





دانشکده شیمی

گرایش شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

اندازه گیری الکتروکاتالیتیکی دوپامین با استفاده از الکتروود اصلاح شده با پلیمر هادی

سمیه فتح الهی

استاد راهنما:

دکتر فاطمه مصدرالامور

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چمنگلی

شهریور ۱۳۹۴



دانشگاه شاهرود


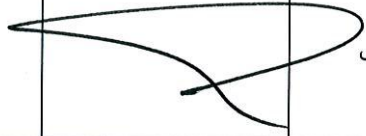
دانشکده : شیمی

گروه : تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم سمیه فتح‌اللهی به شماره دانشجویی: ۹۱۰۵۴۸۴
 تحت عنوان: اندازه‌گیری الکتروکاتالیتیکی دوپامین با استفاده از الکتروود اصلاح شده با پلیمر هادی

در تاریخ ۹۴/۶/۲۹ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی تجزیه
 مورد ارزیابی و با درجه خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	دکتر منصور عرب چم جنگلی		دکتر فاطمه مصدرالامور

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر حسین نصر اصفهانی		دکتر قدمعلی باقریان دهقی
			دکتر ناصر گودرزی

تشکر و قدر دانی

خدایا؛

به من زیستنی عطا کن که در محط مرگ بر بی ثمری بخت ای که بر زیستن گذشته است حسرت نخورم

و مردنی عطا کن که بر بی هوگی اش سوگوار نباشم

بگذارتا آن را من خود انتخاب کنم، اما آنچنان که تو دوست داری

چگونه زیستن را توبه من بیاموز، چگونه مردن را خود خواهم آموخت

سپاس خدایی را که آفرید جهان را، انسان را، عقل را، معرفت را و عشق را و سلام و

دروود بر محمد و خاندان پاک او، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است.

سپاس از پدر و مادر عزیزم که در سختی‌ها و دشواریهای زندگی همواره یآوری

دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده‌اند.

از استاد بی نظیر و گرانقدر جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که در طول

دوران تحصیلم از محضرشان بهره‌ها بردم و بی شک بدون راهنمایی‌های ایشان به پایان

رساندن این پایان نامه ممکن نبود کمال تشکر را دارم.

از استاد گرامی سرکار خانوم دکتر فاطمه مصدراامور به دلیل حمایت‌هایشان

سپاسگذارم و با تشکر فراوان از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر باقریان و جناب آقای

دکتر گودرزی که داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند.

همچنین از کلیه دوستانم به ویژه خانوم عطیه احمدی، مطهره اشرفی، ملیحه شهنا

و منیره شمس به دلیل یاری‌ها و راهنمایی‌های بی چشمداشتشان که بسیاری از سختیها را

برایم آسان نمودند تشکر و قدر دانی می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب سمیه فتح‌اللهی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه اندازه گیری الکترو کاتالیتیکی دوپامین با استفاده از الکتروود اصلاح شده با پلیمر هادی تحت راهنمایی دکتر فاطمه مصدراامور متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا یافتههای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ ۹۴/۶/۲۹

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در کار تحقیقاتی حاضر، الکتروود کربن شیشه به وسیله پلی‌آنیلین-PMAS به روش الکتروشیمیایی اصلاح شد و سپس الکتروود اصلاح شده جهت اندازه‌گیری دوپامین مورد استفاده قرار گرفت. تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی و کروماتوآمپرومتری در این بررسی مورد استفاده قرار گرفتند. الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS پاسخ الکتروشیمیایی بهتری از الکتروود کربن شیشه برهنه، کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین و کربن شیشه اصلاح شده با PMAS نشان داد. تحت شرایط بهینه، الکتروود پاسخ خطی خوبی در محدوده ۰/۲-۶/۰ میکرومولار نشان داد. حد تشخیص روش ۰/۱ میکرومولار و حساسیت حسگر $1/982 \mu A.Mm^{-1}$ به دست آمد. همچنین الکتروود مورد نظر تکرارپذیری و پایداری خوبی را نشان داد. استفاده از الکتروود اصلاح شده فوق در تعیین دوپامین در نمونه‌های آب شهر، سرم خون و دوپامین هیدروکلرید تزریقی موفقیت‌آمیز بوده است.

کلمات کلیدی:

الکتروود کربن شیشه، پلیمر هادی، دوپامین، پلی‌آنیلین

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : بخش مقدمه
۲	۱-۱- دوپامین و اهمیت آن
۳	۲-۱- مروری بر کارهای گذشته
۹	فصل دوم: بخش تئوری
۱۰	۱-۲- حسگرها و انواع آنها
۱۰	۱-۱-۲- حسگرهای غیر الکتروشیمیایی
۱۰	۱-۱-۱-۲- حسگرهای نوری
۱۰	۲-۱-۱-۲- حسگرهای جرمی
۱۱	۳-۱-۱-۲- حسگرهای گرمایی
۱۱	۴-۱-۱-۲- حسگرهای مغناطیسی
۱۱	۲-۱-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی
۱۲	۱-۲-۱-۲- حسگرهای پتانسیومتری
۱۲	۲-۲-۱-۲- حسگرهای ولتامتری یا آمپرومتری
۱۲	۳-۲-۱-۲- حسگرهای هدایت سنجی
۱۳	۲-۲- روش‌های اصلاح الکتروود
۱۴	۱-۲-۲- تک لایه‌های خود سامان یافته

- ۱۵..... ۲-۲-۲- تلفیق سل - ژل با گونه‌های اصلاح کننده
- ۱۵..... ۳-۲-۲- الکترودهای پیش تغلیظ کننده
- ۱۶..... ۴-۲-۲- پوشش‌های نفوذگرین
- ۱۷..... ۵-۲-۲- سورفاکتانت‌های یونی
- ۱۷..... ۶-۲-۲- فیلم‌های پلیمری
- ۱۸..... ۱-۶-۲-۲- تاریخچه پلیمرهای هادی
- ۱۹..... ۲-۶-۲-۲- دوپه شدن در پلیمرهای هادی
- ۲۱..... ۳-۶-۲-۲- مکانیسم رسانایی در پلیمرهای هادی
- ۲۵..... ۴-۶-۲-۲- روش‌های قرار دادن پلیمر بر سطح الکتروود
- ۲۶..... ۳-۲- پلی آنیلین
- ۲۶..... ۱-۳-۲- حالت‌های اکسایشی مختلف پلی آنیلین
- ۳۰..... ۲-۳-۲- رسانایی در پلی آنیلین
- ۳۱..... ۳-۳-۲- روش‌های سنتز پلی آنیلین
- ۳۱..... ۱-۳-۳-۲- پلیمریزاسیون شیمیایی پلی آنیلین
- ۳۲..... ۲-۳-۳-۲- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی آنیلین
- ۳۳..... ۴-۲- پلی (۲- متوکسی آنیلین ۵- سولفونیک اسید)
- ۳۵..... فصل سوم: بخش تجربی
- ۳۶..... ۱-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

- ۳۶-۲-۳- مواد و محلول‌های مورد نیاز.....
- ۳۹-۳-۳- روش تهیه الکتروود اصلاح شده.....
- ۳۹-۱-۳-۳- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین (PAN/GCE).....
- ۳۹-۲-۳-۳- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی ۲- متوکسی آنیلین ۵- سولفونیک اسید (PMAS/ GCE).....
- ۴۰-۳-۳-۳- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی آنیلین- PMAS (PAN-PMAS/GCE).....
- ۴۲-۴-۳- مقایسه الکتروودهای اصلاح شده.....
- ۴۴-۵-۳- بررسی و بهینه سازی عوامل موثر بر حساسیت روش اندازه‌گیری دوپامین.....
- ۴۵-۱-۵-۳- بررسی اثر pH.....
- ۴۸-۲-۵-۳- بررسی نوع بافر.....
- ۵۰-۳-۵-۳- بررسی اثر حجم بافر.....
- ۵۱-۴-۵-۳- بررسی غلظت آنیلین.....
- ۵۴-۵-۵-۳- بررسی تعداد سیکل پلیمریزاسیون.....
- ۵۶-۶-۵-۳- بررسی غلظت PMAS.....
- ۵۹-۷-۵-۳- بررسی ارتفاع پالس.....
- ۶۰-۸-۵-۳- بررسی اثر سرعت روبش.....
- ۶۳-۶-۳- شرایط بهینه.....
- ۶۴-۷-۳- بررسی تکرارپذیری، تکثیرپذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده با پلی آنیلین- PMAS.....
- ۶۴-۱-۷-۳- بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده.....

- ۳-۷-۲- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده ۶۸
- ۳-۸-۸- بررسی رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در الکتروود اصلاح شده با پلی آنیلین - PMAS ۶۹
- ۳-۸-۱- بررسی اثر pH ۶۹
- ۳-۸-۲- مساحت سطح الکتروود اصلاح شده ۷۳
- ۳-۸-۳- بررسی های کروئوآمپرومتری ۷۶
- ۳-۹- بررسی اثر سرعت روبش ۷۸
- ۳-۱۰- رسم منحنی کالیبراسیون ۸۳
- ۳-۱۱- دقت و صحت روش ۸۶
- ۳-۱۲- حد تشخیص روش ۸۷
- ۳-۱۳- بررسی اثر مزاحمت ها ۸۸
- ۳-۱۴- اندازه گیری دوپامین در نمونه های حقیقی ۹۰
- ۴- فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری ۹۵
- ۴-۱- اندازه گیری دوپامین توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی آنیلین - PMAS به روش ولتامتری پالس تفاضلی ۹۶
- ۴-۱-۱- ارقام شایستگی روش ۹۶
- ۴-۱-۲- تجزیه نمونه های حقیقی ۹۷
- ۴-۱-۳- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش ها ۹۷
- ۴-۱-۴- نتیجه گیری ۹۹
- ۴-۱-۵- آینده نگری ۹۹

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) دوپامین	۲
شکل (۲-۱) دوپامین هیدروکلراید	۳
شکل (۱-۲) الف) جذب گونه‌های مثبت و طرد آنیون‌ها در سطح الکتروود نفوذ گزین ب) ساختار نافيون	۱۶
شکل (۲-۲) پلیمرهای هادی رایج	۱۹
شکل (۳-۲) اکسیداسیون و دوپه شدن پلی‌آنیلین	۲۰
شکل (۴-۲) شکاف انرژی (Eg) در انواع مواد (فلز، نیمه رسانا، عایق)	۲۲
شکل (۵-۲) تشکیل بی‌پلارون در پلی‌پیروول و پلی‌تیوفن در اثر اکسایش	۲۴
شکل (۶-۲) الف) حلقه کوئینوئید ب) حلقه بنزنوئید	۲۷
شکل (۷-۲) ساختار لکوآمرالدین	۲۷
شکل (۸-۲) ساختار امرالدین بازی	۲۸
شکل (۹-۲) ساختار نمک امرالدین	۲۸
شکل (۱۰-۲) الف) پرنیگرآنیلین بازی ب) نمک پرنیگرآنیلین	۲۹
شکل (۱۱-۲) دوپه‌شدن توسط پروتون اسیدی در پلی‌آنیلین	۳۱
شکل (۱۲-۲) پلیمریزاسیون MAS برای تشکیل PMAS	۳۳
شکل (۱۳-۲) برهمکنش الکترواستاتیکی بین گروه‌های سولفات آزاد PMAS با بار مثبت پلی-الکتروولیت PLL	۳۴
شکل (۱-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای پلیمریزاسیون پلی‌آنیلین	۴۰
شکل (۲-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به اصلاح الکتروود با PMAS	۴۱

- شکل (۳-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد فیلم پلی‌آنیلین - PMAS ۴۲
- شکل (۴-۳) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با PAn, PMAS و PAn- ۴۴
- شکل (۵-۳) بررسی اثر pH ۴۷
- شکل (۶-۳) بررسی اثر نوع بافر ۴۹
- شکل (۷-۳) بررسی اثر حجم بافر ۵۱
- شکل (۸-۳) بررسی اثر غلظت آنیلین ۵۳
- شکل (۹-۳) بررسی اثر تعداد سیکل پلیمریزاسیون ۵۶
- شکل (۱۰-۳) بررسی اثر غلظت PMAS ۵۸
- شکل (۱۱-۳) بررسی اثر ارتفاع پالس ۶۰
- شکل (۱۲-۳) بررسی اثر سرعت روبش ۶۲
- شکل (۱۳-۳) بررسی پایداری الکتروود ۶۹
- شکل (۱۴-۳) الف) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS در بازه pH ۳/۰ تا ۷/۰ ب) نمودار پتانسیل بر حسب pH ج) نمودار سیگنال تجزیه‌ای بر حسب pH ۷۲
- شکل (۱۵-۳) منحنی سیگنال تجزیه‌ای پتاسیم هگزا سیانو فرات ($K_3 [Fe (CN)_6]$) بر حسب جذر سرعت روبش ۷۵
- شکل (۱۷-۳) الف) کروئوآمپروگرام محلول دوپامین ب) نمودار جریان بر حسب $t^{-1/2}$ ج) نمودار شیب بر حسب غلظت دوپامین ۷۷
- شکل (۱۷-۳) الف) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ب) نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش ۸۰
- شکل (۱۸-۳) الف) نمودار پتانسیل بر حسب سرعت روبش ب) نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم

طبیعی سرعت روبش. در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه ۸۲

شکل (۱۹-۳) الف) نمودار کالیبراسیون دوپامین در گستره غلظتی ۰/۲ تا ۸/۰ میکرومولار ب) نمودار کالیبراسیون دوپامین در گستره خطی ج) ولتاموگرام کالیبراسیون دوپامین در گستره غلظتی ۰/۲ تا ۶/۰ میکرو مولار. ۸۵

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده	۳۸
جدول (۲-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر pH	۴۷
جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی نوع بافر	۴۹
جدول (۴-۳) نتایج حاصل از بررسی حجم بافر	۵۰
جدول (۵-۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت آنیلین	۵۳
جدول (۶-۳) نتایج حاصل از بررسی تعداد سیکل پلیمریزاسیون	۵۵
جدول (۷-۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت PMAS	۵۸
جدول (۸-۳) نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس	۵۹
جدول (۹-۳) نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش	۶۲
جدول (۱۰-۳) نتایج حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده	۶۶
جدول (۱۱-۳) ANOVA	۶۶
جدول (۱۲-۳) محاسبات جدول ANOVA برای الکتروودهای اصلاح شده	۶۷
جدول (۱۳-۳) نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده	۶۸
جدول (۱۴-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر pH با ولتامتری چرخه‌ای	۷۱
جدول (۱۵-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای پتاسیم هگزا سیانو فرات در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۱۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه.	۷۵
جدول (۱۶-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه‌ای	۷۹
جدول (۱۷-۳) اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۲ تا ۸/۰ میکرومولار دوپامین	۸۴

- جدول (۱۸-۳) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت ۸۷
- جدول (۱۹-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های خارجی ۸۹
- جدول (۲۰-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در دوپامین هیدروکلرید تزریقی ۹۱
- جدول (۲۱-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در آمپول دوپامین هیدروکلرید ۹۱
- جدول (۲۲-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در سرم خون ۹۲
- جدول (۲۳-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در آب شهر شاهرود ۹۳
- جدول (۱-۴) مقایسه روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری دوپامین با روش‌های دیگر ۹۷

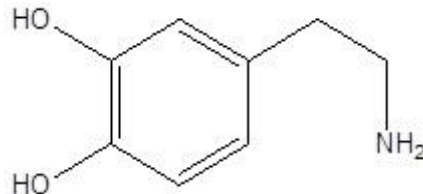
فصل اول

بخش مقدمه

۱-۱- دوپامین^۱ و اهمیت آن

دوپامین دارای فرمول شیمیایی $C_8H_{11}NO_2$ و وزن مولکولی ۱۵۳/۱۷۸ گرم بر مول است و

ساختار آن مطابق شکل (۱-۱) می‌باشد [۱].

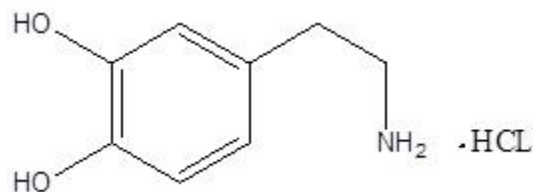


شکل (۱-۱) دوپامین [۱]

دوپامین یک انتقال دهنده عصبی مهم در سیستم اعصاب مرکزی پستانداران است که روی عملکردهای رفتاری و شناختی موجودات زنده موثر است و نیز نقش بسیار مهمی در فعالیت اعصاب مرکزی و سیستم‌های کلیوی و هورمونی ایفا می‌کند. غلظت غیر نرمال دوپامین ممکن است منجر به اختلالات عصبی مثل پارکینسون^۲، اسکیزوفرنی^۳ و زوال عقل^۴ (جنون) پیری شود [۲, ۳].

دوپامین به عنوان دارو نیز تجویز می‌شود که روی سیستم اعصاب سمپاتیک اثر می‌گذارد و باعث افزایش ضربان قلب و فشار خون می‌شود، در نتیجه جهت درمان کاهش یا افت فشار خون، شوک قلبی، نارسایی قلبی و نارسایی کلیه مفید است. شکل دارویی آن به صورت تزریقی و با فرمول شیمیایی دوپامین هیدروکلراید و وزن مولکولی ۱۸۹/۶۴ می‌باشد [1].

-
- 1- Dopamine
 - 2- Parkinson
 - 3- Schizophrenia
 - 4- Dementia



شکل (۲-۱) دوپامین هیدروکلراید [۱]

۲-۱- مروری بر کارهای گذشته

تکنیک‌های تجزیه‌ای مختلفی از جمله الکتروفورز موینه (CE) [۴]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) [۵]، تزریق جریان پیوسته (FIA) [۶]، روش‌های اسپکتروفتومتری [۷] و الکتروشیمیایی [۸] برای اندازه‌گیری دوپامین استفاده شده‌اند که از این میان روش‌های الکتروشیمیایی به عنوان روش‌هایی آسان، سریع و ثمر بخش ثابت شده‌اند [۲].

در سال ۲۰۱۰ انصافی و همکارانش، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده^۱ با پلی سولفونازو III را برای اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید به روش ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی به کار بردند. الکتروود کربن شیشه در محلول ۰/۲ مولار سود و ۱/۰ میلی مولار سولفونازو III تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا الکتروپلیمریزاسیون سولفونازو III بر روی سطح الکتروود انجام شود. این الکتروود تحت شرایط بهینه پاسخ خطی خوبی در محدوده ۴۷۰-۰/۰۵ میکرو-مولار برای دوپامین نشان داد. حد تشخیص دوپامین ۰/۰۳ میکرومولار بدست آمد [۹].

1- Glassy carbon electrode

در سال ۲۰۱۱ تونی توماس^۱ و همکارانش، الکتروود خمیر کربن^۲ اصلاح شده با اکسید گرافیت را برای تعیین دوپامین در حضور آسکوربیک اسید و اوریک اسید به روش ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی استفاده کردند. جهت اصلاح الکتروود ۲۰۰ میلی‌گرم از پودر گرافیت با ۸ میلی‌گرم اکسید گرافیت و ۸ میکرولیتر روغن سیلیکون مخلوط شده و داخل لوله تفلونی فشرده شد. در این روش با استفاده از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی مشخص شد که تعیین دوپامین حتی در حضور مقادیر اضافی آسکوربیک اسید و اوریک اسید نیز انجام می‌شود. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون در محدوده ۷۰-۰/۰۷ میکرومولار خطی بوده و حد تشخیص دوپامین $1/5 \times 10^{-8}$ مولار به دست آمد [۱۰].

ماوفانگ^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۲، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلی فولیک اسید را برای تعیین حساس و گزینش پذیر دوپامین به روش ولتامتری چرخه‌ای ارائه کردند. در این شیوه الکتروود خمیر کربن، در محلول ۱/۰ میلی مولار فولیک اسید حل شده در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید، به روش ولتامتری چرخه‌ای تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا پلیمریزاسیون پلی فولیک اسید روی الکتروود خمیر کربن انجام شود. در شرایط بهینه دو محدوده خطی شامل 1×10^{-6} - 1×10^{-8} مولار و $2/5 \times 10^{-3}$ - 1×10^{-6} مولار و نیز حد تشخیص 8×10^{-9} مولار برای دوپامین به دست آمد [۱۱].

در سال ۲۰۱۲ یانگ^۴ و همکارانش، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با چیتوسان، نانو ذرات طلا و پلی‌آنیلین را برای اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید و دوپامین به روش ولتامتری پالس تفاضلی

1- Tony Thomas

2- Carbon paste electrode

3- Maofang

4- Yang

به کار بردند. به منظور تهیه الکتروود اصلاح شده ابتدا یک قطره ۱۰/۰ میکرولیتری از محلول ۰/۵٪ جیتوسان روی سطح الکتروود قرار گرفته و در شرایط بخار به مدت ۴ ساعت قرار داده شد. سپس الکتروود پس از شسته شدن با آب مقطر در محلول حاوی نانو ذرات طلا- پلی آنیلین به مدت ۶ ساعت غوطه ور شد. در شرایط بهینه رنج خطی دوپامین در محدوده ۱۷۰۰-۱۰ میکرومولار و حد تشخیص آن ۵/۰ میکرومولار به دست آمد [۱۲].

یاسمین اوزتکین^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانو ذرات مس را برای اندازه گیری دوپامین به روش ولتامتری چرخه ای پیشنهاد کردند. در این روش ۱/۰ میلی گرم از نانو ذرات مس به دست آمده در ۱/۰ میلی لیتر آب مقطر پراکنده^۲ شد. با قطره گذاری از سوسپانسیون به دست آمده بر روی الکتروود و خشک شدن حلال در دمای اتاق، الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات مس تهیه شد. در شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون با محدوده خطی 1×10^{-6} - 1×10^{-9} مولار و حد تشخیص ۵۰ پیکومولار برای دوپامین به دست آمد [۱۳].

در سال ۲۰۱۳ ژنگ^۳ و همکارانش، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی ۴- آمینو باتیریک اسید را برای اندازه گیری همزمان آسکوربیک اسید، دوپامین، و اوریک اسید به روش ولتامتری چرخه- ای و ولتامتری پالس تفاضلی استفاده کردند. الکتروود اصلاح شده با قرار دادن الکتروود کربن شیشه در محلول حاوی ۰/۰۲۵ مولار ۴- آمینو باتیریک اسید و ۰/۲ مولار بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6.0$ و روبش پتانسیل به روش ولتامتری چرخه ای تهیه شد. تحت شرایط بهینه محدوده خطی ۱۰۰-۵ میکرومولار و حد تشخیص ۱/۰ میکرو مولار برای دوپامین به دست آمد [۱۴].

1- Yasemine Oztekin

2- Dispers

3- Zheng

در سال ۲۰۱۳ آنو پرتپ^۱ و همکارانش، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با فلزات واسطه و پلی-آنیلین مزو ساختار را برای تعیین همزمان آسکوربیک اسید، دوپامین، اوریک اسید و تریپتوفان به کار بردند. فلزات واسطه به کار برده شده شامل مس، نیکل، آهن، منگنز، و کبالت می‌باشد که از این میان الکتروود اصلاح شده با آهن حساسیت بیشتری را نشان داد. جهت تهیه الکتروود اصلاح شده، یک قطره ۱۰ میکرولیتری از محلول هموزن حاوی ۱۰ میلی‌گرم مخلوط جامد فلز واسطه- مزوپلی‌آنیلین، ۰/۱ میلی‌لیتر نافینون و ۰/۹ میلی‌لیتر آب مقطر بر روی سطح الکتروود قرار داده و در دمای محیط خشک می‌شود. منحنی کالیبراسیون دوپامین تحت شرایط بهینه در محدوده ۱۰-۳۰۰ میکرومولار و حد تشخیص آن ۹/۸ میکرومولار به دست آمد [۱۵].

در سال ۲۰۱۳ بابایی و همکارانش، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نافینون - نانو ذرات Ni(OH)_2 - نانو لوله کربنی را برای تعیین همزمان دوپامین و سرتونین به روش ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی ارائه کردند. جهت تهیه الکتروود اصلاح شده ابتدا یک قطره ۲۰/۰ میکرولیتری از سوسپانسیون هموزن تهیه شده از محلول Ni(OH)_2 - نانو لوله کربنی روی سطح الکتروود قرار گرفته و پس از خشک شدن، قطره ۸/۰ میکرولیتری از محلول نافینون ۵/۰٪ - حجمی - حجمی بر سطح الکتروود قرار گرفته و در دمای اتاق خشک شد. منحنی کالیبراسیون دوپامین در محدوده ۲۵-۰/۰۵ میکرو مولار خطی است. حد تشخیص دوپامین ۰/۰۱۵ میکرومولار به دست آمد [۱۶].

در سال ۲۰۱۴ سورش^۲ و همکارانش، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با وانادیم پنتواکسید و پلی‌آنیلین را برای اندازه‌گیری دوپامین به روش ولتامتری چرخه‌ای و کروئوآمپرومتری به کار بردند. الکتروود اصلاح شده با قرار دادن قطره ۱۰/۰ میکرولیتری از سوسپانسیون وانادیم پنتواکسید و پلی-

1- Anu Prathap

2- Suresh

آنیلین بر روی سطح الکتروود و خشک شدن در دمای محیط تهیه شد. در شرایط بهینه محدوده خطی دوپامین ۱۱۰-۶/۶ میکرومولار و حد تشخیص آن ۳/۹ میکرومولار گزارش شد [۱۷].

در سال ۲۰۱۴ اجانی و همکارانش، الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی متیونین و نانو ذرات طلا را برای اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و اوریک اسید به روش ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی پیشنهاد کردند. در این شیوه ابتدا الکتروود اصلاح شده با فیلم پلی متیونین، با قرار دادن الکتروود در محلول $2/5 \times 10^{-3}$ مولار L-متیونین و ۰/۱ مولار بافر فسفاتی به روش ولتامتری چرخه‌ای تهیه شد. سپس الکتروود در محلول ۰/۵ میلی مولار طلا کلرید قرار گرفته و نانو ذرات طلا با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای بر روی فیلم پلی متیونین رسوب کرد. تحت شرایط بهینه پاسخ خطی خوبی برای دوپامین در محدوده 10^{-6} - 5×10^{-8} مولار مشاهده شد. حد تشخیص دوپامین $3/7 \times 10^{-8}$ مولار به دست آمد [۱۸].

در سال ۲۰۱۵ پالانیسامی^۱ و همکارانش، الکتروود کربن چاپی^۲ اصلاح شده به وسیله نانو ذرات پالادیم و فولرن فعال شده را جهت تعیین دوپامین به روش ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی استفاده کردند. به منظور تهیه الکتروود اصلاح شده ابتدا قطره ۸/۰ میکرولیتری از سوسپانسیون فولرن روی الکتروود قرار گرفته و خشک شد. سپس با قرار دادن الکتروود در محلول حاوی ۰/۵ میلی مولار پالادیم کلرید و ۰/۵ مولار سولفوریک اسید، نانو ذرات پالادیم به روش ولتامتری چرخه‌ای بر روی سطح الکتروود رسوب کرد. در شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون دوپامین در محدوده ۱۳۵/۳-۰/۳۵ میکرومولار خطی و حد تشخیص آن نیز ۰/۰۵۶ میکرومولار به دست آمد [۱۹].

1- Palanisamy

2- Screen printed carbon electrode

در سال ۲۰۱۵ جیانگ^۱ و همکارانش، الکتروود طلای اصلاح شده به وسیله کمپلکس مس II دو هسته‌ای دارای مرکاپتو^۲ در انتها را برای اندازه‌گیری گزینش‌پذیر دوپامین به روش ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی به کار بردند. الکتروود اصلاح شده با استفاده از غوطه‌ور کردن الکتروود طلا در محلول ۵/۰ میلی‌مولار کمپلکس مس II در دی متیل فرم آمید به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد. محدوده خطی دوپامین ۰/۲-۳۰ میکرومولار و حد تشخیص آن ۰/۰۸ میکرومولار گزارش شد [۲].

در کار تحقیقاتی حاضر با توجه به اهمیت اندازه‌گیری دوپامین روش جدیدی بر مبنای الکتروود اصلاح شده با پلیمر هادی ارائه گردیده است، که در آن الکتروود کربن شیشه (GCE) با لایه‌ای از فیلم پلی‌آنیلین-PMAS اصلاح شده و از این الکتروود برای اولین بار برای اندازه‌گیری دوپامین به روش ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری چرخه‌ای استفاده شده است.

1- Jiang

2- Mercapto-terminated binuclear cu II

فصل دوم

بخش تئوری

۱-۲- حسگرها^۱ و انواع آنها

حسگرها عبارتند از ابزاری که یک کمیت فیزیکی یا شیمیایی مرتبط با آنالیت را به علائم قابل آشکار سازی تبدیل می‌کنند. حسگرها بسته به آنالیت هدف، انواع متفاوتی دارند که از آن میان حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی دارای اهمیت خاصی در شیمی تجزیه هستند [۲۰]. دلیل توسعه حسگرها نیازهای مختلف انسان به اطلاع از حضور و غلظت گونه‌ها در محیط بیرونی و نیز در محیط درونی موجودات زنده می‌باشد. کنترل مواد شیمیایی موجود در جو و محیط زندگی، آلودگی آبها، گازهای قابل اشتعال در صنایع مختلف، کنترل سوختها، تعیین و تشخیص گونه‌های شیمیایی در سیالات، محیط‌های زنده و به خصوص بدن انسان نیاز به مطالعه بر روی حسگرها و بیو حسگرها را بیان می‌کند. حسگرها را می‌توان به دو دسته غیر الکتروشیمیایی و الکتروشیمیایی تقسیم کرد [۱].

۱-۱-۲- حسگرهای غیر الکتروشیمیایی

برخی از آنها عبارتند از:

۱-۱-۱-۲- حسگرهای نوری^۲: که در آن در اثر برهم کنش بین آنالیت و گیرنده یک سیگنال

نوری تولید می‌شود. در انواع مختلف این نوع حسگرها جذب، انعکاس، لومینسانس، فلورئورسانس، شکست و ... اندازه‌گیری می‌شود. اساس پاسخ حسگرهای نوری مبتنی بر قانون بیر لامبرت است.

۱-۱-۲-۲- حسگر جرمی^۳: یک نوع از این حسگرها بر پایه اثرات پیزوالکتریک استوار است

که در آن، آنالیت روی سطح نویسان کننده کوارتزی جذب شده و موجب تغییر جرم روی سطح نویسان کننده و در نتیجه باعث تغییر در فرکانس آن می‌شود. مقدار این تغییر معیاری از جرم ماده

1- Sensors

2- Optical sensors

3- Mass sensors

جذب شده روی سطح نوسان کننده خواهد بود.

۲-۱-۱-۳- حسگرهای گرمایی^۱: این دسته حسگرهای کالریمتری نیز نامیده می‌شوند، به

این دلیل که در این حسگرها، گرمای یک واکنش شیمیایی یا جذب سطحی شامل آنالیت بوسیله یک مبدل (مانند ترموکوپل پلاتین) اندازه‌گیری و به مقدار آنالیت ربط داده می‌شود.

۲-۱-۱-۴- حسگرهای مغناطیسی^۲: در این حسگرها اندازه‌گیری آنالیت براساس تغییر

خواص پارامغناطیسی گاز مورد تجزیه صورت می‌گیرد [۲۰].

۲-۱-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی

در یک حسگر الکتروشیمیایی، در اثر برهم‌کنش (یک واکنش الکتروشیمیایی) بین لایه تشخیص و آنالیت موجود در محلول، یک تبدیل شیمیایی صورت گرفته و در نهایت یک سیگنال خروجی (جریان یا پتانسیل) تولید می‌شود. بسته به نوع سیگنال می‌توان این حسگرها را به سه دسته تقسیم کرد:

۱- حسگرهای پتانسیومتری: که در آنها سیگنال خروجی از نوع پتانسیل است.

۲- حسگرهای ولتامتری یا آمپرومتری: که در آنها سیگنال خروجی به صورت جریان ظاهر می-

شود.

۳- حسگرهای هدایت سنجی: که برپایه اندازه‌گیری مقاومت یا هدایت استوار است.

1- Thermometric sensors

2- Magnetic sensors

۲-۱-۲-۱- حسگرهای پتانسیومتری

در حسگرهای پتانسیومتری پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌شود. سنجش پتانسیل در حالت تعادل (جریان صفر) انجام می‌شود. تغییرات پتانسیل به طور گزینشی با فعالیت یا غلظت گونه موردنظر مربوط است.

۲-۲-۱-۲- حسگرهای ولتامتری یا آمپرومتری

در حسگرهای ولتامتری پتانسیل مرحله به مرحله تغییر کرده و جریان به صورت تابعی از پتانسیل اندازه‌گیری می‌شود. در این نوع از حسگرها اندازه‌گیری‌ها در یک سیستم سه الکتروودی متشکل از الکتروود کار، الکتروود کمکی و الکتروود مرجع انجام می‌شود. انتخاب الکتروود کار در کارهای ولتامتری از اهمیت بالایی برخوردار است، بطوریکه کارایی فرآیند ولتامتری شدیداً توسط جنس الکتروود تحت تاثیر قرار می‌گیرد. الکتروود کار باید نسبت سیگنال به نویز بالایی ایجاد کند تا امکان حصول حد تشخیص‌های مطلوب وجود داشته باشد. بعلاوه پاسخ آن بایستی از تکرارپذیری بالایی برخوردار باشد. سایر ملاحظات شامل پنجره پتانسیل، هدایت الکتریکی، تکرارپذیری سطح، خواص مکانیکی، قیمت، در دسترس بودن و غیر سمی بودن الکتروود نیز باید مدنظر قرار گیرد. گستره‌ای از مواد به عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از آن جمله می‌توان به جیوه، کربن، فلزات نجیب (به خصوص پلاتین و طلا) اشاره کرد. در حسگرهای آمپرومتری، جریان جاری شده را با اعمال پتانسیل ثابت (انتخاب شده بین الکتروود کار و مرجع) اندازه‌گیری می‌کنند. جریان اندازه‌گیری شده متناسب با غلظت آنالیت است.

۲-۲-۱-۳- حسگرهای هدایت سنجی

حسگرهای هدایت سنجی بیشتر برای سنجش گازها استفاده می‌شوند و در آنها هدایت یا مقاومت اندازه‌گیری می‌شود. در این نوع از حسگرها ماده حسگر که مخصوص آنالیت مورد نظر است

بین دو الکتروود مرتبط قرار می‌گیرد. در اثر برخورد آنالیت به ماده حسگر مقاومت بین دو الکتروود تغییر می‌کند و این تغییر مقاومت که متناسب با غلظت آنالیت است اندازه‌گیری می‌شود [۱، ۲۱].

۲-۲- روش‌های اصلاح الکتروود

تا سال ۱۹۶۰، در فرآیندهای الکتروشیمیایی تنها از الکتروودهای فلزی مانند پلاتین، نقره، جیوه و ... و یا غیر فلزات رسانا مانند گرافیت به عنوان الکتروود کار استفاده می‌شد. مشکل عمده این الکتروودها (بجز جیوه)، عدم تکرار پذیری رفتار سطح و توانایی کم آنها در انجام انتخابی یکی از چند واکنش الکتروشیمیایی ممکن می‌باشد.

امروزه با استفاده از اصلاح کننده‌های گوناگون، توانایی متخصصین الکتروشیمی در انتخاب الکتروود مناسب برای بررسی یک فرآیند خاص یا دسته‌ای از فرآیندهای مشابه افزایش یافته است. استفاده از اصلاحگر به دو دلیل انجام می‌شود:

۱- کسب اطلاعات پایه‌ای در مورد مکانیسم انتقال الکترون در سطح الکتروودها

۲- تغییر و القای برخی ویژگیهای الکتروشیمیایی کنترل شده در سطح الکتروود، که الکتروود اصلاح نشده فاقد آنهاست.

از جمله مزایای اصلاح الکتروود می‌توان به کاهش اضافه ولتاژ فرآیند و نیز بهبود حساسیت، گزینش پذیری و پایداری الکتروود اشاره نمود.

الکتروودهای اصلاح شده^۱ که از آنها در روش‌های مختلف الکتروشیمی استفاده می‌شود، به شیوه‌های مختلفی تولید می‌شوند که در این بخش به برخی از آنها بطور مختصر اشاره می‌شود.

1- Modified electrodes

۲-۲-۱- تک لایه‌های خود سامان یافته^۱

تشکیل تک لایه‌های خود سامان یافته (SAMs) در اثر برهم‌کنش‌های شیمیایی قوی بین بستر فلزی و گروه عاملی مولکول آلی انتخاب شده یکی از روش‌های ساخت فیلم‌های فوق نازک آلی با ضخامت کنترل شده می‌باشد. در این روش تک لایه نظم‌یافته به سادگی با فروبردن سطح تمیز در یک محلول رقیق از گونه آلی جذب شونده موردنظر، در دمای اتاق بدست می‌آید.

دو روش برای نشان دادن تک لایه روی یک بستر وجود دارد. در روش اول (روش لانگمویر- بلاگت^۲) که در آن مولکول‌های آلی جذب شونده در فصل مشترک هوا- آب گسترده شده و با تماس بستر با فصل مشترک، به سطح منتقل می‌شوند. جذب در این مورد معمولاً ضعیف و نظم ساختاری حاصل، مربوط به نیروهای بین مولکولی است.

در روش دوم (روش خود سامانی)، تشکیل همزمان تک لایه به واسطه تماس بستر با محلول یا بخار حاوی مولکول‌های آلی جذب شونده صورت می‌گیرد. پیوند نسبتاً قوی بین بستر و جذب شونده سطحی، برهم‌کنش‌های جانبی و فشردگی، منجر به پایداری بالای تک لایه‌ها می‌شود به طوری که، از کندن شدن تک لایه در اثر تکان‌های شدید محلول، جلوگیری می‌شود.

مشخص شده است که تک لایه‌های خود سامان یافته روی هر الکتروود معمولی به استثنای

کربن تشکیل می‌شوند [۱].

1- Self- Assembled Monolayers (SAMs)

2- Langmuir- Blodgett

۲-۲-۲- تلفیق سل - ژل^۱ با گونه‌های اصلاح کننده

روش دیگر برای اصلاح سطوح الکتروود، شامل تلفیق گونه‌های اصلاحگر با فیلم‌های سل-ژل در دمای پایین می‌باشد. سل-ژل روشی مرسوم برای تهیه مواد سرامیکی است. برای تهیه این فیلم‌های سرامیکی یک پیش سازنده الکوکسید مثل $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ در شرایط اسیدی یا بازی هیدرولیز شده و در مرحله بعد مونومرهای هیدروکسیل دار شده متراکم شده و به صورت پلیمر در می‌آیند تا یک شبکه سه بعدی به وجود آید. شبه شیشه متخلخل به وجود آمده قابلیت آن را دارد که اصلاحگر را درون خود نگه دارد و در اثر نفوذ آنالیت به درون شبکه برهم کنش آنالیت با اصلاحگر برقرار می‌شود [۲۲].

۲-۲-۳- الکتروودهای پیش تغلیظ کننده^۲

تئوری آن مشابه با ولتامتری جریان سازی^۳ می‌باشد. عامل پیش تغلیظ کننده ممکن است در داخل بافت خمیر کربن وارد شود و یا به صورت فیلم‌های پلیمری با گروه‌های عاملی مانند آلکان تیول‌ها باشند که در سطح الکتروود قرار گرفته‌اند. آنالیت هدف به صورت ترجیحی بین نمونه رقیق و لایه تغلیظ کننده سطح الکتروود توزیع شده و در پایان، طی روبش آندی یا کاتدی اکسید یا کاهش می‌شود. مرحله تجمع در اینجا غیر الکترولیتیکی بوده و طی یک واکنش شیمیایی یا جذب فیزیکی صورت می‌پذیرد [۱، ۲۳].

۱- Sol-gel encapsulation

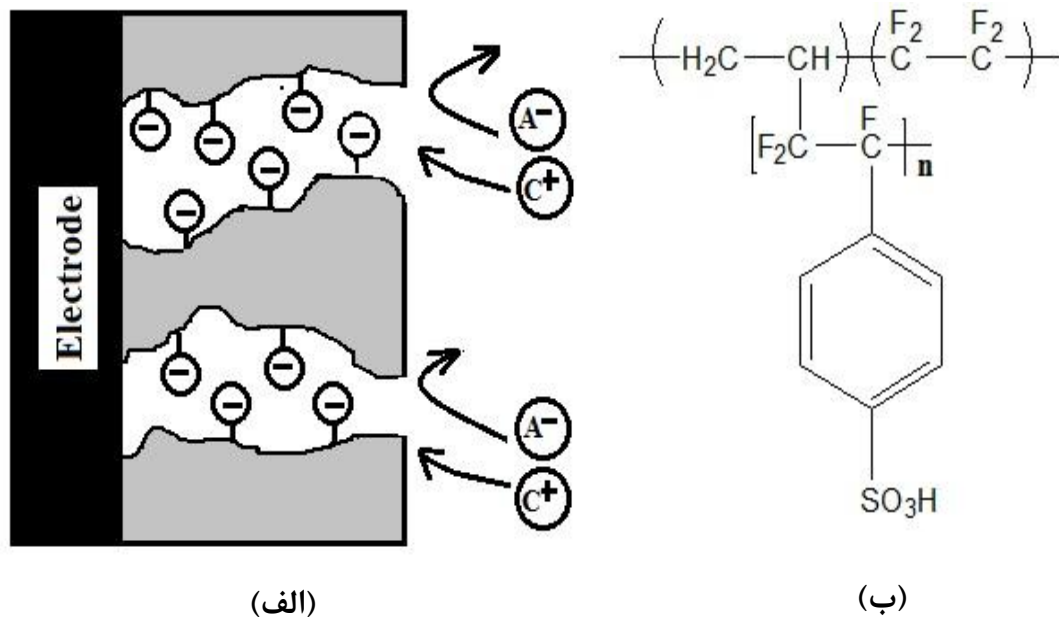
2- Preconcentrating electrodes

3- Stripping voltammetry

۴-۲-۲- پوشش‌های نفوذگزين^۱

این پوشش‌ها بر اساس طرد تمام اجزای بافت نمونه بجز آنالیت عمل می‌کنند. روش‌های مختلفی برای رسیدن به این هدف موجود است. از جمله می‌توان به استفاده از فیلم‌های زیر اشاره کرد:

پوشش‌های نافیونی^۲ با بار منفی به منظور حذف بر اساس بار یون، فیلم‌های پلی (۱،۲) - دی آمینو بنزن) به منظور طرد بر اساس اندازه، لیپیدهای آب‌گریز [۱]. ساختار یکی از این مواد یعنی نافیون در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲) الف) جذب گونه‌های مثبت و طرد آنیون‌ها در سطح الکترود نفوذگزين (مانند الکترود اصلاح شده با نافیون)^[۱۸]

ب) ساختار شیمیایی نافیون [۱].

1- Permselective coatings

2- Nafion

۲-۲-۵- سورفاکتانت‌های یونی

سورفاکتانت‌ها نوع خاصی از مولکول‌های آمفی‌فیلیک (آبگریز و آبدوست) هستند که می‌توانند همزمان روی فصل‌های مشترک^۱ جذب شوند و ساختارهای منظمی را در سطح الکتروود یا در محلول تشکیل دهند. به عنوان مثال جذب سورفاکتانت‌های یونی در سطح الکتروود، لایه‌های باردار را در سطح ایجاد می‌کند که مواد دارای بار مخالف سطح می‌توانند روی آن تجمع کنند و توانایی دفع الکترواستاتیک ذرات دارای بار مشابه سطح را دارد. از طرف دیگر سورفاکتانت‌ها می‌توانند از طریق انتهای آبگریزشان، لایه آبگریز نرمی را در سطح الکتروود تشکیل دهند که مولکول‌های آبگریز قادر به تجمع روی آن هستند. از جمله سورفاکتانت‌های یونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) است که به عنوان اصلاحگر مطلوب برای آشکار سازی گونه‌های فلزی غیر معمول به کار می‌رود [۱].

۲-۲-۶- فیلم‌های پلیمری

پلیمرها دسته مهمی از انواع اصلاحگرهایی هستند که به طور گسترده در فرآیند اصلاح شیمیایی سطح الکتروودها استفاده می‌شوند و عموماً به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

۱- **پلیمرهای ردوکس:** پلیمرهایی هستند که شامل گروه‌های عاملی الکترو فعال می‌باشند. این نوع پلیمرها دارای مراکز ردوکس با حالت‌های الکترونی غیر مستقر می‌باشند، بطوری که الکترون-ها در مجرای هدایت الکتریکی میان مراکز اکسیدی و احیایی بطور خودبخودی مبادله شده و هدایت الکتریکی را بوجود می‌آورند. پلی وینیل فروسن از این نوع است.

۲- پلیمرهای تبادل یون: این دسته از پلیمرها با استفاده از یک واکنش تبادل یون مبتنی بر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، که در آن گونه الکتروفعال به عنوان یون همراه عمل می‌کند، استفاده می‌شوند. متداول‌ترین پلیمر از این نوع نافینون می‌باشد.

۳- پلیمرهای کئوردیناسیون: پلیمرهای کئوردینه کننده، دارای گروه‌هایی هستند که قابلیت کئوردینه کردن یون‌های فلزی را دارا هستند. با کمک این پلیمرها می‌توان یون‌های فلزی را کئوردینه کرده و آنها را وارد ساختار پلیمر نمود. پلی (۴- وینیل پیریدین) نمونه‌ای از این پلیمرها است.

۴- پلیمرهای هادی^۱: پلیمرهای هادی به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که رسانایی الکتریکی بالایی دارند. این دسته از پلیمرها که الکتروفعال هستند به دلیل توانایی‌شان برای تغییر برگشت‌پذیر بین حالت هادی با بار مثبت و عایق خنثی و جای دادن یا راندن گونه‌های منفی مورد توجه زیادی قرار گرفتند. از جمله این پلیمرها می‌توان به پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن اشاره کرد [۱، ۲۳].

۲-۲-۶-۱- تاریخچه پلیمرهای هادی

از زمان پیدایش پلیمرها، کاربرد این پلیمرها به عنوان یک عایق در ذهن تصور می‌شد ولی در سال‌های اخیر گروه جدیدی از پلیمرها سنتز شده‌اند که رسانای جریان الکتریسیته می‌باشند و پلیمرهای هادی نامیده می‌شوند. به این پلیمرها اصطلاحاً فلزهای مصنوعی^۲ نیز گفته می‌شود. کشف پلیمرهای هادی کاملاً اتفاقی بود. در اوایل سال ۱۹۷۰ یک دانشجوی کارشناسی ارشد در آزمایشگاه هیدکی شیراکاوا^۳، انیستیتو تکنولوژی توکیو سعی داشت از گاز استیلن معمولی پلیمری به نام پلی-استیلن بسازد. این پلیمر به صورت گردی تیره رنگ در سال ۱۹۵۵ برای نخستین بار سنتز شده بود.

1- Conductive polymers

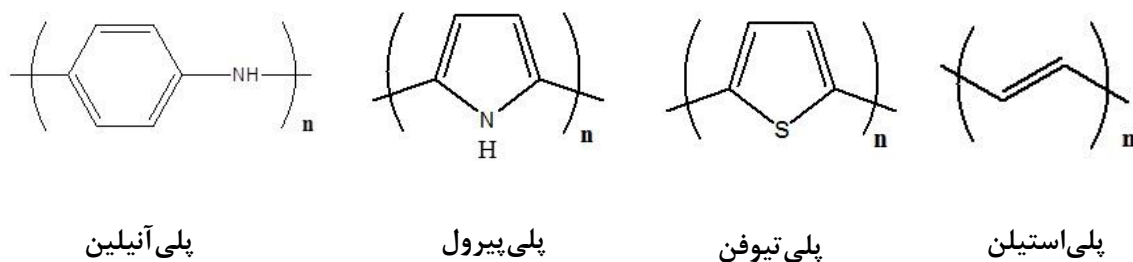
2- Synthetic Metals

3- H. Shirakawa

این دانشجو به جای گردی تیره رنگ یک ورقه براق نقره ای تهیه کرد که شبیه ورقه آلومینیوم بود ولی مانند سلوفان کش می آمد. او واقعاً پلی استیلن ساخته بود اما در شکلی متفاوت با هر گونه پلی-استیلنی که قبلاً تهیه شده بود. جلای فلزی این پلیمر نظر این دانشجو و استادانش، پرفسور مک دیارمید و پرفسور شیراکاوا را به خود جلب کرد و آنها را به این فکر واداشت که این پلیمر، که دارای جلای فلزی است، می تواند رسانای جریان الکتریسیته نیز باشد. در سال ۱۹۷۷ آنها توانستند پلی-استیلنی را سنتز کنند که رسانای جریان برق بود و در سال ۱۹۸۷ پلی استیلنی را سنتز کردند که رسانایی آن به اندازه رسانایی مس بود. تلاش های مک دیارمید و همکارانش، پروفسور شیراکاوا و آلن جی هیگز در زمینه مطالعه پلیمرهای هادی منجر به کسب جایزه نوبل در سال ۲۰۰۰ گردید.

۲-۲-۶-۲- دوپه شدن^۱ در پلیمرهای هادی

کلیه پلیمرهای هادی دارای ساختاری با پیوندهای دوگانه مزدوج می باشند. همپوشانی اوربیتال های P_z اتم های کربن متوالی، الکترون های غیر مستقر در طول زنجیره پلیمری ایجاد می کند که باعث تحرک بار در طول زنجیره پلیمری می شود. در شکل زیر مثال هایی از پلیمرهای هادی رایج نشان داده شده است.



شکل (۲-۲) پلیمرهای هادی رایج [۱۹]

اما داشتن ساختار مزدوج برای ایجاد هدایت در پلیمرهای هادی کافی نیست. پلیمرهای هادی

1- Doping

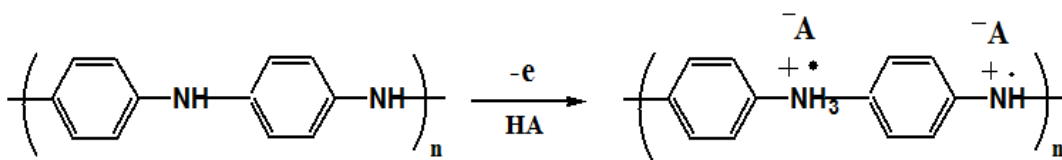
در حالت خنثی و بدون بار هیچ هدایتی از خود نشان نمی‌دهند. هدایت ذاتی آنها ناشی از ایجاد بارهایی است که در اثر دوپه شدن در ساختار مزدوج آنها ایجاد می‌شود.

دوپه شدن عبارت است از فرآیند اکسایش و کاهش که منجر به تولید حاملان بار متحرک شده و طی آن پلیمر از حالت عایق به حالت رسانا تبدیل می‌شود. دوپه شدن به دو صورت انجام می‌شود که عبارتند از: دوپه شدن نوع مثبت^۱ که در اثر اکسایش اتفاق می‌افتد و دوپه شدن نوع منفی^۲ که در اثر کاهش اتفاق می‌افتد. دوپه کردن پلیمر سبب می‌شود که:

الف) انتقال بار صورت گیرد (توسط اکسایش یا دوپه کردن نوع P و کاهش یا دوپه کردن نوع N).

ب) یک یون با بار مخالف به درون شبکه پلیمر نفوذ کند تا بار الکتریکی ایجاد شده را خنثی کند.

شکل زیر نمونه‌ای از فرآیند دوپه شدن پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۳) اکسیداسیون و دوپه شدن پلی‌آنیلین [۱۸]

در دوپه کردن پلیمرها هیچ‌گاه مولکول‌های دوپه کننده جانشین اتم‌های پلیمر نمی‌شوند. این مولکول‌ها صرفاً به عنوان واسطه عمل کرده و با نوارهای انرژی پلیمر در امر الکترون‌دهی یا الکترون-

1- P- doping

2- N- doping

گیری مشارکت می کنند [۲۴, ۲۵].

۲-۲-۶-۳- مکانیسم رسانایی در پلیمرهای هادی

خواص الکتریکی مواد توسط ساختار الکتریکی آنها تعیین می شود. تئوری نوار انرژی رفتار فلزات، مواد نیمه رسانا و عایق را به خوبی تفسیر می نماید. شکاف انرژی (شکاف نواری)^۱ جدایی باند فاصله بین بالاترین سطح انرژی پر شده و پایین ترین سطح انرژی اشغال نشده است. بالاترین نوار اشغال شده توسط الکترون، نوار ظرفیت^۲ و آن نوار خالی که درست در بالای آن قرار گرفته است، نوار هدایت^۳ نامیده می شود.

بر این اساس مواد را به سه دسته تقسیم بندی می کنند:

الف) رساناها

ب) نیمه رسانا

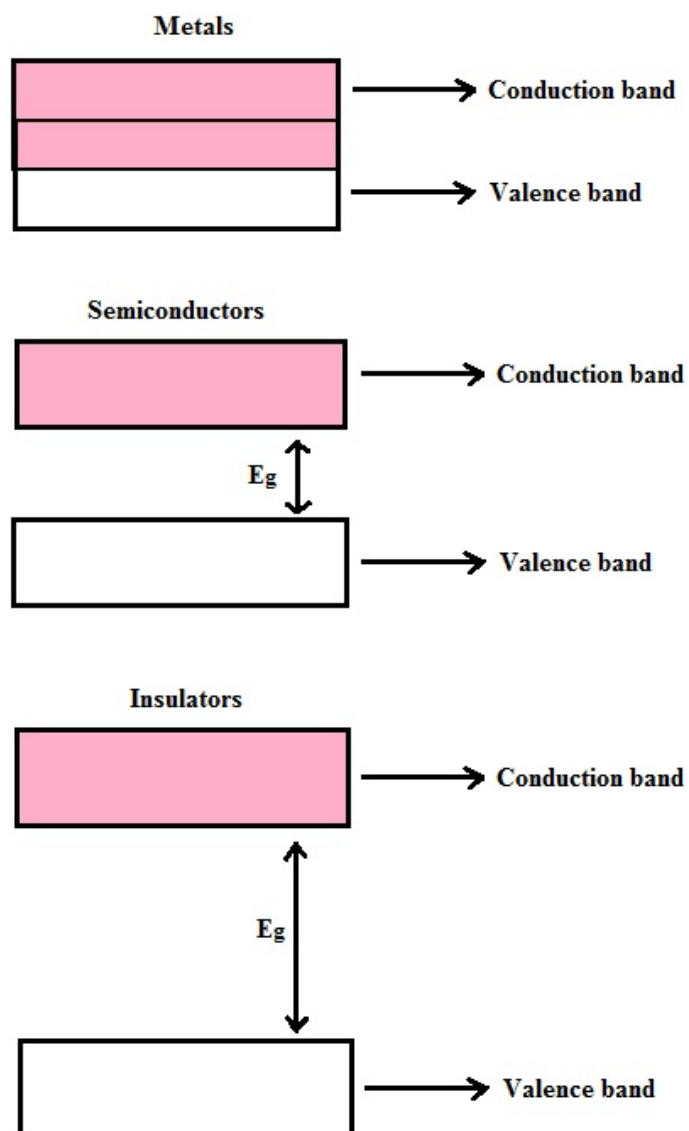
ج) عایقها

فلزات دارای شکاف نواری صفر و در نتیجه بالاترین تحرک الکترونی و نیمه رساناها دارای شکاف انرژی معادل $1/5-2/5$ الکترون ولت می باشند. هدایت در صورتی ایجاد می شود که الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل شود. اگر شکاف انرژی بیش از سه الکترون ولت باشد آن ماده عایق است و حتی با حرارت دادن هم الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل نمی شود. این تعاریف به صورت شماتیک در شکل (۲-۵) نشان داده شده است [26, 27].

1- Band gap

2- Valence Band

3- Conduction Band



شکل (۴-۲) شکاف انرژی (E_g) در انواع مواد (فلز، نیمه رسانا، عایق) [۲۳]

هدایت الکتریکی پلیمرهای هادی مثل پلی استیلن، پلی پیروول، پلی آنیلین و غیره را تئوری نوار نمی‌تواند توضیح دهد زیرا این گونه‌ها باردار و بدون اسپین می‌باشند. هدایت در پلیمرهای هادی از طریق تئوری پلارون^۱ و بی‌پلارون^۲ تفسیر می‌شود که در سال ۱۹۸۰ برداس^۳ برای پلیمرهای هادی مطرح کرد [۲۸].

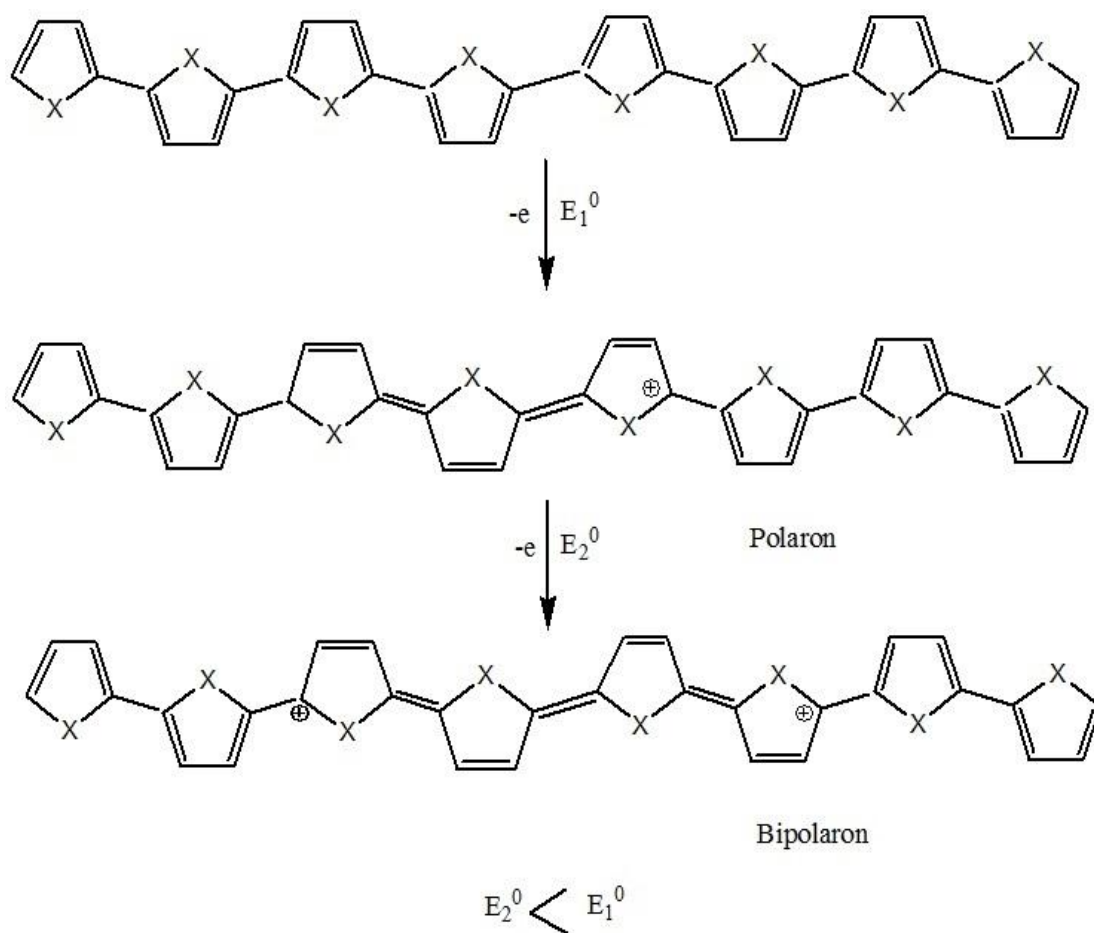
در اثر دوپه‌شدن مثبت، اکسایش در ساختار پلیمر خنثی اتفاق می‌افتد. این امر منجر به ایجاد یک کاتیون رادیکال^۴ می‌شود که به آن پلارون گفته می‌شود. در صورت ایجاد شرایط برای اکسایش بیشتر الکترون دومی از پلارون جدا شده و یک دی کاتیون تشکیل می‌شود که بی‌پلارون نامیده می‌شود. نکته قابل توجه در این اکسایش‌های متوالی این است که در اکسایش بیشتر به جای دو پلارون مجزا یک بی‌پلارون تشکیل می‌شود که دلیل این امر آزاد شدن انرژی پایداری بیشتر در تشکیل بی-پلارون نسبت به تشکیل دومین پلارون است. این پلارون‌ها (کاتیون رادیکال) و بی‌پلارون (دی کاتیون) حامل‌های بار در پلیمرهای رسانا هستند که با اعمال میدان الکتریکی در طول زنجیره پلیمر حرکت نموده و مسئول رسانایی در پلیمرهای رسانا هستند. میزان رسانایی پلیمر تابع تعداد حاملین بار به وجود آمده در زنجیره پلیمری و میزان تحرک حامل در پلیمر است. تشکیل پلارون و بی پلارون در پلی پیروول و پلی تیوفن در شکل (۲-۶) نشان داده شده است.

1- Polaron

2- Bipolaron

3- Bredas

4- Radical- cation



شکل (۵-۲) تشکیل بی پلارون در پلی پیروول و پلی تیوفن در اثر اکسایش [۱۹]

فرآیند اکسایش با نفوذ یون‌های همراه از درون محلول کامل می‌شود. در طی دوپه شدن منفی و کاهش، فرآیند برعکس اتفاق می‌افتد. بارهای مثبت بر روی پلیمر خنثی می‌شوند و یون‌های همراه از پلیمر خارج می‌شود [۲۴].

۲-۲-۶-۴- روش‌های قرار دادن پلیمر بر سطح الکتروود

پلیمرها به روش‌های مختلفی بر سطح الکتروود قرار می‌گیرند. که می‌توان به مواردی همچون پوشش با فروربری^۱، پوشش با چرخش سریع^۲، تبخیر قطره^۳ و روش الکتروشیمیایی اشاره کرد.

۱- پوشش با فروربری: در این روش الکتروود مدتی در محلول رقیقی از پلیمر قرار می‌گیرد و لایه پلیمری جذب سطحی شده و بر سطح الکتروود قرار می‌گیرد.

۲- پوشش همراه با چرخش سریع: در این روش قطراتی از محلول پلیمر را روی سطح الکتروود که بر روی یک محور سوار شده، قرار داده و الکتروود با سرعتی در حدود ۲۵۰۰ تا ۴۰۰۰ دور در دقیقه می‌چرخد. در نهایت در اثر تبخیر حلال لایه نازکی از پلیمر بر سطح الکتروود می‌نشیند.

۳- تبخیر قطره: روشی ساده است که در آن یک قطره چند میکرولیتری از محلول رقیق پلیمر یا کوپلیمر بر روی سطح الکتروود قرار گرفته و سپس حلال تبخیر می‌شود. از معایب این روش این است که لایه‌های پلیمری که به این روش تهیه می‌شوند ناهموارند مگر این که تبخیر حلال خیلی کند صورت گیرد. همچنین این روش نتایج تکرار پذیری به دست نمی‌دهد.

۴- روش الکتروشیمیایی: روشی بسیار مناسب برای تهیه الکتروودهای اصلاح شده با پلیمر هادی می‌باشد. در این روش الکتروود کار در محلولی از مونومر شناور شده، سپس پتانسیل اعمال می‌شود و فیلم پلیمری به سرعت سطح الکتروود را می‌پوشاند. از جمله مزایای این روش کنترل ضخامت فیلم پلیمری با استفاده از کنترل تعداد چرخه‌های پلیمریزاسیون و غلظت مونومر است [۲۹].

1- Dip- coating

2- Spin coating

3- Droplet evaporation

۲-۳- پلی آنیلین^۱

پلی آنیلین اولین بار در سال ۱۸۳۵ با عنوان آنیلین سیاه گزارش شد. در میان پلیمرهای هادی پلی آنیلین بسیار مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات وسیعی بر روی آن انجام شده است. دلیل عمده این توجه پایداری محیطی زیاد آن است. به عنوان مثال پلی استیلن علی رغم داشتن هدایت الکتریکی بسیار زیاد آن در اثر دوپینگ، به شدت در شرایط محیط حتی در اتمسفر خنثی ناپایدار است. دلیل مهم دیگر که موجب جلب نظر بسیاری از محققان صنایع شده این است که پلی آنیلین بر خلاف پلی پیرول، پلی تیوفن و سایر پلیمرهای هادی در بعضی حلال‌ها مثل نرمال متیل پیرولیدون^۲ (NMP)، فرمیک اسید ۸۸٪، استیک اسید گلاسیال و سولفوریک اسید غلیظ حل می‌شود. حلال اختصاصی و معروف این پلیمر NMP می‌باشد و در حلال‌هایی چون پیریدین، DMF و DMSO به مقدار جزئی حل می‌شود. خواص ویژه دیگر پلی آنیلین شامل رسانایی بالا، ارزان و آسان بودن سنتز، خواص ردوکس و نیز امکان ته‌نشینی لایه نازکی از آن روی سطوح مختلف می‌باشد. یک محدودیت عمده پلی آنیلین خواص مکانیکی ضعیف آن است که می‌تواند با تهیه کامپوزیت‌ها و کوپلیمرهای پلی آنیلین برطرف شود.

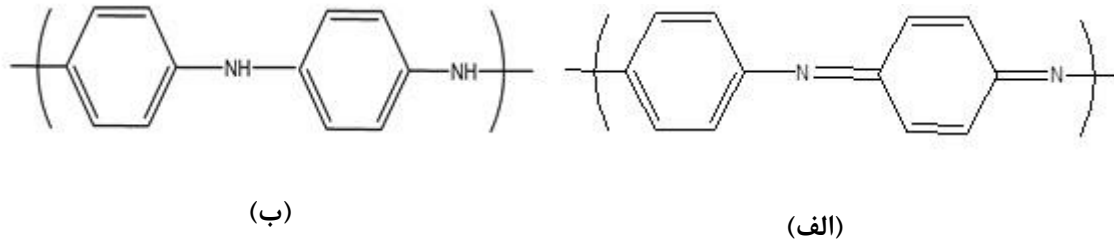
۲-۳-۱- حالت‌های اکسایشی مختلف پلی آنیلین

پلی آنیلین از لحاظ ساختاری دارای فرم‌های مختلفی است که هر یک بسته به ساختارشان دارای واحدهای تکرار شونده بنزنوئید و کوئینوئید می‌باشند. ساختار این واحدها در شکل (۲-۷) نشان داده شده است. از بین این فرم‌ها چهار فرم پایدارتر از بقیه می‌باشند. این چهار فرم عبارتند از:

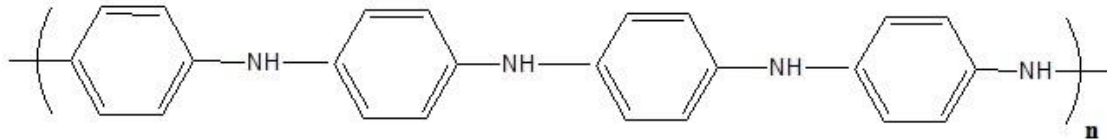
1- Polyaniline

2- N- Methyl pyrrolidone

۱- لکوامرالدین^۱: شکل کاملاً احیا شده پلی‌آنیلین است. تمام نیتروژن‌های آن از نوع آمینی بوده و واحد تکرار شونده آن شامل دو حلقه بنزنوئید است. ساختار لکوامرالدین در شکل (۸-۲) نشان داده شده است.



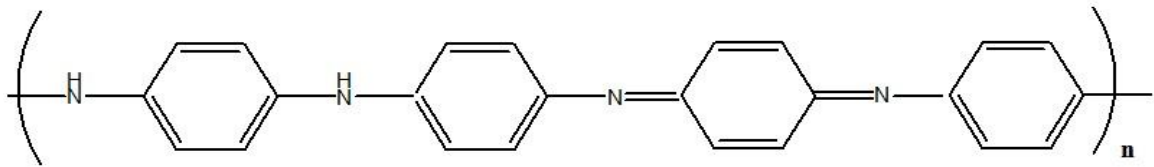
شکل (۶-۲) الف) حلقه کوئینوئید ب) حلقه بنزنوئید [۱]



شکل (۷-۲) ساختار لکوامرالدین [۲۳]

۲- امرالدین بازی^۲ (EB): حالت نیمه اکسید شده پلی‌آنیلین می‌باشد که در محیط‌های قلیایی مشاهده می‌شود. این فرم دارای دو نوع نیتروژن آمینی و ایمینی است و واحد تکرار شونده آن شامل یک حلقه بنزنوئید و یک حلقه کوئینوئید است. ساختار امرالدین بازی در شکل (۹-۲) نشان داده شده است.

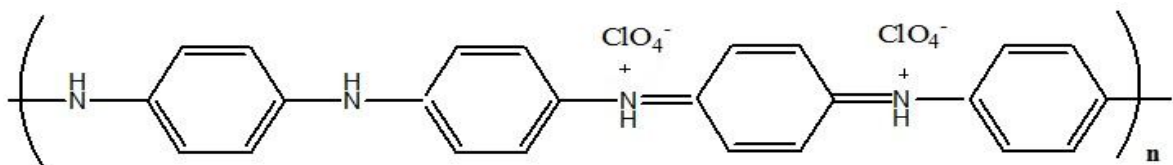
1- Leuco emeraldine
2- Emeraldine Base



شکل (۸-۲) ساختار امرالدین بازی [۲۳]

امرالدین بازی پر مصرف‌ترین شکل پلی‌انیلین می‌باشد زیرا این فرم در دمای اتاق در مقایسه با لکوامرالدین که به آسانی اکسید می‌شود و پرنیگرا نیلین که به آسانی تخریب می‌شود از پایداری بالایی برخوردار است.

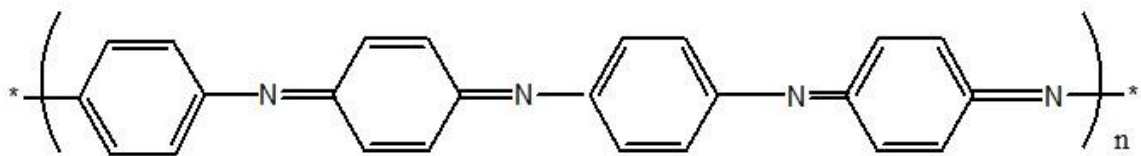
۳- نمک امرالدین (ES) (امرالدین پروتونه شده): امرالدین بازی وقتی در محیط اسیدی قرار می‌گیرد نیتروژن‌های ایمنی آن پروتونه شده و با نفوذ آنیون‌های اسید دوپه کننده به شبکه پلیمری، پلی‌انیلین دوپه شده یا نمک امرالدین تشکیل می‌شود. نمک امرالدین تنها فرم رسانای پلی‌انیلین است و میزان رسانایی به سطح دوپه‌شدگی پلیمر بستگی دارد. ساختار این پلیمر در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است.



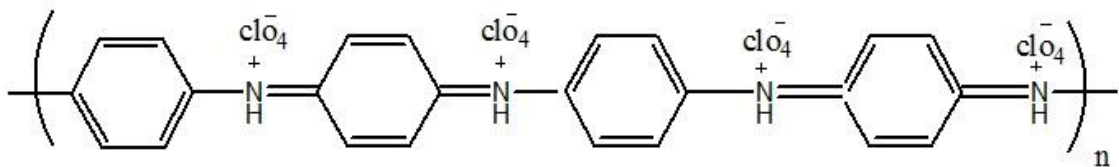
شکل (۹-۲) ساختار نمک امرالدین (آنیون‌های پرکلرات برای خنثی کردن بار مثبت ناشی از پروتونه شدن به داخل شبکه نفوذ کرده‌اند) [۲۳]

۴- پرنیگرآنیلین^۱: این پلیمر فرم کاملاً اکسید شده پلی آنیلین است که از اکسایش امرالدین یا نمک آن ایجاد می‌شود. در پرنیگر آنیلین تمام نیتروژن‌ها در حالت اکسید شده ایمینی هستند و واحد تکرار شونده آن شامل دو حلقه کوئینوئید است.

این پلیمر در حالت عادی عایق بوده و در حالت دوپه‌شده (نمک پرنیگر آنیلین) رسانایی بسیار کمتری نسبت به نمک امرالدین دارد به گونه‌ای که اغلب آنرا عایق در نظر می‌گیرند. اما این پلیمر الکتروفعال بوده و در واکنش‌های اکسایش و کاهش شرکت می‌کند. ساختار این پلیمر در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۲-۱) ساختار الف) پرنیگرآنیلین بازی ب) نمک پرنیگرآنیلین (پرنیگرآنیلین پروتونه شده). آنیون‌های پرکلرات برای خنثی کردن بار مثبت ناشی از پروتونه شدن به داخل شبکه نفوذ کرده‌اند [۲۳].

نسبت تعداد نیتروژن‌های ایمینی به آمینی تعیین کننده سطح دوپه‌شدن در پلی آنیلین است. برای جبران بار الکتریکی مثبت ایجاد شده در ساختار پلی آنیلین، آنیون‌ها وارد شبکه پلیمری می-

شوند. رسانایی الکتریکی و یونی پلی آنیلین در واقع به میزان دوپه شدن آن بستگی دارد.

خواص الکتریکی و الکترواکتیویته و تبدیل حالات مختلف اکسایشی پلی آنیلین وابسته به pH است. در pH بیشتر از ۴ پلی آنیلین تقریباً عایق است زیرا در pH بالاتر از ۴، نمک امرالدین که تنها فرم رسانای پلی آنیلین است نمی تواند تشکیل شود. این مسئله یکی از معایب پلی آنیلین می باشد که می توان آن را از طریق ایجاد مشتقات خود دوپه شونده پلی آنیلین همچون پلی آنیلین سولفون شده برطرف نمود. همچنین دوپه کردن پلی آنیلین با پلی الکترولیت هایی مانند پلی استیرن سولفونیک اسید و پلی (۲- متوکسی آنیلین ۵- سولفونیک اسید)^۱ (PMAS) تا حدودی باعث حفظ فعالیت الکترو- شیمیایی پلی آنیلین در pH های بالاتر از ۴ می شود.

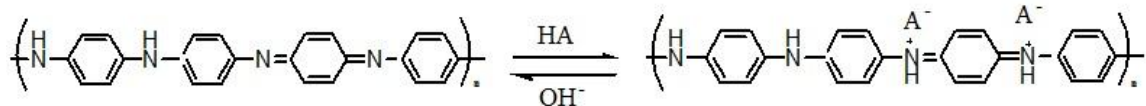
فرآیند دوپینگ و دوپه زدایی پلی آنیلین که توسط واکنش آن با اسید و باز برونستد صورت می گیرد کاملاً برگشت پذیر است. آنیون اسید قوی عموماً به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین استفاده می شوند. ماهیت آنیون اثر مهمی روی ساختار، رسانایی و سرعت واکنش های اکسیداسیون پلی آنیلین دارد. از جمله آنیون هایی که به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین استفاده می شوند عبارتند از Cl^- ، HSO_4^- ، NO_3^- ، ClO_4^- ، F^- و نیز پلی الکترولیت ها در محیط اسیدی [۲۴، ۲۸].

۲-۳-۲- رسانایی در پلی آنیلین

در مورد پلی آنیلین رفتار هدایت نسبت به پلیمرهای هادی دیگر پیچیده تر است و برای آن یک فرآیند دوپه شدن متفاوت در مقالات ذکر شده است که در واقع دوپه شدن شیمیایی معروف پلی- آنیلین در اثر پروتونه شدن است. این فرآیند منجر به یک واکنش اکسایش و کاهش داخلی می شود که حالت عایق پلی آنیلین (باز امرالدین) را به شکل رسانای آن (نمک امرالدین) تبدیل می کند. این

1- Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)

واکنش بر مبنای باز امرالدین با محلول اسیدی است. این نوع دوپه شدن پلی‌آنیلین در واقع یک واکنش ساده‌ی اسید و باز بوده که در آن اکسایش یا کاهش انجام نمی‌گیرد و اصطلاحاً، دوپه‌شدن توسط پروتون اسیدی نامیده می‌شود [۲۳].



شکل (۱۱-۲) دوپه‌شدن توسط پروتون اسیدی در پلی‌آنیلین

۲-۳-۳- روش‌های سنتز پلی‌آنیلین

روش‌های مختلفی برای سنتز پلی‌آنیلین عنوان شده که مهم‌ترین آن‌ها پلیمریزاسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی در محیط اسیدی است. در این روش‌ها پلی‌آنیلین به صورت پودر یا فیلم سنتز می‌شود. مونومر، نوع اکسیدانت، نوع حلال و اسید، دما و pH محلول روی خواص پلیمر تهیه شده از جمله رسانایی و مورفولوژی آن تاثیر به‌سزایی دارد.

۲-۳-۳-۱- پلیمریزاسیون شیمیایی پلی‌آنیلین

پلیمریزاسیون شیمیایی پلی‌آنیلین در محیط‌های اسیدی و در حضور اکسیدانت‌های مناسب مانند KI ، H_2O_2 ، KIO_3 ، Cr_2O_7 ، $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ صورت می‌گیرد. در این روش مونومر توسط اکسیدانت در محلول اسیدی اکسید می‌شود. در اثر اکسیداسیون، رسوب سبز سیاه رنگی که به طور جزئی بلوری است به وجود می‌آید که نمک امرالدین گفته می‌شود. سپس رسوب سبز تیره توسط فیلتر از محلول جدا گردیده و با اسید و آب مقطر شستشو داده می‌شود تا الیگومرها و محصولات آلی جانبی حذف شوند. معروف‌ترین و پرکاربردترین ماده اکسنده پراکسید سولفات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ در محلول اسید هیدروکلریک می‌باشد. این روش برای تهیه پودر پلی‌آنیلین

بسیار مناسب است [۲۵].

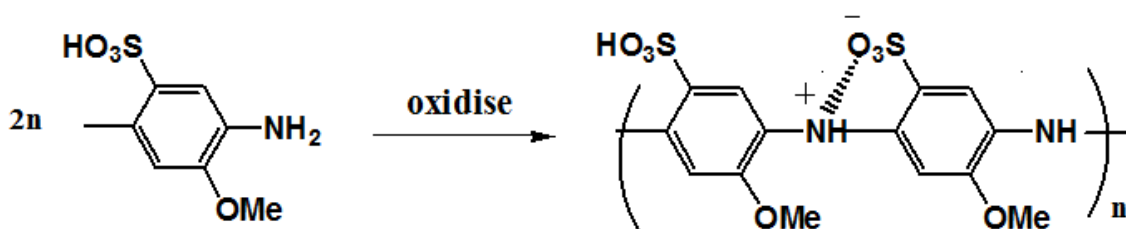
۲-۳-۳-۲- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی آنیلین

سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین به سه روش جریان ثابت، پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای در محلول الکتrolیت اسیدی حاوی مونومر آنیلین انجام می‌شود. در روش جریان ثابت مقدار جریان در حین واکنش ثابت است و جریان ثابت امکان کنترل موثر بر روی خواص پلیمر مانند وزن مولکولی و ضخامت فیلم را فراهم می‌کند. در روش پتانسیل ثابت، پتانسیل بکار رفته در حین واکنش ثابت نگه داشته می‌شود. مهمترین این روش‌ها ولتامتری چرخه‌ای است. در این روش محدوده روبش پتانسیل بین $0/2$ - ولت تا $1/0$ ولت نسبت به $Ag/AgCl$ بوده و غلظت آنیلین برای پلیمریزاسیون نیز در اکثر موارد $0/1$ مولار استفاده می‌شود.

پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آنیلین اصولاً در شرایط اسیدی قوی انجام می‌شود. الکتrolیت مورد استفاده معمولاً یک اسید (HA) است تا pH به حد کافی پایین، برای حلالیت مونومرهای آنیلین و نیز دوپنت A^- ، برای ایجاد پلیمر در حالت رسانای نمک امراالدين (ES) را فراهم کند. اکسیداسیون آندی آنیلین معمولاً در سطح الکتroدهای کربن شیشه، پلاتین و طلا انجام می‌شود ولی از بین آنها استفاده از الکتroود کربن شیشه رایج‌تر است [۳۰].

۲-۴- پلی (۲- متوکسی آنیلین ۵- سولفونیک اسید)

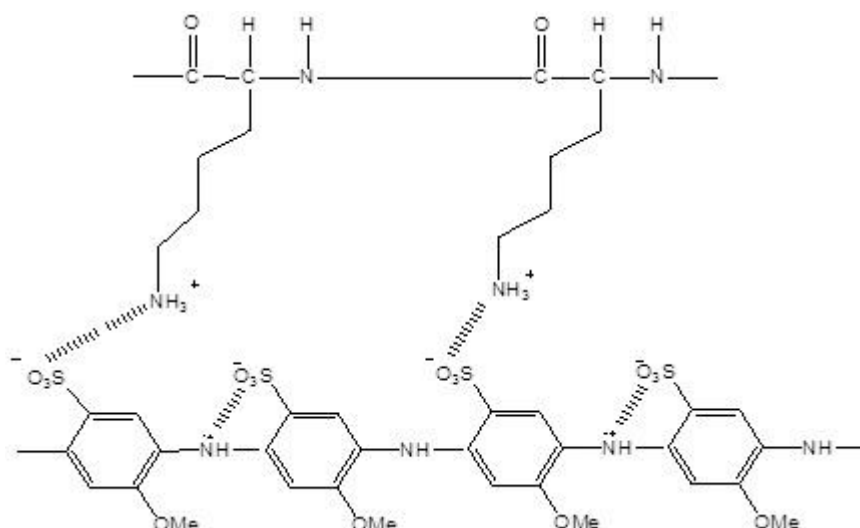
پلی (۲-متوکسی آنیلین ۵- سولفونیک اسید) که به طور مختصر با نام PMAS شناخته شده است در حالت نمک امرالدین (ES) از اکسیداسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی مونومر ۲-متوکسی آنیلین ۵- سولفونیک اسید (MAS) به دست می آید. پلیمریزاسیون MAS جهت تشکیل PMAS در شکل (2-13) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۲) پلیمریزاسیون MAS برای تشکیل PMAS [۲۵]

سنتز PMAS اصولاً در شرایط اسیدی با $\text{pH} = 4/0$ انجام می شود زیرا در pH های پایین تر مونومرهای MAS محلول نیستند.

PMAS دو گروه سولفونات در واحدهای تکرار شونده دیمری دارد. یکی از این گروه های سولفونات با نیتروژن های رادیکال کاتیونی در طول زنجیره پلیمری برهم کنش الکترواستاتیکی ایجاد کرده و می تواند به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین عمل کند. گروه سولفونات دیگر که آزاد است می تواند با کاتیون هایی مانند H^+ ، Na^+ ، NH_4^+ یا مولکول های درشت با بار مثبت و پلی الکترولیت ها مانند فنیل اتیل آمین، پلی (۴- وینیل پیریدین) و پلی-L-لیزین (شکل (۲-۱۴)) برهم کنش الکترواستاتیکی داشته باشد [۳۰].



شکل (۲-۱۳) برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین گروه‌های سولفات آزاد PMAS با بار مثبت پلی‌الکترولیت

PLL [۲۵]

خصوصیت شاخص PMAS این است که PMAS برخلاف پلی‌آنیلین در $\text{pH} = 7.0$ الکتروفعال

است. بنابراین چنانچه PMAS به عنوان دوپنت برای پلی‌آنیلین استفاده شود پلیمر تهیه شده در $\text{pH} = 7.0$

$\text{pH} =$ الکتروفعال خواهد بود. از این خصلت می‌توان برای تهیه حسگر در محیط‌های بیولوژیکی با $\text{pH} =$

خنثی استفاده کرد [۱۸].

با توجه به اهمیت و کاربردهای دوپامین که در فصل اول به آن اشاره شد اندازه‌گیری دقیق و

صحیح آن در نمونه‌های بیولوژیکی از اهمیت زیادی برخوردار است. در کار تحقیقاتی حاضر یک روش

بسیار حساس با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) اصلاح شده با فیلم پلی‌آنیلین - PMAS

برای اندازه‌گیری دوپامین بر اساس ولتامتری پالس تفاضلی ارائه شده است.

فصل سوم

بخش تجربی

اندازه‌گیری دوپامین به روش ولتامتری پالس تفاضلی با الکتروود اصلاح شده با

پلی آنیلین - PMAS

با توجه به اهمیت و کاربردهای دوپامین که در فصل اول به آن اشاره گردید، اندازه‌گیری دقیق و صحیح آن در نمونه‌های مختلف محیطی و بیولوژیکی از اهمیت زیادی برخوردار است. در این کار تحقیقاتی یک روش بسیار حساس برای اندازه‌گیری دوپامین بر اساس ولتامتری پالس تفاضلی ارائه شده است.

۳-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه پلاروگراف متروهم مدل (Analyzer 724 VA trace) انجام شد. در تمام اندازه‌گیریهای ولتامتری، از سیستم سه الکتروودی شامل الکتروود کربن شیشه به عنوان الکتروود کار، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود مرجع (Ag/AgCl ۳/۰ M) استفاده شد. همچنین از pH متر مترآهم^۱ مدل ۷۸۰ مجهز به یک الکتروود شیشه برای اندازه‌گیری pH و از ترازوی تجزیه‌ای سارتریوس^۲ مدل A200S برای توزین استفاده گردید.

۳-۲- مواد و محلول‌های مورد نیاز

نام مواد، فرمول شیمیایی و شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۳-۱) آورده شده است. مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بودند. آنیلین، دوبار تقطیر شده و در دمای ۵ درجه سانتیگراد نگهداری شد. در تهیه تمام محلول‌ها آب دو بار تقطیر استفاده گردید.

محلول مادر آنیلین با غلظت ۱۰/۰ میلی‌مولار، از انحلال ۲۳/۰ میکرولیتر آنیلین دو بار تقطیر

1- Metrohm

2- Sartorius Analytic

شده در بالون حجمی ۲۵/۰ میلی لیتر تهیه شد.

محلول مادر دوپامین با غلظت ۱/۰ میلی مولار، از انحلال ۰/۰۰۱۹ گرم دوپامین هیدروکلراید در

بالون حجمی ۱۰/۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول هیدروکلریک اسید با غلظت ۱/۰ مولار، از انحلال ۸/۳ میلی لیتر هیدروکلریک اسید

غلظت در بالون حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتر تهیه شد.

محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۶/۰$ از اختلاط محلول های سدیم هیدروژن فسفات و سدیم دی

هیدروژن فسفات با غلظت های ۰/۰۶۶ مولار و تنظیم pH محلول با دستگاه pH متر انجام شد.

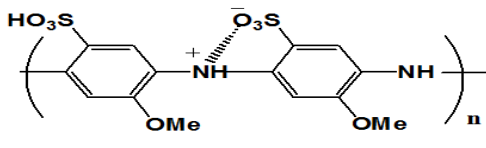
محلول بافر استاتی با $\text{pH} = ۶/۰$ از اختلاط محلول های استیک اسید ۱/۰ مولار و سدیم

هیدروکسید ۱/۰ مولار و تنظیم pH محلول با دستگاه pH متر انجام شد.

محلول بافر سیتراتی با $\text{pH} = ۶/۰$ از اختلاط محلول های سیتریک اسید ۰/۱ مولار و سدیم

هیدروکسید ۱/۰ مولار و تنظیم pH محلول با دستگاه pH متر انجام شد.

جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
مرک ^۱	$C_6H_5NH_2$	آنیلین
مرک		پلی (۲- متوکسی آنیلین ۵- سولفونیک اسید)(PMAS)
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	سدیم دی هیدروژن فسفات دو آبه
مرک	$Na_2HPO_4 \cdot 5H_2O$	سدیم هیدروژن فسفات پنج آبه
مرک	$C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$	دوپامین هیدروکلرید
مرک	$C_6H_8O_7$	سیتریک اسید
مرک	CH_3COOH	استیک اسید
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید

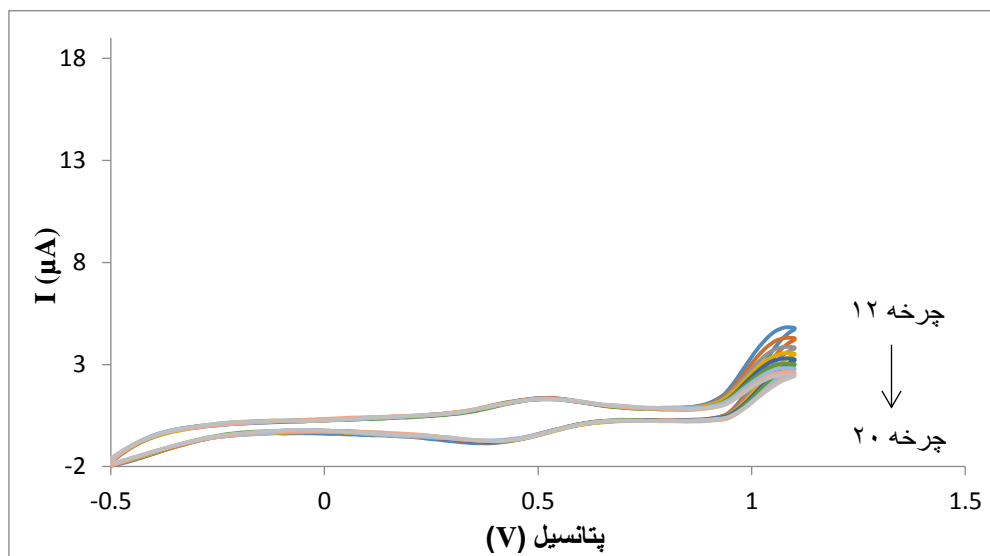
1- Merck

۳-۳- روش تهیه الکتروود اصلاح شده

به منظور انتخاب الکتروود اصلاح شده مناسب جهت اندازه‌گیری دوپامین، الکتروود کربن شیشه به وسیله پلی‌آنیلین، PMAS و پلی‌آنیلین-PMAS اصلاح شد و به همراه الکتروود کربن شیشه عریان جهت اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای دوپامین به کار برده شد. سپس سیگنال‌های تجزیه‌ای با یکدیگر مقایسه شدند. پیش از اصلاح الکتروود، ابتدا الکتروود کربن شیشه روی پارچه آغشته به دوغاب ذرات آلومینا با قطر ۰/۰۵ میکرومتر تا رسیدن به سطح آینه‌ای صیقل داده شد. سپس با آب مقطر و اتانول شسته تا سطح الکتروود از ذرات آلومینای باقیمانده تمیز گشته و در دمای محیط خشک شد.

۳-۳-۱- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین (PAN/GCE)

۱/۲۵ میلی‌لیتر آنیلین ۱۰/۰ میلی‌مولار و ۲/۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۲ مولار در بالون حجمی ۵/۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. محلول به دست آمده حاوی آنیلین ۲/۵ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار بود. الکتروپلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود کربن شیشه در این محلول با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۲۵ میلی-ولت بر ثانیه و تعدادسیکل ۲۰ انجام شد. سپس الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شسته و در هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار داده شد و به کمک ولتامتری چرخه‌ای در گستره ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا الکتروود به پایداری برسد. ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به پلیمریزاسیون آنیلین در شکل (۳-۱) آمده است.

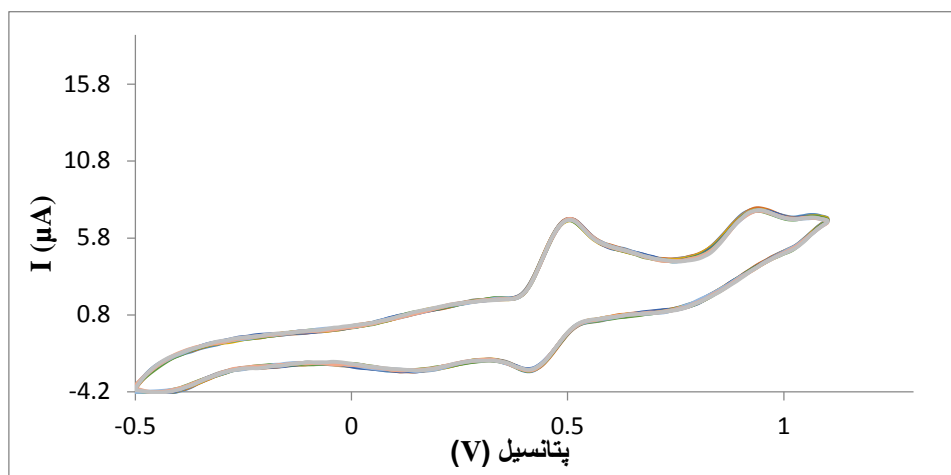


شکل (۱-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای پلیمریزاسیون پلی‌آنیلین در محلول آبی ۲/۵ میلی‌مولار آنیلین و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه برای ۲۰ چرخه (۹ چرخه آخر نشان داده شده است).

۳-۳-۲- الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی ۲- متوکسی آنیلین ۵-

سولفونیک اسید (PMAS/ GCE)

۰/۰۱۰۰ گرم PMAS در ۲/۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار حل شده و سپس در بالون حجمی ۵/۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. محلول حاصل حاوی PMAS ۰/۲۰٪ وزنی- حجمی و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار می‌باشد. الکتروود کربن شیشه در محلول تهیه شده قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در دامنه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا الکتروود اصلاح شده با PMAS تهیه شود. سپس الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شسته شده و در هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفت و به روش ولتامتری چرخه‌ای، در دامنه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰ میلی‌ولت به تعداد ۱۰ سیکل پتانسیل اعمال شد تا الکتروود به پایداری برسد. ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به اصلاح الکتروود با PMAS در شکل (۲-۳) آمده است.

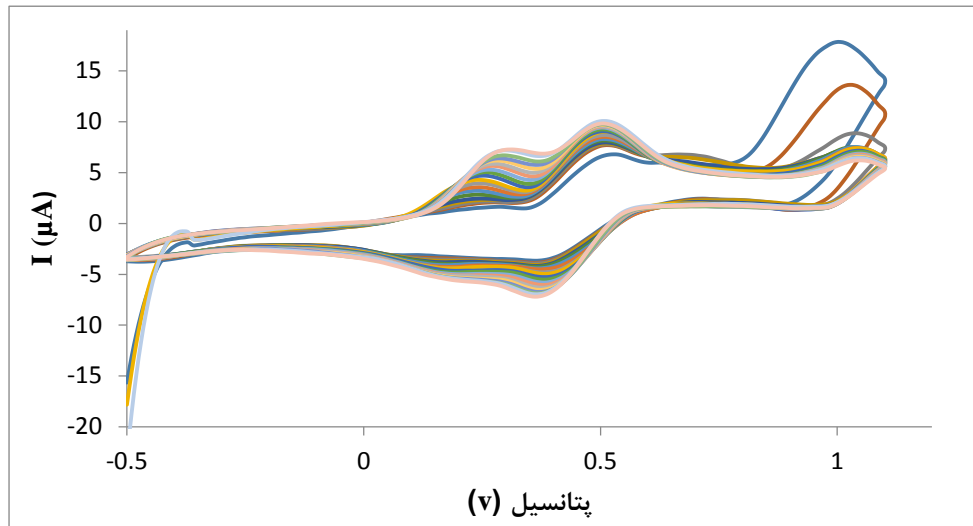


شکل (۲-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به اصلاح الکتروود با PMAS در محلول آبی PMAS ۰/۲۰٪ وزنی- حجمی و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه برای ۲۰ چرخه (۹ چرخه آخر نشان داده شده است).

۳-۳-۳ الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS (PAn-PMAS/GCE)

برای اصلاح الکتروود با پلی‌آنیلین - PMAS از روش ارائه شده در مرجع [۳۱] با اعمال اصلاحاتی استفاده گردید. ۰/۱۰۰ گرم PMAS در ۲/۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار حل شده و پس از اضافه کردن ۱/۲۵ میلی‌لیتر آنیلین ۱۰/۰ میلی‌مولار در بالون حجمی ۵/۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. به این ترتیب ۵/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی PMAS ۰/۲۰٪ وزنی- حجمی، آنیلین ۲/۵ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار تهیه گردید. الکتروود کربن شیشه در محلول فوق قرار گرفته و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت اسکن ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی‌آنیلین- PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۱۰

سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت . ولتاموگرام چرخه‌ای رشد فیلم پلی‌آنیلین - PMAS در شکل (۳-۳) آمده است.



شکل (۳-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد فیلم پلی‌آنیلین - PMAS در محلول آبی ۲/۵ میلی‌مولار آنیلین، PMAS با غلظت ۰/۲٪ وزنی- حجمی و هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و سرعت روبش ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه برای ۲۰ چرخه.

۳-۴- مقایسه الکترودهای اصلاح شده

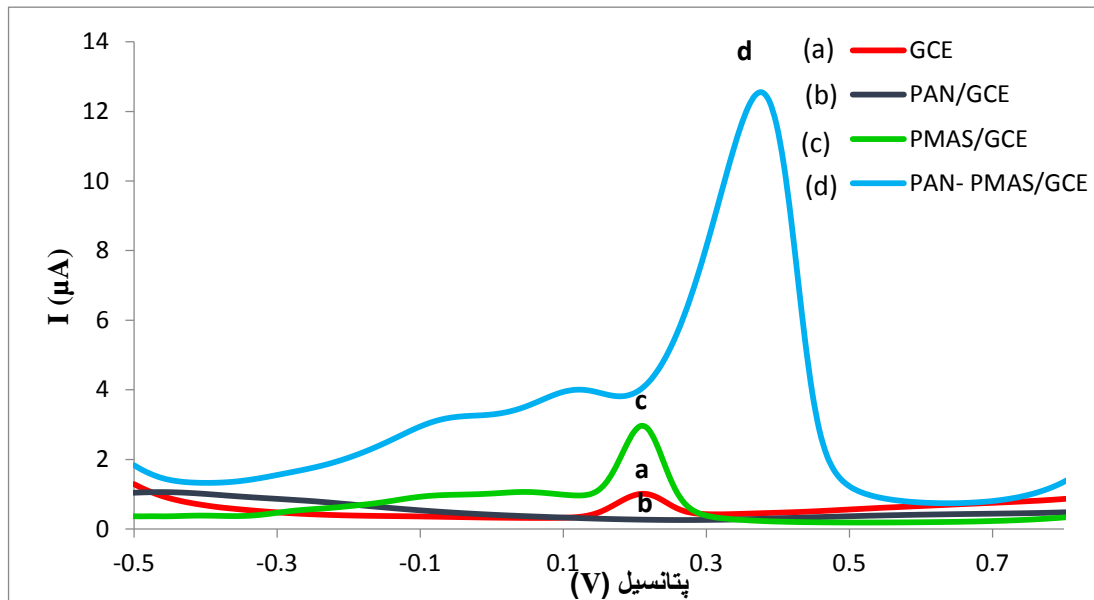
الکتروود اصلاح شده جهت اندازه‌گیری دوپامین در محیط بافری مورد نظر، بایستی پایداری مناسبی داشته باشد. به این منظور الکتروود اصلاح شده در ۵/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی با ۶/۰ pH = قرار داده شد و تعداد ۶۰ سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید. به این ترتیب الکتروود برای اندازه‌گیری تجزیه‌ای در محیط بافری مورد نظر آماده شد. چنانچه الکتروود اصلاح شده بدون پایدار شدن در محیط بافری مورد نظر استفاده شود سیگنال تجزیه‌ای بسیار کمتر از مقدار واقعی خواهد بود و به مرور با استفاده شدن الکتروود جهت اندازه‌گیری افزایش می‌یابد. اما پس از آماده شدن در بافر، الکتروود در pH مورد نظر پایدار شده و سیگنال تجزیه‌ای پایداری را نشان می‌دهد. پس از آماده سازی، الکترودهای اصلاح

شده در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ حاوی دوپامین با غلظت $5/0$ میکرومولار قرار داده شد و به کمک ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) با اعمال پتانسیل در محدوده 500 - تا 800 میلی‌ولت، سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس 80 میلی‌ولت سیگنال‌های تجزیه‌ای اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در شکل (۳-۴) آمده است.

پتانسیل پیک آندی دوپامین در الکتروود کربن شیشه، کربن شیشه اصلاح شده با PMAS و کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS به ترتیب عبارتند از: $0/008 \pm 0/200$ v ، $0/006$ v ، $0/200 \pm 0/10$ v ، $0/350$. همانطور که مشاهده می‌شود الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم پلی‌آنیلین - PMAS نسبت به الکتروود کربن شیشه و کربن شیشه اصلاح شده با PMAS به سمت پتانسیل‌های مثبت جابه‌جا شده است که به نظر می‌رسد این مسئله به علت فعالیت و رسانایی پایین پلی‌آنیلین در $\text{pH} = 6/0$ باشد [۲۴، ۳۲].

سیگنال تجزیه‌ای دوپامین با غلظت $5/0$ میکرومولار در سطح الکتروودهای کربن شیشه، کربن شیشه اصلاح شده با PMAS و کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS به ترتیب $0/03 \pm 0/100$ ، $0/10 \pm 0/60$ و $0/20 \pm 0/10$ μA به دست آمد. برای الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین هیچ سیگنالی مشاهده نشد زیرا همانگونه که در فصل قبل نیز به آن اشاره شد پلی‌آنیلین در pH ‌های بالاتر از $4/0$ تقریباً عایق است [۲۴]. سیگنال تجزیه‌ای دوپامین در الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با PMAS در مقایسه با الکتروود کربن شیشه $2/6$ برابر افزایش پیدا کرد که این مسئله را می‌توان به مساحت سطح و فعالیت بیشتر الکتروود اصلاح شده با PMAS نسبت داد. همچنین سیگنال تجزیه‌ای دوپامین در الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS در مقایسه با الکتروود کربن شیشه و الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با PMAS به ترتیب $11/2$ و $4/3$ برابر افزایش یافت. این پدیده احتمالاً به علت مساحت سطح و رسانایی بالاتر الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS

نسبت به الکتروود کربن شیشه و الکتروود اصلاح شده با PMAS است. بنابراین استفاده از الکتروود PAN- PMAS/ GCE به وضوح باعث افزایش حساسیت در اندازه‌گیری دوپامین می‌شود. در نتیجه الکتروود مذکور برای اندازه‌گیری دوپامین در این مطالعه استفاده گردید.



شکل (۳-۴) ولتاموگرام پالس تفاضلی الکتروود (a) کربن شیشه (b) کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین (c) کربن شیشه اصلاح شده با PMAS (d) کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS در محلول حاوی دوپامین با غلظت ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات با pH=۶/۰. بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت.

۳-۵- بررسی و بهینه سازی عوامل موثر بر حساسیت روش اندازه‌گیری دوپامین

به منظور رسیدن به بهترین حساسیت و تکرار پذیری لازم است که اثر عوامل مختلف بر حساسیت روش بررسی گردد. برای این منظور از روش یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شود و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شود. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از: PH، نوع بافر، حجم بافر، غلظت آنیلین در محلول پلیمریزاسیون، تعداد سیکل پلیمریزاسیون، غلظت PMAS در محلول پلیمریزاسیون، ارتفاع پالس و

1- One at a time

سرعت روبش مورد استفاده در روش DPV. برای بهینه سازی تمام متغیرها به روش زیر عمل شد:

الکتروود اصلاح شده با فیلم پلی آنیلین - PMAS در بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه -500 تا 800 میلی‌ولت، سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس 70 میلی‌ولت ولتاموگرام شاهد ثبت شد و شدت جریان در پتانسیل $0/35$ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. سپس محلول نمونه حاوی $5/0$ میلی‌لیتر دوپامین با غلظت $5/0$ میکرومولار و بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، ولتاموگرام نمونه ثبت شد و شدت جریان در پتانسیل $0/35$ نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول نمونه با غلظت $5/0$ میکرومولار دوپامین، $1/0$ میلی‌لیتر محلول دوپامین 25 میکرومولار و $2/0$ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی به حجم $5/0$ میلی‌لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و نمونه در پتانسیل $0/35$ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین سیگنال‌های تجزیه‌ای به عنوان نتیجه نهایی در نظر گرفته شد. بین هر اندازه‌گیری تا اندازه‌گیری بعدی نیز الکتروود در بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار داده شد و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه -500 تا 800 میلی‌ولت، سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد 4 سیکل پتانسیل اعمال شد تا اثر حافظه دوپامین از سطح الکتروود از بین برود.

۳-۵-۱- بررسی اثر pH

برای مطالعه اثر pH محیط بر سیگنال تجزیه‌ای، محلول‌های بافر فسفاتی در محدوده $\text{pH} 3/0$ تا $7/0$ مورد استفاده قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

الکتروود کربن شیشه درون $5/0$ میلی‌لیتر محلول حاوی PMAS $2/0\%$ وزنی - حجمی، آنیلین با غلظت $2/0$ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید $0/1$ میلی‌مولار قرار گرفت و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در

محدوده ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن ۲۵ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی آنیلین- PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی ولت و سرعت ۵۰/۰ میلی ولت بر ثانیه نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. سپس الکتروود اصلاح شده درون ۵/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و تعداد ۶۰ سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید تا الکتروود در محیط بافری پایداری مناسبی داشته باشد.

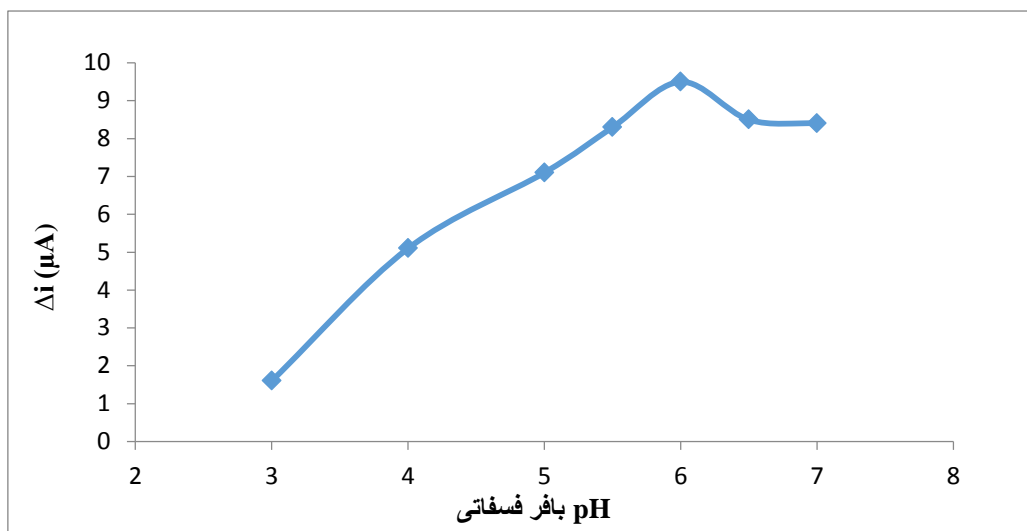
الکتروود اصلاح شده در بافر فسفاتی در بازه $\text{pH} 3/0$ تا $7/0$ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی ولت شدت جریان شاهد ثبت شد. سپس محلول نمونه حاوی ۵/۰ میلی لیتر دوپامین با غلظت ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی در دامنه $\text{pH} 3/0$ تا $7/0$ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، شدت جریان نمونه ثبت گردید. برای تهیه محلول نمونه با غلظت ۵/۰ میکرومولار دوپامین، ۱/۰ میلی لیتر محلول دوپامین ۲۵ میکرومولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر به حجم ۵/۰ میلی لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و دوپامین در پتانسیل پیک آندی دوپامین نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

نتایج به دست آمده در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۵) آمده است. همانگونه که مشاهده می شود با افزایش pH از $3/0$ تا $6/0$ سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و در $\text{pH} = 7/0$ سیگنال تجزیه‌ای کاهش پیدا می کند. در $\text{pH} = 3/0$ رسانایی و فعالیت آنیلین بالا است [۲۴] در نتیجه پیک زمینه (پیک شاهد)

افزایش یافته و سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. با افزایش pH به خصوص پس از $pH = 4/0$ فعالیت آنیلین کاهش یافته و پیک زمینه نیز کاهش می‌یابد در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. در $pH = 6/0$ تا $7/0$ فعالیت و رسانایی پلی‌آنیلین بیش از حد کاهش یافته که این امر منجر به کاهش سیگنال تجزیه‌ای در $pH = 6/5$ تا $7/0$ می‌شود. در نتیجه با در نظر گرفتن حساسیت روش، محلول بافری با $pH = 6/0$ برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر pH

pH بافر فسفاتی	سیگنال شاهد (μA)	سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)
۳/۰	۴/۱	۵/۷	۱/۶
۴/۰	۳/۰	۸/۱	۵/۱
۵/۰	۲/۰	۹/۱	۷/۱
۵/۵	۱/۸	۱۰/۱	۸/۳
۶/۰	۱/۵	۱۱/۰	۹/۵
۶/۵	۱/۲	۹/۷	۸/۵
۷/۰	۰/۹	۹/۳	۸/۴



شکل (۳-۵) بررسی اثر pH بافر فسفاتی در محدوده pH ۳/۰ تا ۷/۰ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS در بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

۳-۵-۲- بررسی نوع بافر

برای بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان، بافرهای مختلف استاتی، فسفاتاتی و سیتراتی با $\text{pH} = 6/0$ مورد آزمایش قرار گرفتند. روش کار به صورت زیر بود:

الکتروود کربن شیشه درون $5/0$ میلی لیتر محلول حاوی $\text{PMAS } 0/2\%$ وزنی- حجمی، آنیلین با غلظت $2/0$ میلی مولار و هیدروکلریک اسید $0/1$ میلی مولار قرار گرفت و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده 500 - تا 1100 میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن 25 میلی ولت بر ثانیه به تعداد 20 سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی آنیلین- PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید $0/1$ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه 500 - تا 1100 میلی ولت و سرعت $50/0$ میلی ولت بر ثانیه نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به تعداد 10 سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. سپس الکتروود اصلاح شده درون $5/0$ میلی لیتر بافر فسفاتاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و تعداد 60 سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه 500 - تا 800 میلی ولت و سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید تا الکتروود در محیط بافری پایداری مناسبی داشته باشد.

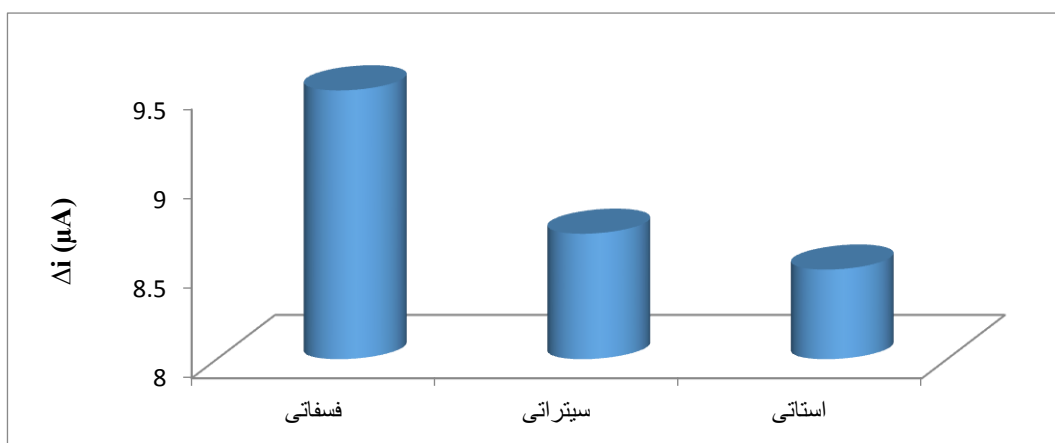
الکتروود اصلاح شده در بافرهای فسفاتاتی، سیتراتی و استاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه 500 - تا 800 میلی ولت، سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس 70 میلی ولت ولتاموگرام شاهد ثبت شد و شدت جریان در پتانسیل $0/35$ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl اندازه گیری شد. سپس محلول نمونه حاوی $5/0$ میلی لیتر دوپامین با غلظت $5/0$ میکرومولار و بافرهای فسفاتاتی، سیتراتی و استاتی با $\text{pH} = 6/0$ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، ولتاموگرام نمونه ثبت شد و شدت جریان دوپامین در پتانسیل $0/35$ نسبت به الکتروود

مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول نمونه با غلظت ۵/۰ میکرومولار دوپامین، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول دوپامین ۲۵ میکرومولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر به حجم ۵/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و نمونه در پتانسیل ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۶-۳) آمده است. همانطور که در جدول (۳-۳) مشاهده می‌شود سیگنال‌های تجزیه‌ای اختلاف کمی با یکدیگر دارند اما به دلیل اینکه تکرارپذیری بافر فسفاتی بهتر از بافر سیتراتی و استاتی است، بافر فسفاتی به عنوان بافر بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

نوع بافر	سیگنال شاهد (μA)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)	% RSD
فسفاتی	۱/۵۰	$9/50 \pm 0/15$	۱/۶۰
سیتراتی	۱/۵۰	$8/7 \pm 0/27$	۳/۱۰
استاتی	۱/۶۰	$8/50 \pm 0/28$	۳/۳۰



شکل (۶-۳) بررسی اثر بافرهای فسفاتی، سیتراتی و استاتی با $pH = 6/0$ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS در بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

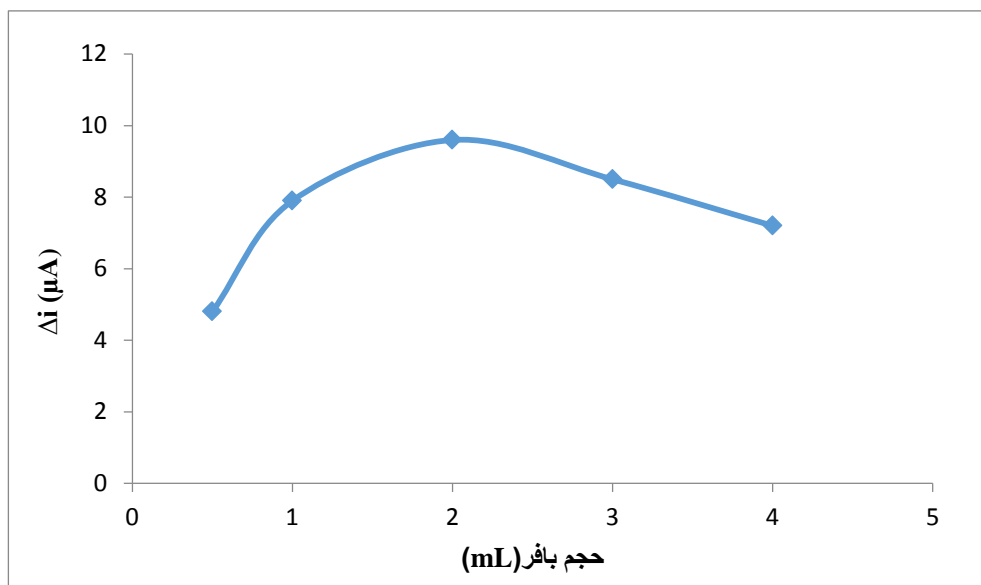
۳-۵-۳- بررسی اثر حجم بافر

به منظور بررسی اثر حجم بافر بر سیگنال تجزیه‌ای دوپامین، حجم‌های ۰/۵ تا ۴/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۶/۰$ مطابق روش (۳-۵-۲) بر سیگنال تجزیه‌ای مورد آزمایش قرار گرفت.

نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۷) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین سیگنال تجزیه‌ای مربوط به حجم بافر ۲/۰ میلی‌لیتر است و پس از آن با افزایش حجم بافر، سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. لذا حجم ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر فسفاتی به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۴) نتایج حاصل از بررسی حجم بافر

سیگنال بافر (mL)	سیگنال شاهد (μA)	سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)
۰/۵	۱/۵	۶/۳	۴/۸
۱/۰	۱/۵	۹/۴	۷/۹
۲/۰	۱/۵	۱۱/۱	۹/۶
۳/۰	۱/۵	۱۰/۰	۸/۵
۴/۰	۱/۵	۸/۷	۷/۲



شکل (۷-۳) بررسی اثر حجم‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS در بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

۳-۵-۴- بررسی غلظت آنیلین

برای بررسی اثر غلظت آنیلین مورد استفاده در تهیه الکتروود اصلاح شده بر سیگنال تجزیه‌ای،

غلظت آنیلین ۱/۰ تا ۴/۰ میلی‌مولار مورد آزمایش قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

الکتروود کربن شیشه درون ۵/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی PMAS ۰/۲٪ وزنی-حجمی، آنیلین با غلظت‌های ۱/۰ تا ۴/۰ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ میلی‌مولار قرار گرفت و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی-آنیلین-PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه

نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. سپس الکتروُد اصلاح شده درون ۵/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و تعداد ۶۰ سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید تا الکتروُد در محیط بافری پایداری مناسبی داشته باشد.

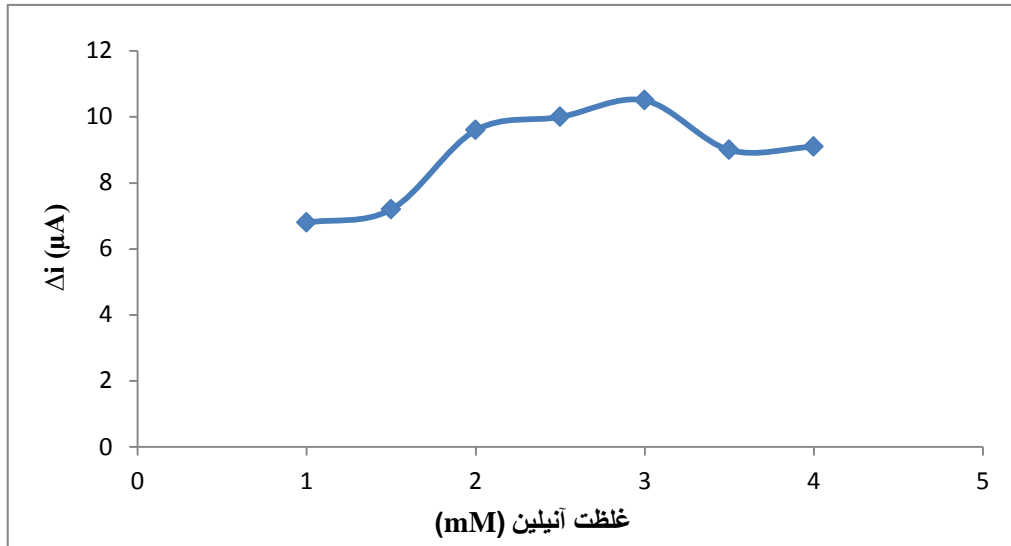
الکتروُد اصلاح شده در بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت ولتاموگرام شاهد ثبت شد و شدت جریان در پتانسیل ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. سپس محلول نمونه حاوی ۵/۰ میلی لیتر دوپامین با غلظت ۵/۰ میکرو-مولار و بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، ولتاموگرام نمونه ثبت شد و شدت جریان دوپامین در پتانسیل ۰/۳۵ نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول نمونه با غلظت ۵/۰ میکرومولار دوپامین، ۱/۰ میلی لیتر محلول دوپامین ۲۵ میکرومولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی به حجم ۵/۰ میلی لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و نمونه در پتانسیل ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۸) آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود تا غلظت ۳/۰ میلی مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش و سپس کاهش می‌یابد. زیرا در ابتدا با افزایش غلظت آنیلین تا ۳/۰ میلی مولار پلیمریزاسیون فیلم پلی آنیلین-PMAS بر روی سطح الکتروُد به خوبی انجام شده و سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. اما پس از آن با افزایش غلظت مونومر ضخامت فیلم پلیمری زیاد شده که این امر منجر به افزایش جریان زمینه (جریان شاهد) و در نهایت کاهش سیگنال تجزیه‌ای می‌گردد. بنابراین غلظت ۲/۵ میلی مولار به عنوان غلظت آنیلین بهینه برای آزمایش های بعدی

انتخاب شد.

جدول (۵-۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت آنیلین

سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)	سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال شاهد (μA)	غلظت آنیلین (mM)
۶/۸	۷/۶	۰/۸	۱/۰
۷/۲	۸/۳	۱/۱	۱/۵
۹/۶	۱۰/۷	۱/۱	۲/۰
۱۰/۰	۱۱/۵	۱/۵	۲/۵
۱۰/۵	۱۲/۱	۱/۶	۳/۰
۹/۰	۱۲/۹	۳/۹	۳/۵
۹/۱	۱۳/۳	۴/۲	۴/۰



شکل (۸-۳) بررسی اثر غلظت آنیلین بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌بی با $\text{pH} = 6/0$ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS در بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

۳-۵-۵- بررسی تعداد سیکل پلیمریزاسیون

برای بررسی اثر تعداد سیکل پلیمریزاسیون در تهیه الکتروود اصلاح شده بر سیگنال تجزیه‌ای، تعداد سیکل‌های پلیمریزاسیون ۱۰ تا ۳۰ مورد آزمایش قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود: الکتروود کربن شیشه درون ۵/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی PMAS ۰/۲٪ وزنی- حجمی، آنیلین با غلظت ۲/۵ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ میلی‌مولار قرار گرفت و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، سرعت اسکن ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه و تعداد سیکل در بازه ۱۰ تا ۳۰ تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی‌آنیلین-PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. سپس الکتروود اصلاح شده درون ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و تعداد ۶۰ سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید تا الکتروود در محیط بافری پایداری مناسبی داشته باشد.

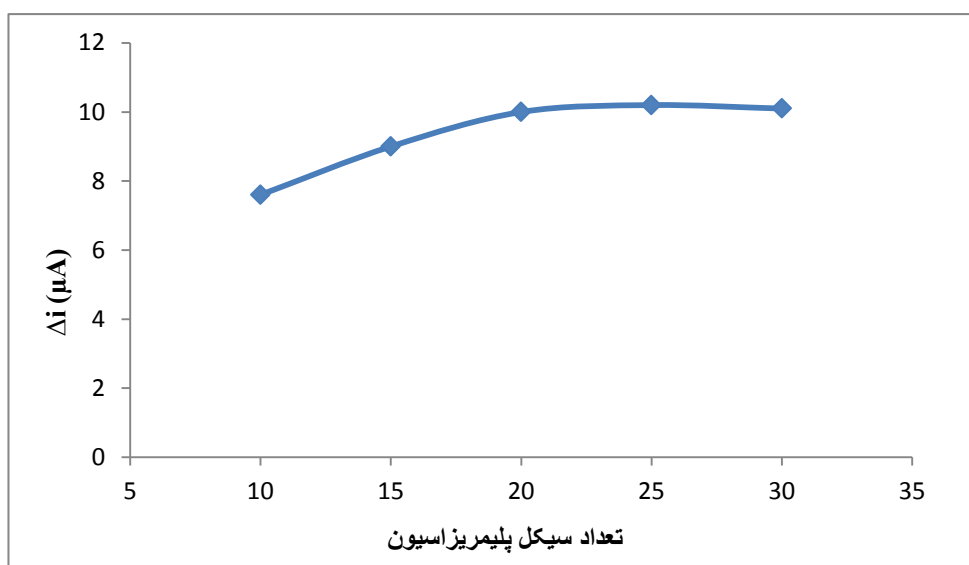
الکتروود اصلاح شده در بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت ولتاموگرام شاهد ثبت شد و شدت جریان در پتانسیل ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. سپس محلول نمونه حاوی ۵/۰ میلی‌لیتر دوپامین با غلظت ۵/۰ میکرو-مولار و بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، ولتاموگرام نمونه ثبت شد و شدت جریان دوپامین در پتانسیل ۰/۳۵ نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول نمونه با غلظت ۵/۰ میکرومولار دوپامین، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول دوپامین ۲۵

میکرمولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی به حجم ۵/۰ میلی لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و نمونه در پتانسیل ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۹) آمده است. نتایج نشان داد که تا تعداد سیکل ۲۰، سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و سپس ثابت باقی می‌ماند. زیرا با افزایش تعداد سیکل تا ۲۰ به مرور ضخامت فیلم پلی‌آنیلین-PMAS افزایش یافته که این امر منجر به افزایش سیگنال تجزیه‌ای می‌شود. اما پس از آن افزایش تعداد سیکل پلیمریزاسیون و در نتیجه افزایش ضخامت فیلم پلیمری تاثیر چندانی بر جریان زمینه و سیگنال تجزیه‌ای ندارد و سیگنال ثابت باقی می‌ماند. بنابراین تعداد سیکل ۲۰ به عنوان شرایط بهینه برای آزمایشات بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۶) نتایج حاصل از بررسی تعداد سیکل پلیمریزاسیون

تعداد سیکل پلیمریزاسیون	سیگنال شاهد (μA)	سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)
۱۰	۰/۶	۸/۳	۷/۶
۱۵	۱/۱	۱۰/۱	۹/۰
۲۰	۱/۵	۱۱/۵	۱۰/۰
۲۵	۱/۷	۱۱/۹	۱۰/۲
۳۰	۱/۹	۱۲/۰	۱۰/۱



شکل (۳-۹) بررسی اثر تعداد سیکل پلیمریزاسیون بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌ی با $pH = ۶/۰$ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS در دامنه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

۳-۵-۶- بررسی غلظت PMAS

جهت بررسی اثر غلظت PMAS مورد استفاده در تهیه الکتروود اصلاح شده بر سیگنال تجزیه‌ای دوپامین، غلظت PMAS ۰/۰۵۰٪ تا ۰/۵۰٪ مورد آزمایش قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود: الکتروود کربن شیشه درون ۵/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی PMAS ۰/۰۵۰٪ تا ۰/۵۰٪ وزنی-حجمی، آنیلین با غلظت ۲/۵ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ میلی‌مولار قرار گرفت و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی‌آنیلین-PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت و سرعت ۵۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه نسبت به

الکتروُد مرجع Ag/AgCl به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. سپس الکتروُد اصلاح شده درون ۵/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۶/۰$ قرار گرفته و تعداد ۶۰ سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید تا الکتروُد در محیط بافری پایداری مناسبی داشته باشد.

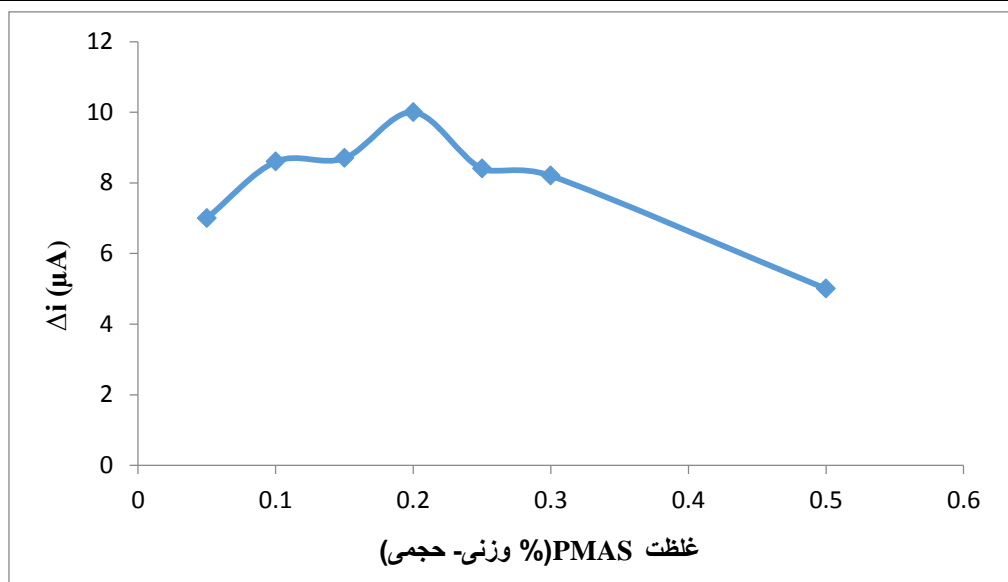
الکتروُد اصلاح شده در بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۶/۰$ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت ولتاموگرام شاهد ثبت شد و شدت جریان در پتانسیل ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. سپس محلول نمونه حاوی ۵/۰ میلی‌لیتر دوپامین با غلظت ۵/۰ میکرو-مولار و بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۶/۰$ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، ولتاموگرام نمونه ثبت شد و شدت جریان دوپامین در پتانسیل ۰/۳۵ نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول نمونه با غلظت ۵/۰ میکرومولار دوپامین، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول دوپامین ۲۵ میکرومولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی به حجم ۵/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و نمونه در پتانسیل ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۰) آمده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده تا غلظت ۰/۲٪ وزنی- حجمی از PMAS سیگنال تجزیه‌ای افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد در ابتدا با افزایش غلظت PMAS تا ۰/۲٪ وزنی- حجمی فیلم پلی‌آنیلین- PMAS به خوبی بر روی سطح الکتروُد تشکیل می‌شود و ضخامت مناسب جهت اندازه‌گیری دوپامین ایجاد می‌شود در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. اما پس از آن، فیلم پلیمری به طور مناسب بر سطح الکتروُد تشکیل نمی‌شود و ضخامت آن کاهش می‌یابد که این امر منجر به کاهش جریان زمینه و سیگنال

تجزیه‌ای می‌شود. بنابراین غلظت ۰/۲٪ وزنی - حجمی از PMAS به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۷-۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت PMAS

سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال شاهد (μA)	غلظت PMAS (% W/V)
۶/۸	۷/۵	۰/۷	۰/۰۵
۸/۶	۹/۵	۰/۹	۰/۱۰
۸/۷	۹/۸	۱/۱	۰/۱۵
۱۰/۰	۱۱/۶	۱/۶	۰/۲۰
۸/۴	۹/۴	۱/۰	۰/۲۵
۸/۲	۹/۲	۱/۰	۰/۳۰
۵/۰	۵/۶	۰/۶	۰/۵۰



شکل (۱۰-۳) بررسی اثر غلظت PMAS بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌بی با $\text{pH} = ۶/۰$ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS. بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت.

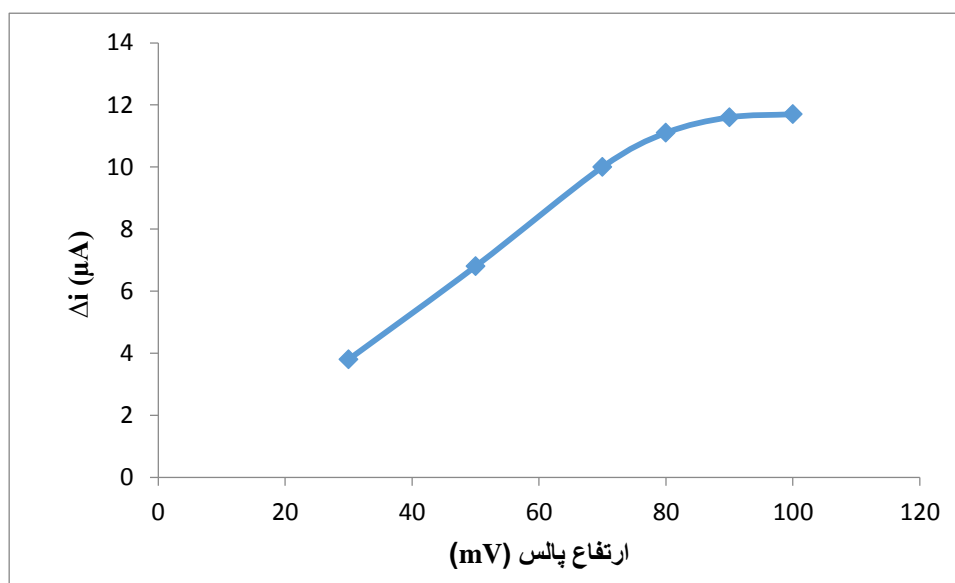
۳-۵-۷- بررسی ارتفاع پالس

برای بررسی اثر ارتفاع پالس مورد استفاده در روش DPV بر سیگنال تجزیه‌ای دوپامین، ارتفاع پالس در بازه ۳۰ تا ۱۰۰ میلی‌ولت تغییر داده شد و سیگنال تجزیه‌ای مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۵) اندازه‌گیری شد.

نتایج حاصل در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. مشاهده گردید که تا ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت سیگنال تجزیه‌ای افزایش و سپس ثابت باقی می‌ماند اما شکل ولتاموگرام‌ها پهن‌تر شد. بنابراین ارتفاع پالس ۸۰ به عنوان ارتفاع پالس بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۸) نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس

سیگنال شاهد (μA)	سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)	ارتفاع پالس (mV)
۱/۶	۵/۴	۳/۸	۳۰
۱/۷	۸/۵	۶/۸	۵۰
۱/۷	۱۱/۷	۱۰/۰	۷۰
۱/۶	۱۲/۷	۱۱/۱	۸۰
۱/۷	۱۳/۳	۱۱/۶	۹۰
۱/۷	۱۳/۴	۱۱/۷	۱۰۰



شکل (۳-۱۱) بررسی اثر ارتفاع پالس بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌بی با pH = ۶/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS. بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۳-۵-۸- بررسی اثر سرعت روبش

به منظور بررسی اثر سرعت روبش مورد استفاده در روش DPV بر سیگنال تجزیه‌ای، سرعت روبش در بازه ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه تغییر داده شد. روش کار به صورت زیر بود:

الکتروود کربن شیشه درون ۵/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی PMAS ۰/۲٪ وزنی-حجمی، آنیلین با غلظت ۲/۵ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ میلی‌مولار قرار گرفت و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی‌آنیلین-PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت ۵۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه

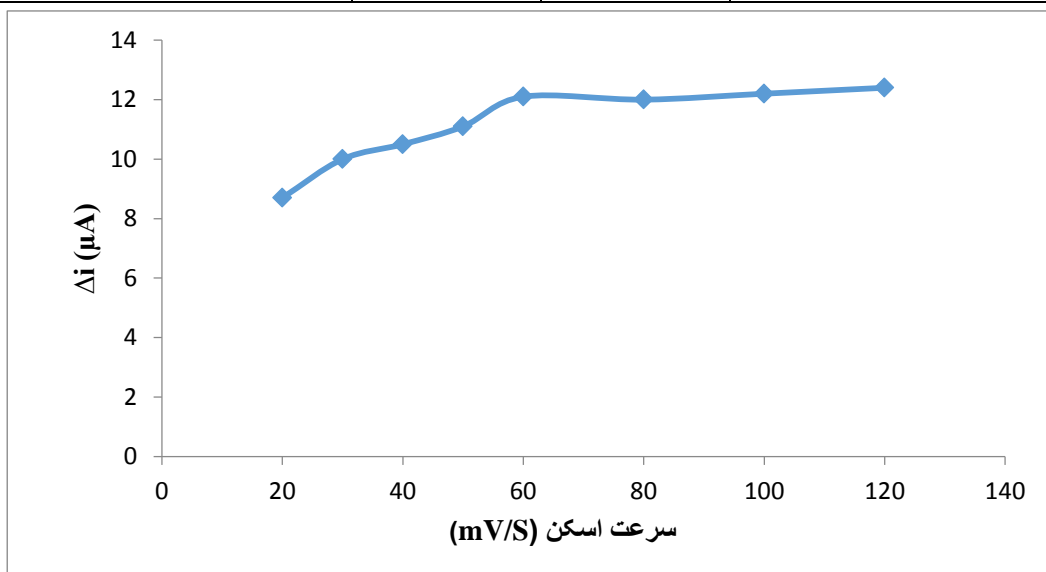
به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. سپس الکتروود اصلاح شده درون ۵/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و تعداد ۶۰ سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید تا الکتروود در محیط بافری پایداری مناسبی داشته باشد.

الکتروود اصلاح شده در بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش در بازه ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت شدت جریان شاهد ثبت شد. سپس محلول نمونه حاوی ۵/۰ میلی لیتر دوپامین با غلظت ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، شدت جریان نمونه اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول نمونه با غلظت ۵/۰ میکرومولار دوپامین، ۱/۰ میلی لیتر محلول دوپامین ۲۵ میکرومولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی به حجم ۵/۰ میلی لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و نمونه در پتانسیل پیک آندی دوپامین نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۲) آمده است. نتایج نشان داد که تا سرعت روبش ۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای افزایش و سپس ثابت می‌شود اما شکل ولتاموگرام‌ها پهن تر می‌شود. پهن شدن شکل ولتاموگرام‌ها در نتیجه افزایش سرعت روبش، منجر به افزایش مزاحمت‌ها و در نتیجه کاهش گزینش‌پذیری می‌شود. بنابراین با توجه به حساسیت و تیزی ولتاموگرام‌ها، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۹-۳) نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش

سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)	سیگنال دوپامین (μA)	سیگنال شاهد (μA)	سرعت روبش ($\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$)
۸/۷	۱۰/۲	۱/۵	۲۰
۱۰/۰	۱۱/۵	۱/۵	۳۰
۱۰/۵	۱۲/۱	۱/۶	۴۰
۱۱/۱	۱۲/۶	۱/۵	۵۰
۱۲/۱	۱۳/۷	۱/۶	۶۰
۱۲/۰	۱۳/۵	۱/۵	۸۰
۱۲/۲	۱۳/۷	۱/۵	۱۰۰
۱۲/۴	۱۳/۹	۱/۵	۱۲۰



شکل (۱۲-۳) بررسی اثر سرعت روبش بر سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌ای با $\text{pH} = 6.0$ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS. بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۳-۶- شرایط بهینه

باتوجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر برسیگنال تجزیه‌ای دوپامین، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6.0$ و حجم 2.0 میلی‌لیتر

۲- آنیلین با غلظت $2/5$ میلی‌مولار

۳- تعداد سیکل پلیمریزاسیون 20

۴- PMAS با غلظت 0.2% وزنی - حجمی

۵- ارتفاع پالس 80 میلی‌ولت

۶- سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه

۳-۷- بررسی تکرارپذیری، تکثیرپذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده با پلی-

آنیلین - PMAS

در ساخت یک الکتروود اصلاح شده به منظور اندازه‌گیری‌های کمی خصوصیات زیر باید مورد بررسی قرار گیرد:

- تکرارپذیری^۱ و تکثیرپذیری^۲ الکتروود اصلاح شده

- پایداری^۳ الکتروود اصلاح شده

۳-۷-۱- بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده

تکرارپذیری و تکثیرپذیری دو خصوصیت مهم یک الکتروود اصلاح شده می‌باشند. منظور از تکرارپذیری الکتروود وجود شباهت ساختاری بین الکتروودهایی است که در یک دفعه به همراه یکدیگر ساخته می‌شوند و منظور از تکثیرپذیری وجود شباهت ساختاری بین الکتروودهایی است که در دفعات جداگانه ساخته می‌شوند.

تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS به وسیله چهار الکتروود در شرایط بهینه بررسی شد. روش کار به صورت زیر بود:

هر الکتروود کربن شیشه درون ۵/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی PMAS ۰/۲٪ وزنی - حجمی، آنیلین با غلظت ۲/۵ میلی‌مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱ میلی‌مولار قرار گرفت و با کمک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن

1- Repeatability

2- Reproducibility

3- Stability

۲۵ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ۲۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت تا فیلم پلی آنیلین-PMAS بر سطح الکتروود قرار گیرد. پس از شستن الکتروود با آب مقطر و به منظور رسیدن الکتروود به پایداری، الکتروود اصلاح شده در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفته و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۵۰۰- تا ۱۱۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت ۵۰/۰ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ۱۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. سپس الکتروود اصلاح شده درون ۵/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH = ۶/۰ قرار گرفته و تعداد ۶۰ سیکل ولتامتری چرخه‌ای آن در بازه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید تا الکتروود در محیط بافری پایداری مناسبی داشته باشد.

الکتروود اصلاح شده در بافر فسفاتی با pH = ۶/۰ قرار گرفته و به کمک روش ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۸۰ میلی ولت شدت جریان شاهد در پتانسیل ۰/۳۹ نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl ثبت شد. سپس محلول نمونه حاوی ۵/۰ میلی لیتر دوپامین با غلظت ۲/۰ میکرومولار و بافر فسفاتی با pH = ۶/۰ به سل منتقل گردید و به روش مشابه با شاهد، شدت جریان نمونه اندازه گیری شد. برای تهیه محلول نمونه با غلظت ۲/۰ میکرومولار دوپامین، ۱/۰ میلی لیتر محلول دوپامین ۱۰ میکرومولار و ۲/۰ میلی-لیتر محلول بافر فسفاتی به حجم ۵/۰ میلی لیتر رسانده شد. اختلاف شدت جریان شاهد و نمونه در پتانسیل ۰/۳۹ نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

با هر الکتروود چهار اندازه‌گیری تکراری انجام شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۰) نتایج حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود اصلاح شده

نوع الکتروود	سیگنال تجزیه‌ای ۱ (μA)	سیگنال تجزیه‌ای ۲ (μA)	سیگنال تجزیه‌ای ۳ (μA)	سیگنال تجزیه‌ای ۴ (μA)	*سیگنال تجزیه‌ای میانگین دوپامین (μA)	% RSD
الکتروود ۱	۵/۵۰	۵/۴۰	۵/۶۰	۵/۵۰	۵/۵۰ ± ۰/۰۸	۱/۴
الکتروود ۲	۵/۴۰	۵/۵۰	۵/۵۰	۵/۴۰	۵/۴۵ ± ۰/۰۶	۱/۱
الکتروود ۳	۵/۵۰	۵/۴۰	۵/۴۰	۵/۳۰	۵/۴۰ ± ۰/۰۸	۱/۵
الکتروود ۴	۵/۵۰	۵/۵۰	۵/۳۰	۵/۲۰	۵/۳۸ ± ۰/۱۵	۲/۸

* مقدار میانگین ± انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنادار بین نتایج گزارش شده از آزمون تحلیل واریانس دو جانبه^۱ (ANOVA) استفاده گردید. برای استفاده از این آزمون جدول ANOVA تشکیل داده شد و پس از انجام محاسبات نتایج زیر حاصل گردید.

جدول (۳-۱۱) جدول ANOVA

Source of variation	SS	D _f	Mean sum of square (MSS)
Between Group	SS _b	K-1	$MS_b = \frac{SS_b}{K - 1}$
Within Group	SS _w	N-K	$MS_w = \frac{SS_w}{N - K}$

1- Analysis of variance

عبارت‌های SS، K، N و D_f به ترتیب نشان‌دهنده مجموع مربعات^۱، تعداد گروه‌های اندازه-گیری، تعداد کل اندازه‌گیری‌های تکراری و درجه آزادی^۲ هستند.

جدول (۱۲-۳) محاسبات جدول ANOVA برای الکترودهای اصلاح شده

Source of variation	SS	D_f	MSS	F
Between Group	۰/۰۳۶۹	۳	۰/۰۱۲۳	۱/۲۵۵۰
Within Group	۰/۱۱۷۵	۱۲	۰/۰۰۹۸	

آزمون F در سطح اطمینان ۹۵٪ و درجه آزادی ۳ و ۱۲ طبق رابطه زیر به کار برده شد.

$$F_{\text{Calculated}} = \frac{MS_b}{MS_w} \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

با استفاده از رابطه فوق مقدار F محاسبه شد که نتیجه حاصل از آن در جدول (۱۲-۳) گزارش شده است. مقدار F_{crit} برای سطح اطمینان ۹۵٪، درجه آزادی صورت ۳ و درجه آزادی مخرج ۱۲، ۴/۴۷ می‌باشد. بنابراین با توجه به مقدار F_{crit} عدم وجود اختلاف معنادار بین واریانس‌های محاسبه شده اثبات شد که این امر نشان می‌دهد، الکترودهای اصلاح شده دارای تکرارپذیری و تکثیرپذیری خوبی می‌باشند.

1- sum of squares

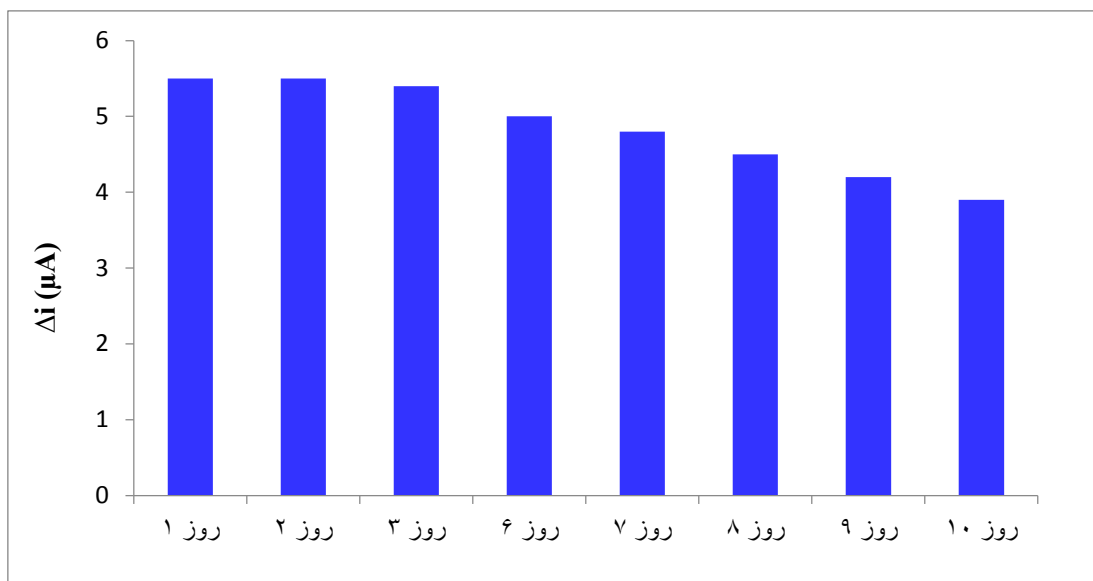
2- degree of freedom

۳-۷-۲- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده

منظور از پایداری الکتروود اصلاح شده این است که سیگنال تجزیه‌ای ایجاد شده توسط الکتروود اصلاح شده در حضور شاهد و محلول دوپامین با زمان تغییر نکند. به منظور بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده، اصلاح الکتروود و اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای دوپامین ۲/۰ میکرومولار مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۷-۱) انجام شد. سپس الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6.0$ قرار داده شد و در روزهای متوالی سیگنال تجزیه‌ای محلول دوپامین اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای بعد از ۸ روز حدود ۱۷ درصد کاهش می‌یابد و ۸۳ درصد از فعالیت الکتروود اصلاح شده باقی می‌ماند. بنابراین الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS از پایداری نسبتاً خوبی برخوردار است.

جدول (۳-۱۳) نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده

تعداد روزها	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)
۱	۵/۴
۲	۵/۵
۳	۵/۴
۶	۵/۰
۷	۴/۸
۸	۴/۵
۹	۴/۲
۱۰	۳/۹



شکل (۳-۱۳) بررسی پایداری الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی آنیلین - PMAS درون محلول بافر فسفاتی با $pH = 6.0$ پس از ۱۰ روز متوالی

۳-۸- بررسی رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در الکتروود اصلاح شده با پلی-

آنیلین - PMAS

جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در الکتروود اصلاح شده با پلی آنیلین - PMAS، تحقیق بر روی اثر pH و سرعت روبش برسیگنال تجزیه‌ای دوپامین به وسیله ولتامتری چرخه‌ای و نیز بررسی‌های کروماتوگرافی انجام شد. همچنین در این مطالعه مساحت سطح الکتروود اصلاح شده محاسبه شد.

۳-۸-۱- بررسی اثر pH

به منظور تحقیق بر روی اثر pH بر رفتار الکتروشیمیایی دوپامین، ابتدا الکتروود اصلاح شده مطابق روش (۳-۵-۱) تهیه شد. سپس pH بافر فسفاتی در بازه ۳/۰ تا ۷/۰ تغییر داده شد و سیگنال تجزیه‌ای محلول ۵/۰ میکرومولار دوپامین به کمک ولتامتری چرخه‌ای در بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰

میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۱۴-۳) و شکل (۱۴-۳) آورده شده است.

رابطه بین پتانسیل و pH در یک واکنش اکسایش و کاهش همچون واکنش (۱-۳) با استفاده از معادله نرنست (رابطه (۲-۳)) [۳۳] به دست می‌آید:



$$E = E_{\text{Red}}^{\text{OX}} - \frac{0/0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a [\text{H}^+]^m} \rightarrow E = E_{\text{Red}}^{\text{OX}} - \frac{0/0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

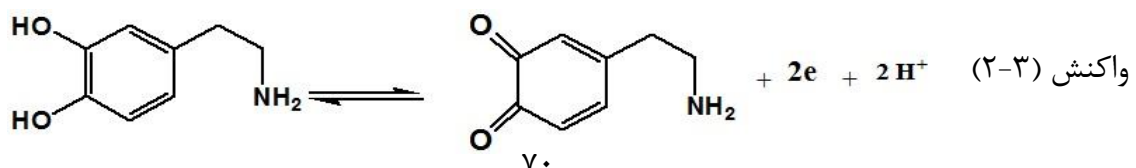
$$m \times \frac{0/0591}{n} \text{ pH} \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

همانگونه که در شکل (۱۴-۳) بخش ب مشاهده می‌شود معادله رگرسیون خطی برای گستره یافته، تعداد مول‌های گونه کاهش یافته، تعداد مول الکترون‌های شرکت کننده در واکنش، تعداد مول‌های هیدروژن شرکت کننده در واکنش. [] نیز نماینده فعالیت هر یک از انواع شرکت کننده‌ها در واکنش اکسایش و کاهش است که در محلول‌های رقیق با غلظت (mol/lit) برابر است.

همانگونه که در شکل (۱۴-۳) بخش ب مشاهده می‌شود معادله رگرسیون خطی برای گستره یافته، تعداد مول‌های گونه کاهش یافته، تعداد مول الکترون‌های شرکت کننده در واکنش، تعداد مول‌های هیدروژن شرکت کننده در واکنش. [] نیز نماینده فعالیت هر یک از انواع شرکت کننده‌ها در واکنش اکسایش و کاهش است که در محلول‌های رقیق با غلظت (mol/lit) برابر است.

همانگونه که در شکل (۱۴-۳) بخش ب مشاهده می‌شود معادله رگرسیون خطی برای گستره یافته، تعداد مول‌های گونه کاهش یافته، تعداد مول الکترون‌های شرکت کننده در واکنش، تعداد مول‌های هیدروژن شرکت کننده در واکنش. [] نیز نماینده فعالیت هر یک از انواع شرکت کننده‌ها در واکنش اکسایش و کاهش است که در محلول‌های رقیق با غلظت (mol/lit) برابر است.

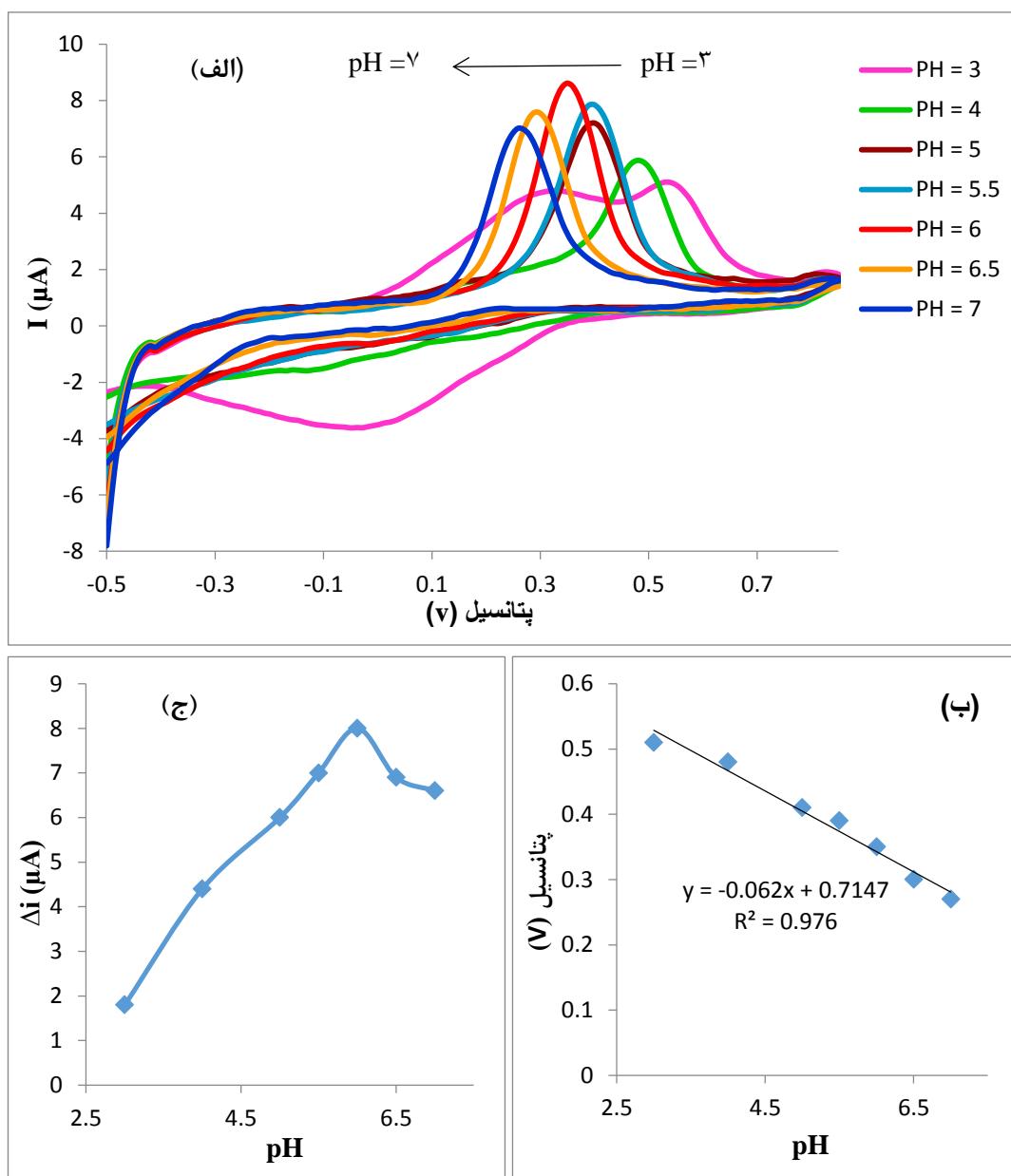
همانگونه که در شکل (۱۴-۳) بخش ب مشاهده می‌شود معادله رگرسیون خطی برای گستره یافته، تعداد مول‌های گونه کاهش یافته، تعداد مول الکترون‌های شرکت کننده در واکنش، تعداد مول‌های هیدروژن شرکت کننده در واکنش. [] نیز نماینده فعالیت هر یک از انواع شرکت کننده‌ها در واکنش اکسایش و کاهش است که در محلول‌های رقیق با غلظت (mol/lit) برابر است.



همانگونه که در شکل (۳-۱۴) بخش الف و ب مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۳/۰ تا ۷/۰ پتانسیل پیک آندی دوپامین (Epa) به صورت خطی به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود. زیرا با افزایش pH غلظت H^+ در محیط کاهش می‌یابد و واکنش (۳-۲) به سمت راست یعنی اکسایش بیشتر دوپامین جابه‌جا می‌شود در نتیجه پتانسیل کاهش می‌یابد.

جدول (۳-۱۴) نتایج حاصل از بررسی اثر pH با ولتامتری چرخه‌ای

pH بافر فسفاتی	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)	پتانسیل پیک آندی دوپامین (V)
۳/۰	۱/۸	۰/۵۱
۴/۰	۴/۴	۰/۴۸
۵/۰	۶/۰	۰/۴۱
۵/۵	۷/۰	۰/۳۹
۶/۰	۸/۰	۰/۳۵
۶/۵	۶/۹	۰/۳۰
۷/۰	۶/۶	۰/۲۷



شکل (۳-۱۴) الف) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۵/۰ میکرومولار دوپامین و بافر فسفات‌ی در بازه pH ۳/۰ تا ۷/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS (ب) نمودار پتانسیل بر حسب pH (ج) نمودار سیگنال تجزیه‌ای محلول ۵/۰ میکرومولار دوپامین بر حسب pH. بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

۳-۸-۲- مساحت سطح الکتروود اصلاح شده

جهت محاسبه مساحت سطح الکتروود اصلاح شده موردنظر از محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات ($K_3 [Fe (CN)_6]$) و پتاسیم کلرید استفاده می‌شود. روش کار به صورت زیر می‌باشد:

الکتروود اصلاح شده درون محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات و پتاسیم کلرید قرار داده شده و با کمک ولتامتری چرخه‌ای سیگنال تجزیه‌ای محلول پتاسیم هگزا سیانو فرات در بازه ۲۰۰- تا ۷۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش‌های مختلف اندازه‌گیری می‌شود. با استفاده از نتایج حاصل منحنی سیگنال تجزیه‌ای بر حسب جذر سرعت روبش رسم می‌گردد.

رابطه بین جریان با جذر سرعت روبش از رابطه (۳-۳) [۱۰] به دست می‌آید.

$$I = 2/69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} C v^{1/2} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

در این رابطه I, A, D, n, C و v به ترتیب عبارتند از: سیگنال تجزیه‌ای (A)، مساحت سطح الکتروود کار 1 (cm^2)، ضریب نفوذ 2 پتاسیم هگزا سیانو فرات در غلظت $20/10$ میلی‌مولار ($cm^2 \cdot s^{-1}$)، تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش اکسایش و کاهش Fe^{+3}/Fe^{+2} ، غلظت پتاسیم هگزا سیانو فرات در محلول (mol/cm^3) و سرعت روبش (v/s) [۱۰].

با استفاده از رابطه (۳-۳) و شیب منحنی سیگنال تجزیه‌ای بر حسب جذر سرعت روبش، مساحت سطح الکتروود اصلاح شده به صورت رابطه (۴-۳) محاسبه می‌شود.

$$2/69 \times 10^5 AD^{1/2}n^{3/2}C = \text{slope} \rightarrow A = \frac{\text{Slope}}{2/69 \times 10^5 D^{1/2} n^{3/2} C} \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

به منظور محاسبه مساحت سطح الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS، ابتدا الکتروود

-
- 1- Surface area of the working electrood
 - 2- Diffusion coefficient

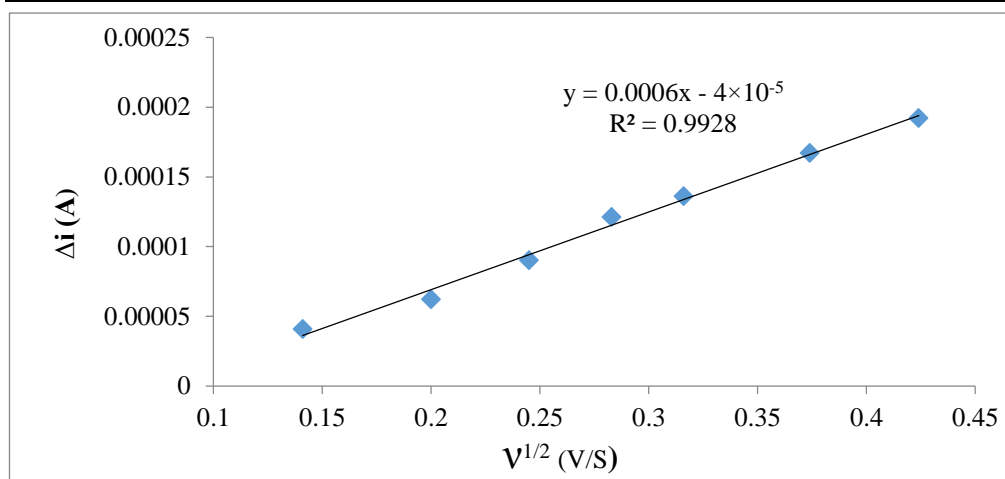
اصلاح شده مطابق روش (۳-۷-۱) تهیه شد. سپس به کمک ولتامتری چرخه‌ای سیگنال تجزیه‌ای محلول ۲۰/۰ میلی‌مولار پتاسیم هگزا سیانوفرات ($K_3 [Fe (CN)_6]$) و ۰/۵ مولار پتاسیم کلرید در بازه ۲۰۰- تا ۷۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و سرعت روبش ۲۰ تا ۱۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۵) آمده است.

با توجه به این که برای پتاسیم هگزا سیانو فرات $n = 1$ و در غلظت ۲۰/۰ میلی‌مولار پتاسیم هگزا سیانو فرات $D = 6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ می‌باشد [۱۵] مساحت سطح الکتروود اصلاح شده به صورت زیر محاسبه شد:

$$A = 0.0006 / (2.69 \times 10^5) (6.7 \times 10^{-6})^{1/2} (20 \times 10^{-6}) = 0.43 \text{ cm}^2$$

جدول (۱۵-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای پتاسیم هگزا سیانو فرات در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۱۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

سیگنال تجزیه‌ای پتاسیم هگزا سیانو فرات (μA)	سرعت روبش (mV/s)
۴۰/۸	۲۰
۶۲/۰	۴۰
۹۰/۰	۶۰
۱۲۱/۰	۸۰
۱۳۶/۰	۱۰۰
۱۶۷/۳	۱۴۰
۱۹۲/۲	۱۸۰



شکل (۱۵-۳) منحنی سیگنال تجزیه‌ای پتاسیم هگزا سیانو فرات ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) بر حسب جذر سرعت روبش در بازه ۲۰ تا ۱۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه با استفاده از الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS. بازه پتانسیل ۲۰۰- تا ۷۰۰ میلی‌ولت.

۳-۸-۳- بررسی‌های کروآمپرومتری

جهت مطالعه بیشتر بر روی رفتار الکترو شیمیایی دوپامین بررسی‌های کروآمپرومتری انجام شد. بدین منظور الکتروود کرین شیشه مطابق روش (۳-۷-۱) اصلاح شد و به کمک روش کروآمپرومتری، کروآمپروگرام محلول دوپامین با غلظت‌های ۰/۸، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۵ میکرو مولار و بافر فسفات‌ی با $\text{pH} = ۶/۰$ در پتانسیل ۶۰۰ میلی‌ولت و مدت زمان ۱۵ ثانیه ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است.

رابطه بین جریان با زمان از معادله کاترل (رابطه (۳-۵)) [۱۵] به دست می‌آید.

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

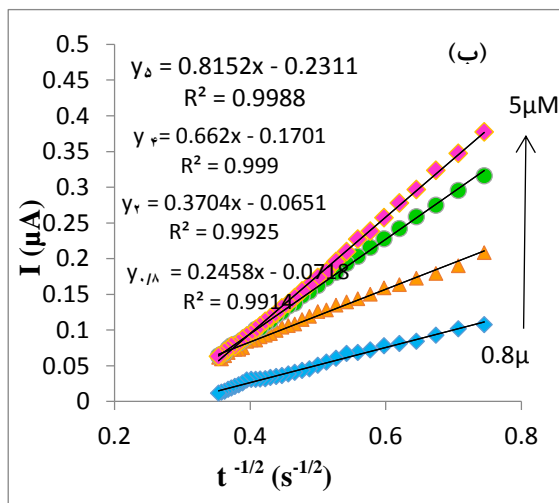
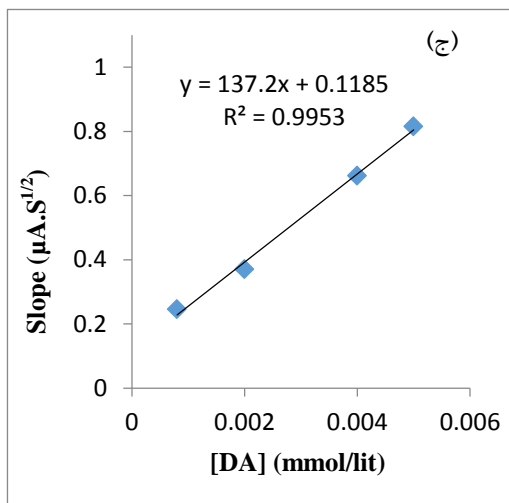
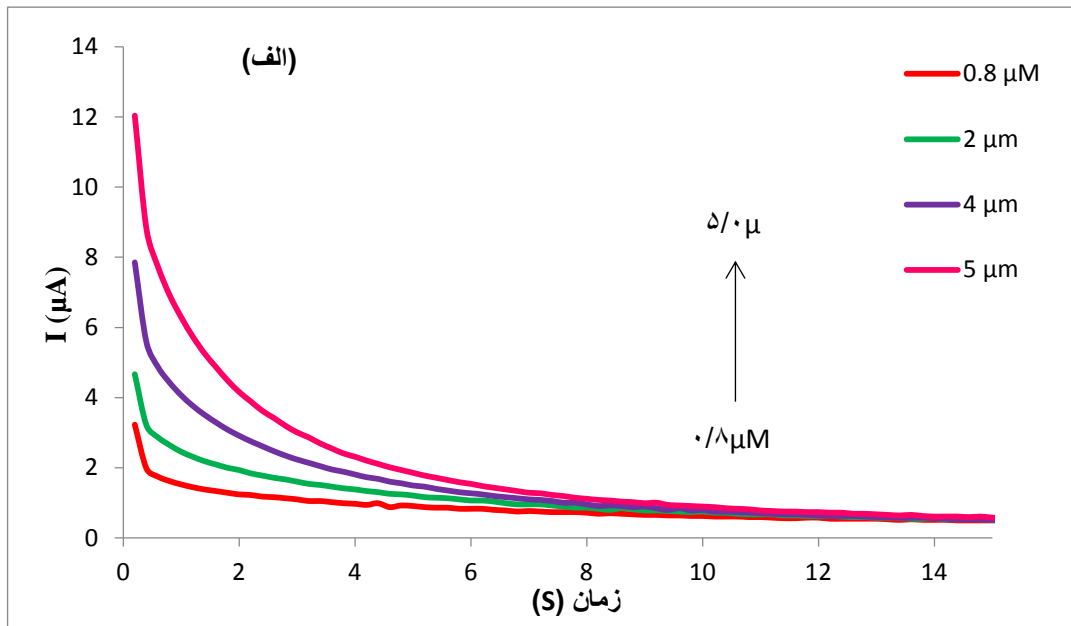
در این رابطه n ، F ، A ، D ، C و t به ترتیب عبارتند از: تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش اکسایش و کاهش، عدد فارادی، مساحت سطح الکتروود اصلاح شده (cm^2)، ضریب نفوذ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)، غلظت دوپامین (mmol/lit)، زمان (s) [۱۵].

با استفاده از معادله کاترل و شیب شکل (۳-۱۶) ج، ضریب نفوذ دوپامین به وسیله رابطه (۳-۶) محاسبه می‌شود.

$$\text{Slope} = \frac{nFAD^{1/2}}{\pi^{1/2}} \rightarrow D = \sqrt{\frac{\text{Slope} \times \pi^{1/2}}{nFAD^{1/2}}} \quad \text{رابطه (۳-۶)}$$

با توجه به این که برای دوپامین $n = ۲$ و A ، F و π به ترتیب ۹۶۴۸۵، ۰/۴۳ و ۳/۱۴ است ضریب نفوذ دوپامین به صورت زیر محاسبه شد:

$$D^{1/2} = (۱۳۷/۲)(۳/۱۴)^{1/۲} / (۲)(۹۶۴۸۵)(۰/۴۳) \longrightarrow D = ۸/۴ \times ۱۰^{-۴} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



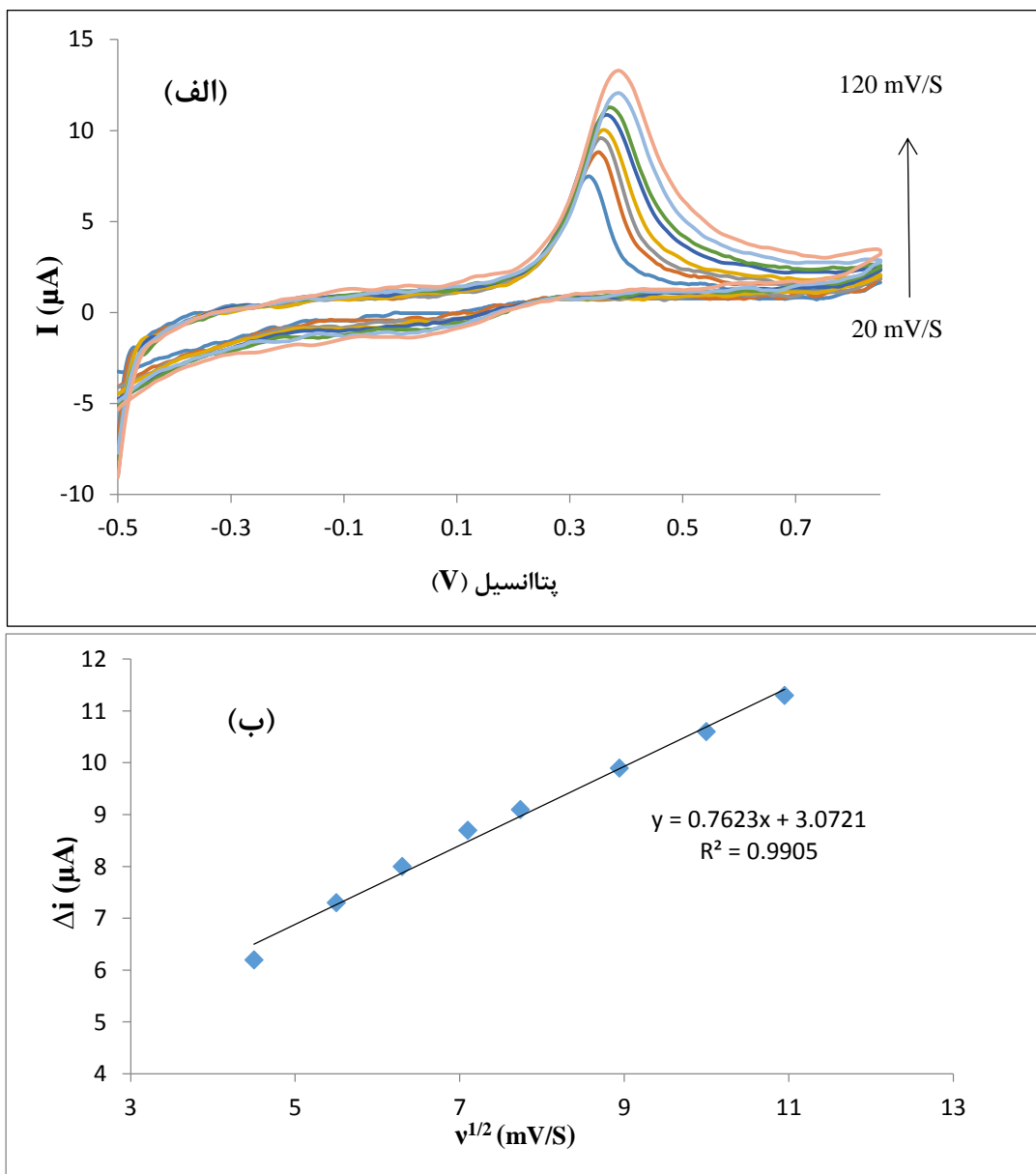
شکل (۳-۱۶) الف) کرونوآمپروگرام محلول دوپامین با غلظت‌های ۰/۸، ۲/۰، ۴/۰ و ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات‌ی با pH = ۶/۰ توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS. پتانسیل ۶۰۰ میلی‌ولت و زمان ۱۵ ثانیه (ب) نمودار جریان بر حسب $t^{-1/2}$ (منحنی جریان بر حسب $t^{-1/2}$) بر حسب غلظت دوپامین.

۳-۸-۴- بررسی اثر سرعت روبش

به منظور بررسی اثر سرعت روبش بر رفتار الکترو شیمیایی دوپامین، ابتدا الکتروود اصلاح شده مطابق روش (۳-۵-۸) تهیه شد. سپس در سرعت روبش‌های ۲۰ تا ۱۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای محلول ۵/۰ میکرومولار دوپامین به کمک ولتامتری چرخه‌ای در بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۶) و شکل‌های (۳-۱۷) و (۳-۱۸) آمده است. همانگونه که در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۷) مشاهده می‌شود با افزایش سرعت روبش تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای دوپامین افزایش یافته سپس ثابت باقی می‌ماند و نیز پتانسیل پیک آندی دوپامین به سمت مقادیر مثبت جابه‌جا می‌شود. جابه‌جایی پتانسیل پیک آندی دوپامین به سمت مقادیر مثبت را می‌توان به این نسبت داد که انتقال الکترون شبه برگشت پذیر است [۱۶]. همچنین رابطه جریان با جذر سرعت روبش خطی بوده و معادله رگرسیون خطی برای گستره سرعت روبش‌های ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه به صورت $E_{pa} = 0.7623 v^{1/2} + 3.0721$ ($R^2 = 0.9905$) محاسبه شد. بنابراین واکنش به وسیله فرآیند نفوذ کنترل می‌شود [۲].

جدول (۱۶-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش با ولتامتری چرخه‌ای

پتانسیل پیک آندی دوپامین (V)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)	سرعت روبش (mV/S)
۰/۳۲۷	۶/۲	۲۰
۰/۳۳۹	۷/۳	۳۰
۰/۳۴۶	۸/۰	۴۰
۰/۳۵۰	۸/۸	۵۰
۰/۳۵۳	۹/۱	۶۰
۰/۳۶۳	۹/۹	۸۰
۰/۳۶۶	۱۰/۶	۱۰۰
۰/۳۷۵	۱۱/۳	۱۲۰
۰/۳۷۶	۱۱/۴	۱۴۰
۰/۳۷۷	۱۱/۳	۱۶۰



شکل (۳-۱۷) الف) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۵/۰ میکرومولار دوپامین و بافر فسفات‌ی با $pH = 6.0$ توسط الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه. بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت ب) نمودار جریان بر حسب جذر سرعت روبش

رابطه بین پتانسیل پیک آندی و کاتدی با سرعت روبش از رابطه (۷-۳) [۳۴] به دست می‌آید.

$$E_p = E'_o + \frac{0.78 RT}{(1-\alpha)nF} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{D^{1/2}}{K_o} + \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \ln \frac{(1-\alpha)nF}{RT} + \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \ln v \quad \text{رابطه (۷-۳)}$$

در این رابطه E'_o پتانسیل فرمال (v)، R، ثابت گازها، t دما (K)، α ضریب انتقال بار، n تعداد الکترون‌های منتقل شده، F عدد فارادی، D ضریب نفوذ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)، K_o ثابت سرعت انتقال الکترون ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)، v سرعت روبش (V/S) و E_p پتانسیل پیک آندی یا کاتدی (V) است [۳۴].

با استفاده از رابطه (۷-۳) و شیب منحنی E بر حسب $\ln v$ ، α به وسیله رابطه (۸-۳) محاسبه

می‌شود.

$$\text{Slope} = \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \rightarrow \alpha = 1 - \frac{RT}{2nF \times \text{Slope}} \quad \text{رابطه (۸-۳)}$$

با توجه به این که برای دوپامین $n = 2$ می‌باشد و با استفاده از شیب شکل (۱۸-۳) ب، α به

صورت زیر محاسبه گردید.

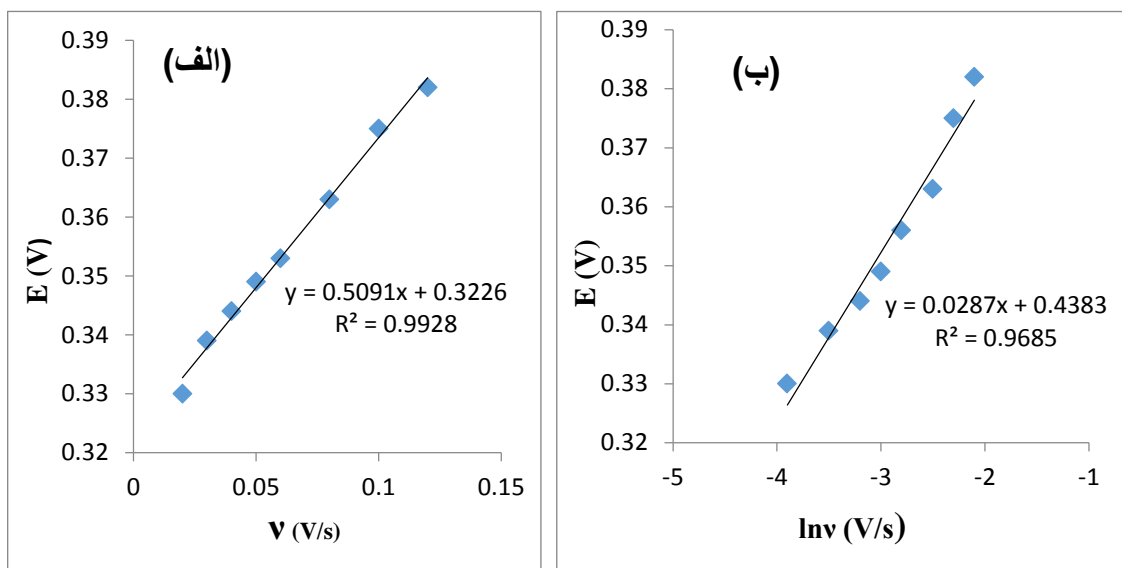
$$8/314 \times 298 / 2 \times (1-\alpha) \times 2 \times 96485 = 0.287 \rightarrow \alpha = 0.78$$

همچنین با استفاده از رابطه (۷-۳) و عرض از مبدا منحنی E بر حسب $\ln v$ ، K_0 به وسیله رابطه (۹-۳) محاسبه می‌شود.

$$\text{Intercept} = E'_0 + \frac{0.78 RT}{(1-\alpha)nF} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{D^{1/2}}{K_0} + \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \ln \frac{(1-\alpha)nF}{RT}$$

رابطه (۹-۳)

با استفاده از عرض از مبدا شکل (۱۸-۳) بخش ب K_0 ، 0.358 cm.s^{-1} به دست آمد.



شکل (۱۸-۳) الف) نمودار پتانسیل بر حسب سرعت روبش ب) نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم طبیعی سرعت روبش الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS در محلول دوپامین ۵/۰ میکرومولار و بافر فسفات با $\text{pH}=6/0$ در گستره سرعت روبش ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه، بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت.

۳-۹- رسم منحنی کالیبراسیون

کالیبراسیون مهم‌ترین مرحله در توسعه روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می‌باشد. برای رسم منحنی کالیبراسیون طبق مراحل زیر عمل شد:

مرحله اول: الکتروود کربن شیشه پس از اصلاح و آماده‌سازی تحت شرایط بهینه، درون بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6.0$ قرار داده شد و با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی در دامنه ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت شدت جریان شاهد در پتانسیل ۰/۳۵ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl ثبت گردید. این عمل تا ۱۰ بار تکرار گردید و میانگین (\bar{X}_{bl}) و انحراف استاندارد (S_{bl}) سیگنال‌های شاهد محاسبه گردید.

حد پایین سیگنال دوپامین برای شروع منحنی کالیبراسیون از رابطه (۳-۱۰) محاسبه گردید.

$$\bar{X}_{bl} + 3S_{bl} \quad \text{رابطه (۳-۱۰)}$$

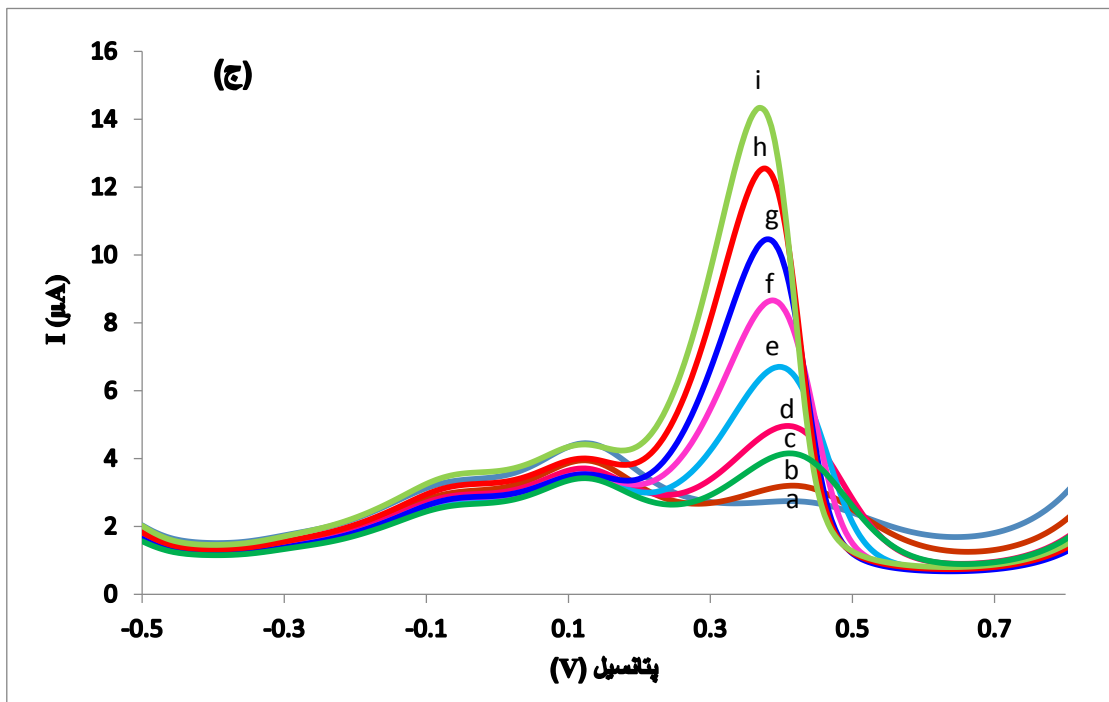
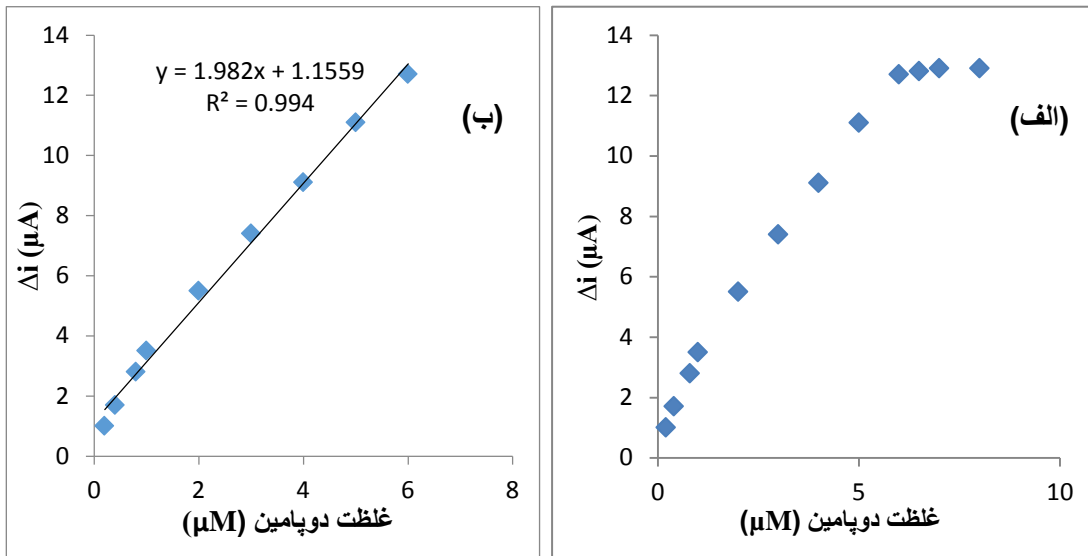
مرحله دوم: سیگنال تجزیه‌ای دوپامین مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۵) در غلظت‌های ۰/۲ تا ۸ میکرومولار تحت شرایط بهینه در پتانسیل پیک آندی دوپامین ثبت گردید. اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای برای سه غلظت انتخاب شده در ابتدا، میانه و انتهای منحنی کالیبراسیون جهت محاسبه دقت و صحت ۵ بار و برای غلظت‌های دیگر ۳ بار تکرار گردید. در نهایت سیگنال تجزیه‌ای میانگین به عنوان نتیجه نهایی گزارش شد. نتایج در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۹) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای و غلظت دوپامین در گستره غلظتی ۰/۲

تا ۶/۰ میکرومولار وجود دارد.

با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله رگرسیون خطی برای گستره غلظتی ۰/۲ تا ۶/۰ میکرومولار دوپامین به صورت $\Delta i = 1/982 C_{DA} + 1/1559$ و ضریب تعیین به صورت $R^2 = 0/994$ محاسبه شد که در آن Δi اختلاف شدت جریان اندازه‌گیری شده در سطح الکتروود برای محلول دوپامین و شاهد (سیگنال تجزیه‌ای) برحسب میکروآمپر و C_{DA} غلظت دوپامین برحسب میکرومولار می‌باشد.

جدول (۱۷-۳) اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۲ تا ۸/۰ میکرومولار دوپامین

غلظت دوپامین (μM)	سیگنال تجزیه‌ای دوپامین (μA)
۰/۲	۱/۰
۰/۴	۱/۷
۰/۸	۲/۸
۱/۰	۳/۵
۲/۰	۵/۵
۳/۰	۷/۴
۴/۰	۹/۱
۵/۰	۱۱/۱
۶/۰	۱۲/۷
۶/۵	۱۲/۸
۷/۰	۱۲/۹
۸/۰	۱۲/۹



شکل (۳-۱۴) الف) نمودار کالیبراسیون دوپامین در گستره غلظتی ۰/۲ تا ۸/۰ میکرومولار ب) نمودار کالیبراسیون دوپامین در گستره خطی ج) ولتاموگرام کالیبراسیون دوپامین در غلظت‌های a) ۰/۲ b) ۰/۴ c) ۰/۸ d) ۱/۰ e) ۲/۰ f) ۳/۰ g) ۴/۰ h) ۵/۰ i) ۶/۰ میکرومولار با استفاده از الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین-PMAS و بافر فسفات با pH = ۶/۰. بازه پتانسیل -۵۰۰ تا ۸۰۰ میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت.

۳-۱۰- دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، ۳ غلظت از دوپامین از ابتدا، میانه و انتهای منحنی کالیبراسیون انتخاب گردید و ۵ اندازه‌گیری تکراری برای هر غلظت در شرایط بهینه انجام شد و سیگنال‌های تجزیه‌ای ثبت گردید. با استفاده از منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس میانگین (\bar{X}) و انحراف استاندارد (S) غلظت‌ها محاسبه گردید.

برای محاسبه دقت روش از انحراف استاندارد نسبی^۱ (رابطه ۳-۱۱) و صحت روش از آزمون t (رابطه ۳-۱۲) استفاده شد.

$$\text{RSD}\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۱۱)}$$

$$t = \frac{|\mu - \bar{X}|}{S} \times \sqrt{N} \quad \text{رابطه (۳-۱۲)}$$

مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۵ اندازه‌گیری تکراری ۲/۸۷ می‌باشد. بررسی آزمون t نشان می‌دهد که بین مقدار دوپامین اندازه‌گیری شده و مقدار واقعی موجود در محلول، اختلاف معناداری وجود نداشته و روش دارای خطای سیستماتیک (یا خطای معین) نمی‌باشد. مقادیر RSD محاسبه شده و بررسی آزمون t نشان‌دهنده دقت و صحت خوب روش است. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۸) آمده است.

1- Relation standard deviation

جدول (۳-۱۸) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای دوپامین

T	% RSD	* مقدار دوپامین اندازه گیری شده (μM)	مقدار دوپامین موجود (μM)
۲/۲۴	۳/۶	$۰/۸۳ \pm ۰/۰۳$	۰/۸
۲/۰۴	۳/۵	$۳/۱۰ \pm ۰/۱۱$	۳/۰
۲/۴۹	۳/۱	$۵/۸۰ \pm ۰/۱۸$	۶/۰

*مقدار میانگین \pm انحراف استاندارد ۵ اندازه گیری تکراری

۳-۱۱- حد تشخیص^۱ روش

حد تشخیص تئوری یک روش را می توان با استفاده از رابطه (۳-۱۳) محاسبه کرد [۳۵]:

$$\text{L.O.D} = K.S_{bl}/m \quad \text{رابطه (۳-۱۳)}$$

که در این رابطه K ضریب اطمینان، S_{bl} انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده شاهد (در مرحله اول رسم منحنی کالیبراسیون) و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^۲ نشان داد که مقدار منطقی برای K برابر با ۳ است.

با توجه به انحراف استاندارد به دست آمده برای شاهد و شیب منحنی کالیبراسیون مقدار حد

تشخیص روش برای دوپامین به صورت زیر محاسبه شد:

$$\text{L.O.D}_{DA} = 3 \times ۰/۰۷ / ۱/۹۸۲ = ۰/۱ \mu\text{M}$$

1- Detection limit

2- Kaiser

۳-۱۲- بررسی اثر مزاحمت‌ها

بعد از به‌دست آوردن بهترین شرایط برای اندازه‌گیری دوپامین لازم بود که میزان مزاحمت ایجاد شده در نتیجه حضور سایر ترکیبات بیولوژیکی و یون‌ها در نمونه‌های حقیقی بررسی شود. به همین منظور مزاحمت برخی گونه‌های بیولوژیکی، کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در شرایط بهینه در حضور محلول ۲/۰ میکرومولار دوپامین مورد بررسی قرار گرفت.

برای بررسی مزاحمت‌ها، ابتدا ۵ اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه بر روی محلول ۲/۰ میکرومولار دوپامین مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۵) انجام و سیگنال تجزیه‌ای ثبت گردید و میانگین و انحراف استاندارد سیگنال‌های تجزیه‌ای محاسبه شد. سپس هر گونه به میزان ۱۰۰۰ برابر غلظت دوپامین به محلول اضافه شد و سیگنال تجزیه‌ای دوپامین در حضور گونه مورد بررسی ثبت گردید. در صورتی که سیگنال تجزیه‌ای دوپامین در حضور گونه مورد آزمایش در محدوده $\bar{x} \pm 3s$ (میانگین و s انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری سیگنال تجزیه‌ای دوپامین ۲/۰ میکرومولار است) باشد گونه مورد بررسی مزاحم محسوب نمی‌شود، در غیر این صورت غلظت گونه مزاحم آنقدر کاهش می‌یابد تا سیگنال تجزیه‌ای دوپامین در حضور گونه مزاحم در بازه $\bar{x} \pm 3s$ قرار گیرد.

نتایج حاصل در جدول (۳-۱۹) آورده شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده مشخص شد که حضور برخی ترکیبات بیولوژیکی، کاتیون‌ها و آنیون‌ها به میزان ۱۰۰۰ برابر غلظت دوپامین، در تعیین دوپامین مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کند. از جمله این ترکیبات و یون‌ها می‌توان گلوکز، اوره، گلوکاتیون، متیونین، K^+ ، Na^+ ، NO_3^- ، F^- ، I^- ، Cl^- را نام برد. حضور برخی ترکیبات بیولوژیکی همچون آسکوربیک اسید نیز تا ۷۰۰ برابر غلظت دوپامین و اوریک اسید تا ۴۰ برابر غلظت دوپامین در اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای دوپامین تاثیری ندارد.

جدول (۳-۱۹) نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های خارجی در اندازه‌گیری دوپامین ۲/۰ میکرومولار

حد مجاز (نسبت غلظت گونه مورد بررسی به دوپامین)	گونه اضافه شده
۱۰۰۰	گلوکز، اوره، سیتریک اسید، گلوکاتایون، متیونین، آل سیستئین، ویتامین B ₅ ، ویتامین B ₉ ، K ⁺ ، Na ⁺ ، NO ₃ ⁻ ، F ⁻ ، I ⁻ ، Cl ⁻
۸۰۰	تارتاریک اسید، EDTA
۷۰۰	آسکوربیک اسید
۵۰۰	تیواوره
۲۰۰	Fe ³⁺ ، CN ⁻
۱۰۰	CO ₃ ²⁻
۵۰	AL ³⁺ ، Ca ²⁺ ، ویتامین B ₁
۴۰	اوریک اسید
۲۰	Mg ²⁺
۱۰	استامینوفن

۳-۱۳- اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی یک روش باید آن را در تجزیه نمونه‌های حقیقی به کار گرفت. روش پیشنهادی، برای اندازه‌گیری غلظت دوپامین در نمونه‌های دوپامین هیدروکلرید تزریقی، سرم خون و آب شهر شاهرود به کار برده شد.

جهت اندازه‌گیری دوپامین در دوپامین هیدروکلرید تزریقی و سرم خون از منحنی کالیبراسیون استفاده شد. برای نمونه تزریقی روش کار به این صورت بود که ابتدا ۱/۰ میلی‌لیتر آمپول دوپامین هیدروکلرید (با غلظت ۲۰۰ mg / ۵ ml ساخت شرکت داروسازی کاسپین) به میزان ۵۰۰۰۰ برابر رقیق شد تا غلظت آن به ۴/۲ میکرومولار رسید. سپس به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی‌لیتر محلول دوپامین تزریقی رقیق شده، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول استاندارد دوپامین با غلظت‌های مختلف و ۲/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۶/۰$ منتقل شده و با اضافه کردن آب مقطر حجم آن به ۵/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. به این ترتیب ۴ محلول به دست آمد که حاوی دوپامین هیدروکلرید تزریقی با غلظت ۰/۸۴ میکرومولار و محلول استاندارد دوپامین با غلظت‌های ۰/۱۰، ۰/۵، ۲/۵ و ۵/۰ میکرومولار بود. الکتروود اصلاح شده درون محلول‌های تهیه شده قرار گرفته و به کمک ولتامتری پالس تفاضلی در بازه پتانسیل ۵۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای نمونه‌های اسپایک شده اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار شد و با استفاده از معادله کالیبراسیون غلظت معادل هر سیگنال محاسبه شده و دقت (با استفاده از رابطه (۳-۱۱))، صحت (با استفاده از رابطه (۳-۱۲)) و درصد بازیابی (با استفاده از رابطه (۳-۱۴)) محاسبه گردید. t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ بار اندازه‌گیری تکراری ۴/۳۰ می‌باشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۰) آمده است. در نهایت مقدار دوپامین در آمپول دوپامین هیدروکلرید محاسبه شد. نتایج حاصل از این محاسبه نیز در جدول (۳-۲۱) آورده شده است.

$$\text{درصد بازیابی} = \frac{\bar{x}}{\mu} \times 100$$

رابطه (۳-۱۴)

جدول (۳-۲۰) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در دوپامین هیدروکلرید تزریقی

درصد بازیابی	t**	%RSD	*مقدار دوپامین اندازه‌گیری شده (μM)	مقدار دوپامین استاندارد افزوده شده (μM)	مقدار دوپامین تزریقی موجود (μM)
۹۶/۴	۱/۷۳	۳/۷	۰/۸۱ ± ۰/۰۳	۰/۰	۰/۸۴
۹۷/۰	۱/۱۵	۴/۶	۱/۳۰ ± ۰/۰۶	۰/۵	۰/۸۴
۹۷/۳	۳/۰۶	۱/۵	۳/۲۵ ± ۰/۰۵	۲/۵	۰/۸۴
۹۷/۹	۲/۲۷	۱/۵	۵/۷۲ ± ۰/۰۹	۵/۰	۰/۸۴

جدول (۳-۲۱) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در آمپول دوپامین هیدروکلرید

درصد بازیابی	t	% RSD	*دوپامین اندازه‌گیری شده در نمونه تزریقی (mg / 5mL)	دوپامین موجود در نمونه تزریقی (mg / 5mL)
۹۶/۰	۲/۳	۳/۱	۱۹۲ ± ۶	۲۰۰

*مقدار میانگین ± انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

** t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ اندازه‌گیری تکراری ۴/۳۰ می‌باشد.

برای اندازه‌گیری دوپامین در سرم خون به روش مشابه دوپامین تزریقی عمل شد با این تفاوت که جهت آماده‌سازی نمونه سرم خون، ابتدا به ۱/۰ میلی لیتر سرم ۰/۶ میلی لیتر استونیتریل افزوده و با آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد. محلول تهیه شده به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا پروتئین‌های آن جدا شود. سپس از محلول رویی آن ۱/۰ میلی لیتر به سل الکتروشیمیایی منتقل گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۲) آورده شده است.

جدول (۳-۲۲) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در سرم خون

درصد بازیابی	t**	% RSD	*مقدار دوپامین اندازه‌گیری شده (μM)	مقدار دوپامین استاندارد اضافه شده (μM)
—	—	—	< LOD	۰/۰
۹۶/۰	۱/۱۳	۶/۲	۰/۴۸ ± ۰/۰۳	۰/۵
۱۰۴/۰	۲/۸۳	۲/۳	۲/۶ ± ۰/۰۶	۲/۵
۱۰۱/۸	۱/۹۰	۱/۶	۵/۰۹ ± ۰/۰۸	۵/۰

*مقدار میانگین ± انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

** t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ اندازه‌گیری تکراری ۴/۳۰ می‌باشد.

به منظور اندازه‌گیری دوپامین در آب شهر از روش افزایش استاندارد^۱ استفاده شد. روش کار به این صورت بود که ابتدا به آب شهر مقدار مشخصی دوپامین اضافه شد و آب شهر با غلظت دوپامین ۲/۵ میکرومولار تهیه شد. سپس به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی لیتر آب شهر، ۱/۰ میلی لیتر محلول استاندارد دوپامین با غلظت‌های مختلف و ۲/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH = ۶/۰ منتقل شده و با اضافه کردن آب مقطر حجم آن به ۵/۰ میلی لیتر رسانده شد. به این ترتیب ۴ محلول به دست آمد که حاوی آب شهر با غلظت دوپامین ۰/۵ میکرومولار و استاندارد دوپامین با غلظت‌های ۰/۰، ۰/۵، ۲/۵،

1- Standard addition

۵/۰ میکرومولار بود. الکتروود اصلاح شده درون محلول‌های تهیه شده قرار گرفته و به کمک ولتامتری پالس تفاضلی در بازه پتانسیل ۵۰۰- تا ۸۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، ارتفاع پالس ۸۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه سیگنال تجزیه‌ای دوپامین اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار شد و منحنی سیگنال تجزیه‌ای بر حسب غلظت استاندارد دوپامین رسم شد. سپس با استفاده از برون‌یابی منحنی غلظت دوپامین در نمونه مجهول (محلولی که غلظت استاندارد در آن ۰/۰ میکرومولار بود) به دست آمد و دقت، صحت و درصد بازیابی محاسبه گردید. t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ بار اندازه‌گیری ۴/۳۰ می‌باشد. کلیه مراحل فوق برای آب شهر با غلظت دوپامین ۱، ۲، ۴ میکرومولار در سل تکرار شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۳) آمده است.

جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری دوپامین در آب شهر شاهرود

درصد بازیابی	t**	% RSD	*مقدار دوپامین اندازه‌گیری شده (μM)	مقدار دوپامین در نمونه مجهول (μM)
-	-	-	< LOD	۰/۰
۱۰۲	۰/۵۸	۳/۹	۰/۵۱ ± ۰/۰۲	۰/۵
۹۳	۲/۴۲	۳/۲	۰/۹۳ ± ۰/۰۳	۱/۰
۱۰۰	۰/۰۰	۲/۵	۲/۰۰ ± ۰/۰۵	۲/۰
۱۰۲	۲/۸۳	۱/۵	۴/۱۰ ± ۰/۰۶	۴/۰

*مقدار میانگین ± انحراف استاندارد ۳ بار اندازه‌گیری تکراری

t** بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ اندازه‌گیری تکراری ۴/۳۰ می‌باشد.

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های حقیقی دوپامین هیدروکلرید تزریقی، سرم خون و آب شهر شاهرود در جدول‌های (۳-۲۰)، (۳-۲۱)، (۳-۲۲) و (۳-۲۳) نشان می‌دهد که این روش قادر به اندازه‌گیری دوپامین در بافت‌های مختلف با دقت و صحت خوب می‌باشد.

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۱-۴ - اندازه‌گیری دوپامین توسط الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی-

آنیلین - PMAS به روش ولتامتری پالس تفاضلی

۱-۱-۴ - ارقام شایستگی روش

نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون در جدول (۳-۱۷) نشان می‌دهد که در محدوده غلظتی ۰/۲ تا ۶/۰ میکرومولار دوپامین بین غلظت دوپامین و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوط و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۱۲) آمده است.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری و نتایج حاصل از آزمون t، در غلظت-های ۰/۸، ۳/۰ و ۶/۰ میکرومولار نشان داده شده در جدول (۳-۱۸) به ترتیب بیانگر دقت و صحت خوب روش است. مقدار حد تشخیص روش برای دوپامین ۰/۱ میکرومولار به دست آمد.

شیب منحنی کالیبراسیون نشان داده شده در شکل (۳-۲۰) ب، نشان دهنده حساسیت خوب روش است. همچنین نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۹) بیان می‌کند که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها و ترکیبات بیولوژیکی در اندازه‌گیری دوپامین مزاحم نیستند و روش از گزینش پذیری بالایی برخوردار است.

۴-۱-۲- تجزیه نمونه‌های حقیقی

کاربرد این روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی با اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های آب شهر، سرم خون و دوپامین هیدروکلرید تزریقی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده که در جدول‌های (۲۰-۳)، (۲۱-۳)، (۲۲-۳) و (۲۳-۳) آورده شده است، نشان می‌دهد که این روش قادر به اندازه‌گیری دوپامین در بافت‌های مختلف با دقت و صحت خوبی می‌باشد.

۴-۱-۳- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌ها

در این بخش روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری دوپامین با برخی روش‌های دیگر که در آن‌ها دوپامین اندازه‌گیری شده، مقایسه شده است. روش‌های مورد مقایسه در جدول (۴-۱) آورده شده است. روش پیشنهادی نسبت به تمام روش‌های گزارش شده ساده‌تر است. حد تشخیص روش پیشنهادی از روش‌های ذکر شده در مراجع [۹، ۱۲، ۳۲، ۳۶] پایین‌تر است. همچنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های موجود در مراجع [۱۳، ۳۳، ۳۴، ۳۵] دارای دامنه خطی بهتری است. حساسیت روش نیز نسبت به روش‌های مراجع [۹، ۱۲، ۳۱، ۳۳، ۳۴، ۳۶] بهتر است.

جدول (۱-۴۰) مقایسه روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری دوپامین با روش‌های دیگر

مرجع	حساسیت دوپامین ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)	حد تشخیص دوپامین (μM)	ناحیه خطی دوپامین (μM)	روش اندازه‌گیری
[۱۴]	۰/۰۸۶	۱/۰۰	۵/۰ - ۱۰۰/۰	الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی ۴- آمینو باتیریک اسید
[۱۷]	۰/۰۱۵	۳/۹۰	۶/۶ - ۱۱۰/۰	الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با وانادیم پنتواکسید و پلی آنیلین
[۱۸]	۲۱/۱۷۰	۰/۰۴	۰/۰۵ - ۱/۰۰	الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی متیونین و نانو ذرات طلا
[۳۶]	۱/۷۶۰	۰/۰۱	۰/۵ - ۸/۰	الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم گرافن/ نانو ذرات طلا/ پلی پیروول فوق اکسید شده
[۳۷]	۳/۰۹۰	۰/۴۰	۱/۰ - ۸/۰	الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانو ذرات مس/ نانو لوله کربنی/ نافیون
[۳۸]	۰/۰۱۸	۰/۰۱	۰/۱ - ۲/۵	الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با سدیم دو دسیل بنزن سولفیت
[۳۹]	۱/۵۱۸	۰/۰۲	۰/۰۱ - ۵/۰۰	الکتروود طلای اصلاح شده با نانو شاخه‌های طلا و تک لایه خود سامان یافته آنیونی
[۴۰]	۳/۰۲۷	۰/۰۲	۰/۱ - ۴/۳	الکتروود طلای اصلاح شده با فیلم نیکل هگزا سیانو فرات و پلی (۱- نفتول)
[۴۱]	۰/۵۱۱	۰/۵۰	۰/۵ - ۶۰/۰	الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با اکسید گرافن کاهش یافته
-	۱/۹۸۲	۰/۱۰	۰/۲ - ۶/۰	روش پیشنهادی

۴-۱-۴ - نتیجه‌گیری

برای اولین بار مقادیر کم دوپامین توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی با استفاده از الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلی‌آنیلین - PMAS اندازه‌گیری شده است. روش پیشنهادی به راحتی در آزمایشگاه‌های معمولی و با صرف هزینه کم قابل انجام و کنترل است. حد تشخیص روش پیشنهادی از روش‌های موجود در مراجع [۹، ۱۲، ۳۲، ۳۶] پایینتر است. همچنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های عنوان شده در مراجع [۱۳، ۳۳، ۳۴، ۳۵] دارای دامنه خطی بیشتری است و نیز حساسیت روش پیشنهادی نسبت به روش‌های پیشنهاد شده مراجع [۹، ۱۲، ۳۱، ۳۳، ۳۴، ۳۶] بیشتر است.

۴-۱-۵ - آینده‌نگری

- ۱- اندازه‌گیری داروها و ترکیبات دیگر با روش پیشنهادی
- ۲- اندازه‌گیری هم‌زمان داروها در غلظت‌های پایین با روش پیشنهادی

مراجع:

[1]. مهرجردی. ح، (۱۳۸۷)، رساله دکتری، "بهبود گزینش پذیری و حساسیت پاسخ حسگرهای الکتروشیمیایی با استفاده از نانو لوله های کربنی، میانجی های انتقال الکترون و تبادل گرهای یون: کاربرد در اندازه گیری برخی ترکیبات دارویی و بیولوژیکی" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

[2]. Jiang, G., et al.,(2015) "Application of a mercapto-terminated binuclear Cu (II) complex modified Au electrode to improve the sensitivity and selectivity for dopamine detection" **Sensors and Actuators B: Chemical** , 209, 130-122

[3]. Zhang, Y., et al.,(2009) "Fabrication of a PANI/Au nanocomposite modified nanoelectrode for sensitive dopamine nanosensor design" **Electrochimica Acta**, 55, 265- 270.

[4]. Zhang, L., et al.,(2003), "Determination of dopamine in single rat pheochromocytoma cell by capillary electrophoresis with amperometric detection" **Journal of Chromatography B**, 792, 381-385.

[5]. Muzzi, C., et al.,(2008), "Simultaneous determination of serum concentrations of levodopa, dopamine, 3-O-methyldopa and α -methyldopa by HPLC" **Biomedicine & Pharmacotherapy**, 62, 253-258.

[6]. del Pozo, M., et al., (2014), "Cucurbit [8] uril-based electrochemical sensors as detectors in flow injection analysis. Application to dopamine determination in serum samples" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 193, 62-69.

[7]. Duan, H., et al.,(2015) "A sensitive and selective chemiluminescence sensor for the determination of dopamine based on silanized magnetic graphene oxide-molecularly imprinted polymer" **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 139,374-379.

[8]. Suresh, R., et al.,(2014),"New electrochemical sensor based on Ni-doped V₂O₅ nanoplates modified glassy carbon electrode for selective determination of dopamine at nanomolar level" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 202,440-447.

- [9]. Ensafi, A.A., et al., (2010) "Highly selective determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by differential pulse voltammetry using poly (sulfonazo III) modified glassy carbon electrode" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 147, 213- 221.
- [10]. Thomas, T., et al., (2011) "Graphite oxide bulk modified carbon paste electrode for the selective detection of dopamine: A voltammetric study" **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 659, 113- 119.
- [11]. He, M. and X. Zheng, (2012) "A highly sensitive and selective method for dopamine detection based on poly (folic acid) film modified electrode" **Journal of Molecular Liquids**, 173, 29- 33.
- [12]. Yang, L., et al., (2012) "Simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid using AuNPs@ polyaniline core-shell nanocomposites modified electrode" **Talanta**, 89, 136-141.
- [13]. Oztekin, Y., et al., (2012) "Copper nanoparticle modified carbon electrode for determination of dopamin" **Electrochimica Acta**, 76, 201-207
- [14]. Zheng, X., et al., (2013) "Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly (4-aminobutyric acid) modified glassy carbon electrode" **Sensors and Actuators B: Chemical** , 178, 359- 365.
- [15]. Prathap, M.A. and R. Srivastava, (2013) "Tailoring properties of polyaniline for simultaneous determination of a quaternary mixture of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan" **Sensors and Actuators B: Chemical** , 177, 239- 250.
- [16]. Babaei, A. and A.R. Taheri, (2013) "Nafion/Ni (OH)₂ nanoparticles-carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 176, 543- 551.
- [17]. Suresh, R., et al., (2014) "Characterization and dopamine sensing property of V₂O₅@ polyaniline nanohybrid" **Synthetic Metals**, 196, 151-157.
- [18]. Ojani, R., et al ., (2014) "Simultaneous and sensitive detection of dopamine and uric acid using a poly (L-methionine)/gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode" **Chinese Journal of Catalysis**, 35, 423- 429.
- [19]. Palanisamy, S., et al., (2015) "Palladium nanoparticles decorated on activated fullerene modified screen printed carbon electrode for enhanced electrochemical sensing of dopamine" **Journal of colloid and interface science**, 448, 251- 256.

[20]. Hulanicki, A., S. Glab, and F. Ingman, (1991) "Chemical sensors: definitions and classification" *Pure and Applied Chemistry*, 63, 1247- 1250.

[21]. J. X.Zhang, K.H., (2013) "**Molecular sensor and nanodevice: principles, designs and application in biomedical engineering**" William Andrew, United states of America, 169- 239.

[۲۲]. وانگ.ج، (۱۳۸۹) "**الکتروشیمی تجزیه ای**" ترجمه م. گلابی، م. مجیدی، انتشارات دانشگاه تبریز، تبریز، ص ۳۶.

[۲۳]. حاجی زاده لجبینی. س، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد "اصلاح الکتروود با پلیمرهای هادی" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

[۲۴]. حدادی اصل. و، (۱۳۹۳) "**پلیمرهای رسانا**" انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ص ۳۹-۵۰.

[۲۵]. روغنی. م، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "**حذف فلزات سنگین از محلول آبی با استفاده از کامپوزیت پلیمر هادی**" دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف.

[26]. Lundberg, B., W. Salaneck, and I. Lundström, (1987) "Pressure, temperature and field dependence of hopping conduction in polyaniline" **Synthetic Metals**, 21, 143-147.

[27]. Epstein, A., et al., (1987) "Insulator-to-metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine" **Synthetic Metals**, 21, 63-70.

[۲۸]. جباری. ا، (۱۳۸۸)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "**رسوب دهی الکتروشیمیایی نانو وایرهای پلی آنیلین**"، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

[۲۹]. رئوف.ج، گلابی. م، (۱۳۷۴) "**الکتروود های اصلاح شده پلیمری و غیر پلیمری علوم و تکنولوژی پلیمر**، ۵۶، ۴۷-۵۶.

[30]. F.Masdarolomoor, (2006), ph.D tesise "**Novel nanostructured conducting polymer systems based on sulfonated polyaniline**" chemistry Department, Wollongong.

[31]. Masdarolomoor, F., P. Innis, and G.G. Wallace, (2008) "Electrochemical synthesis and characterisation of polyaniline/poly (2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) composites" **Electrochimica Acta**, 53,4146- 4155.

[32]. D'Souza, O.J., et al., (2013) "Electrochemical determination of L-Tryptophan based on a multiwall carbon nanotube/Mg–Al layered double hydroxide modified carbon paste electrode as a sensor" **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 704, 220-226.

[۳۳]. گلابی. م., (۱۳۹۲) "مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه", انتشارات ستوده، تبریز، ص ۳۱-۳۲.

[34]. Chamjangali, M.A., et al., (2015) "Development of a new electrochemical sensor for verapamil based on multi-walled carbon nanotube immobilized on glassy carbon electrode" **Measurement**, 71, 23-30.

[35]. McEnaney, B., Mays, (1989), "**Introduction to carbon science. ed**" H.Marsh.

[36]. Do, P.T., et al., (2014) "A highly sensitive electrode modified with graphene, gold nanoparticles, and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for electrochemical determination of dopamine" **Journal of Molecular Liquids**, 198,307-312.

[37]. Yang, S., et al., (2013) "Nano-sized copper oxide/multi-wall carbon nanotube/Nafion modified electrode for sensitive detection of dopamine" **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 703,45- 51.

[38]. Shankar, S.S., et al., (2013) "Sodium do-decyl benzene sulfate modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for the simultaneous analysis of dopamine, ascorbic acid and uric acid: A voltammetric study" **Journal of Molecular Liquids**, 177,32- 39.

[39]. Tsai, T.-C., F.-H. Huang, and J.-J.J. Chen, (2013) "Selective detection of dopamine in urine with electrodes modified by gold nanodendrite and anionic self-assembled monolayer" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 181,179- 186.

[40]. Mashhadizadeh, M.H., T. Yousefi, and A.N. Golikand, (2012) "A nickel hexacyanoferrate and poly(1-naphthol) hybrid film modified electrode used in the selective electroanalysis of dopamine" **Electrochimica Acta**, 59, 321-328.

[41]. Yang, L., et al., (2014) "Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode" **Sensors and Actuators B: Chemical**,193,166- 172.

Abstract

In the present study the glassy carbon electrode was modified by polyaniline – PMAS using electrochemical method and then the modified electrode was applied for quantitative determination of dopamine. In this investigation cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and chronoamperometry were used. The polyaniline – PMAS modified electrode exhibited an enhanced electrochemical response to DA than the bare GCE, PAn/ GCE and PMAS/GCE. Under optimal conditions, the electrode showed a linear response to DA in the concentration range of 0.2- 6.0 μM . The limit of detection was found as 0.1 μM with a sensitivity of 1.982 $\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}$. The proposed electrode showed relatively high reproducibility and stability. The modified electrode was successfully used for determination of dopamine in real samples such as water, blood serum and ampule.

Keywords: Glassy carbon electrode, Dopamine, Conductive polymer, Polyaniline



University of Shahrood

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

**Electrocatalytic determination of dopamine using conducting
polymer modified electrode**

Somayeh Fathollahi

Supervisor:

Dr. F. Masdarolomoor

Advistor:

Dr.M. Arab Chamjangali

September 2015