

## اندازه گیری دوپامین با استفاده از الکتروود فیلم کامپوزیت نانو ذرات کربنی در

### حضور اسید اسکوربیک

ماندانا امیری

دانشگاه پیام نور مرکز اردبیل، ۵۵۱۳۵، اردبیل، ایران

تاریخ دریافت: ۸۷/۴/۵

تاریخ پذیرش: ۸۷/۹/۱۰

#### چکیده

لایه نشانی یک لایه بسیار نازک ۹ تا ۱۸ نانومتری از نانوذره‌های کربنی بر روی الکتروود ITO با استفاده از روش لایه نشانی لایه-لایه انجام شده و اثرات آن بر روی فرایندهای الکتروشیمی مورد بررسی قرار گرفته است. شناسایی این لایه‌های بسیار نازک با استفاده از تکنیک‌های اسپکتروفتومتری، اسپکتروسکوپی امپدانس و میکروسکوپی نیروهای اتمی انجام شده است. بررسی‌های انجام شده با سیستم‌های ردوکس جذب شده آنیونی و کاتیونی بر روی سطح نشان داده است که الکتروود دارای جایگاه‌های مثبت اضافی است (جایگاه‌های پیوندی کاتیونی در هر لایه برابر  $50 \text{ pmol cm}^{-2}$  می‌باشد). برای سیستم مخلوط آسکوربات و دوپامین، ولتامتری پالس تفاضلی، روشی سریع و گزینش‌پذیر را برای مقادیر میکرومولار دوپامین در حضور آسکوربات نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: اسید اسکوربیک، دوپامین، کامپوزیت نانو کربنی

#### ۱- مقدمه

ترکیبات کربن به طور گسترده برای اصلاح الکتروودها در آنالیز الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند و خصوصاً نانوذرات کربنی برای حسگرهای الکتروشیمیایی کاربرد فراوانی داشته‌اند. در مقایسه با نانولوله‌های کربنی و فولرن، نانوذرات کربن سالهاست که شناخته شده‌اند و کاربردهای بسیاری در صنعت به عنوان پرکننده و رنگدانه داشته‌اند، نانوذرات ساختار بسیار جالبی در سیستم‌های الکتروود لایه نازک داشته‌اند که این اثر به علت جایگاه‌های مرزی زیادی است که برای فرایندهای الکتروشیمیایی مفید هستند.

اندازه گیری دوپامین با استفاده از الکتروود فیلم کامپوزیت نانو ذرات. . . .

در این تحقیق، لایه نشانی یک لایه بسیار نازک ۹ تا ۱۸ نانومتری از نانوذره‌های کربنی بر روی الکتروود ITO انجام شده و اثرات آن بر روی فرایندهای الکتروشیمی مورد بررسی قرار گرفته است. لایه نشانی لایه-لایه سیستمهای پلی الکتروولیت، بوسیله دکر معرفی شده و کاربردهای فراوانی دارد<sup>۱</sup>. علاوه بر سیستمهای اتصال دهنده الیگومری، اتصال دهنده‌های ملکولی مثل فروسیانید، فیتات، کربوکسی‌متیل‌سیکلودگزترات به کار گرفته شدند<sup>۲،۳</sup>. کاربرد این روش و تشکیل لایه‌های یکنواخت تشریح شده، در توسعه حسگرهای زیستی مفید می‌باشد. از نانوذرات کربن سُلّی به دست می‌آید که دارای بار سطحی بوده و در محلول پایدار است. تشکیل فیلمهایی با  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ، طلا و دیگر مواد همراه با فیلمهای پلی یون قبلا گزارش شده است<sup>۴،۵</sup>. در این تحقیق نانوذرات کربن یکنواخت در اتصال با پلیمر اتصال دهنده پلی‌دی‌آلیل‌متیل‌آمونیم کلرید (PDDA) استفاده شده است. سوسپانسیون این ذرات در آب دارای بار سطحی منفی می‌باشد. از طرفی پلی کاتیون PDDA دارای بار مخالف می‌باشد. بنابراین، با استفاده از روش لایه-لایه و بر پایه جاذبه الکتروستاتیک بر روی سطح الکتروود ITO قرار می‌گیرند. شناسایی این لایه‌های بسیار نازک با استفاده از تکنیک‌های اسپکتروفتومتری UV-Vis، میکروسکوپی نیروهای اتمی و امپدانس انجام شد و به عنوان الکتروود برای تعیین گزینشی دوپامین در حضور آسکوربیک اسید به عنوان کاربرد حسگری آن مطرح شده است.

دوپامین DA یکی از مهمترین کتکول آمین‌هاست که متعلق به خانواده انتقال دهنده‌های پیامهای عصبی شیمیایی می‌باشد<sup>۶</sup>. DA 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<sup>۷</sup>. تعیین الکتروشیمیایی دوپامین به علت مشابهت پتانسیل اکسایش با آسکوربیک اسید، محدودیت دارد. اندازه‌گیری دوپامین در حضور آسکوربیک اسید چالشی برای الکتروشیمیست‌ها بوده است. تا به حال روشهای متعدد و الکتروودهای مختلفی ارایه شده است<sup>۸،۹</sup>.

## ۲- قسمت تجربی

### معرفها و مواد شیمیایی

هیدروکینون، بنزوکینون، L-آسکوربیک اسید (آلدریچ)، دوپامین هیدروکلرید (سیگما)، پلی (دی آلایل دی متیل آمونیم کلرید) (PDDA) (وزن ملکولی خیلی کم، 35%wt در آب، آلدریچ)،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (سیگما)، نانوذرات کربن (قطر ذرات بین ۹ تا ۱۸ نانومتر، Emperor 2000, Cabot Corporation خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب دیونیزه و تقطیر شده که با مقاومتی کمتر از  $18\text{M}\Omega$  از سیستم خالص سازی آب الگا بدست آمد. گاز آرگون (BOC) برای گازدائی محلولها استفاده شد.

## دستگاهوری

یک سیستم پتانسیواستات میکروآتولب سه الکترودی (Eco Chemie, NL) برای کنترل پتانسیل الکتروود کار بکار گرفته شد. الکتروود کمی یک سیم پلاتین (0/5 mm قطر و 2 cm طول) و الکتروود کالومل اشباع بعنوان الکتروود مرجع بکار گرفته شد. الکتروود کار، شیشه پوشیده شده با دی اکسید ایندیم دوپ شده با قلع (ITO) (1cm×6cm, Image optic, Basildon, UK) 30 Ω می باشد. الکتروود ITO در ابتدا با استفاده از اتانول و آب مقطر شسته شد و بعد از خشک کردن، ۳۰ دقیقه در کوره (Elite) 500°C در مجاورت هوا قرار گرفت.

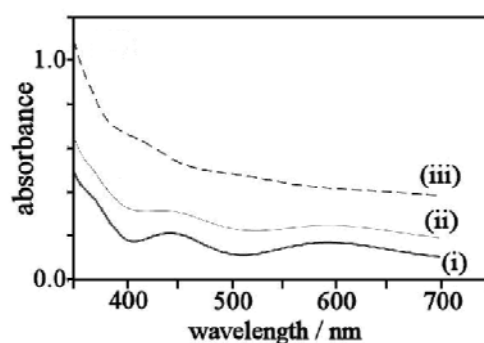
تهیه الکتروود با استفاده از روش LbL

فیلم های کربن نانوذرات بر روی الکتروود شیشه ITO با استفاده از روش لایه-لایه، لایه نشانی شد. در مرحله اول الکتروود ITO در محلول سوسپانسیون نانوذرات کربن در آب دوبار تقطیر قرار داده شد. بعد از شستشو با آب مقطر، الکتروود به مدت در محلولی از PDDA وارد می شود. مرحله آخر با شستشوی دوباره با آب مقطر انجام شد. لایه های اضافی با تکرار سیکل لایه نشانی انجام شد.

## ۳- نتایج و بحث

## اسپکتروفتومتری UV-Vis

طیف UV-Vis بدست آمده در شکل (۱) برای الکتروودهای نانو کامپوزیت نشان می دهد که افزایش تعداد لایه های کربنی خط پایه به طور منظمی افزایش یافته است. این مسئله ماهیت شفاف و رشد یکنواخت فیلم را در سطح الکتروود نشان می دهد.

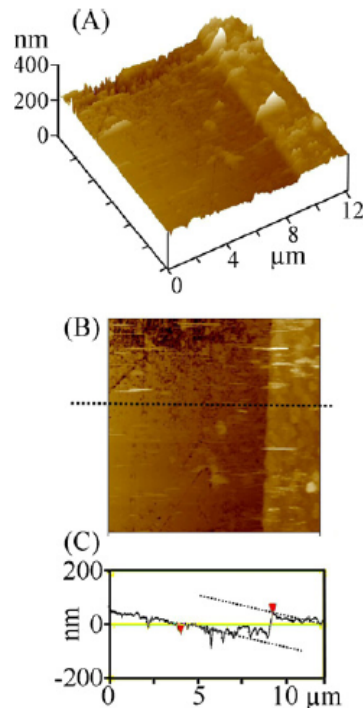


شکل (۱) طیفهای UV-Vis از الکتروود ITO با (i) ۵ (ii) ۱۰ (iii) ۲۰ لایه CNP-PDDA

اندازه گیری دوپامین با استفاده از الکتروود فیلم کامپوزیت نانو ذرات. . . .

### میکروسکوپی نیروهای اتمی (AFM)

به منظور دستیابی به ضخامت، نمونه‌های فیلم CNP-PDDA خراشیده شده و بوسیله AFM تصویربرداری شد شکل (۲). برای ۱۰ لایه نشانده شده، ضخامت فیلم تقریباً 50 تا 60 nm و برای ۲۰ لایه نشانده شده ضخامت به 100 تا 200 nm افزایش یافت. بنابراین، میانگین افزایش ضخامت برای یک فیلم CNP-PDDA حدود 5-6 nm در هر لایه می‌باشد.



شکل (۲) تصاویر AFM از فیلم ۲۰ لایه از CNP-PDAA بر روی بستر ITO. فیلم تا بستر خراش داده شده است و از پله ارتفاع، ضخامت کل فیلم 120 nm تخمین زده می‌شود ( هر لایه 6 nm).

### اسپکتروسکوپی امپدانس

الکترودهای با ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ لایه از CNP-PDDA آماده شد و با گذاشته شدن در محلول بافر فسفات pH = 7 طیفهای امپدانس آنها ثبت شد. در اندازه‌گیریهای الکتروشیمیایی پاسخ جریان خازنی بواسطه افزایش سطح ناشی از نانوذرات کربنی مشاهده شد. اسپکتروسکوپی امپدانس نشان می‌دهد که ظرفیت لایه دوگانه با افزایش ضخامت فیلم، افزایش می‌یابد (شکل ۴).

جدول (۱) داده‌های ظرفیت به دست آمده برای الکتروود  $1 \text{ cm}^2$  به عنوان تابعی از تعداد سیکل‌های لایه نشانی را نشان می‌دهد که هر سیکل لایه نشانی، ظرفیت را به اندازه  $10 \mu\text{F}$ ، در یک روند خطی، می‌افزاید.

جدول (۱) داده‌های امپدانس و مقادیر ظرفیت محاسبه شده الکتروود با افزایش تعداد لایه‌ها

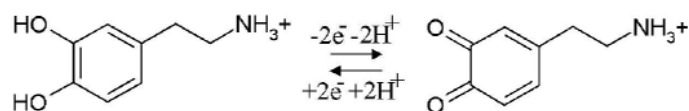
| تعداد لایه‌ها | ظرفیت $\mu\text{F}$ | مقاومت $\Omega$ |
|---------------|---------------------|-----------------|
| 2             | 65                  | 100             |
| 3             | 76                  | 100             |
| 4             | 84                  | 106             |
| 5             | 93                  | 103             |
| 10            | 157                 | 90              |
| 15            | 239                 | 97              |
| 20            | 326                 | 92              |

## ۳- نتایج و بحث

مطالعات الکتروشیمیایی دوپامین با استفاده از الکتروود *CNP-PDDA*

ولتاموگرامهای چرخه‌ای برای محلول 1 mM دوپامین در بافر فسفات با  $\text{pH} = 7$  ثبت شده است، پیک

اکسایش برگشت‌پذیر دو الکترونی برای آن مشاهده می‌شود (شکل ۳).



شکل (۳) مکانیسم اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین

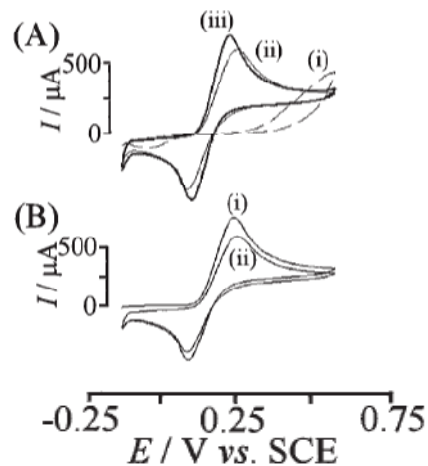
اکسایش دوپامین بر روی الکتروود ITO از سینتیک خیلی کندی تبعیت می‌کند به طوری‌که در این بازه

پتانسیل هیچ پیکی برای آن مشاهده نمی‌شود. با لایه نشانی نانوذرات کربنی پیک نسبتاً برگشت‌پذیری برای دوپامین

مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد لایه‌های کربنی علاوه بر افزایش جریان پیک، برگشت‌پذیری سیستم افزایش

می‌یابد.

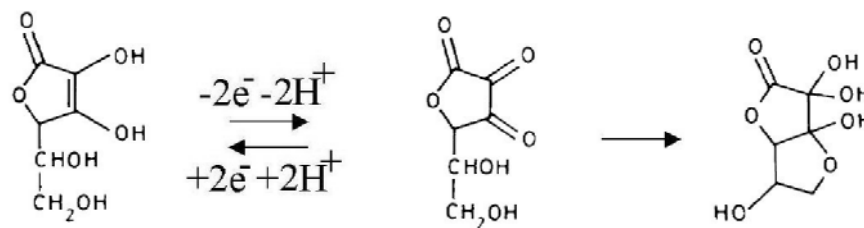
اندازه گیری دوپامین با استفاده از الکتروود فیلم کامپوزیت نانو ذرات. . . .



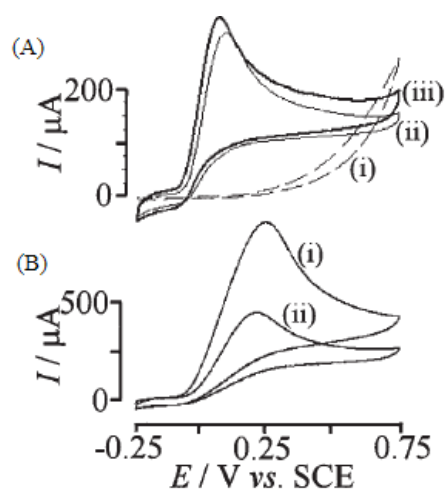
شکل (۴) (A) ولتاموگرامهای چرخه‌ای برای اکسایش محلول 1 mM دوپامین در بافر فسفات 7 pH در (i) • (ii) ۵ (iii) ۸ لایه از CNP-PDDA (B) ولتاموگرامهای چرخه‌ای برای روبش اول و دوم 1 mM دوپامین در بافر فسفات در سطح الکتروود ۳ لایه از CNP-PDDA pH = 7، سرعت روبش پتانسیل  $100 \text{ mV s}^{-1}$

#### مطالعات الکتروشیمیایی آسکوربیک اسید با استفاده از الکتروود CNP-PDDA

ولتامتری چرخه‌ای برای محلول 1 mM آسکوربیک اسید در بافر فسفات با  $\text{pH} = 7$  انجام شده است (شکل ۶)، اکسایش آسکوربات در این شرایط برگشت ناپذیر است. در سیکل‌های متوالی پیک اکسایش آسکوربات کاهش می‌یابد که نشان دهنده یک واکنش شیمیایی برگشت ناپذیر است. مکانیسم ارائه شده برای اکسایش آسکوربات در شکل (۵) آورده شده است:



شکل (۵) مکانیسم اکسایش آسکوربیک اسید



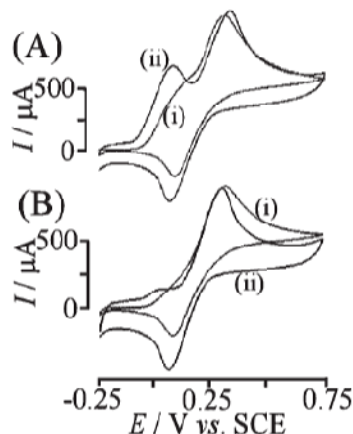
شکل (۶) (A) ولتاموگرامهای چرخه‌ای برای اکسایش محلول 1 mM آسکوربیک در بافر فسفات pH = 7 در (i) • (ii) ۵ (iii) ۸ لایه از CNP-PDDA (B) ولتاموگرامهای چرخه‌ای برای روبش اول و دوم 1 mM آسکوربیک در بافر فسفات pH = 7 در سطح الکتروود ۳ لایه از CNP-PDDA. سرعت روبش پتانسیل  $100 \text{ mV s}^{-1}$  می‌باشد.

#### مطالعات الکتروشیمیایی مخلوط دوپامین و آسکوربیک اسید با استفاده از الکتروود CNP-PDDA

تاثیر خواص نشانندن فیلم CNP-PDDA روی سیستم‌های ردوکس مختلف مثل ضخامت فیلم لایه‌نشانی شده وابسته به خصوصیات ملکولی است. تعداد سیکل‌های لایه نشانی ابزاری مفید را برای جداسازی پیکها در سیستم‌های که پیکها ولتامتری با هم همپوشانی دارند، فراهم نموده است. یکی از سیستم‌های مخلوط مهم، اکسایش دوپامین در حضور مقادیر اضافی آسکوربیک اسید است.

مخلوطی شامل 1 mM از دوپامین و 1 mM از آسکوربات در بافر فسفات pH = 7 تهیه شد. اختلاف پتانسیل اکسایش دوپامین و آسکوربات با تعداد لایه‌های کربنی افزایش می‌یابد. ولتاموگرامهای چرخه‌ای برای روبش اول و دوم پتانسیل در ۲ و ۲۰ لایه از CNP-PDDA ثبت شده است. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، در ابتدا که ضخامت لایه CNP-PDDA کم است دو پیک همپوشانی دارند. با افزایش تعداد لایه جدایی پیکها افزایش می‌یابد. بنابراین این ضخامت فیلم CNP-PDDA این امکان را فراهم می‌سازد که جدایی پیکها افزایش یابد.

اندازه گیری دوپامین با استفاده از الکتروود فیلم کامپوزیت نانو ذرات. . . .

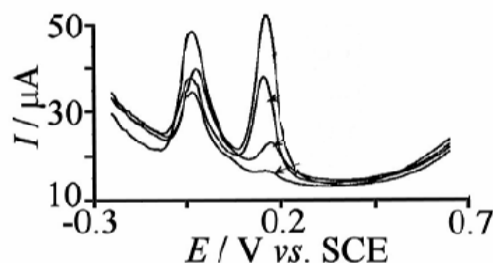


شکل (۷) ولتاموگرامهای چرخه‌ای (A) روبش اول (B) روبش دوم برای مخلوط آسکوربیک اسید و دوپامین در بافر

فسفات  $\text{pH} = 7$  (i) ۲ (ii) ۲۰ لایه CNP-PDDA

در ضمن، تغییر جالبی در روبش پتانسیل اول و دوم اتفاق می افتد. برای الکتروود با ۲۰ لایه از -PDDA CNP در سیکل اول، پیک اکسایش آسکوربات و دوپامین کاملاً جدا شده اند اما در سیکل دوم پیک اکسایش آسکوربات کاملاً حذف می شود، ولی پیک اکسایش دوپامین باقی می ماند. بعد از گذشت چندین دقیقه، سیگنال آسکوربات دوباره دیده می شود. مکانیسم دقیق این مسئله روشن نیست اما می تواند این روش را نسبت به دوپامین گزینش پذیر کند. اثر مشابهی وقتی که غلظتهای خیلی کم از دوپامین در حضور مقادیر زیاد آسکوربیک اسید، اتفاق می افتد. جدایی دو پیک برابر  $230 \text{ mV}$  با این الکتروود حاصل شده است.

اندازه گیری مقادیر میکرومولار دوپامین در حضور آسکوربات با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی انجام شد شکل (۸). گستره خطی از  $1 \times 10^{-5}$  تا  $1 \times 10^{-7}$  مولار است و حد تشخیص برابر  $5 \times 10^{-8}$  مولار برای دوپامین بدست آمد.



شکل (۸) (A) ولتاموگرامهای پالس تفاضلی برای مخلوط آسکوربات و دوپامین در غلظت ثابت از آسکوربیک اسید

$1 \times 10^{-3}$  مولار و غلظتهای مختلف از دوپامین (i)  $0/1 \mu\text{M}$  (ii)  $1 \mu\text{M}$  (iii)  $5 \mu\text{M}$  (iv)  $10 \mu\text{M}$  در بافر فسفات  $\text{pH}$

$= 7$  و الکتروود نانو کامپوزیت ۲۰ لایه از CNP-PDDA



مراجع

- 1- G. Decher, J. B. Schlenoff, Multilayer Thin Films, Wiley VCH, Weinheim 2003.
- 2- K. J. McKenzie, F. Marken, Langmuir 2003, 19, 4327.
- 3- E. V. Milsom, H. R. Perrott, L. M. Peter, F. Marken, Langmuir 2005, 21, 9482.
- 4- E. V. Milsom, J. Novak, S. J. Green, X. H. Zhang, S. J. Stott, R. J. Mortimer, K. Edler, F. Marken, J. Solid State Electrochem. 2007,
- 5- T. H. Cui, F. Hua, Y. Lvov, IEEE Trans. Electron Devices 2004, 51, 503.
- 6- R. M. Wightman, L. J. May and A. C. Michael, Anal. Chem., 1988, 60, 769A
- 7- T. K. Kawagoe, R. M. Wightman, Talanta, 1994, 41, 865.
- 8- G. Hu, Y. Liu, J. Zhao, S. Cui, Z. Yang, Microchim. Acta, 2004, 146, 223
- 9- A. Safavi, N. Maleki, O. Moradlou, F. Tajabadi, Anal. Biochem., 2006, 359, 224.
- 10- H. R. Zare , N. Nasirizadeh, M. Mazloun Ardakani J. Electroanal. Chem., 2005, 577, 25.

