



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Electrochemical Determination of Dopamine at the Surface of Carbon Paste Electrode Modified with the Nanocomposite of Ni-MWCNT and Titanium Dioxide Nanoparticles

Elham Rasouli, Mostafa Rahimnejad*, Hoda Ezoji

Biofuel and Renewable Energy Research Center, Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 12/Feb/2022

Revised: 20/Mar/2023

Accepted: 27/Apr/2023

Keywords:

Electrochemical sensor, Dopamine, Carbon paste electrode, Nanocomposite, Multiwalled carbon nanotubes, Titanium dioxide nanoparticles.

ABSTRACT

In this research, a simple and selective electrochemical sensor with high-sensitivity was proposed to detect dopamine. For this purpose, a nanocomposite consist of nickel-multiwalled carbon nanotubes and titanium dioxide nanoparticles was used to modify the carbon paste electrode. The surface morphology of the modified sensor was evaluated by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). Cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to analyze the proposed modified electrode's electrochemical behavior and characterize dopamine electrochemical properties. The modified electrode used in this study showed an excellent electro-oxidation response to the presence of dopamine. In addition, to optimize the electrochemical sensor response, any change in the voltammetric behavior of dopamine under different pH and scan rates conditions were investigated. Under optimal conditions, the dopamine electrocatalytic peak currents are linearly depend on the dopamine concentration in the range of 0.3-100 μM and the detection limit of 11.68 nM was calculated for it. Also, electrochemical parameters such as the transferred electrons number and the electron transfer coefficient were estimated. The present study findings showed that the sensor has high sensitivity, low detection limit, fast response, long-term stability, significant repeatability and reproducibility, high selectivity and recovery, as well as the excellent performance in analyte detection in the real samples, which proves that the proposed electrode can be used in food, medical and environmental applications. The proposed method is simple, fast and inexpensive and can be used as a valuable analytical tool in quality control of the pharmaceutical industry.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2024.26109.2049>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: rahimnejad@nit.ac.ir

How to cite this article: Rasouli, E., Rahimnejad, M. & Ezoji, H. (2024). Electrochemical Determination of Dopamine at the Surface of Carbon Paste Electrode Modified with the Nanocomposite of Ni-MWCNT and Titanium Dioxide Nanoparticles. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 293-312. (in Persian)

تعیین الکتروشیمیایی داروی دوپامین در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت نیکل - نانولوله های کربنی چندجداره و نانوذرات تیتانیوم دی اکساید

الهام رسولی، مصطفی رحیم نژاد*، هدی ازوجی

مرکز تحقیقات سوخت های زیستی و انرژی های تجدیدپذیر دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۲۳	<p>در این کار تحقیقاتی، یک حسگر الکتروشیمیایی ساده و گزینش پذیر با حساسیت بالا برای تعیین داروی دوپامین پیشنهاد شد. برای این منظور، از یک نانوکامپوزیت متشکل از نیکل - نانولوله های کربنی چندجداره و نانوذرات تیتانیوم دی اکساید برای اصلاح الکتروود خمیر کربن استفاده شد. مورفولوژی سطح حسگر اصلاح شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ارزیابی شد. روش های ولتامتری چرخه ای (CV)، ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای تجزیه و تحلیل رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده پیشنهادی و تعیین خصوصیات الکتروشیمیایی دوپامین به کار رفتند. الکتروود اصلاح شده به کاررفته در این پژوهش یک پاسخ الکترواکسیداسیون عالی به حضور دوپامین نشان داد. علاوه بر این، برای بهینه سازی پاسخ حسگر الکتروشیمیایی، هر گونه تغییر در رفتار ولتامتری دوپامین تحت شرایط pH و سرعت های روبش مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، جریان پیک الکتروکاتالیستی دوپامین، به غلظت دوپامین در محدوده ۰/۳ - ۱۰۰ μM به صورت خطی وابسته بوده و حد تشخیص ۱۱/۶۸ nM برای آن محاسبه شد. همچنین، پارامترهای الکتروشیمیایی مانند تعداد الکترون های منتقل شده و ضریب انتقال الکترون نیز برآورد شدند. یافته های مطالعه حاضر نشان دادند که حسگر مورد نظر دارای حساسیت بالا، حد تشخیص کم، پاسخ سریع، پایداری طولانی مدت، قابلیت تکرارپذیری و تجدیدپذیری قابل توجه، گزینش پذیری و بازیابی بالا و همچنین، عملکرد عالی در تشخیص آنالیت در نمونه های حقیقی است که ثابت می کند الکتروود پیشنهادی، برای کاربردهای صنایع غذایی، پزشکی و زیست محیطی کاملاً قابل استفاده می باشد. روش پیشنهادی ساده، سریع و ارزان است و می تواند به عنوان یک ابزار تحلیلی ارزشمند در کنترل کیفیت صنعت داروسازی مورد استفاده قرار گیرد.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۹	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۰۷	
واژگان کلیدی:	
حسگر الکتروشیمیایی، دوپامین، الکتروود خمیر کربن، نانوکامپوزیت، نانولوله - های کربنی چندجداره، نانوذرات تیتانیوم دی اکساید	

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2024.26109.2049>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱ - مقدمه

دوپامین^۱ (۳، ۴-دی هیدروکسی فنیل آمین^۲، DA) یک انتقال دهنده عصبی^۳ (NT) مهم از گروه کاتکول آمین^۴ است که نقش مهمی در عملکرد صحیح سیستم اعصاب مرکزی و سیستم های کلیوی، هورمونی و قلبی - عروقی دارد. DA همچنین، در

¹ Dopamine

² 3, 4-dihydroxyphenethylamine

³ Neurotransmitter

⁴ catecholamine

سلول‌های ایمنی وجود دارد، می‌تواند توسط لنفوسیت‌ها سنتز و آزاد شود و ضربان قلب، تنفس ریه‌ها و هضم معده را تحریک کند [۱، ۲]. اختلالات در سیستم دوپامینرژیک^۱، باعث ایجاد چندین بیماری اختلال عصبی مانند بیماری پارکینسون^۲، اسکیزوفرنی^۳، اختلال بیش‌فعالی همراه با کمبود توجه^۴ (ADHD)، اوتیسم^۵، سندرم تور^۶، بیماری آلزایمر^۷، عفونت HIV، بیماری‌های سرکوب‌کننده سیستم ایمنی، مشکلات اعتیاد به دارو و موارد دیگر می‌شود [۲-۵]. این ماده پیش‌ساز اپی‌نفرین^۸ و نوراپی‌نفرین^۹ است و همچنین، می‌تواند به عنوان دارو استفاده شود اما در دوزهای بالا می‌تواند منجر به افزایش ضربان قلب و فشار خون شود [۲، ۳]. بنابراین، تعیین دقیق و سریع سطح DA در سیستم‌های بیولوژیکی به‌منظور تشخیص بالینی و پیشگیری از بیماری‌های ناشی از کنترل غیرطبیعی غلظت آن در بدن انسان از اهمیت بالایی برخوردار است و نیاز زیادی به روش‌های حساس، گزینش‌پذیر و قابل‌اعتمادی که مستقیماً غلظت آن را هم خارج و هم داخل بدن اندازه‌گیری کنند، وجود دارد [۶، ۷]. تاکنون تکنیک‌های تحلیلی متعددی برای تشخیص DA با موفقیت استفاده شده‌اند که از جمله آنها می‌توان به کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^{۱۰} (HPLC)، کروماتوگرافی مایع با طیف‌سنجی جرمی^{۱۱} (LC-MS)، کروماتوگرافی گازی^{۱۲}، کروماتوگرافی الکتروسینتیک موئین^{۱۳}، الکتروفورز موئین^{۱۴}، طیف‌سنجی جرمی^{۱۵}، نورتایی شیمیایی^{۱۶}، سنجش پلاریزاسیون فلورسانس^{۱۷}، اسپکتروفلوریمتری^{۱۸}، اسپکتروفوتومتری^{۱۹} و روش‌های الکتروشیمیایی^{۲۰} اشاره کرد [۸-۱۱]. در واقع، این تکنیک‌های تحلیلی، استراتژی‌های تشخیص موثر و کارآمد این دارو را شامل می‌شوند، باین‌حال، اغلب دارای محدودیت‌های خاصی از جمله نیاز به تجهیزات گران‌قیمت، زمان زیاد، اپراتورهای ماهر و ... هستند. در مقایسه با سایر روش‌های اندازه‌گیری، حسگرهای الکتروشیمیایی به‌دلیل چندین مزیت از جمله حساسیت و دقت بالا، پاسخ سریع، هزینه کم، سهولت قابلیت حمل و عملیات ساده، به‌عنوان بهترین وسیله برای تشخیص این آنالیت در نظر گرفته شده و در کانون توجه محققان قرار گرفته‌اند [۳، ۴، ۱۲-۱۵]. از سوی دیگر،

¹ dopaminergic

² Parkinson

³ Schizophrenia

⁴ Attention Deficit Hyperactivity Disorder

⁵ Autism

⁶ Tort Syndrome

⁷ Alzheimer's disease

⁸ Epinephrine

⁹ norepinephrine

¹⁰ high performance liquid chromatography

¹¹ liquid chromatography with mass spectrometry

¹² gas chromatography

¹³ capillary electrokinetic chromatography

¹⁴ capillary electrophoresis

¹⁵ mass spectrometry

¹⁶ chemiluminescence

¹⁷ fluorescence polarization immunoassay

¹⁸ spectrofluorimetry

¹⁹ Spectrophotometric

²⁰ electrochemical methods

به دلیل ضعف الکترودهای برهنه^۱ در بررسی مستقیم فعالیت الکتروشیمیایی مواد الکتروفعال مختلف، علاقه به استفاده از واسطه‌ها و الکترودهای اصلاح‌شده برای ارزیابی اکسیداسیون و/یا کاهش الکتروشیمیایی آن‌ها گسترش یافته است. از این رو، در سال‌های اخیر، اصلاح سطوح الکترودها یکی از پیشرفت‌های مهم برای تعیین داروهای مختلف است و با هدف غلبه بر محدودیت‌های ذکر شده، طیف گسترده‌ای از الکترودهای اصلاح‌شده ایجاد شده‌اند [۶، ۱۲، ۱۶-۲۰]. خمیرهای کربنی^۲ (CP) به‌عنوان مواد مفیدی برای ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی مختلف برای اهداف تحلیلی، کاملاً شناخته شده‌اند. در حال حاضر الکترودهای خمیر کربنی^۳ (CPE) به دلیل دامنه پتانسیل آندی گسترده، هزینه کم، جریان باقیمانده کم، سهولت ساخت، سهولت در تجدید سطح، قطبش‌پذیری منحصربه‌فرد و سهولت در اعمال اصلاحات، در شیمی الکتروتحلیلی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۴-۲۱]. حساسیت یکی از محدودیت‌های استفاده از حسگرها به‌ویژه در اندازه‌گیری ترکیبات کم‌مقدار است. از آنجا که حساسیت اغلب می‌تواند با افزایش سطح سنجش موثر افزایش یابد، امروزه حسگرهای اصلاح‌شده با نانومواد مختلف از جمله مواد کربنی (گرافن، مایع‌یونی کربنی^۴ و نانولوله‌های کربنی^۵ (CNTs))، پلیمرهای مصنوعی، فلزات نجیب (نانوذرات/نانوسیم Au، Pt، Ag) و ... به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. ورود مواد در محدوده نانومتر امکان استفاده از آن‌ها را به‌عنوان اصلاح‌کننده در CPE فراهم آورده است [۱۷، ۲۱، ۲۵]. CNTs به دلیل خصوصیات منحصربه‌فرد الکترونیکی، شیمیایی و مکانیکی یکی از جالب‌ترین مواد در این زمینه هستند. ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی کارآمد با استفاده از الکترودهای اصلاح‌شده با CNT بسیار امیدوارکننده است زیرا آن‌ها واکنش‌های انتقال الکترون را در چندین مولکول کوچک مهم بیولوژیکی و زیست‌مولکول‌های بزرگ تقویت می‌کنند. به‌طور خاص، CNTها به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی منحصربه‌فرد خود، برای بهبود عملکرد پلتفرم‌های سنجش و زیست‌سنجش، به‌شدت بررسی شده‌اند [۱۲، ۱۸، ۲۶-۲۸]. از سوی دیگر، نانوذرات نیکل^۶ (NiNPs) به دلیل فعالیت الکتروکاتالیستی ذاتی و همچنین پایداری خوب، استحکام مکانیکی و انتقال سریع الکترون، در اصلاح الکترودها به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. مهمترین مزیت استفاده از آن‌ها به‌عنوان اصلاح‌کننده این است که آن‌ها به دلیل کم‌هزینه بودن، ضمن داشتن هدایت الکتریکی خوب، جایگزین مناسبی برای فلزات نجیب هستند. اخیراً، ترکیب‌های حاصل از برخی از نانوذرات فلزی و CNT معرفی شده‌اند که حساسیت را نسبت به مولکول‌های کوچک به‌صورت قابل‌توجه‌ای افزایش می‌دهند. از آنجا که CNTs دارای مساحت سطح ویژه بزرگ و هدایت الکتریکی بالایی هستند، جذب NiNPs بر روی آن‌ها برای تشخیص حساس آنالیت‌ها بسیار کاربردی و جالب است [۲۹، ۳۰]. علاوه بر این، به‌عنوان اصلاح‌کننده

¹ Bare electrodes

² Carbon pastes

³ Carbon paste electrodes

⁴ Carbon ionic liquid

⁵ Carbon Nanotubes

⁶ Nickel Nanoparticles

سطح الکتروکد، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید^۱ (TiO₂NPs) به دلیل مساحت سطح ویژه‌ی بالا، شفافیت نوری، رسانایی نسبتاً خوب، زیست‌سازگاری مناسب، خاصیت پراکندگی خوب و قابلیت انتقال سریع الکترون توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کردند. این نانوذرات جذاب، زیست‌سازگار و از نظر زیست‌محیطی بی‌خطر بوده و به‌طور گسترده در تهیه انواع حسگرها، پوشش‌ها، سل‌های خورشیدی و سایر موارد استفاده می‌شوند [۲۲-۲۴].

در مطالعه حاضر، یک الکتروکد خمر کرنی اصلاح شده با نانوکامپوزیت نیکل- نانولوله کربنی چندجداره^۲ (Ni-MWCNT) و TiO₂NPs (Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE) ساخته شده و به‌عنوان یک ابزار الکتروتحلیلی برای تشخیص الکتروشیمیایی DA مورد استفاده قرار گرفت. در این کار، مواد الکتروکدی مورد استفاده در این حسگر اصلاح شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ (FESEM) و اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه^۴ (FTIR) ارزیابی شدند. همچنین، از ولتامتری چرخه‌ای^۵ (CV)، ولتامتری پالس تفاضلی^۶ (DPV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۷ (EIS) برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی حسگر پیشنهادی، DA، و تعیین آن استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و محلول‌ها

پودر خالص DA از شرکت سفیر آزما^۸ (تهران، ایران) خریداری شد و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. محلول ذخیره DA (1 mM) با حل کردن مقدار مشخصی از پودر DA در آب مقطر به دست آمد و در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. محلول‌های آزمایشی با رقیق‌سازی مناسب محلول استاندارد ذخیره^۹ توسط محلول‌های بافر فسفات^{۱۰} (PBS) ۰/۱ M و سدیم کلراید^{۱۱} (NaCl) ۱ M به‌عنوان الکترولیت پشتیبان تهیه شدند. پودر گرافیت، روغن پارافین، نیکل (II) سولفات هگزاهیدرات^{۱۲} (NiSO₄·6H₂O)، TiO₂NPs، پتاسیم فری سیانید^{۱۳} K₃[Fe(CN)₆]، پتاسیم فروسیانید^{۱۴}

¹ Titanium dioxide nanoparticles

² Nickel-Multi Wall Carbon NanoTube

³ Field emission scanning electron microscope

⁴ Fourier Transform Infrared Spectrometer

⁵ Cyclic voltammetry

⁶ Differential pulse voltammetry

⁷ Electrochemical Impedance Spectroscopy

⁸ Safir Azma

⁹ Standard stock solution

¹⁰ Phosphate buffer solution

¹¹ sodium chloride

¹² Nickel (II) sulfate hexahydrate

¹³ Potassium ferricyanide

¹⁴ Potassium ferrocyanide

$K_4[Fe(CN)_6]$ ، هیدروکسید سدیم^۱ (NaOH)، اسید هیدروکلریک^۲ (HCl)، هیدرات هیدازین^۳ (۸۰٪ وزنی/وزنی) و اتانول از سیگما-آلدريج^۴ تهیه شدند. MWCNTs (قطر 20-30 nm، طول 5-10 mm) از شرکت نانومواد کربنی ویرا (VCN) (بوشهر، ایران) خریداری شدند. از محلول‌های فسفریک اسید^۵ (۱ M، H_3PO_4)، مونوپتاسیم فسفات^۶ (۱ M، KH_2PO_4) و دی‌پتاسیم فسفات^۷ (۱ M، K_2HPO_4) برای ساخت محلول PBS ۰/۱ M استفاده شد. همه محلول‌های دیگر با استفاده از آب دیونیزه آماده شدند.

۲-۲- دستگاه‌ها و اندازه‌گیری‌ها

تمام اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، مانند CV، DPV و EIS، با استفاده از دو دستگاه الکتروشیمیایی پتانسیوستات/گالوانوستات^۸ (SAMA500، ایران و IVIUM، VERTEX، هلند) و یک سیستم سه الکترودی معمولی متشکل از یک سل الکتروشیمیایی، یک الکترود نقره/نقره کلرید اشباع (Ag/AgCl) (آذر الکترو، ارومیه ایران) به عنوان الکترود مرجع^۹، یک الکترود سیم پلاتین (آذر الکترو، ارومیه ایران) به عنوان الکترود کمکی^{۱۰} و یک CPE (برهنه یا اصلاح شده) به عنوان الکترود کار^{۱۱} انجام شدند. در طول تمام اندازه‌گیری‌ها، محلول موجود در سل هم‌زده نشد و آزمایشات الکتروشیمیایی در PBS (M) (۰/۱) با pH بهینه در دمای اتاق انجام شدند. برای تهیه محلول‌های بافر یک pH متر دیجیتال (METTLER-TOLEDO)، مدل FE20/EL20، سوئیس) به کار گرفته شد.

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت Ni-MWCNT

برای تهیه نانوکامپوزیت Ni-MWCNT، از روش کاهش شیمیایی انجام شده توسط وی ژانگ^{۱۲} و همکارانش استفاده شد [۳۰]. براساس این روش، ۳۰۰ mg پودر MWCNT در ۲۰ ml محلول آبی $NiSO_4$ ۰/۵ M با کمک حمام فراصوت پراکنده شد. سپس، ۴ ml از هیدرات هیدرازین^{۱۳} (۸۰٪ وزنی/وزنی) با ۲۵ ml از محلول آبی NaOH ۰/۱ M مخلوط شد و به محلول $NiSO_4$ حاوی MWCNT اضافه شد. پس از آنکه مخلوط به مدت ۳۰ min در دمای اتاق هم‌زده شد، به مدت ۳۰ min دیگر

¹ Sodium hydroxide

² Hydrochloric acid

³ Hydrazine Hydrate

⁴ Sigma-Aldrich

⁵ Phosphoric acid

⁶ Monopotassium phosphate

⁷ Dipotassium phosphate

⁸ Potentiostat/Galvanostat

⁹ Reference electrode

¹⁰ Counter electrode

¹¹ Working electrode

¹² Wei Zhang

¹³ Hydrazine hydrate

در یک حمام آب °C ۸۰ گرم شد. ترکیب سیاه Ni-MWCNT به دست آمده با استفاده از فیلتراسیون خلاء به راحتی از محلول جدا شده و با شستشو با مقادیر فراوان آب مقطر تصفیه شد. سرانجام، با اتانول خالص شسته و تحت خلاء خشک گردید.

۲-۴- تهیه الکترودهای برهنه و اصلاح شده

برای ساخت الکتروکد اصلاح شده، ابتدا پودر گرافیت، روغن معدنی (پارافین)، و TiO_2NPs و Ni-MWCNT با نسبت ۱۰/۹/۳۰/۵۱ (وزنی/وزنی/وزنی/وزنی) وزن شده و درون هاون ریخته شدند و حداقل به مدت ۳۰ min به صورت دستی با یک دسته هاون کاملاً مخلوط شدند تا خمیر همگنی حاصل شود. پس از آن، خمیر در یک انتهای یک لوله شیشه‌ای توسط یک سیم مسی به عنوان هادی الکتریکی که از انتهای دیگر وارد شده بود، فشرده شد. قبل از آزمایش، سطح الکتروکد تهیه شده بر روی یک کاغذ توزین تمیز جلا داده شد تا یک سطح صاف و آینه‌مانند به دست آید. الکتروکد اصلاح نشده نیز به همان روش، بدون افزودن اصلاح کننده و فقط با استفاده از پودر گرافیت و روغن پارافین با نسبت ۳۰/۷۰ (وزنی/وزنی) تهیه شد. همچنین، برای مقایسه، الکترودهای Ni-MWCNT/CPE و TiO_2NPs/CPE نیز به همان روش آماده شدند با این تفاوت که به جای Ni-MWCNT/TiO₂NPs، به ترتیب از Ni-MWCNT و TiO_2NPs به میزان ۱۰٪ وزنی به عنوان اصلاح کننده استفاده شد.

۲-۵- آماده سازی نمونه های حقیقی

مراحل اولیه آماده سازی سرم و پلاسمای خون در آزمایشگاه تشخیص پزشکی صبا (بابل، ایران) با گرفتن نمونه خون از یک فرد سالم انجام شد. سپس، برای آماده سازی بیشتر سرم و پلاسمای خون به طور مشابه، ابتدا ۲ ml سرم یا پلاسمای خون با ۲ ml متانول به عنوان عامل رسوب دهنده ترکیب شدند و به مدت ۲۰ min با سرعت ۳۵۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند تا پروتئین های سرم یا پلاسمای رسوب کنند. سپس، لایه رویی شفاف با کاغذ صافی فیلتر شد. در نهایت، مواد فیلتر شده با PBS (۰/۱ M) و ۲ = pH با نسبت (۲۰:۱) رقیق شدند. برای آماده سازی آمپول DA، یک آمپول (۴ mg/ml) DA با آب دو بار تقطیر شده به نسبت (۴۰:۱) رقیق شد. سپس، برای انجام تست ها، ۰/۳ ml از محلول رقیق شده به یک سل الکتروشیمیایی ۱۰ ml حاوی PBS (۰/۱ M) و (pH = ۲ و ۰/۱) و ۱ M NaCl منتقل شده و به حجم رسید.

۳- نتایج و بحث:

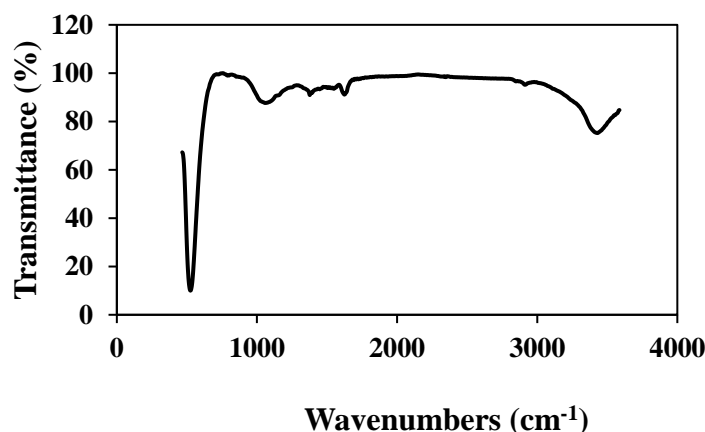
۳-۱- مشخصات نانوکامپوزیت Ni-MWCNT

بر اساس نتایج مشخصه یابی FITR ارائه شده در شکل ۱، پیک های نشان دهنده گروه های کربوکسیل^۱ (COOH) و کربونیل^۲ (CO) ناشی از فرآیند عامل دار کردن MWCNT در عددهای موج $1384/76\text{ cm}^{-1}$ و $1612/30\text{ cm}^{-1}$ ، متناظر با ارتعاشات

¹ Carboxyl

² Carbonyl

کششی پیوندهای C-O و C=C، قابل مشاهده هستند. این نتایج همچنین ثابت می‌کنند که یک گروه کربوکسیلیک اسید^۱ (R-COOH) در امتداد سطح CNT تشکیل شده است، که پیک ۱۰۶۶/۴۹ cm^{-1} مربوط به ارتعاش این گروه است. علاوه بر این، یک گروه هیدروکسیل^۲ (OH) بر روی عدد موج ۳۴۳۷/۱۵ cm^{-1} یافت شد که مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای O-H است. همچنین، پیک ۵۳۳/۰۸ cm^{-1} مربوط به NiNPs می‌باشد. پیدایش گروه‌های COOH، CO و OH نشان داد که فرآیند عامل‌دار شدن MWCNT توسط NiNPs و سنتز نانوکامپوزیت با موفقیت انجام شده است.



شکل ۱. طیف FTIR نانوکامپوزیت Ni-MWCNT.

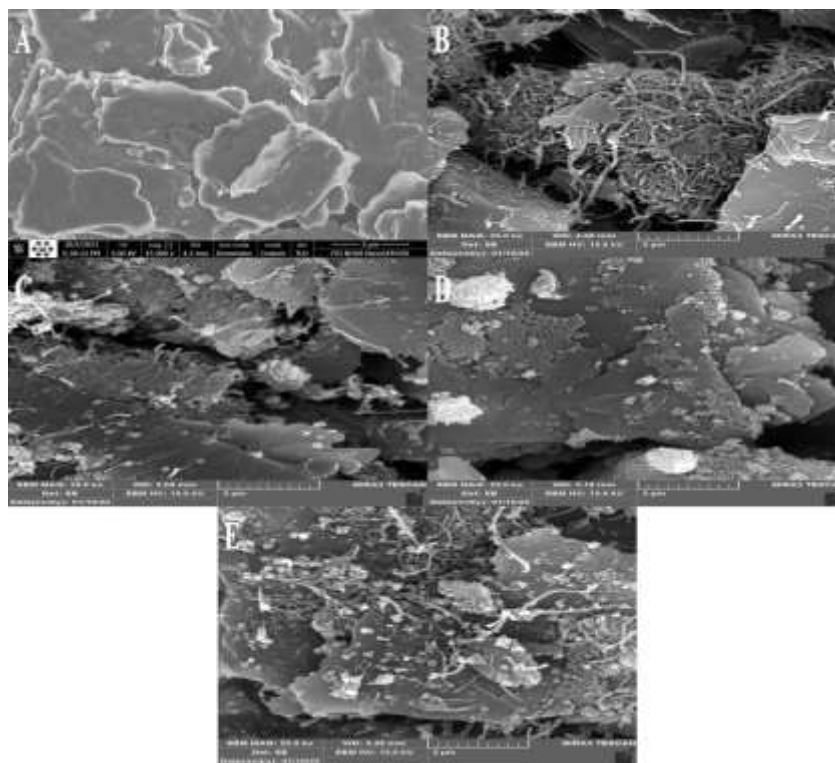
۳-۲- خصوصیات مورفولوژیکی و سازنده الکترودها

در این پژوهش مورفولوژی سطح تمام الکترودهای ساخته شده (bare CPE, MWCNT/CPE, Ni-MWCNT/CPE) از ورقه‌های گرافیتی یکنواخت و مجزا موجود در سطح CPE برهنه را نشان می‌دهد. همانطور که قابل مشاهده است، پس از افزودن MWCNTs به پیکره CPE، MWCNTs با ساختارهای لوله‌ای واضح که در هم پیچیده و به هم متصل شده‌اند، به طور یکنواخت در سراسر سطح الکتروود توزیع شده‌اند. این MWCNTs دارای قطرهای مختلف در محدوده ۵۰-۸۰ nm و چندین میکرومتر طول می‌باشند (شکل ۲B). شکل ۲C که مربوط به Ni-MWCNT/CPE است، نشان می‌دهد که چندین NiNPs به طور منظم به یکدیگر متصل شده و منجر به تشکیل ذرات کروی شکل با تخلخل بالا شده‌اند و همچنین، مقادیر زیادی از NiNPs به خوبی در سراسر ماتریس MWCNTs جاسازی شده‌اند. در تصویر FESEM TiO₂/CPE همانطور که انتظار می‌رفت، TiO₂NPs کروی شکل روی سطح TiO₂/CPE توزیع شده و یک سطح همگن ناهموار را تشکیل دادند. این نانوذرات نیز دارای قطرهای مختلف در محدوده ۲۰-۴۰ nm می‌باشند (شکل ۲D). در نهایت، همانطور که در (شکل ۲E) مشاهده می‌شود، سطح

¹ Carboxylic acid

² Hydroxyl

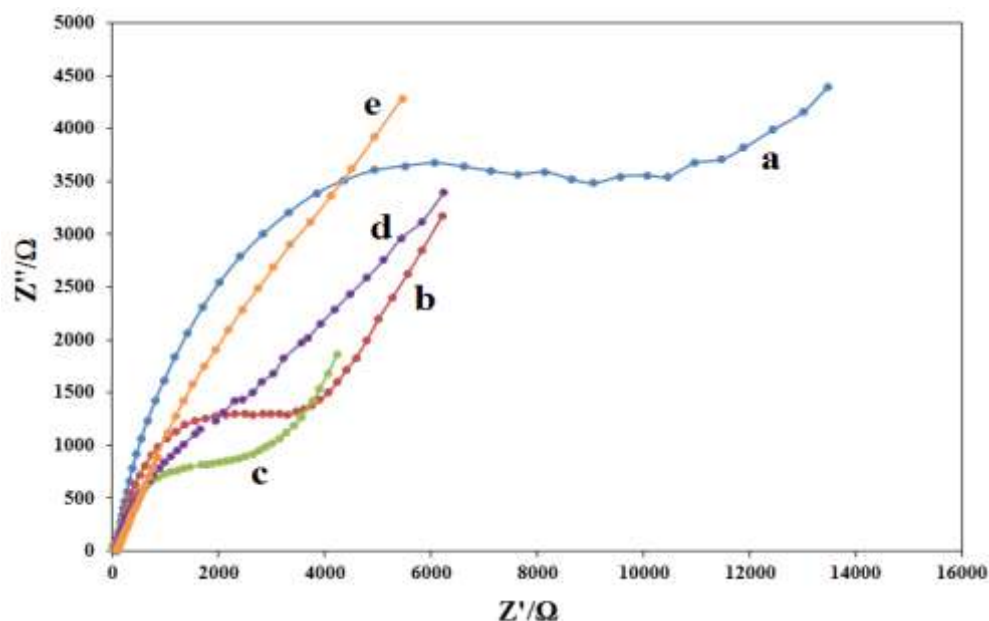
Ni-MWCNT/TiO₂/CPE به طور کامل توسط نانوکامپوزیت Ni-MWCNT و NiNPs پوشیده شده است و سطح ناهمواری را ارائه می دهد. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که اصلاح این الکتروود با موفقیت انجام شد.



شکل ۲. تصاویر FESEM سطوح (A) CPE، (B) MWCNT/CPE، (C) Ni-MWCNT/CPE، (D) TiO₂/CPE، (E) Ni-MWCNT/TiO₂/CPE.

۳-۳- بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروودها

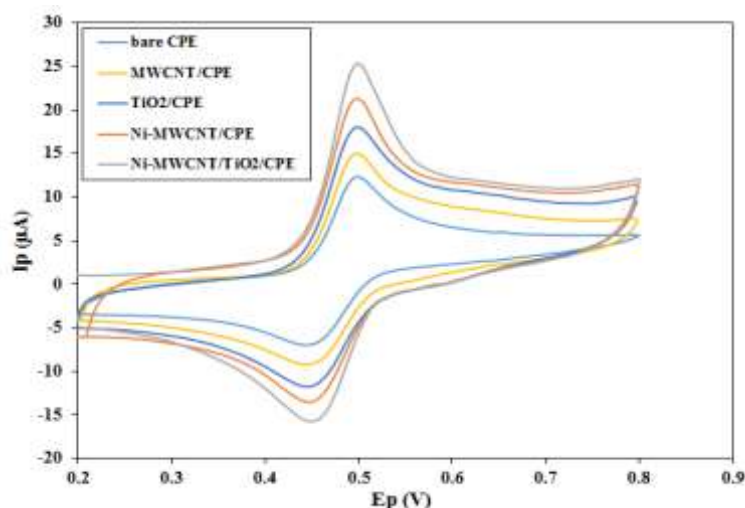
ویژگی ها و عملکرد الکتروشیمیایی الکتروودهای برهنه و اصلاح شده توسط تکنیک EIS در محلول $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ حاوی KCl به عنوان پروب ردوکس ارزیابی شد. داده های مربوط به EIS به صورت نمودارهای نیکوتیست نمایش داده می شوند. همانطور که مشاهده می شود، در مورد CPE برهنه، یک نیم دایره کاملاً مشخص در سطح الکتروود مشاهده شد (a در شکل ۳). در حالی که وقتی الکتروود با MWCNT یا TiO₂NPs یا Ni-MWCNT اصلاح شد، نیم دایره های کوچکتر به دست آمد (b، c و d در شکل ۳)، که نشان می دهد استفاده از اصلاح کننده ها می تواند امپدانس الکتروود را از طریق تسریع انتقال الکترون ها کاهش دهد. هنگامی که CPE به طور همزمان با Ni-MWCNT و TiO₂NPs اصلاح شد، نیم دایره به یک خط مستقیم تغییر یافت (e در شکل ۳)، که نشان می دهد R_{et} در سطح مشترک آن بسیار کمتر است. بنابراین، کمترین R_{et} برای Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در مقایسه با سایر الکتروودهای کار بدست آمد، که احتمالاً به دلیل افزایش مساحت سطح، هدایت بهبود یافته و انتقال آسان الکترون ها از زمان ادغام اصلاح کننده ها می باشد.



شکل ۳. نمودارهای نایکوئیست (a) CPE، (b) MWCNT/CPE، (c) TiO_2/CPE ، (d) Ni-MWCNT/CPE، (e) Ni-MWCNT/CPE در محلول $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ۰/۱ M حاوی ۱ M KCl با سرعت روبش 100 mVS^{-1} .

۳-۴- عملکرد الکتروشیمیایی DA در سطح الکترودهای مختلف

رفتار الکتروشیمیایی DA در سطح الکترودهای مختلف ساخته شده، توسط CV در ۰/۱ M PBS با $\text{pH} = 2$ در سرعت روبش 100 mVS^{-1} بررسی شد. ولتاموگرامهای ۰/۱ mM DA به دست آمده در CPE برهنه، MWCNT/CPE، $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{CPE}$ ، Ni-MWCNT/CPE، Ni-MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{CPE}$ در شکل ۴ نشان داده شدند. به طور کلی، همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود، رفتار الکتروشیمیایی DA در سطح الکترودها یک واکنش برگشت پذیر بوده و با اصلاح سطح CPE برهنه جریان پیکهای آندی و کاتدی DA افزایش پیدا کرده است. در بین الکترودهای اصلاح شده، CPE اصلاح شده نهایی (Ni-MWCNT/ $\text{TiO}_2\text{NPs}/\text{CPE}$) بیشترین جریان پیک را برای آنالیت نشان داده است. این امر را می توان به بارگذاری بالا، مساحت سطح بزرگ و فعالیت الکتروکاتالیستی بالا هر دو اصلاح کننده نسبت داد. این موارد نشان می دهند که استفاده همزمان نانوکامپوزیت Ni-MWCNT و نانوذرات TiO_2NPs به دلیل اثر هم افزایی خوب آنها باعث افزایش عملکرد و توانایی انتقال الکترون الکتروده اصلاح شده، کاهش مقاومت انتقال بار و در نتیجه افزایش جریان پیکها و حساسیت می شود.



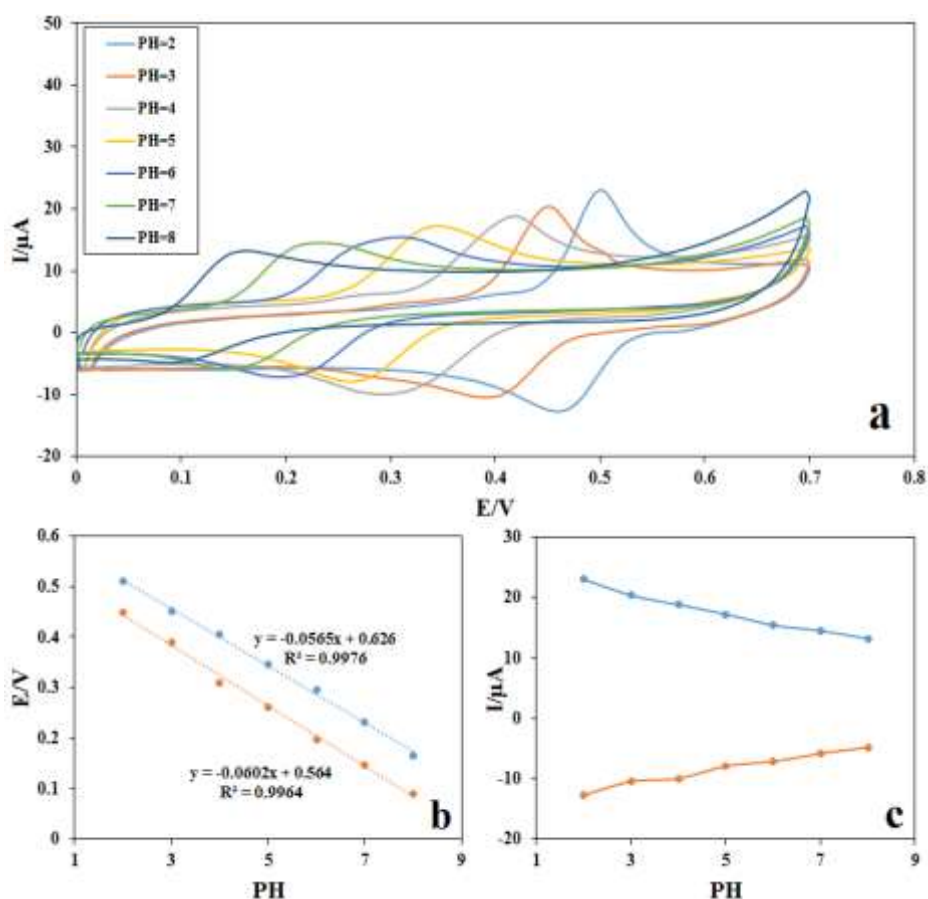
شکل ۴. پاسخ CV، CPE، MWCNT/CPE، TiO₂NPs/CPE، Ni-MWCNT/CPE، Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE برای ۱۰۰ μM DA با سرعت روبش ۱۰۰ mV s⁻¹ در PBS (pH = 2).

۳-۵- مطالعات بهینه‌سازی

۳-۵-۱- اثر pH الکتروولیت پشتیبان

پاسخ‌های جریان و پتانسیل اکسیداسیون DA توسط Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در ۰/۱ M PBS به عنوان الکتروولیت پشتیبان حاوی ۰/۱ mM DA در محدوده pH از ۲ تا ۸ با استفاده از روش CV بررسی شدند (شکل ۵a). همانطور که در شکل ۵b مشاهده می‌شود، با افزایش pH، پتانسیل پیک‌های اکسایش و کاهش DA به مقادیر منفی‌تر منتقل شد که این امر نشان‌دهنده مشارکت پروتون‌ها در واکنش الکتروشیمیایی است. روابط بین پتانسیل‌ها و pH خطی بوده و معادلات رگرسیون در شکل ۵b آورده شده است که شیب این خطوط بسیار نزدیک به مقدار نرنست^۱، $-0/057 \text{ V/PH}$ ، که در مقالات گزارش شده است، می‌باشد. در حقیقت، نزدیکی شیب این معادله به مقدار نظری آن نشان‌دهنده برابری تعداد الکترون‌ها و پروتون‌های درگیر در الکترواکسیداسیون DA است [۳۱]. از طرف دیگر، تأثیر pH بر جریان پیک‌های رداکس DA در محدوده pH از ۲ تا ۸ بررسی و در شکل ۵c نمایش داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، جریان پیک اکسیداسیون DA با کاهش pH از ۸ به ۲ افزایش یافته، که می‌توان این واقعیت را بیان کرد که DA پروتون خود را در شرایط اسیدی از دست داده و منجر به تعامل ضعیف با گروه‌های عاملی در مونومرها شده است [۳۱]. بنابراین، pH = 2 به عنوان pH مطلوب برای تعیین DA انتخاب شده و به عنوان pH بهینه برای محلول بافر در آزمایشات الکتروشیمیایی بعدی استفاده شد.

¹ Nernstian



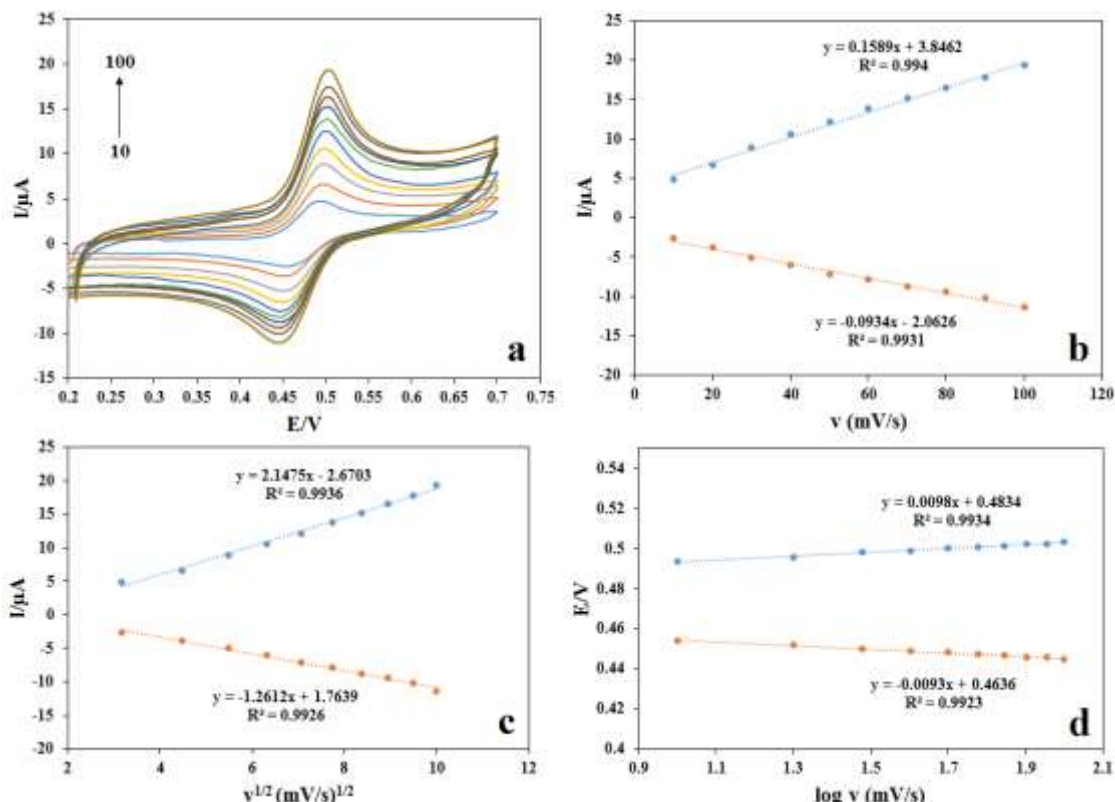
شکل ۵. (a) پاسخ CV، Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در PBS با pHهای مختلف حاوی ۱۰۰ μM DA با سرعت روبش ۱۰۰ mV s⁻¹. اثر مقدار pH بر (b) پتانسیل پیک‌های آنودی و کاتدی و (c) جریان پیک‌های آنودی و کاتدی.

۳-۵-۲- اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکترواکسیداسیون DA در سطح Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE

اثر سرعت روبش (v) بر جریان پیک‌های اکسایش و کاهش DA در سطح Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE توسط CV در سرعت‌های روبش مختلف در PBS با pH = 2 مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۶a این اثر را برای ۱ mM DA / ۰/۱ نشان می‌دهد. به وضوح می‌توان مشاهده کرد که جریان پیک‌های اکسایش و کاهش آنالیت با افزایش سرعت روبش پتانسیل به ترتیب افزایش و کاهش یافتند. علاوه بر این، نتایج نشان دادند که بین جریان پیک‌های DA و سرعت روبش پتانسیل (شکل ۶b) رابطه خطی وجود دارد. همچنین، بین جریان پیک‌های DA و جذر سرعت روبش نیز رابطه خطی وجود دارد (شکل ۶c). همانطور که مشاهده می‌شود ضرایب همبستگی^۱ (R²) روابط بین جریان پیک‌های آنالیت و سرعت روبش بیشتر از R² روابط بین جریان پیک‌های آنالیت و جذر سرعت روبش می‌باشد، بنابراین روابط بین جریان پیک‌های ردوکس DA و سرعت روبش خطی‌تر است که روند کنترل‌شده با جذب را برای الکترواکسیداسیون DA در سطح Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در محدوده سرعت روبش پتانسیل تعیین‌شده، تأیید می‌کند. اثر سرعت روبش بر روی پتانسیل پیک‌های DA نیز در سطح Ni-

¹ Correlation coefficients

بررسی MWCNT/TiO₂NPs/CPE شکل ۶d نشان می‌دهند که E_p آنالیت به طور خطی متناسب با لگاریتم v می‌باشد. بنابراین، می‌توان از معادلات لایرون^۱ [۳۱] برای واکنش‌های برگشت‌پذیر (مانند داروی DA) و براساس نمودار ۶d مقادیر ضریب انتقال الکترون (α) و تعداد الکترون‌های منتقل شده (n) را محاسبه کرد. مقدار α و n برای DA به ترتیب ۰/۸۷ و ۲ محاسبه شدند.



شکل ۶ (a) پاسخ‌های CV ثبت شده بر روی Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در حضور ۱۰۰ μM DA در ۰/۱ M PBS (pH = 2) با سرعت‌های روبش مختلف. نمودارهای (b) I_{pa} و I_{pc} نسبت به v، (c) I_{pa} و I_{pc} نسبت به v^{1/2} و (d) E_{pc} و E_{pa} نسبت به log v.

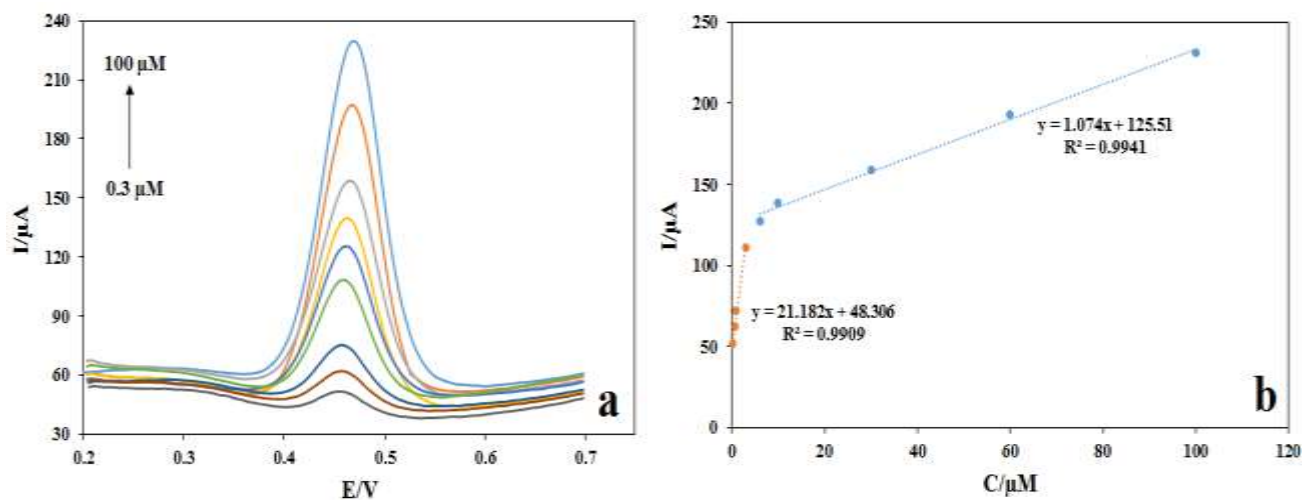
۳-۶- بررسی رفتار الکتروشیمیایی Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در غلظت‌های مختلف DA

تکنیک DPV برای تعیین غلظت‌های مختلف DA توسط Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در شرایط بهینه (pH = 2) PBS (۰/۱ M) و سرعت روبش ۱۰۰ mV s⁻¹) به کار رفت (شکل ۷a). شکل‌های ۷a و ۷b، به ترتیب نشان‌دهنده پاسخ جریان نسبت به غلظت‌های مختلف DA و رابطه خطی بین جریان پیک‌های DA و غلظت در محدوده ۰/۳-۱۰۰ μM می‌باشند. در محدوده ۳-۱۰۰ μM یک رابطه خطی با R² (۰/۹۹۰۹)، مطابق با معادله I/μA = 21.182 C_{DA}/μM + 48.306 و در محدوده ۱۰۰-۶ μM یک رابطه خطی با R² (۰/۹۹۴۱)، مطابق با معادله I/μA = 1.074 C_{DA}/μM + 125.51 بدست آمد. مقادیر LOD و حد کمی^۲ (LOQ) حسگر موردنظر طبق توصیه‌های IUPAC [۳۲] ۳σ/m برای LOD و ۱۰ σ/m برای LOQ، که m شیب

¹ Laviron

²Limit Of Quantitation

نمودار کالیبراسیون و σ انحراف استاندارد نسبی^۱ (RSD) از برخورد با محور y است) برای DA به ترتیب ۱۱/۶۸ nM و ۱ nM محاسبه شدند. با توجه به جدول ۱ می توان دریافت که نتایج این مطالعه در مقایسه با مطالعات پیشین کاملاً رضایت بخش هستند.



شکل ۷. (a) DPVهای DA با غلظت‌های متفاوت در ۰/۱ M BS (pH = 2) در سطح Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE سرعت روبش ۱۰۰ mV s⁻¹. (b) نمودار جریان بر حسب غلظت‌های مختلف DA.

¹ Relative standard deviation

جدول ۱. مقایسه نتایج پژوهش حاضر و مطالعات پیشین.

مراجع	عوامل مزاحم مورد مطالعه	الکترولیت	حد تشخیص (nM)	دامنه خطی (μM)	روش	حسگر
[33]	مورفین، فولیک اسید، لوودوپا ^۱ ، تیروزین ^۲ ، گلوکز	بافر فسفات	۳/۴	۰/۴۴ - ۰/۰۲	DPV	ZIF-8@Co-TA/CPE ^۳
[34]	کافئین، لوودوپا، ساکارز، گلوکز، متانول، اوریک اسید و ...	بافر فسفات	۸۰	۰/۱۵ - ۳۰۰	DPV	La ³⁺ /ZnO/SPE ^۴
[35]	استامینوفن، لاکتوز، ساکارز، بنزوئیک اسید، فروکتوز و ...	بافر فسفات	۱۵۰	۰/۵ - ۳۰۰	DPV	ERGNRs/SPCE ^۵
[36]	تیروزین، گلوکز، تریپتوفان ^۶ ، یون‌های سدیم، کلر، پتاسیم، منیزیم و ...	بافر فسفات	۲/۶	۰/۰۱ - ۷۰۰	DPV	CeO ₂ /CNT/GCE ^۷
[37]	سیستئین ^۸ ، لیزین ^۹ ، تریپتوفان، تیروزین	بافر فسفات	۱۴۰	۱۲ - ۲۰۰	DPV	CM/AgNPs/SDS/MWCNTs ^{۱۰}
این پژوهش	گلوکز، ساکارز، سیتریک اسید، یون‌های کلسیم، منیزیم، زینک، کبالت، منگنز و مس	بافر فسفات	۱۱/۶۸	۰/۳ - ۱۰۰	DPV	Ni-MWCNT/TiO ₂ NPs/CPE

۳-۷- بررسی اثر مزاحمت‌ها در شناسایی داروی DA

اثر برخی از مواد مزاحم احتمالی موجود در مایعات بیولوژیکی در تعیین الکتروشیمیایی $100 \mu\text{M}$ از DA در 0.1 M PBS با شرایط بهینه توسط تکنیک DPV بررسی شد. نتایج مربوط به تداخل در جریان پیک آنالیت در جدول ۲ ذکر شده است. همچنین، هیچ اثر قابل توجهی در پتانسیل پیک در حضور این تداخل‌کننده‌ها مشاهده نشده است. این نتایج نشان داد که این مواد در تعیین DA تداخل ندارند و حداکثر تغییرات جریان ناشی از آن‌ها بر حسب RSD کمتر از ۵٪ بود. این تأیید می‌کند که، Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE به‌عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی خوب برای تشخیص DA در نمونه‌های بیولوژیکی در حضور گونه‌های مختلف خارجی، بسیار گزینه‌پذیر است.

1 Levodopa

2 Tyrosine

3 Zeolitic imidazolate frameworks and cobalt-tannic acid nanocomposite modified carbon paste electrode

4 La³⁺/ZnO nanoflower modified graphite screen printed electrode

5 Electrochemically reduced graphene nanoribbons treated screen printed electrode

6 Tryptophan

7 CeO₂ nanoparticle- decorated CNTs modified glassy carbon electrode

8 Cysteine

9 Lysine

10 Curcumin functionalized nanocomposite of AgNPs-sodium dodecyl sulfate (SDS)-multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode

جدول ۲. اثرات تداخل کننده‌ها بر پاسخ DPV، $100 \mu\text{M}$ از DA در Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE

Interference	Concentration	Current (μA)	Contribution (%)
No interferences	100 μM	229.67	-
Ca ²⁺	100 fold	220.736	-3.89
Mg ²⁺	100 fold	221.54	-3.54
Zn ²⁺	100 fold	223.446	-2.71
Co ²⁺	100 fold	225.191	-1.95
Mn ²⁺	100 fold	222.045	-3.32
Cu ²⁺	100 fold	219.84	-4.28
Glucose	50 fold	219.197	-4.56
Sucrose	50 fold	219.725	-4.33
Citric acid	50 fold	224.962	-2.05

۳-۸- تعیین مقدار DA در نمونه‌های حقیقی

کاربرد عملی حسگر طراحی شده پیشنهادی برای تعیین الکتروشیمیایی DA توسط Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در نمونه‌های واقعی با استفاده از تکنیک توسعه یافته DPV مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این کار سه نمونه حقیقی (سرم خون، پلاسما خون و آمپول DA) به کار رفت، که سنجش DA در آن‌ها با استفاده از روش افزایش استاندارد انجام شد. مراحل اولیه آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی در بخش ۲-۵ ارائه شده است. مقدار جریانی که برای DA در هر مرحله توسط تکنیک DPV در نمونه‌های حقیقی به دست آمد در معادله خط نمودار ۷b گذاشته شد و مقدار غلظت DA مجهول محاسبه شد. جدول ۳ نتایج حاصل از سنجش الکتروشیمیایی DA توسط الکتروود اصلاح شده موردنظر در نمونه‌های حقیقی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده براساس درصد بازیابی و درصد RSD نشان می‌دهد که حسگر طراحی شده پیشنهادی از دقت لازم برای تعیین الکتروشیمیایی DA در نمونه‌های واقعی برخوردار است.

جدول ۳. نتایج حاصل از سنجش الکتروشیمیایی DA توسط Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE در نمونه‌های حقیقی.

Sample	Added (μM)	Found (μM)	Recovery (%)	RSD (% , n=5)
	DA	DA	DA	DA
Serum	10	9.76	97.6	1.87
	30	28.99	96.63	3.44
	60	61.54	102.56	2.95
Plasma	10	10.54	105.4	3.13
	30	31.21	104.03	2.59
	60	58.87	98.11	3.98
DA injection	0	20.39	-	2.86
	10	31.66	112.7	1.76
	30	49.02	95.4	4.05

۴- نتیجه گیری

به‌طور خلاصه، در مقاله حاضر ما ساخت یک CPE اصلاح شده با ترکیب نانوکامپوزیت Ni-MWCNT و نانوذرات TiO₂NPs (Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE) را به عنوان یک حسگر ولتامتری ساده و جدید، که به منظور تعیین DA برای اولین بار استفاده شد، گزارش کردیم. با توجه به نتایج، الکتروود مورد نظر حساسیت جریان بالا، حد تشخیص کم، پایداری بالا و قابلیت تکرارپذیری و تجدیدپذیری مناسب را نشان داد که توانایی بالقوه آن را برای اندازه‌گیری DA در محلول ثابت کرد. همچنین،

Ni-MWCNT/TiO₂NPs/CPE توانایی ضدتداخل بسیار خوبی را در برابر گونه‌های الکتروفعال همزیست نشان داد. علاوه بر این، الکتروود پیشنهادی می‌تواند با موفقیت برای تعیین DA در نمونه‌های حقیقی و محصولات دارویی استفاده شود و بنابراین، الکتروود ساخته شده یک کاندید جذاب برای کاربردهای عملی خواهد بود. همچنین، می‌توان انتظار داشت که حسگر الکتروشیمیایی موردنظر با موفقیت برای تعیین تکی و همزمان داروهای الکتروفعال مختلف به ویژه داروهای اعصاب و روان قابل استفاده باشد.

۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل و مرکز تحقیقات سوخت‌های زیستی و انرژی‌های تجدیدپذیر به خاطر همکاری و حمایت از این کار تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- فهرست منابع

- [1] Hatefi-Mehrjardi, A., Beheshti-Marnani, A., & Askari, N. (2019). Cu⁺ 2 loaded "zeolite A"/nitrogen-doped graphene as a novel hybrid for simultaneous voltammetry determination of carbamazepine and dopamine. *Materials Chemistry and Physics*, 225, 137-144.
- [2] de Fatima Ulbrich, K., Winiarski, J. P., Jost, C. L., & de Campos, C. E. M. (2020). Mechanochemical synthesis of a Ni_{3-x}Te₂ nanocrystalline composite and its application for simultaneous electrochemical detection of dopamine and adrenaline. *Composites Part B: Engineering*, 183, 107649.
- [3] Ozoemena, O. C., Shai, L. J., Maphumulo, T., & Ozoemena, K. I. (2019). Electrochemical sensing of dopamine using onion-like carbons and their carbon nanofiber composites. *Electrocatalysis*, 10, 381-391.
- [4] Thamilselvan, A., Manivel, P., Rajagopal, V., Nesakumar, N., & Suryanarayanan, V. (2019). Improved electrocatalytic activity of Au@ Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for sensitive dopamine detection. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 180, 1-8.
- [5] Tyszczyk-Rotko, K., Jaworska, I., & Jędruchiewicz, K. (2019). Application of unmodified boron-doped diamond electrode for determination of dopamine and paracetamol. *Microchemical Journal*, 146, 664-672.
- [6] Feng, X., Zhang, Y., Zhou, J., Li, Y., Chen, S., Zhang, L., ... & Yan, X. (2015). Three-dimensional nitrogen-doped graphene as an ultrasensitive electrochemical sensor for the detection of dopamine. *Nanoscale*, 7(6), 2427-2432.
- [7] Hong, S., Lee, L. Y. S., So, M. H., & Wong, K. Y. (2013). A dopamine electrochemical sensor based on molecularly imprinted poly (acrylamidophenylboronic acid) film. *Electroanalysis*, 25(4), 1085-1094.

- [8] Mazloun-Ardakani, M., Sheikh-Mohseni, M. A., & Benvidi, A. (2011). Electropolymerization of thin film conducting polymer and its application for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Electroanalysis*, 23(12), 2822-2831.
- [9] ARDAKANI, M., SHEIKHMOHSENI, M. A., Beitollahi, H., Benvidi, A., & Naeimi, H. (2011). Simultaneous determination of dopamine, uric acid, and folic acid by a modified TiO₂ nanoparticles carbon paste electrode. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(4), 573-585.
- [10] Mazloun-Ardakani, M., Naser-Sadrabadi, A., Sheikh-Mohseni, M. A., Benvidi, A., Naeimi, H., & Karshenas, A. (2013). An electrochemical sensor based on carbon nanotubes and a new Schiff base for selective determination of dopamine in the presence of uric acid, folic acid, and acetaminophen. *Ionics*, 19, 1663-1671.
- [11] Mazloun-Ardakani, M., Dehghani-Firouzabadi, A., Benvidi, A., Mirjalili, B. B. F., & Mirhoseini, M. A. (2015). Characterization of new molecular self-assembled monolayers on gold electrode by QCM, EIS, SEM and CV techniques: application for electrocatalytic determination of dopamine in the presence of acetaminophen. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 12, 677-685.
- [12] Li, X., Tian, A., Wang, Q., Huang, D., Fan, S., Wu, H., & Zhang, H. (2019). An electrochemical sensor based on platinum nanoparticles and mesoporous carbon composites for selective analysis of dopamine. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(1), 1082-1091.
- [13] Qiu, Z., Yang, T., Gao, R., Jie, G., & Hou, W. (2019). An electrochemical ratiometric sensor based on 2D MOF nanosheet/Au/polyxanthurenic acid composite for detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 835, 123-129.
- [14] Song, Y., Han, J., Xu, L., Miao, L., Peng, C., & Wang, L. (2019). A dopamine-imprinted chitosan Film/Porous ZnO NPs@ carbon Nanospheres/Macroporous carbon for electrochemical sensing dopamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 298, 126949.
- [15] Yang, J., Hu, Y., & Li, Y. (2019). Molecularly imprinted polymer-decorated signal on-off ratiometric electrochemical sensor for selective and robust dopamine detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 135, 224-230.
- [16] Goyal, R. N., Gupta, V. K., Bachheti, N., & Sharma, R. A. (2008). Electrochemical sensor for the determination of dopamine in presence of high concentration of ascorbic acid using a fullerene-C60 coated gold electrode. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 20(7), 757-764.
- [17] Hassaninejad-Darzi, S. K., & Shajie, F. (2018). Simultaneous determination of acetaminophen, pramipexole and carbamazepine by ZSM-5 nanozeolite and TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 91, 64-77.
- [18] Daneshvar, L., Rounaghi, G., E'shaghi, Z., Chamsaz, M., & Tarahomi, S. (2016). Electrochemical determination of carbamazepin in the presence of paracetamol using a carbon ionic liquid paste

- electrode modified with a three-dimensional graphene/MWCNT hybrid composite film. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 316-322.
- [19] Dhanalakshmi, N., Priya, T., & Thinakaran, N. (2018). Highly electroactive Ce-ZnO/rGO nanocomposite: ultra-sensitive electrochemical sensing platform for carbamazepine determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 826, 150-156.
- [20] Lavanya, N., Sekar, C., Ficarra, S., Tellone, E., Bonavita, A., Leonardi, S. G., & Neri, G. (2016). A novel disposable electrochemical sensor for determination of carbamazepine based on Fe doped SnO₂ nanoparticles modified screen-printed carbon electrode. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 53-60.
- [21] Maashhadizadeh, M. H., Refahati, R., & Amereh, E. (2013). Ag/TiO₂ nanocomposite modified carbon paste electrode used to differential pulse voltammetric determination of carbamazepine. *Carbon*, 22, 27.
- [22] Kalanur, S. S., Seetharamappa, J., & Prashanth, S. N. (2010). Voltammetric sensor for buzeptide methiodide determination based on TiO₂ nanoparticle-modified carbon paste electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 78(2), 217-221.
- [23] Zhang, Y., He, P., & Hu, N. (2004). Horseradish peroxidase immobilized in TiO₂ nanoparticle films on pyrolytic graphite electrodes: direct electrochemistry and bioelectrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 49(12), 1981-1988.
- [24] Mashhadizadeh, M. H., & Afshar, E. (2013). Electrochemical investigation of clozapine at TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode and simultaneous adsorptive voltammetric determination of two antipsychotic drugs. *Electrochimica acta*, 87, 816-823.
- [25] Chen, C., Wang, Y., Ding, S., Hong, C., & Wang, Z. (2019). A novel sensitive and selective electrochemical sensor based on integration of molecularly imprinted with hollow silver nanospheres for determination of carbamazepine. *Microchemical Journal*, 147, 191-197.
- [26] Beitollahi, H., & Sheikhshoaei, I. (2012). Novel nanostructure-based electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine and acetaminophen. *Materials Science and Engineering: C*, 32(2), 375-380.
- [27] Saleh Ahammad, A. J., Lee, J. J., & Rahman, M. A. (2009). Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. *sensors*, 9(4), 2289-2319.
- [28] Maduraiveeran, G., Sasidharan, M., & Ganesan, V. (2018). Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 103, 113-129.
- [29] Shamsipur, M., Najafi, M., & Hosseini, M. R. M. (2010). Highly improved electrooxidation of glucose at a nickel (II) oxide/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry*, 77(2), 120-124.

- [30] Zhang, W., Zhang, X., Zhang, L., & Chen, G. (2014). Fabrication of carbon nanotube-nickel nanoparticle hybrid paste electrodes for electrochemical sensing of carbohydrates. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 459-466.
- [31] Laviron, E. (1974). Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 52(3), 355-393.
- [32] Ezoji, H., Rahimnejad, M., & Najafpour-Darzi, G. (2020). Advanced sensing platform for electrochemical monitoring of the environmental toxin; bisphenol A. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190, 110088.
- [33] Setoudeh, N., Jahani, S., Kazemipour, M., Foroughi, M. M., & Nadiki, H. H. (2020). Zeolitic imidazolate frameworks and cobalt-tannic acid nanocomposite modified carbon paste electrode for simultaneous determination of dopamine, uric acid, acetaminophen and tryptophan: Investigation of kinetic parameters of surface electrode and its analytical performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 863, 114045.
- [34] Tajik, S., Beitollahi, H., & Aflatoonian, M. R. (2019). A novel dopamine electrochemical sensor based on La³⁺/ZnO nanoflower modified graphite screen printed electrode. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 9(3), 187-195.
- [35] Mohammadi, S., Taher, M. A., & Beitollahi, H. (2020). Treated screen printed electrodes based on electrochemically reduced graphene nanoribbons for the sensitive voltammetric determination of dopamine in the presence of uric acid. *Electroanalysis*, 32(9), 2036-2044.
- [36] Iranmanesh, T., Foroughi, M. M., Jahani, S., Zandi, M. S., & Nadiki, H. H. (2020). Green and facile microwave solvent-free synthesis of CeO₂ nanoparticle-decorated CNTs as a quadruplet electrochemical platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen. *Talanta*, 207, 120318.
- [37] Haghnegahdar, N., Abbasi Tarighat, M., & Dastan, D. (2021). Curcumin-functionalized nanocomposite AgNPs/SDS/MWCNTs for electrocatalytic simultaneous determination of dopamine, uric acid, and guanine in co-existence of ascorbic acid by glassy carbon electrode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(5), 5602-5613.