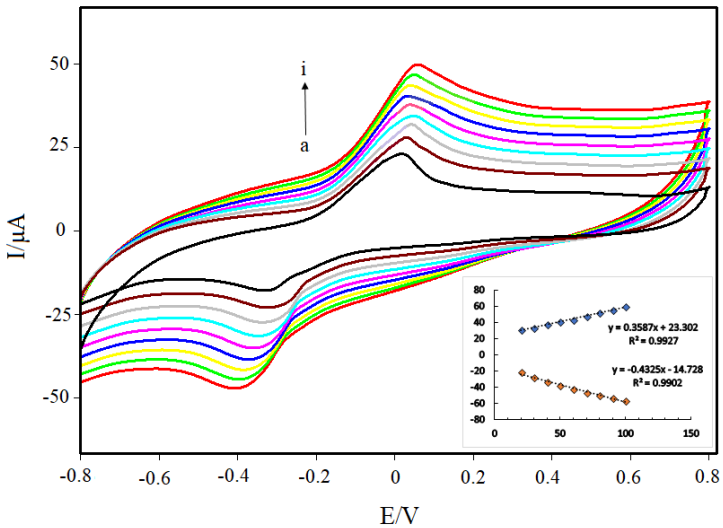
بررسی پایداری الکترود CuO/MWCNT/GCE: بررسی های آزمایشگاهی نشان داد که الکترود CuO/MWCNT/GCEدر محلول الکترولیت، تقریبا پایدار است وارتفاع و پتانسیل پیک الکترود اصلاح شده پس از روبش های مکرر تقریبا بدون تغییر باقی ماند. در صد پایداری الکترودCuO/MWCNT/GCE با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{درصدپایداری} = (I_{pn}/I_{p1})\times 100 \qquad (۱)$$

I_{pn}وI_{p1} اولین و n امین جریان پیک آندی یا کاتدی هستند.

در صد پایداری پس از ۳۰ بار اندازه گیری بیشتر از ۹۰ بود. این نتایج، پایداری نسبتا خوبی را برای فعالیت اکسایش – کاهش اکسید مس در الکترود CuO/MWCNT/GCE نشان می دهد.

اثر سرعت روبش در رفتار الکترود: CuO/MWCNT/GCE: جهت بررسی بیشتر رفتار الکتروشیمیایی مس در داخل نانولوله ها، اثر سرعت روبش بر CuO/MWCNT/GCE بررسی شد. جهت این امر الکترود در محلول بافر استات قرار گرفت و ولتاموگرام هایی با سرعت های روبش مختلف ($mV\ s^{-1}$)



شکل ۲- ولتاموگرام های چرخه ای در محلول الکترولیت (۲۰ میلی لیتر بافر استات ۰/۱ مولارpH=۵)، در سرعت های اسکن مختلف ($mV\ s^{-1}$ ۱۰۰ تا ۲۰)؛ شکل داخلی: نمودار جریان پیک آندی و کاتدی بر حسب سرعت های روبش گوناگون.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

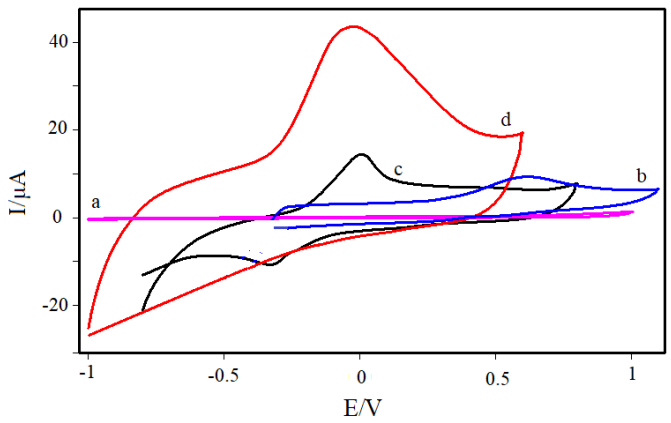
[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

[1] ۱۰۰ تا ۲۰) ثبت گردید. شکل (۲) نتایج حاصل را نشان می دهد. ولتاموگرا م 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 پیک های کاتدی به سمت اعداد منفی تر شیفت پیدا 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 الکترو فعال در سطح الکترود است.

روش کار تعیین ولتامتری روتین و دوپامین در CuO/MWCNT/GCE: برای آزمایش های ولتامتری چرخه ای روتین، ۲۰ میلی لیتر محلول الکترولیت، بافر استات ۰/۱ مولار (pH=۵) داخل سل الکتروشیمیایی ریخته شد. جهت خروج گاز اکسیژن داخل محلول، به مدت ۵ دقیقه گاز نیتروژن از محلول عبور داده شد. الکترود اصلاح شده به همراه الکترود های مرجع و کمکی داخل محلول قرار گرفتند. سپس چندین روبش مقدماتی انجام گرفت. پتانسیل از۰/۸- تا ۰/۸ روبش شد. جریان پیک مربوط به الکترود اصلاح شده در پتانسیل ۰/۲۳۶ ولت ظاهر شد. سپس مقادیر مختلفی از محلول روتین و دوپامین به سل اضافه شد و روبش انجام گرفت. همه اندازه گیری ها در دمای اتاق انجام شد. زمانی که الکترود اصلاح شده مورد استفاده قرار نمی گرفت در هوای آزاد نگهداری می شد.

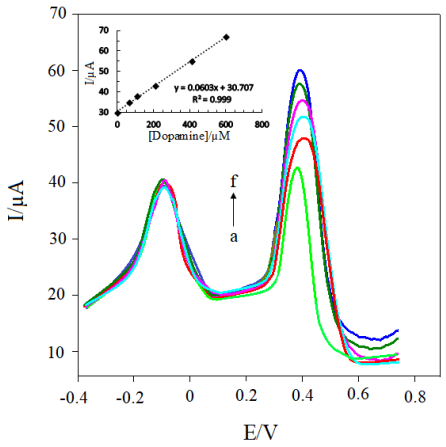
اکسیداسیون الکتروکاتالیزی روتین در CuO/MWCNT/GCE: ولتاموگرام های چرخه ای الکترواصلاح شده و اصلاح نشده در محلول الکترولیت (بافراستات pH=۵) با سرعت اسکن mVs^{-1} ۳۰ ثبت شدند. شکل (۳)، ولتاموگرام های چرخه ای ثبت شده پس از چند روبش مقدماتی را نشان می دهد. الکترود اصلاح نشده در محدوده پتانسیل اعمال شده، هیچ گونه فعالیت الکتروشیمیایی نشان نداد (۳a)، با اصلاح شدن سطح الکترود پیکهای آندی و کاتدی مشخصی در پتانسیل های به ترتیب ۰ و ۰/۲ - ظاهر شدند (۳c). با افزودن روتین به محلول بافر جریان پیک آندی برای اکسیداسیون روتین به مقدارقابل توجهی افزایش پیدا کرد (۳d). در حالی که در الکترود اصلاح نشده روتین با جریان بسیار کم در پتانسیلهای حدود ۰/۶۵ ظاهر می‌شود (۳b). اکسیداسیون الکترو کاتالیزی روتین در الکترود اصلاح شده راهی را برای اندازه گیری همزمان روتین و دوپامین که در الکترود اصلاح نشده تقریبا در پتانسیل یکسانی ظاهر میشوند پیشنهاد میکند.

مطالعات الکتروشیمیایی مخلوط دوپامین و روتین با استفاده از الکترود CuO/MWCNT/GCE: در الکترود اصلاح شده و با استفاده از روش ولتامتری 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. اندازه‌گیری

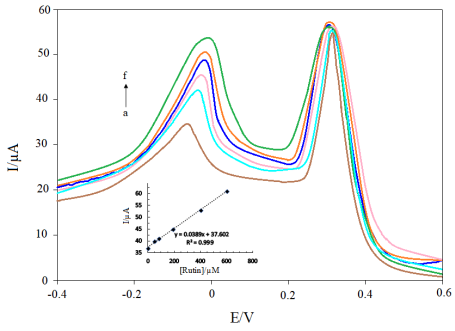


شکل ۳- ولتاموگرام های چرخه ای: (a) الکترود کربن شیشه اصلاح نشده در محلول الکترولیت، (b) الکترود کربن شیشه اصلاح نشده در محلول الکترولیت و روتین (۵۰ میکرومولار)، (c) الکترود کربن شیشه اصلاح شده در محلول الکترولیت، (d) الکترود کربن شیشه اصلاح شده در محلول الکترولیت و روتین (۵۰ میکرومولار). شرایط: محلول الکترولیت (بافر استات pH= ۵)، سرعت اسکن $۳۰mVs^{-1}$.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]
[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]



شکل ۴- ولتاموگرامهای پالس تفاضلی برای مخلوط روتین و دوپامین در غلظت ثابت از روتین ۵۰ میکرو مولار و غلظتهای مختلف دوپامین از ۰/۰۹ تا ۶۰۰ میکرو مولار. شکل داخلی: تغییرات جریان پیک آندی در مقابل غلظت دوپامین. شرایط: محلول الکترولیت (بافر استات۰/۱ مولار (pH=۵))، سرعت اسکن $30mV\ s^{-1}$.



شکل ۵- ولتاموگرامهای پالس تفاضلی برای مخلوط روتین و دوپامین در غلظت ثابت از دوپامین ۴۰۰ میکرو مولار و غلظتهای مختلف روتین از۰/۰۵ تا ۵۸۰ 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 ۶۰۰ -۰/۰۹ میکرو مولار برای دوپامین (شکل (۴) داخلی) و ۵۸۰ – ۰/۰۵ میکرو مولار برای روتین(شکل (۵) داخلی) و حد تشخیص برابر ۰/۰۲۱ میکرو مولار برای دوپامین و ۰/۰۱۳ میکرو مولار برای روتین بدست آمد. الکترود اصلاح شده برای تعیین روتین و دوپامین در نمونه‌های سنتزی بیولوژیکی به کار رفت و نتایج رضایت بخشی حاصل شد.

اندازه‌گیری روتین در نمونه‌های حقیقی: به منظور ارزیابی الکترود پیشنهاد شده، بازیابی روتین و دوپامین در نمونه بیولوژیکی سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. روش افزایش استاندارد برای اندازه‌گیری روتین در نمونه‌ها به کار رفت. بدین منظور، مقادیر استاندارد روتین و دوپامین به نمونه‌های ادرار رقیق شده (۱۰۰ مرتبه) اضافه شدند و صحت روش با بررسی بازدهی آزمایشات تأیید گردید (جدول ۱). نتایج نشان داد که الکترود اصلاح شده می‌تواند برای تعیین روتین و دوپامین با نتایج بازیابی رضایت بخش ۹۹/۴۰ تا ۹۶/۶۲ درصد مورد استفاده قرار گیرد.

بحث و نتیجه‌گیری

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 نمونه‌های ادرار انسان (n=۳)

نمونه	مقدار روتین افزوده شده (μM)	مقدار روتین اندازه گیری شده (μM)	درصد بازیابی
	۱۰	۱۰/۰۶ ±۱/۷۱	۱۰۰/۶
ادرار	۲۰	۲۰/۰۱ ±۲/۳۹	۱۰۰/۰۵
	۳۰	۲۹/۹۵ ±۳/۵۲	۹۹/۸۳
	۲۰	۱۹/۹۶ ±۱/۲۱	۹۹/۸۰
ادرار	۳۰	۳۰/۰۷ ±۱/۴۵	۱۰۰/۲۳
	۴۰	۴۰/۱۰ ±۱/۳۳	۱۰۰/۲۵

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

گستره خطی در این روش برای روتین در گستره ۵۸۰ -۰/۰۵ میکرو مولار وبرای دوپامین ۶۰۰ -۰/۰۹ 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 می‌تواند 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. Ziaee 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. Electro Chim Acta; 2013. 109:298-304.
5. [5] He JL, Yang Y, Yang X, Liu YL, Liu ZH, Shen GL, Yu RQ. β-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 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 fluorigenic 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, Flídrova 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

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]

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.

[Downloaded from rjms.iums.ac.ir on 2025-09-01]

[DOR: 20.1001.1.22287043.1398.26.4.2.8]