



Semnan University

Applied Chemistry Today

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

ISSN: 2981-2437



Research Article

Novel Photoelectrochemical Sensing of Levodopa Drug with W-doped BiVO₄ Photoelectrode: Performance Improvement by Engineering Surface and Physical Properties

Mina-Sadat Koshki^{a,b}, Mehdi Baghayeri^{a,b,*}, Sirous Salemi^a, Mohammad Zirak^{b,c}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

^bAdvanced Photoelectromaterials Research Core, Faculty of Basic Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

^cDepartment of Physics, Faculty of Basic Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 31/Jan/2016

Revised: 5/Apr/2016

Accepted: 20/Sep/2016

Keywords:

Bismuth vanadate, doping, Parkinson's, levodopa, photoelectrochemical, tungsten (W).

ABSTRACT

The detection and quantification of levodopa a critically important drug in the treatment of Parkinson's disease is of significant clinical and analytical interest. In this study, a photoelectrochemical sensor based on tungsten-doped BiVO₄ photoelectrodes is introduced for the sensitive determination of levodopa. For the first time, this work demonstrates that the choice of tungsten precursor plays a pivotal role in enhancing the performance of W-doped BiVO₄ photoelectrodes and enables accurate levodopa detection in biological and pharmaceutical samples. Two distinct tungsten precursors pure tungsten powder and sodium tungstate salt were employed to synthesize two differently doped BiVO₄ photoelectrodes. The influence of the tungsten precursor type on the surface characteristics and sensing performance of the photoelectrodes was systematically evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry under simulated solar irradiation. Surface morphology, roughness, wettability, and optical properties were characterized via scanning electron microscopy (SEM), confocal laser scanning microscopy (for surface roughness analysis), water contact angle measurements, and UV-Vis spectroscopy. The results revealed that the photoelectrode synthesized using pure tungsten powder exhibited higher porosity, increased surface roughness, enhanced hydrophilicity, and superior light absorption collectively contributing to a larger electroactive surface area and improved photoelectrochemical activity. Furthermore, this electrode demonstrated higher sensitivity, a lower limit of detection, and a broader linear concentration range for levodopa. These findings highlight an innovative strategy for the rational design of high-performance, practical photoelectrodes tailored for the detection of biologically and pharmaceutically relevant analytes.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.39446.2401>

© 2025 Semnan University.

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

*.Corresponding author: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: m.baghayeri@hsu.ac.ir

How to cite this article: Koshki, M., Baghayeri, M., Salemi, S. & Zirak, M. (2025). Novel Photoelectrochemical Sensing of Levodopa Drug with W-doped BiVO₄ Photoelectrode: Performance Improvement by Engineering Surface and Physical Properties. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 195-208. (in Persian)

سنجش نوین فوتوالکتروشیمیایی داروی لوودوپا با فوتوالکتروُد BiVO_4 آلیش شده با

تنگستن: بهبود عملکرد با مهندسی خواص سطحی و فیزیکی

میناسادات کوشکی^{۱،۲}، مهدی بقایری^{۱،۲*}، سیروس سالمی^۱، محمد زیرک^{۲،۳}^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران^۲ هسته تحقیقاتی فوتوالکترومواد پیشرفته، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران^۳ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۲۰	شناسایی و اندازه گیری داروی لوودوپا، که بعنوان یک داروی بسیار مهم در درمان بیماری پارکینسون شناخته می شود، بسیار حائز اهمیت است. در این مطالعه یک حسگر فوتوالکتروشیمیایی بر پایه فوتوالکتروُد BiVO_4 آلیش شده با عنصر تنگستن برای سنجش لوودوپا معرفی شده است. این مطالعه برای اولین بار نشان داد که انتخاب نوع پیش ماده تنگستن می تواند نقش کلیدی در بهبود عملکرد فوتوالکترودهای BiVO_4 آلیش شده و اندازه گیری دقیق لوودوپا نمونه های زیستی و دارویی ایفا کند. از این رو، دو نوع پیش ماده مختلف یعنی پودر خالص تنگستن و دیگری نمک سدیم تنگستات برای سنتز دو نوع فوتوالکتروُد آلیش شده با تنگستن استفاده گردید. اثر نوع پیش ماده تنگستن بر ویژگی های سطحی و کارایی حسگری این فوتوالکترودها در سنجش داروی لوودوپا با استفاده از تکنیک های امپدانس الکتروشیمیایی و کرومپرومتری تحت تابش نور شبیه سازی شده خورشید بررسی شد. ویژگی های سطحی و نوری فوتوالکترودها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ کانفوکال (برای بررسی زبری سطح)، زاویه تماس آب و طیف سنجی UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه آلیش شده با استفاده از پودر خالص تنگستن دارای تخلخل بیشتر، زبری بالاتر، آبدوستی بهتر و جذب نوری بالاتر است، که موجب افزایش سطح فعال و کارایی بالاتر در واکنش های فوتوالکتروشیمیایی می شود. علاوه بر این، مشخص شد که این نمونه دارای حساسیت بالاتر، حد تشخیص پایین تر و دامنه غلظتی گسترده تر است. یافته های این تحقیق اطلاعات ارزشمندی را در زمینه طراحی فوتوالکترودهای حساس و کاربردی برای سنجش داروهای زیستی و دارویی ارائه می دهد.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۶/۲۰	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۱۵	
کلمات کلیدی: بیسموت وانادیت، آلیش، پارکینسون، لوودوپا، فوتوالکتروشیمیایی، تنگستن.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.39446.2401>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

لوودوپا^۱ به عنوان داروی اصلی برای درمان بیماری پارکینسون، نقشی حیاتی در جایگزینی دوپامین از دست رفته در مغز دارد و کنترل علائم حرکتی این بیماری را ممکن می سازد. کنترل دقیق غلظت لوودوپا در نمونه های زیستی و دارویی برای اطمینان از دوز مناسب و جلوگیری از عوارض جانبی مانند دیسکینزی^۲ (حرکات غیرارادی) ضروری است تغییرات کوچک در غلظت این

^۱ Levodopa^۲ dyskinesia

دارو می‌تواند اثر درمانی یا سمی آن را تحت تأثیر قرار دهد؛ بنابراین، اندازه‌گیری سریع، دقیق و تکرارپذیر لوودوپا اهمیت بالایی در مدیریت درمان بیماران پارکینسون دارد [۱-۳].

روش‌های مرسوم برای اندازه‌گیری لوودوپا شامل کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) [۴، ۵]، طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) [۶]، کلرومتریک [۷]، کمیلومیند سانس [۸] و روش‌های الکتروشیمی سنتی [۹، ۱۰] هستند. این روش‌ها علی‌رغم دقت قابل قبول، محدودیت‌هایی دارند؛ به‌طور مثال، HPLC نیازمند تجهیزات پیچیده و زمان طولانی است که ممکن است تحت تأثیر ماتریس نمونه قرار گیرد و روش‌های سنتی الکتروشیمیایی دقت پایین‌تری در نمونه‌های واقعی دارند. به همین دلیل، توسعه روش‌های جدیدی که بتوانند اندازه‌گیری سریع، حساس و کم‌هزینه لوودوپا در نمونه‌های زیستی و دارویی را ممکن کنند، یک نیاز اساسی در تحقیقات دارویی و تشخیصی محسوب می‌شود [۲، ۹].

سنجش فوتوالکتروشیمیایی (PEC) یکی از رویکردهای نوین و پرکاربرد در شناسایی ترکیبات زیستی و شیمیایی است که بر پایه‌ی برهم‌کنش نور و ماده بنا شده است. در این روش، با تابش نور به یک الکتروُد نیم‌رسانا، جفت‌های الکترون-حفره تولید شده و واکنش‌های الکتروشیمیایی سطحی را فعال می‌سازند. ویژگی مهم سنجش PEC آن است که سیگنال به‌دست‌آمده تنها در حضور تابش نور ایجاد می‌شود و این امر موجب کاهش چشمگیر نویز زمینه و افزایش نسبت سیگنال به نویز می‌گردد. همچنین، امکان تنظیم حساسیت و گزینش‌پذیری حسگر از طریق انتخاب نوع نیم‌رسانا، شرایط نوری، و الکترولیت فراهم است. از این رو، روش PEC به دلیل حساسیت بالا، گزینش‌پذیری مناسب، و قابلیت استفاده در محیط‌های پیچیده زیستی و محیطی به عنوان جایگزین یا مکمل روش‌های مرسوم سنجش شیمیایی مطرح شده است [۱۱-۱۳].

در سال‌های اخیر، در میان نیم‌رساناهای مختلفی که برای کاربردهای PEC حسگری معرفی شده‌اند، بیسموت وانادات ($BiVO_4$) به دلیل ویژگی‌های منحصر به‌فرد خود جایگاه ویژه‌ای یافته است. این ترکیب با دارای انرژی شکاف نواری در حدود ۲/۴-۲/۵ الکترون‌ولت است که آن را قادر می‌سازد بخش مرئی طیف خورشید را جذب کند. علاوه بر این، ترکیب شیمیایی پایدار، غیرسمی بودن و هزینه‌ی نسبتاً پایین سنتز، $BiVO_4$ را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده به عنوان الکتروُد فوتوالکتروشیمیایی تبدیل کرده است. فوتوالکتروُد های $BiVO_4$ به عنوان سامانه‌های حسگری فوتوالکتروشیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند، با این حال، محدودیت‌هایی مانند رسانایی پایین، باز ترکیب سریع حامل‌های بار و طول نفوذ کوتاه حفره‌ها مانع بهره‌برداری کامل از ظرفیت ذاتی آن می‌شود [۱۴ و ۱۵].

برای بهبود عملکرد فوتوالکتروشیمیایی (PEC) نیم‌رساناهایی مانند $BiVO_4$ ، تاکنون راهکارهای متنوعی به‌کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به مهندسی مورفولوژی و ایجاد ساختارهای نانومتری، ترکیب با مواد هادی یا کاتالیست‌های هم‌افزا و اصلاح سطحی اشاره کرد. یکی از مؤثرترین رویکردها در این زمینه، آرایش (دوپینگ) با عناصر فلزی است که می‌تواند هدایت الکتریکی، جدایش حامل‌های بار، و فعالیت سطحی را بهبود بخشد. در میان عناصر مختلف، مولیبدن (Mo) و تنگستن

(W) به دلیل شباهت ساختاری با وانادیوم و قابلیت جایگزینی در شبکه بلوری BiVO_4 ، به عنوان دو آلاینده کارآمد مورد توجه قرار گرفته‌اند. استفاده از این عناصر می‌تواند محدودیت‌های ذاتی بیسموت وانادات را کاهش داده و پاسخ PEC آن را در کاربردهای مختلف، از جمله سنجش الکتروشیمیایی، بهبود دهد.

آلایش با تنگستن موجب افزایش هدایت الکتریکی، کاهش بازگشت الکترون و افزایش نقاط فعال سطحی می‌شود، که مستقیماً بر عملکرد فوتوالکتروشیمیایی تأثیرگذار است. علاوه بر این، نوع پیش‌ماده تنگستن می‌تواند مورفولوژی، زبری، تخلخل و آبدوستی سطح را تغییر دهد [۱۶-۱۸]؛ و بنابراین، بررسی و بهینه‌سازی پیش‌ماده‌ها برای بهبود عملکرد فوتوالکتروده اهمیت ویژه‌ای دارد.

نوع پیش‌ماده استفاده شده برای آلایش تنگستن می‌تواند بر خواص سطحی و فیزیکی و فوتوالکتروشیمیایی بیسموت وانادیت تأثیر گذار باشد و تاکنون مطالعه‌ای مدون در این زمینه گزارش نشده است. برای اولین بار و در این پژوهش با استفاده از دو نوع پیش‌ماده مختلف یعنی پودر خالص تنگستن و نمک سدیم تنگستات، ناخالصی تنگستن وارد ساختار BiVO_4 شده است، تا تأثیرات آنها بر خواص سطحی و فیزیکی و قابلیت حسگری فوتوالکتروشیمیایی آنها جهت اندازه‌گیری لوودوپا مورد بررسی قرار گیرد. نتایج بدست آمده نشان داد که فوتوالکترودهای BiVO_4 که در آنها با استفاده از پودر خالص تنگستن آلایش ساختاری ایجاد گردید، عملکرد حسگری فوتوالکتروشیمیایی بهتری داشته که ریشه در تقویت خواص سطحی مانند زبری سطح و آبدوستی الکترودها دارد. یافته‌های این پژوهش می‌تواند گام مهمی در جهت بهبود عملکرد روش‌های نوین سنجش داروها باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی با درجه خلوص معرف تحلیلی (AR) تهیه و بدون هیچگونه خالص‌سازی به همان صورت اولیه استفاده شدند. سدیم تنگستات (Na_2WO_4)، آمونیوم متا وانادات (NH_4VO_3)، بیسموت نترات پنتاهیدرات ($(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$)، اتیلن گلیکول (EG)، نمک تریس از شرکت سیگما آلدیچ خریداری شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مشخصه‌یابی به کار رفته

مورفولوژی و ساختار سطحی نمونه‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, A Mira 3-XMU, TESCAN) بررسی شد. خواص نوری جذب فرابنفش- مرئی فوتوالکترودهای ساخته شده توسط دستگاه اسپکتروسکوپی Jasco V530 مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی و فوتوالکتروشیمیایی سنسورهای تهیه شده شامل کروم‌آمپرومتري، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه آنالیزور الکتروشیمیایی پتانسیواستات/گالوانواستات

(PalmSens4, PalmSens BV) که با نرم افزار PStTrace برای پردازش داده‌ها کنترل می‌شد، انجام شد. توپوگرافی سطح لایه نازک های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ کانفوکال (نانوفوکوس) - با وضوح جانبی ۱ میکرومتر و وضوح عمودی ۱ نانومتر) آنالیز شد. میزان ابدوستی سطحی نیز توسط دستگاه اندازه گیری زاویه تماس مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین از یک چشمه نور با توان 100 mW/cm^2 به عنوان منبع نور خورشید شبیه سازی شده استفاده گردید.

۲-۳- سنتز فوتوالکترودهای $BiVO_4$ آرایش شده با تنگستن

برای سنتز بیسموت وانادات آرایش شده با تنگستن، دو نوع پیش ماده تنگستن مورد بررسی قرار گرفت که شامل پودر خالص تنگستن و نمک سدیم تنگستات (Na_2WO_4) بود. در ابتدا 0.018 g از پیش ماده Na_2WO_4 و 0.235 g گرم امونیوم متانوانادات (NH_4VO_3) به طور جداگانه در $1/25$ میلی لیتر حلال اتیلن گلیکول حل شدند و هر محلول به مدت ۳۵ دقیقه در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس دو محلول با هم ترکیب شده و ۳۰ دقیقه دیگر هم زده شدند تا محلول شماره ۱ حاصل شود.

در مرحله بعد، 0.097 g گرم بیسموت نترات ۵ آبه ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) در $2/5$ میلی لیتر حلال اتیلن گلیکول حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد تا محلول شماره ۲ تشکیل شود. در نهایت محلول شماره ۲ به محلول شماره ۱ اضافه شد و محلول مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن مداوم با سرعت ثابت قرار گرفت تا محلول پیش ساز $BiVO_4$ آرایش شده با ۳٪ اتمی تنگستن آماده شود. نمونه‌های ساخته شده با این محلول ها NaW-BVO نامگذاری شدند. تمامی مراحل ذکر شده برای سنتز فوتوالکتروود آرایش شده با تنگستن با استفاده از پودر خالص آن نیز انجام شد با این تفاوت که بجای نمک سدیم تنگستات از پودر خالص تنگستن استفاده گردید و مقدار آن به گونه ای تنظیم گردید که در صد آرایش تنگستن ۳٪ اتمی باشد. نمونه‌های ساخته شده با این نوع پیش ماده W-BVO نامگذاری شدند.

برای ساخت فوتوالکتروودها، ابتدا سطح ورقه های ایندیوم قلع اکسید (ITO) با استفاده از اب دوبار تقطیر شده، استون واتانول شستشو داده شد و به دنبال آن در دمای اتاق خشک گردید. سپس در ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ برش داده شدند و به عنوان بستر رسانا برای لایه نشانی محلول پیش ساز مورد استفاده قرار گرفتند. محلول های پیش ساز ماده فوتوکاتالیست هر کدام به طور جداگانه از طریق فرایند اسپین پوششی داغ^۳ (HSC) بر روی زیر لایه به صورت فیلم های نازک پوش داده شدند. در این فرایند دمای بستر داغ ۱۱۰ درجه سلیسیوس، سرعت چرخش آن 1200 rpm و زمان چرخش ۳۰ ثانیه بوده است. در ادامه به منظور بلورینه شدن لایه‌ها، بستر های پوشش داده شده به داخل یک کوره حرارتی با اتمسفر هوای اتاق و یک برنامه دمایی کنترل شده با نرخ حرارت دهی ۵ درجه بر دقیقه منتقل گردیدند و به مدت ۱ ساعت تحت تثبیت حرارتی قرار گرفتند، تا لایه‌های

³ Hot-spin coating

یکنواخت و فعال فوتوالکتروشیمیایی ایجاد شود [۱۹]. در نهایت فوتوالکترودهای ساخته شده به منظور بررسی های سطحی و فوتوالکتروشیمیایی بیشتر مورد ارزیابی قرار گرفتند.

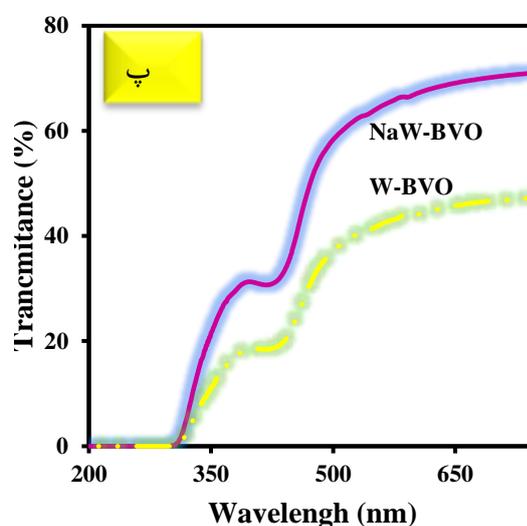
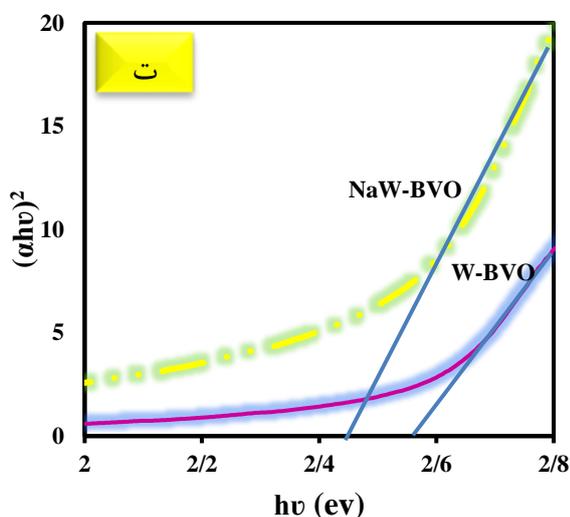
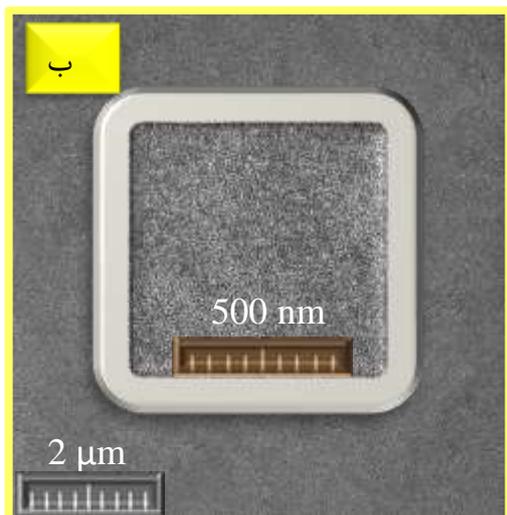
۳- نتایج و تحلیل ها

۳-۱- خواص سطحی و فیزیکی

برای بررسی اثر نوع پیش ماده تنگستن بر ویژگی های سطحی و نوری فوتوالکترودهای BiVO_4 آرایش شده با ۳٪ تنگستن، از چند تکنیک مکمل استفاده شد. ابتدا با میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی سطح و تخلخل فوتوالکترودها بررسی شد، زیرا توزیع سطح و تعداد نقاط واکنش پذیر مستقیماً بر عملکرد فوتوالکتروشیمیایی تأثیر می گذارد. تصاویر SEM در شکل ۱ الف و ب با دو بزرگنمایی مختلف برای دو فوتوالکترودها سنتز شده نشان داده شده اند. تصاویری که در مقیاس بالا گرفته شده اند نشان دهنده یکنواخت بودن لایه های سنتز شده می باشند. همچنین با توجه به تصاویر مقیاس کوچکتر (که در درون تصاویر اصلی نشان داده شده است)، نمونه ای که با پودر خالص تنگستن سنتز شده است (W-BVO) دارای تخلخل بالاتر و سطح زبرتر است، در حالی که نمونه سنتز شده با نمک سدیم تنگستات (NaW-BVO) سطحی یکنواخت تر و هموارتر دارد. این ویژگی ها حاکی از افزایش سطح فعال و نفوذ بهتر الکترولیت در نمونه W-BVO است که می تواند عملکرد حسگری آن را بهبود دهد.

به منظور ارزیابی میزان جذب نورخورشیدی و توانایی تولید حامل های بار الکتریکی، طیف عبور اپتیکی در محدوده مرئی-فرابنفش (طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر) ثبت شد و نمودارهای مربوط به آن در شکل ۱ پ و ت نشان داده شده است. همانطور که نتایج به دست آمده نشان داد، نمونه W-BVO جذب نوری بالاتر (شکل ۱ پ) و اندازه شکاف نواری کمتری (شکل ۱ ت) نسبت به نمونه ی NaW-BVO دارد. همچنین لبه جذب آن کمی به سمت طول موج های بلندتر جابجا شده است، که بیانگر توانایی بالاتر در جمع آوری فوتون و تولید زوج الکترون-حفره بیشتر در فوتوالکترودها و در نتیجه فعالیت نوری بیشتر در این نمونه است.

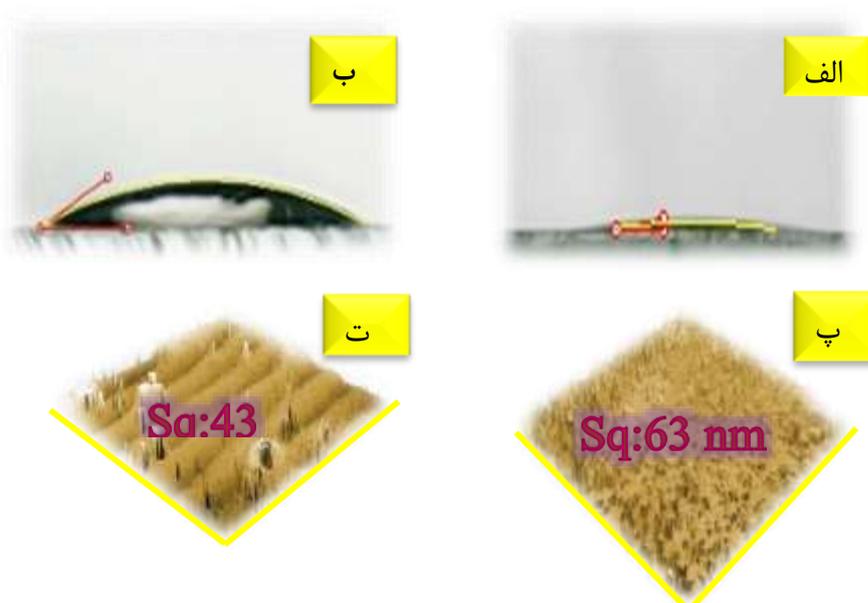
ترشوندگی سطح الکترودها عامل بسیار مهمی در میزان واکنش پذیری آنها با آنالیت و الکترولیت می باشد. سطح آب دوست موجب نفوذ بهتر الکترولیت و افزایش واکنش های سطحی می شود. به منظور بررسی این خاصیت، زاویه تماس قطره آب بر روی سطح لایه ها اندازه گیری شده و نتایج در شکل ۲ الف و ب ارائه شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که سطح نمونه W-BVO با دارا بودن زاویه تماس ۵/۵ درجه نسبت به نمونه NaW-BVO با زاویه تماس ۲۷ درجه، به یک حالت فوق آبدوست تبدیل شده است.



شکل ۱. الف) وب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از دو نمونه ی سنتز شده در دو بزرگنمایی مختلف (تصاویر اصلی دارای خط مقیاس ۲ میکرومتر تصویر داخل هر کدام از آن ها دارای خط مقیاس ۵۰۰ نانومتری باشد). پ) نمودار های طیف سنجی فرابنفش - مرئی به دست آمده برای نمونه های سنتز شده و ت) نمودار های تاک مربوطه جهت تعیین اندازه شکاف نواری.

فوق آبدوست بودن بدین معناست که زاویه تماس قطره‌ی آب با سطح تقریباً به ۱ درجه نزدیک می‌شود و در نتیجه سطح تمایل بسیار بالایی برای جذب و گسترش فاز آبی دارد. این خاصیت چند مزیت کلیدی برای عملکرد حسگری فوتوالکتروشیمیایی ایجاد می‌کند: نخست، تماس کامل‌تر الکترولیت با سطح الکتروود فراهم می‌شود که موجب افزایش تعداد مکان‌های فعال در دسترس برای انتقال بار و واکنش‌های سطحی می‌گردد. دوم، بهبود ترشوندگی سبب می‌شود که مولکول‌های هدف مانند لوودوپا به طور یکنواخت‌تر و مؤثرتری به سطح نزدیک شوند و احتمال جذب و در نتیجه اکسایش آن‌ها توسط حفره‌های تولید شده توسط نور افزایش یابد. سوم، در مقیاس عملی، خاصیت فوق‌آبدوست به کاهش حباب‌زایی گازی و پایداری بیشتر جریان نوری کمک می‌کند. در مجموع، این ویژگی موجب می‌شود که نمونه‌ی $W-BiVO_4$ در مقایسه با $NaW-BVO$ ، سیگنال نوری قوی‌تر و پاسخ حسگری دقیق‌تر و پایدارتر ارائه دهد.

زبری و ناصافی سطح نیز تأثیرات مهمی بر میزان جذب نور، جذب آنالیت‌ها و فراهم کردن سایت‌های فعال جهت واکنش‌های شیمیایی و در نتیجه بر فعالیت فوتوالکتروشیمیایی الکترودها دارد. به منظور اندازه‌گیری زبری سطح الکترودها از میکروسکوپ کانفوکال استفاده گردید. همان‌طور که نتایج این میکروسکوپ (شکل ۲ پ و ت) نشان می‌دهد، زبری نمونه W-BVO بسیار بیشتر از نمونه NaW-BVO است. زبری بالاتر نمونه پودر خالص، نشان‌دهنده افزایش مکان‌های فعال سطحی برای جذب بیشتر نور و بهبود قابلیت واکنش فوتوالکتروشیمیایی است [۲۰، ۲۱].



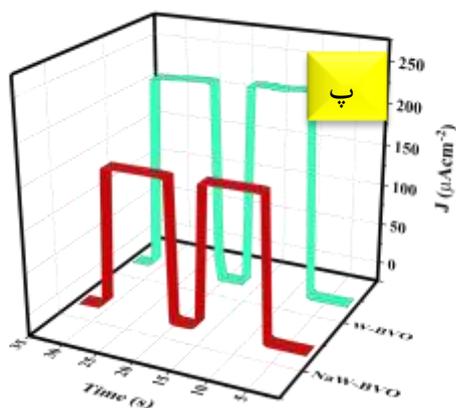
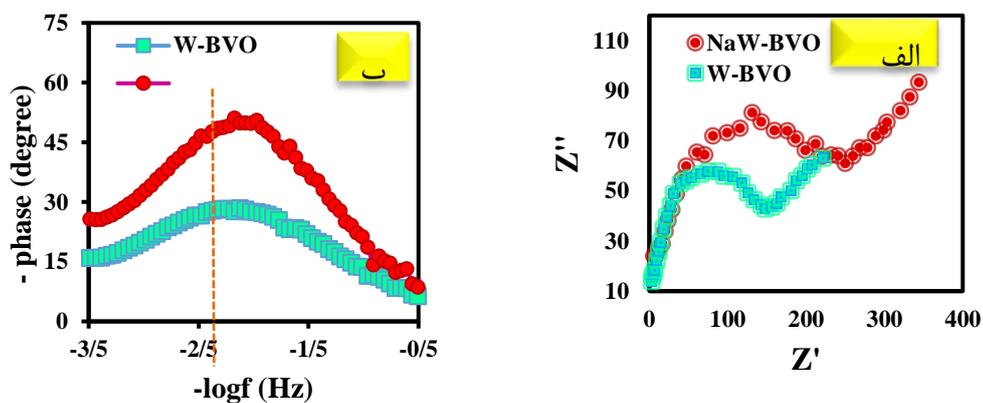
شکل ۲. الف) تصویر زاویه تماس قطره ی آب با سطح نمونه ی W-BVO ، ب) تصویر زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه ی NaW-BVO برای بررسی ترشوندگی. پ) و ت) تصاویر میکروسکوپ کانفوکال برای بررسی زبری سطح مربوط به نمونه های الف) و ب).

بنابراین ترکیب نتایج SEM، اسپکترو سکوپ UV-Vis، زاویه تماس و میکروسکوپ کانفوکال نشان داد که استفاده از پودر خالص تنگستن به عنوان پیش‌ماده موجب ایجاد سطح فعال‌تر، تخلخل بیشتر، زبری بالاتر، آب‌دوستی بهتر و جذب نوری بالاتر می‌شود که همگی عوامل کلیدی برای بهبود عملکرد حسگری فوتوالکترودها به شمار می‌روند.

۳-۲- خواص الکتروشیمیایی/فوتوالکتروشیمیایی

برای ارزیابی و تایید بیشتر نتایج به دست آمده از مشخصه یابی‌های سطحی، میزان انتقال بار و مقاومت سطحی فوتوالکترودها، توسط اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نمودار نایکوئیست بدست آمده برای دو نوع الکترودها در شکل ۳ الف نشان داده شده است. با توجه به این شکل و با در نظر گرفتن اینکه قطر نیم‌دایره در نمودارهای نایکوئیست نشان‌دهنده مقاومت سطحی فوتوالکترودها می‌باشد، میتوان گفت که نمونه W-BVO مقاومت انتقال بار کمتری نسبت به نمونه NaW-BVO دارد. این مقاومت کمتر به نوعی نشان‌دهنده انتقال بار کارآمدتر، کاهش بازترکیب الکترون-حفره‌های تولید شده توسط نور و جداسازی بهتر حامل‌های بار است، و تأیید می‌کند که این نمونه برای واکنش‌های فوتوالکتروشیمیایی سریع‌تر

و حساس تر عمل می‌کند. این نتیجه با مشاهدات SEM، زاویه تماس آب و اسپکتروسکوپی UV-Vis کاملاً همخوانی دارد و نشان می‌دهد سطح زیر تر و تخلخل بالاتر باعث تسهیل نفوذ الکترولیت و افزایش مکان فعال سطحی شده است. برای ارزیابی طول عمر حامل‌های نوری، از تحلیل نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. نمودارهای فاز و نمودار بد⁴ در شکل ۳ نشان داده شده اند. این نمودارها نشان می‌دهند که نمونه W-BVO دارای زاویه فاز و نیم‌دایره کوچکتر است و قله نمودار بد به سمت فرکانس‌های کمتر انتقال یافته است. این مشاهدات نشان‌دهنده افزایش طول عمر حامل‌های نوری و بهبود جداسازی آن‌ها می‌باشد. در نتیجه الکترون‌ها و حفره‌ها مدت زمان بیشتری قبل از ترکیب مجدد باقی می‌مانند و بازدهی جداسازی حامل‌های بار در سطح فوتوالکتروود بالاتر است. طول عمر بیشتر حامل‌های نوری باعث افزایش جریان فوتوالکتروشیمیایی و حساسیت بالاتر فوتوالکتروود در سنجش دارو می‌شود. این یافته‌ها نشان می‌دهد که انتخاب پیش‌ماده تنگستن تأثیر مستقیم بر خواص الکترونی و عملکرد فوتوالکتروشیمیایی الکتروود دارد.



شکل ۳. الف) نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی فوتوالکتروودهای ساخته شده تحت تابش نور خورشید شبیه سازی شده، ب) نمودارهای بد به دست آمده از داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی. ب) نمودارهای پاسخ جریان نوری مربوط به فوتوالکتروودهای سنتز شده تحت تابش خاموش - روشن برای مدت ۳۰ ثانیه در محلول بافر تریس ۰/۱ مولار (pH ۷) تحت شرایط پتانسیل بایاس ۰/۱ ولت.

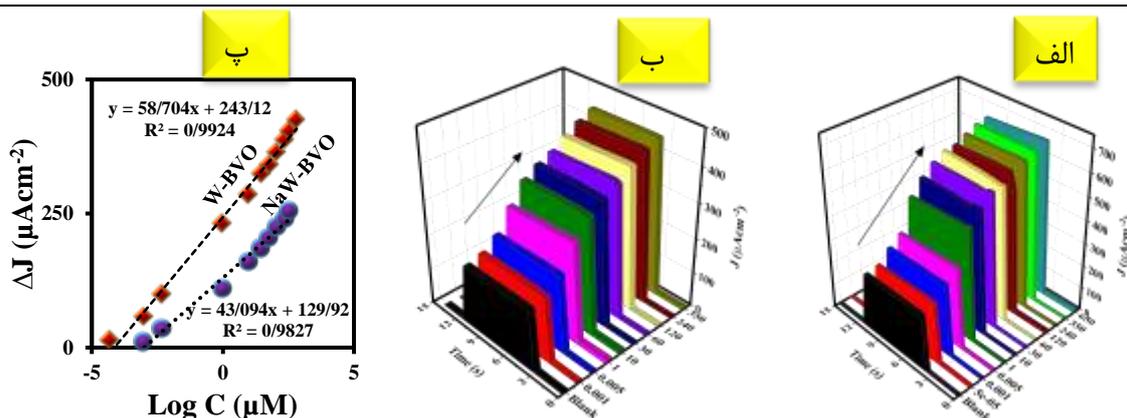
⁴ Bode plot

عملکرد فوتوالکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده با استفاده از دستگاه آنالیزور پتانسیوستاتیک و از طریق تکنیک کرنوامپرومتری در محلول بافر تریس 0.1 M (pH ۷) مورد ارزیابی بیشتر قرار گرفت (شکل ۳). الکتروده آلیش شده با استفاده از پورخالص تنگستن جریان فوتوالکتروشیمیایی بالاتری نسبت به نمونه‌ای دارد که با استفاده از نمک Na_2WO_4 آلیش شده است. این افزایش جریان ناشی از سطح ویژه فعال بیشتر، جذب نور بالاتر و انتقال بار مؤثرتر است. بنابراین، این نمونه بهترین عملکرد را از نظر تولید جریان فوتوالکتروشیمیایی و کاربرد در سنجش حساس لوودوپا خواهد داشت.

۳-۳- عملکرد حسگری فوتوالکترودها

از لایه‌های نازک BiVO_4 که با دو نوع مختلف از پیش ماده تنگستن آلیش شدند، بعنوان فوتوآند در یک سلول الکتروشیمیایی بمنظور سنجش لوودوپا تحت نور شبیه‌سازی شده خورشید استفاده شد (شکل ۴). بدین منظور با تابش نور به سطح فوتوآند که در الکترولیت بافر تریس 0.1 M (pH ۷) قرار گرفته بود، ابتدا چگالی جریان تولید شده بدون حضور لوودوپا، ثبت شد تا میزان جریان پایه فوتوالکتروده مشخص شود. جریان پایه بسیار پایدار بود و این امکان را فراهم کرد که تغییرات ناشی از حضور دارو به صورت دقیق اندازه‌گیری شود. سپس غلظت‌های متفاوت لوودوپا به محیط الکترولیت اضافه شد و چگالی جریان فوتوالکتروشیمیایی برای هر غلظت توسط هر فوتوالکتروده به طور جداگانه ثبت گردید. مشاهده شد که با افزایش غلظت دارو، چگالی جریان فوتوالکتروشیمیایی برای هر دو فوتوالکتروده به ویژه نمونه W-BVO به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که مولکول‌های لوودوپا در سطح فوتوالکتروده توسط حفره‌های تولید شده در اثر تابش نور، اکسید می‌شوند و الکترون‌های نوری تولید شده بطور مؤثر به مدار خارجی منتقل شده‌اند. این رفتار نشان‌دهنده پاسخ حساس فوتوالکترودها به تغییرات غلظت دارو است. میزان این تغییرات چگالی جریان با تغییرات غلظت آنالیت هدف در نمونه W-BVO بسیار بیشتر از نمونه NaW-BVO می‌باشد.

بنابراین نتایج به دست آمده نشان داد که فوتوالکتروده BiVO_4 که با پودر خالص تنگستن آلیش شده عملکرد بهتری نسبت به نمونه‌ای دارد که با استفاده از نمک Na_2WO_4 آلیش یافته است. به طور مشخص، فوتوالکتروده W-BVO دارای دامنه غلظتی $0.00005 - 650$ میکرومولار، حد تشخیص 0.00026 میکرومولار و حساسیت $58/704\text{ A/cm}^2\text{M}$ بود. در حالی که حسگر ساخته شده با NaW-BVO دارای دامنه $0.001 - 350$ میکرومولار، حد تشخیص 0.00065 و حساسیت $43/1\text{ A/cm}^2\text{M}$ بوده است. همچنین پاسخ حسگر ساخته شده با W-BVO نکتزپذیری بیشتری داشت. دلیل این بهبود عملکرد، اثر مستقیم نوع پیش‌ماده تنگستن بر مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی و فیزیکی فوتوالکتروده است. پودر خالص تنگستن باعث ایجاد سطح زبرتر، متخلخل‌تر و آب‌دوستی بیشتر شده که در نهایت منجر به افزایش سطح مؤثر و فراهم نمودن تعداد بیشتری از سایت‌های فعال جهت جذب نور و انجام واکنش‌های شیمیایی می‌شود. هم‌افزایی این ویژگی‌ها باعث ساخت الکترودهی با عملکرد فوتوالکتروشیمیایی بهبود یافته می‌گردد.



شکل ۴. الف) و ب) به ترتیب نمودارهای کرنوآمپرومتری به دست آمده برای فوتوالکتروهای ساخته شده W-BVO و NaW-BVO، در محلول الکترولیت بافر تریس ۰/۱ مولار (pH ۷) با غلظت های متفاوت از آنالیت لوودوپا تحت شرایط پتانسیل بایاس ۰/۱ ولت و تابش نور خورشید شبیه سازی شده، پ) نمودار کالیبراسیون غلظتی برازش شده بر اساس اختلاف چگالی جریان نوری.

بنابراین، انتخاب نوع پیش ماده تنگستن نه تنها تأثیر مستقیم بر ویژگی های سطحی و نوری فوتوالکتروود دارد، بلکه نقش اساسی در تولید یک فوتوالکتروود کارآمدتر و حساس تر برای سنجش لوودوپا ایفا می کند و امکان اندازه گیری دقیق و بازتولیدپذیر دارو در نمونه های واقعی را فراهم می سازد.

۳-۴- امکان سنجی عملکرد حسگر نوری ساخته در نمونه های واقعی

برای ارزیابی عملکرد تشخیصی فوتوالکتروود در محیط های واقعی پیچیده، یک نمونه ی واقعی سرم خون از آزمایشگاه تشخیص طبی محلی تهیه گردید. بر روی این نمونه سرم پیش از استفاده به منظور حذف گونه ها و پروتئین های موجود که برای سنجش ماده ی مورد هدف امکان مزاحمت داشتند، یکسری پیش تیمارهایی صورت گرفت. سپس این سرم انسانی، در الکترولیت بافر تریس رقیق شد تا شرایط مناسب برای سنجش فوتوالکتروشیمیایی فراهم شود.

جریان پایه هر نمونه با استفاده از تکنیک کرنوآمپرومتری تحت نور شبیه ساز خورشید در ولتاژ ثابت ۰/۱ ولت ثبت شد تا تغییرات ناشی از افزودن دارو قابل تشخیص با شد. در ادامه، غلظت های مشخصی از محلول استاندارد لوودوپا به نمونه سرم رقیق شده اضافه شد و برای هر غلظت، اندازه گیری ها سه مرتبه تکرار شد تا دقت اندازه گیری داده ها تضمین شود. در صد بازیابی هر نمونه نیز محاسبه شد تا دقت اندازه گیری به صورت کمی مشخص شود. نتایج به دست آمده به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود حسگرهای ساخته شده به ویژه W-BVO برای تشخیص داروی لوودوپا با درصد بازیابی ۹۸/۵ درصد بسیار کارآمد عمل کرده اند.

جدول ۱: اندازه گیری و ارزیابی آنالیت هدف در نمونه های حقیقی

نام فوتوالکتروود	مقدار اضافه شده (میکرومولار)	مقدار یافت شده (میکرومولار)	درصد بازیابی*
NaW-BVO	۰	-	-
	۱۰	۱۱/۲	۱۱۲
W-BVO	۰	-	-
	۱۰	۹/۸۵	۹۸/۵

* درصد بازیابی ($Recovery\ \%$) محاسبه شده به صورت $Recovery\ (\%) = C_s / (C_0 + C_{added}) \times 100$ ، که در آن C_s غلظت اندازه‌گیری شده پس از افزودن استاندارد، C_0 غلظت پایه در نمونه بدون افزودن استاندارد و C_{added} مقدار استاندارد افزوده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این مطالعه اثر نوع پیش‌ماده تنگستن بر ویژگی‌های سطحی و عملکرد فوتوالکترودهای $BiVO_4$ آلاینش شده با تنگستن برر سی شد. آنالیزهای ساختاری نشان داد که استفاده از پودر خالص تنگستن موجب ایجاد سطح زبرتر، تخلخل بیشتر، آب‌دوستی بهتر و جذب نور بالاتر شد که ویژگی‌های سطحی مهم برای بهبود عملکرد فوتوالکتروشیمیایی هستند. علاوه بر این، عملکرد سنسوری فوتوالکترودها در سنجش لوودوپا نشان داد که فوتوالکترودی که با استفاده از پودر خالص تنگستن آلاینش یافته دارای دامنه غلظتی گسترده‌تر، حساسیت بالاتر و حد تشخیص پایین‌تر است و پاسخ آن به تغییرات غلظت دارو خطی و تکرارپذیر می‌باشد. نتایج حاصل از نمونه‌های واقعی نیز با روش افزایش استاندارد تأیید کرد که این فوتوالکتروود قادر به سنجش دقیق و قابل اعتماد لوودوپا در محیط‌های واقعی از جمله سرم استاندارد است.

نتایج این تحقیق می‌تواند اطلاعات مفیدی جهت ساخت حسگرهای دقیق و نوین جهت سنجش داروها برای محققین ارائه دهد. و نشان می‌دهد که می‌توان با تمرکز بر نوآوری در مواد، طراحی حسگرهای توسعه یافته و در عین حال ساده، پتانسیل آنها را برای کاربردهای بالینی بیشتر افزایش خواهد داد.

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه حکیم سبزواری که این طرح را مورد حمایت قرار داده است تقدیر و تشکر می‌نمایم.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Nigović, B. (2023). New approach on sensitive analysis of pimavanserin, levodopa and entacapone based on synergistic effect of graphene nanoplatelets and graphitized carbon nanotubes in functionalized polymer matrix. *Electrochimica acta*, 439, 141700.
- [2] Beitollahi, H., Safaei, M., & Tajik, S. (2020). Electrochemical deduction of levodopa by utilizing modified electrodes: A review. *Microchemical Journal*, 152, 104287.
- [3] Riederer, P., Strobel, S., Nagatsu, T., Watanabe, H., Chen, X., Löschmann, P. A., ... & Monoranu, C. M. (2025). Levodopa treatment: impacts and mechanisms throughout Parkinson's disease progression: P. Riederer et al. *Journal of Neural Transmission*, 132(6), 743-779.
- [4] Subramanian, V. B., Konduru, N., Katari, N. K., Dongala, T., & Gundla, R. (2020). A simple high-performance liquid chromatography method development for carbidopa and levodopa impurities: Evaluation of risk assessment before method validation by quality by design approach. *Separation Science Plus*, 3(11-12), 530-539.
- [5] Nakmode, D. D., Youssef, S. H., Das, S., Song, Y., & Garg, S. (2025). Analytical method for simultaneous quantification of levodopa and carbidopa in the injectable oleogel formulation by HPLC. *BMC chemistry*, 19(1), 43.

- [6] Abdel-Ghany, M. F., Hussein, L. A., Ayad, M. F., & Youssef, M. M. (2017). Investigation of different spectrophotometric and chemometric methods for determination of entacapone, levodopa and carbidopa in ternary mixture. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171, 236-245.
- [7] Lettieri, M., Spinelli, M., Caponi, L., Scarano, S., Palladino, P., Amoresano, A., & Minunni, M. (2023). Sensing of catecholamine in human urine using a simple colorimetric assay based on direct melanochrome and indolequinone formation. *Sensors*, 23(8), 3971.
- [8] He, W. W., Zhou, X. W., & Lu, J. Q. (2007). Capillary electrophoresis-chemiluminescence detection of levodopa and benserazide in Medopar tablet. *Chinese Chemical Letters*, 18(1), 91-93.
- [9] Yue, H. Y., Song, S. S., Guo, X. R., Huang, S., Gao, X., Wang, Z., ... & Wu, P. F. (2019). Three-dimensional ZnO nanosheet spheres/graphene foam for electrochemical determination of levodopa in the presence of uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 838, 142-147.
- [10] Wang, T., Jafar, N. N., Al-Rihaymee, A. M. A., Alhameedi, D. Y., Rasen, F. A., Hashim, F. S., ... & Alawadi, A. H. (2024). Highly efficient electrocatalytic oxidation of levodopa as a Parkinson therapeutic drug based on modified screen-printed electrode. *Heliyon*, 10(14).
- [11] Skruodiene, M., Kovger-Jarosevic, J., Savickaja, I., Juodkazyte, J., & Petruleviciene, M. (2025). Feasibility Study of Photoelectrochemical Sensing of Glucose and Urea Using $BiVO_4$ and $BiVO_4/BiOCl$ Photoanodes. *Sensors*, 25(4), 1260.
- [12] Liu, W., Yang, M., Zhao, J., Zhang, Y., Li, L., Wang, J., ... & Kraatz, H. B. (2026). Bifunctional MoS_2-BiVO_4 heterojunction boosts photoelectrochemical and colorimetric dual-mode sialic acid sensing. *Talanta*, 296, 128458.
- [13] Cui, Y., Zhang, Y., Wang, L., & Hao, Y. (2025). Recent advances in hydrogel-promoted photoelectrochemical sensors. *Biosensors*, 15(8), 524.
- [14] Feng, J., Li, F., Qian, Y., Sun, X., Fan, D., Wang, H., ... & Wei, Q. (2020). Mo-doped porous $BiVO_4/Bi_2S_3$ nanoarray to enhance photoelectrochemical efficiency for quantitative detection of 17β -estradiol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 305, 127443.
- [15] Warriar, V. G., Devasia, J., Nizam, A., VL, V., G, N., & Nagendra, G. (2024). Facile combustion synthesis of highly active Mo doped $BiVO_4$ for photocatalytic dye degradation, photo-oxidation of alcohols, antifungal and antioxidant activities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(14), 3314-3333.
- [16] Shakir, I. (2024). Tungsten-doped $BiVO_4$ and its composite with g- C_3N_4 for enhanced photocatalytic applications. *Optical Materials*, 150, 115214.
- [17] Tayebi, M., & Lee, B. K. (2021). The effects of W/Mo-co-doped $BiVO_4$ photoanodes for improving photoelectrochemical water splitting performance. *Catalysis Today*, 361, 183-190.

- [18] Harris-Lee, T. R., Surman, M. K., Straiton, A. J., Marken, F., & Johnson, A. L. (2025). Precursor Development and Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition for BiVO₄ and W-Doped BiVO₄ Photoanodes: A Universal Ligand Approach. *ChemSusChem*, 18(4), e202401452.
- [19] Koshki, M. S., Zirak, M., Kazemi, M., Alehdaghi, H., Baghayeri, M., Nodehi, M., & Rabiee, N. (2024). Molybdenum-doped BiVO₄ thin films: Facile preparation via hot-spin coating method and the relationship between surface statistical parameters and photoelectrochemical activity. *Chemosphere*, 346, 140579.
- [20] Alnaimi, A., Al-Hamry, A., Makableh, Y., Adiraju, A., & Kanoun, O. (2022). Gold nanoparticles-MWCNT based aptasensor for early diagnosis of prostate cancer. *Biosensors*, 12(12), 1130.
- [21] Haunsbhavi, K., Barthwal, S., Shivaramu, N. J., Shetty, H., Alagarasan, D., AlFaify, S., ... & Angadi, B. (2024). Effect of doping (Sn and In) on CdS thin films for ammonia sensing at room temperature. *Sensors and Actuators A: Physical*, 376, 115567.