T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERLE MODİFİYE EDİLEN BOR KATKILI ELMAS ELEKTROTLAR İLE ASKORBİK ASİT VE ASETAMİNOFEN VARLIĞINDA METİLDOPA TAYİNİ

Songül ARDA

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERLE MODİFİYE EDİLEN BOR KATKILI ELMAS ELEKTROTLAR İLE ASKORBİK ASİT VE ASETAMİNOFEN VARLIĞINDA METİLDOPA TAYİNİ

Songül ARDA

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU danışmanlığında Songül ARDA'nın hazırladığı '**Çok duvarlı karbon nanotüplerle modifiye edilen bor katkılı elmas elektrotlar ile askorbik asit ve asetaminofen varlığında metildopa tayini'** konulu bu çalışma 13/10/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU …….

Üye : Prof. Dr. M.İrfan YEŞİLNACAR …….

Üye : Doç. Dr. Ali İhsan ÖZTÜRK ……..……

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını Ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlediğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapıla bildirişlerin çizelge, şekil ve fotografların kaynak gösterilmeden kullanımı 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET……. i
ABSTRACT ……..... ii
TEŞEKKÜR…….…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ…….…. iv
ÇİZELGE DİZİNİ…….…... v
SİMGELER DİZİNİ…….…… vi
1.GİRİŞ ……... 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…… 4
2.1. Modifiye elektrotlar……..... 4
2.1.1. Elektronların kimyasal modifikasyonu……..…… 5
2.1.2. Elektrot kaplaması ……...…… 5
2.1.3. Elektrokimyasal biyosensörler……..… 5
2.1.4. Karbon nanotüp destekli elektrotlar……..…. 8
2.2. Voltametri……...……... 10
2.2.1. Voltametri uyarma sinyalleri…… 11
2.2.1.1. Doğrusal taramalı voltametri…… 13
2.2.1.2. Diferansiyel puls polarografi…….. 13
2.2.1.3. Kare dalga voltametrisi…… 13
2.2.1.4. Dönüşümlü voltametri…… 14
2.2.2. Voltametride hücre kurulumu ve elektrotlar……..... 16
2.3. Bor katkılı elmas (BDD) elektrot……..... 17
2.4. Saptama sınırının hesaplanması……..... 20
3. MATERYAL ve YÖNTEM…… 21
3.1. Materyal…….. 21
3.2. Yöntem…. ……. 22
3.2.1. BDD elektrodun temizlenmesi…… 22
3.2.2. MWCNT/BDD elektrodun Hazırlanması……..... 22
3.2.3. Elektrokimyasal ölçümler…… 22
3.2.4. Modifiye edilen elektrotların saklanması…… 23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA……... 24
4.1. Metildopa' nın yalın BDD elektrot yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışları …… 24
4.2. Metildopa'nın MWCNT/BDD elektrot yüzeyindeki voltametrik davranışları……..... 25
4.2.1. Tarama hızının metildopanın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi …… 26
4.2.2. pH' nın metildopanın pik potansiyeline etkisi…….. 28
4.2.3. MWCNT/BDDE yüzeyinde metildopanın kalibrasyonu eşitliği ……. 30
4.2.4. Askorbik asit (AA) varlığında metildopa'nın MWCNT/BDD elektrot sistemi ile saptanması …… 32
4.2.5. Sabit askorbik asit (AA) ve asetaminofen (ACT) konsantrasyonu varlığında metildopanın yalın ve MWCNT/BDDE yüzeyinde saptanması …….. 34
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……..…… 38
5.1. Sonuçlar…….. 38
5.2. Öneriler……..…. 39
KAYNAKLAR…… 40
ÖZGEÇMİŞ……..…… 43

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERLE MODİFİYE EDİLEN BOR KATKILI ELMAS ELEKTROTLAR İLE ASKORBİK ASİT VE ASETAMİNOFEN VARLIĞINDA METİLDOPA TAYİNİ

Songül ARDA

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2015, Sayfa: 43

Karbon nanotüplerle modifiye edilmiş bor katkılı elmas elektrotlar kullanılarak ilaç örneklerinde metildopanın, hızlı, güvenilir ve duyarlı bir şekilde saptanması için elektroanalitik yöntemler geliştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüplerle modifiye edilen bor katkılı elmas elektrotu metildopanın yükseltgenmesine çok yüksek bir elektrokatalitik etki göstermiş ve akım cevabında belirgin bir artış sergilemiştir. Elde edilen modifiye elektrot pH'sı 3.0 olan 0.1 M fosfat tamponunda (PBS) metildopanın saptanmasına uygulanmıştır. Saptama sınırı 2.28 $x10^{-8}$ M olan kalibrasyon grafiği 2.84×10^{-7}-4.67×10^{-6} M konsantrasyon aralığında doğrusaldır. Karbon nanotüplerle yüzey modifikasyonu türlerin yükseltgenmesi için gereken potansiyeli düşürmüş, voltametrik davranışları geliştirmiş ve metildopanın tekrarlanabilir bir şekilde saptanmasına imkân vermiştir. Hazırlanan modifiye elektrot sistemi ilaç örneklerine mükemmel bir şekilde uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Elektrokimyasal sensör, Metildopa karbon nanotüp, bor katkılı elmas elektrot, askorbik asit, asetaminofen

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF METHYLDOPA IN THE PRESENCE OF ASCORBIC ACID AND ACETAMINOPHEN USING BORON DOPED DIAMOND ELECTRODES MODIFIED WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

Songül ARDA

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Year: 2015, Page: 43

Electroanalytical methods were developed for the rapid, reliable and sensitive determination of methyldopa in pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. The boron doped diamond electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes showed a high electrocatalytic effect towards the oxidation of methyldopa and exhibited a marked enhancement of the current response. The modified electrode was used for the determination of methyldopa in 0.1 M phosphate buffer solution (PBS) at pH 4.0. The calibration curve is linear in the concentration range from $2.84\times10^{-7}$to 4.67×10^{-6} M with a detection limit of $2.28\text{x}10^{-8}$ M. The surface modification with MWCNT served to reduce the potential required to oxidize species, improve voltammetric behaviour and enables a reproducible detection for methyldopa. The modified electrode system has successfully been applied to the pharmaceutical formulations.

KEY WORDS: Electrochemical sensor, methyldopa carbon nanotubes, boron doped diamond electrode, ascorbic acid, acetaminophen

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her safhasında desteğini esirgemeyen ve bilgi birikimlerini benimle paylaşan çok değerli hocam ve danışmanım sayın Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU' na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Çalışma boyunca tecrübelerini bizimle paylaşan sayın Araş. Gör. Ayşegül KUTLUAY BAYTAK'a çok teşekkür ederim. Aynı çalışma ortamını paylaştığım laboratuvar arkadaşım Tuba KARAGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım. Maddi, manevi desteklerini benden bir an olsun esirgemeyen, emeklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, canım aileme ve sevgili eşim SERDAL DURSUN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca Dollvet Veteriner Aşı Üretimi San. ve Tic. A.Ş 'da sorumlu yetkilileri Uzm. Dr. Hüseyin ZENGİN ve Uzm. Dr. Nilay ÜNAL'a desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Metildopanın molekül yapısı……..... 2
Şekil 2.1. Biyosensörün çalışma prensibi ……. 7
Şekil 2.2. Biyosensörün yapısı...…….. 8
Şekil 2.3. Biyosensörün şematik görünümü ……. 8
Şekil 2.4. Fullerennin yapısı…….. 9
Şekil 2.5. Tek katmanlı karbon nanotüp…….. 10
Şekil 2.6. Çok katmanlı karbon nanotüp…….. 11
Şekil 2.7. Voltametri çeşitleri……..... 13
Şekil 2.8. Kare dalga voltammogramı……... 15
Şekil 2. 9. Dönüşümlü voltamogram……. 16
Şekil 2.10. Üçlü elektrot sistemi…… 17
Şekil 2.11. H2SO4 çözeltisindeki çeşitli elektrotlar için dönüşümlü voltametri ……. 19
Şekil 2.12. BDD ve Pt elektrotların dönüşümlü voltametrisi……..... 20
Şekil 2.13. Katı ince levha BDD elektrot…….. 21
Şekil 4.1. 3.0×10^{-6} M metildopanın yalın BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS pH 3.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50mV/s…..... 25
Şekil 4.2. 3.0×10^{-6} M metildopa MWCNT/BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS pH 3.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s…… 26
Şekil 4.3. 0.1 M PBS pH 3.0' da 3.0×10^{-6} M metildopanın MWCNT/BDDE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: 50 mV/s; 75 mV/s; 100 mV/s; 125 mV/s; 150 mV/s; 175mV/s; 200mV/s. Denge zamanı: 5 s…….. 28
Şekil 4.4. BDDE yüzeyinde metildopanın pik akımına tarama hızının etkisi……..... 29
Şekil 4.5. BDDE yüzeyinde 3×10^{-6} M metildopanın farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları. Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit 0.1 M PBS pH' ları: 8.0; 7.0; 6.0; 5.0; 4.0;3.0…….. 30
Şekil 4.6. BDDE yüzeyinde metildopanın pik potansiyeline pH etki……... 31
Şekil 4.7. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS'de BDDE yüzeyinde metildopanın artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları. Metildopa konsantrasyonları; 2.84 x 10^{-7} M; 4.03 x10^{-7} M; 7.35 x10^{-7} M; 1.02 x10^{-6} M; 1.41 x10^{-6} M; 2.06 x10^{-6} M 2.51 x10^{-6} M; 2.96 x10^{-6} M; 4.67 x10^{-6} M. Tarama hızı 50 Mv/s Denge süresi: 5 s….. 32
Şekil 4.8. Metildopa'nın artan konsantrasyonlarına karşı pik akımın grafiği…..……. 32
Şekil 4.9. 1.2×10^{-5} M AA ve 2.4×10^{-6} M metildopa karışımının MWCNT/BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramı. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS. Tarama hızı: 50 mV/s…… 34
Şekil 4.10. 1.2×10^{-5} M AA ve 2.4×10^{-6} M metildopa karışımının yalın BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramı. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS. Tarama hızı: 50 mV/s……. 34
Şekil 4.11. MWCNT/BDDE yüzeyinde**,** 1.2×10^{-5} M AA varlığında farklı metildopa konsantrasyonlarının dönüşümlü voltammogramları. Metildopa konsantrasyonları: (a) 7.9×10^{-7} M (b) 1.6×10^{-6} M (c) 2.4×10^{-6} M (d) 3.2×10^{-6} M (e) 4.0×10^{-6} M (f) 4.7 $\times10^{-7}$ M. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS. Tarama hızı: 50 mV/s…… 35
Şekil 4.12. 1.56×10^{-5} M AA, 3.90×10^{-5} M ACT ve 2.35×10^{-6} M metildopa karışımının yalın BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 3.0. Tarama hızı: 50 mV/s……. 36
Şekil 4.13. 1.56×10^{-5} M AA, 3.90×10^{-5} M ACT ve 2.35×10^{-6} M metildopa karışımının MWCNT/BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 3.0. Tarama hızı: 50 mV/s……. 37
Şekil 4.14. BDDE yüzeyinde 1.56×10^{-5} M AA ve 3.9×10^{-5} M ACT sabit konsantrasyonunda metildopanın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları. pH 3.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s. Metildopa konsantrasyonları; 1.6x10^{-6} M; 2.4x10^{-6} M; 3.1x10^{-6} M; 4.0x10^{-6}M…… 38

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. MWCNT/BDDE yüzeyinde metildopaya ilişkin önerilen reaksiyon. …… 26

SİMGELER DİZİNİ

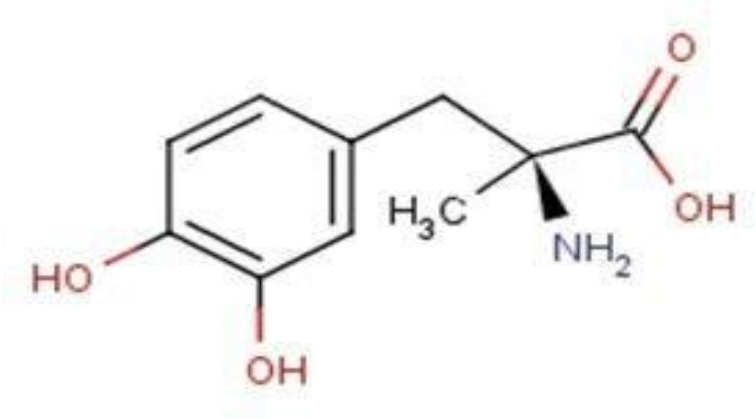
A	Elektrot yüzey alanı (cm^2)
AA	Askorbik Asit
ACT	Asetaminofen
Ag/ AgCl	Gümüş-gümüş klorür
Au	Altın
BDDE	Bor katkılı Elmas Elektrot
C	Konsantrasyon
CNT	Karbon nanotüp
Co ve Cr	Tepkimedeki ürünlerin konsantrasyonları (mol/L)
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Difüzyon kat sayısı (cm^2/sn)
DCE	Damlayan cıva elektrot
DKE	Doygun kalomel elektrot
DPP	Diferansiyel puls polarografi
DTV	Doğrusal taramalı voltametri
Epa	Anodik pik potansiyeli
Epc	Katodik pik potansiyeli
E^0	Redoks tepkimesi için standart potansiyel
F	Faraday sabiti (96497 culon/mol elektron)
GC	Camsı karbon elektrot
Hg	Cıva
H2SO4	Sülfürik asit
LB	Langmuir-Blodgett
Ipa	Anodik pik akımı
Ipc	Katodik pik akımı
i_1	İleri puls
i_2	Geri puls
m	Kalibrasyon grafiği eğimi
MAO	Monoamin oksidaz
MD	Metildopa
MWNT	Çok Katmanlı Nanotüp
n	Elektron sayısı
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
Pt	Platin
R	Gaz sabiti (8,314 JK^{-1} mol^{-1})
SAM	Kendiliğinden oluşan tabaka
s_{bl}	Standart sapma
S_{bl}	Standart sapma tanık sinyali
Sm	Belirlenen en küçük ortalama analitik sinyal
SWNT	Tek katmanlı nanotüpler
SWV	Kare dalga voltametrisi
T	Sıcaklık (K^0)
V	Tarama hızı (V/sn)
ΔEp	Pik potansiyelleri arasındaki fark

1. GİRİŞ

Metildopa, hipertansiyon ve yüksek kanbasıncının tadavisinde kullanılan antihipertansif ilaç olup, kan damarının çapını düzenlediğinden kanın vucutta rahatlıkla akabilmesini sağlar. Hipertansiyon önlem alınmadığı sürece vucudumuzda ciddi zararları olup kandamarları, kalp hastalıkları, böbrek yetmezliği, görme kaybı ve felç gibi ciddi sorunlara sebeb olur.

1950 yılında bilim adamları kan basıncının düşürücü etkilerini araştırarak hipertansiyonun ilaçla tedavi devrini başlatmıştır. İlk ilacı bir Brezilyalı bilim adamı üzerinde yapılan çalışmada venomunun kan basıncını düşürmesiyle antihipertansif olan ilk ilaç 'kartropril' bulunmuştur. 1990 yılında sonra yaşlı hastalar üzerindeki çalışmalarda hipertansiyonun tedavisiyle kroner kalp hastalığınında azalabileceği umut vermekteydi.

Kaliteli ilaç üretimi için, bileşimindeki etken maddelerin bilinmesi gerekir. İlaçların özellikle biyolojik, fiziksel ve kimyasal özelliğinin araştırılması ve metildopayla etkileşime girebilen maddelerin alınmaması gerektiği bilinmelidir. Metildopayla birlikle kullanılan monoamin oksidaz (MAO) inhibitürleri kan basıncının artırmasıyla vucutta çeşitli problemre yol açar bunlar baş ağrısı, halsizlik, ağızda kuruluk ve kan yetmezliği gibi ciddi zararları vardır. Antihipertansif etkisinin artmasıyla metil dopanın metotrimeprazin ile alınmaması, hipertansiyonun oluşumuyla da metildopanın noreadrenalin ile birlikte alınmaması gerektiğini bilinmesi sağlığımız açısından son derece önemlidir. Metildopanın molekül yapı (Şekil 1.1.) gösterildiği gibidir.



Şekil 1.1. Metildopanın molekül yapısı

Metildopa gibi maddelerin konsantrasyonlarındaki artma veya azalma ciddi saglık problemlerine yol açar. Bu yüzden bu tür ilaçların doğru, duyarlı ve hassas bir yöntemle saptanması gerekir. Çalışmalarımızda bor katkılı elmas elektrotları karbon nanotüp ile modifiye edilerek yeni bir elektrokimyasal sensör elde edilmiştir. Modifiye edilemeyen yani yalın elektrotlara göre saptanması oldukça kolaydır. Moleküllerin duyarlı, hassas, doğru ve tekrarlanabilir bir şekilde saptanması bilimsel ve tıbbi açıdan çok önemlidir.

Bilim dünyasında önemli yeri olan elektrokimyasal sensörler yüksek duyarlılığıyla son yıllarda önemli bir yer edinmiştir. Bor katkılı elmas elektrotların yüzeyleri kimyasal yoldan değişip yeni modifiye elektrotlar hazırlanmasıyla yeni araştırma alanları olmuştur. Karbon nanotüpler, nano yapıdaki elektrotlarda çok az miktardaki maddelerin bile saptanması yapılabilmektedir. Kimyasal moleküllerin etkileşimi nanotüpe aktarılan akım sayesinde molekülün kimliği tespit edilebiliyor. Karbon nanotüpler 1985 yılında Richard Smalley tarafından bulunup nanotüpler 1991 yılında ise ortaya çıkmıştır. Çalışmamızda karbon nanotüplerin sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı nano yapıdaki sensörler küçük ve basit yapıda olup oda sıcaklığında çalışılabilmektedir. Karbon nanotüpler seçiciliği, çok hafif, dayanıklı ve takrarlanabilirlik özelliklerin olmasıyla geleceğin teknolojilerinin geliştirilmesi çalışılmıştır.

Biyosensörlerin geliştirilmesinde karbon nanotüpler (CNT) elektrokatalitik aktivite sağladığından ve minimum hatayla kullanılan cazip metaryeldir (Yang ve ark., 2006). Aynı zamanda karbon nanotüpler tersinirlik, duyarlılık, saptama limiti ve yanıt süresi bakımından biyosensör olarak mükemmel oldukları bulunmuştur (Yang ve ark., 2006). Bu çalışmamızda çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilen bor katkılı elmas elektrot kullanılarak metildopanın elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Metildopa, sinir hareketlerini organlara taşımayı sağlayan kimyasal maddelerdir. Bu yüzden kalp hastalıklarında ve ameliyathanelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilim dünyası sinir iletiminin saptanmasi ve ölçülmesi sinir sistemi aktivitesinin değerlendirilmesine ve birçok hastalığın tespitinde kolaylık sağlanmıştır (Fotopoulou ve ark., 2002). Bilim adamlarının çalışmalarında sinir iletimini sağlayan moleküller üzerinde durmuştur (Zen ve ark., 2004; Zhao ve ark., 2001; Jin ve ark., 2004; Zhao ve ark.; 2002; Zhu ve ark., 1999). Bu molekül tayininde HPLC cihazı kullanılmıstır (Waarmann ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2003; Li ve ark., 2003), florometri yöntemiyle araştırmalar yapılmış (Yang ve ark., 1998; Salem, 1999; Zhu ve ark., 2003) ve 2001 yıllarda spektrofotometrik üzerindeki çalışma (Nagaraja ve ark., 2001) metotları kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerlede sinir iletimini sağlayan moleküllerin tayini gerçeklestirilebilir.

2.1. Modifiye elektrotlar

Modifiye elektrotlarda, maddeler kendiliğinden vaya dışardan bir etkiyle elektrot yüzeyine tutunabilirler. Bu elektrot yüzeyinde tamamen kaplanan madde başka bir madde üzerindede tabaka oluşturabilirler. Bilim adamların araştırmalarına göre, kendiliğinden oluşan tabaka (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemleri ile sübstrat yüzeylerine moleküller çoklu veya tekli tabaka şeklinde kolayca tutturabilir (Peterson, 1990). Böylece modifiye haline getirilen yeni elektrot yüzeyleri geniş bir çalışma aralığı ve yüksek bir seçimlilik kazanır. Bu işlemler yapılırken elektron iletkenliğinin kaybettirmemesi gerektiği bilinmelidir. Modifiye edilen madde iletken olmalıdır. Modifiye edilen elektrot yüzeyine tutunan maddeler elektroaktif özellikteyse yükseltgenme ve indirgenme gözleyebiliriz (Brown ve ark., 1977). Ayrıca bilim adamları elektrot yüzeyindeki oksitlenmeyi ve kirlenmeyi önlemek için elektrotların yüzeyleri modifiye edilebileceğini söylemiş (Chia ve ark., 1984). Çalışma yapılacak olan elektrot yüzeyineki istenmeyen reaksiyon oluşumunu engellemek için elektrot yüzeyi modifiye edilir (Murray, 1984; Finklea, 1996).

Modifiye edilen elektrotlar elektrotanalitik kimya alanında önemli gelişmelerden biridir (Wang ve ark., 2006). Kimyasal olarak modifiye edilmeyen yani yalın bi elektrotta molekül saptanması güç olabilir, modifiye edilen elektrot sistemiyle molekül tayini kolaylıkla yapılabilir (Zhao ve ark., 2001; Roy ve ark., 2003; Ohnuki ve ark., 1983; Wang ve ark., 2006; Selvaraju ve ark., 2003; Gu ve ark., 2004; Zen ve ark., 1999).

2.1.1 Elektrotların kimyasal modifikasyonu

Elektrot meteryalin sınırlayıcı yük transferini gerçekleştirebilmesiyle çeşitli yöntemlerle yük transferleri ortaya çıkar örneğin elektrot meteryalinin yük transferi iletkenlik bantlarındaki pozitif boşlukların taşınmasıyla gerçekleşir.

1984 yılında Murray tarafından kimyasal olarak modifiye edilen elektronların hazırlanması ve karekterizasyonu ilgili çalışmasında görülmüştür (Inzelt, 1994). 1974' lerin ortalarına kadar platin (Pt), altın (Au), karbon (C) ve cıva (Hg) elektrot meteryalleri kullanmakla sınırlıydı bu elektrotların mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması dolayısıyla çok kullanılmasına olanak sağlıyordu. Aynı zamanda bu elektrotlar kullanıldığı süre boyunca elektrodun yüzey özelliklerinin değişmemesini sağlar.

2.1.2. Elektrot kaplaması

Çeşitli elektrot kaplama yöntemleri vardır. Birincisi moleküllerin kovalent bağlarla elektrot üzerinde yer aldığı ve organosilanlar modifikasyon için en yaygın reaktif olmasıdır digeri ise elektrot yüzeyi iletken kalın bir polimer tabakasıyla kaplanmasıdır. Son olarakta modifikasyon yöntemleri olan aromatik bileşiklerin ve polimerin tersinmez adsorbsiyonudur.

2.1.3 Elektrokimyasal biyosensörler

Doksanlı yıllarda yapılan çalışmada kimyasal bileşiklerin konsantrasyonlarına bağlı olarak seçici ve tersinir olarak olarak cevap veren elektriksel sinyaller oluşturur

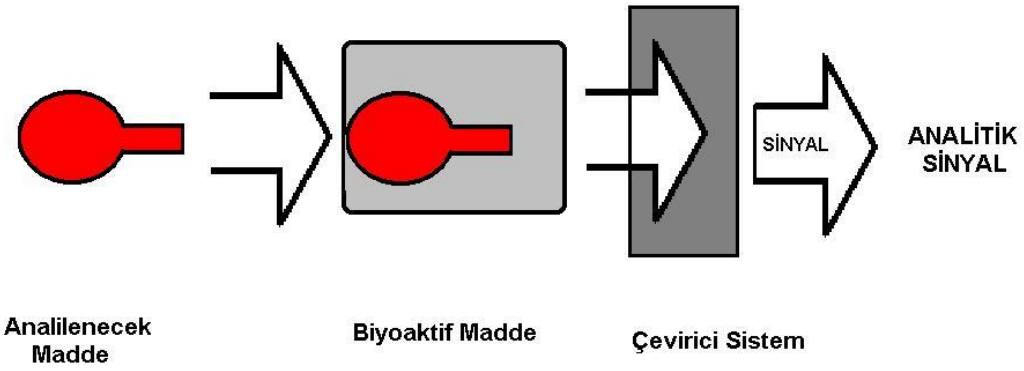
(Camman ve ark., 1991). Elektrokimyasal sensörler çeşitli biyolojik maddelerin yani hücre, nükleik asitler, mikroorganizmalar, enzim, doku, antikor vb maddelerin eklenmesi yaygın olarak kullanılan biyosensörler oluşur (Turner, A.P.F 1987). (Şekil 2.1.)'de görüldüğü gibi.



Şekil 2.1. Biyosensörün çalışma prensibi

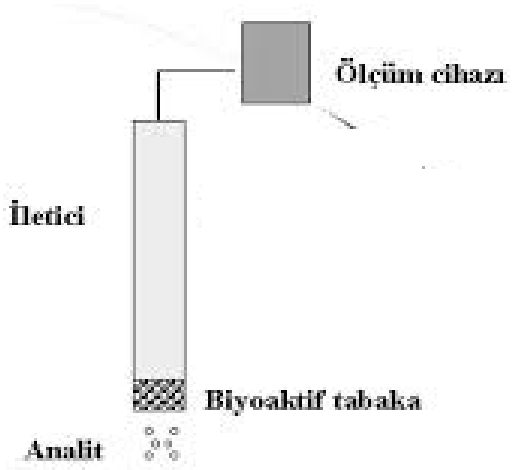
Elektrokimyasal sensörler numune içerisinde bulunan maddelerden spesifik olan maddeyi algılayabilmesidir. Elektrot kullanılarakta yapılabilir. Biyosensörleri üç sınıfa ayırabiliriz potansiyometrik biyosensör, kondüktometrik biyosensör, amperometrik biyosensördür. Potansiyometrik biyosensör; potansiyelin ölçülmesine dayanır. Kodüktometrik biyosensör; reaksiyon sonrasındaki iyonları ayırma işlemidir. Aynı zamanda iletkenlik değişiminide ölçer. Amperometrik biyosensör; yükseltgenme ve indirgenmenin olmasıyla buradaki akımı ölçer.

Biyosensör; analizini yapmak istediğimiz analitleri inceleyen kücük algılayıcı cihazdır. Biyosensörler üç bileşenden oluşur. (Şekil 2.2.)'deki gibi. Birincisi seçici olan kısım analiz olacak maddeyi tanır. İkinci kısım tanıma olayını sayısal veriye çevirir. Üçüncü kısımda ise fizikokimyasalı elektrik sinyale çevirir bu sinyaller okunabilir ve kaydedilebilir (Coulet, P. R., 1991; Pividori ve ark., 2000)



Şekil 2.2. Biyosensörün yapısı

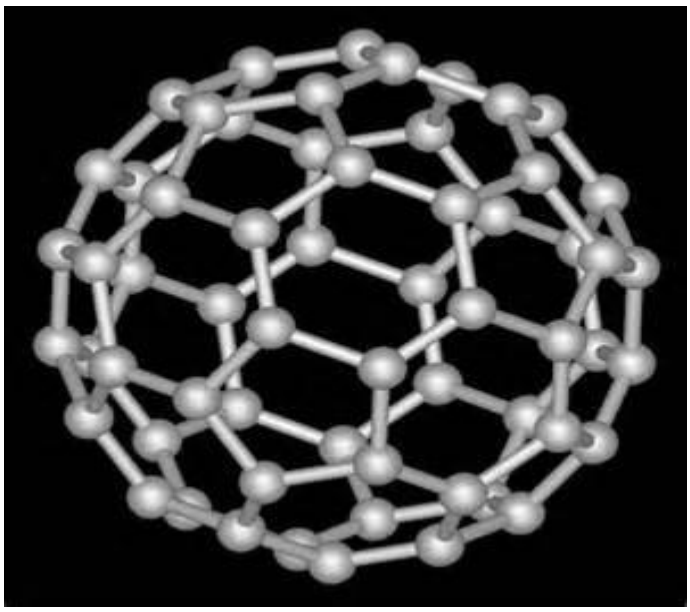
Biyosensörlerden olmasını istediğimiz özelliklerden biri seçici olmasıdır. Tekrar tekrar yaptığımız çalışmalarda yapılan birçok ölçümlerin yakın olmasıyla tekrarlanabilirlik özellikte olması vazgeçilmezdir. Biyosensörlerin stabilitesi tekrarlanabilirliği ve kalibrasyon sıklığı sensörün ömrünü etkilemektedir. İdeal bir biyosensör için yüksek duyarlılık vazgeçilmezdir belirli maddelere karşı yüksek duyarlılık gösterir. Biyosensörler geniş ölçüm aralığı, kısa sürede cevap verme zamanı, hızlı geri dönme ve kısa sürede sonuç alınmasıyla biyosensörleri yaygın bir şekilde kullanmamıza olanak sağlıyor. Teknolojinin ilerlemesiyle sensörlerin maliyet açısından ucuz olması dolayısıyla çok miktarda üretilebiliyor. Biyosensörün şematik görünümü (Şekil 2.3.)'de gösterebiliriz.



Şekil 2.3. Biyosensörün şematik görünümü

2.1.4 Karbon nanotüp destekli elektrotlar

Korbon nanotüplerin üstün özelliklerinden dolayı bilim adamlarının üzerinde durduğu nano yapılardır. 1980 yılında karbonun sadece üç tanesi biliniyordu grafit, elmas ve amorf. 1985 yılında ise Harold Kroto ve arkadaşlarıyla çeşitli çalışmalar yürütürken raslantı sonucu fullerenleri keşfetmiştirlerdir. Fullerenlerin yapısı sadece karbondan oluştuğunu ve içi boş bir top şeklini andıran moleküllerden oluştuğunu ve aynı zamanda fullerenlerin yarı iletken ve süper iletken gibi çeşitli özelliklerini keşfetmişlerdir. Fullerennin yapısı (Şekil 2.4.)' de gösterebiliriz.

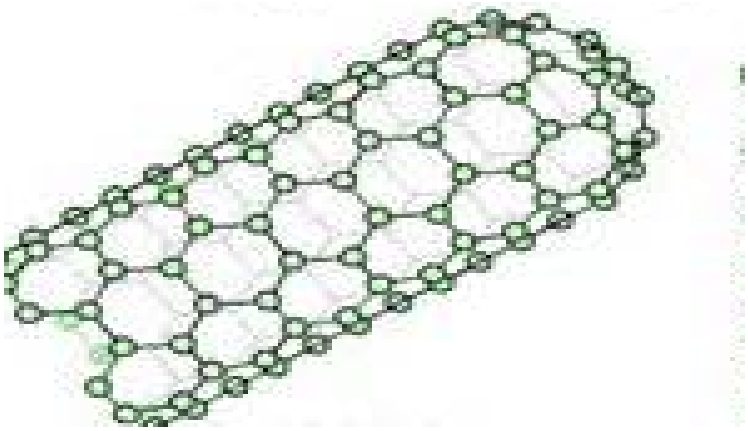


Şekil 2.4. Fullerennin yapısı

Nonotüpler 1991 yılında Sumio Lijima tarafından ilk kez keşefedilmiştir. Lijima' nın laboratuvar çalışmasında karbon nanotüplerin daha büyük miktarda ark buharlaştırma yöntemiyle üretilebildiğini bulmuştur. Yalnız bu yöntemle sadece çok katmanlı nano tüplerle üretilebileceğini bulmuş. 1993 yılında ise Donald Bethune tek katmanlı nanotüpleri bulmuştur ve tek katmanlı nanotüplerin daha büyük hacimde üretim için çeşitli yöntemler geliştirmiştir. Bunlar ark buharlaştırma tekniği, kesikli

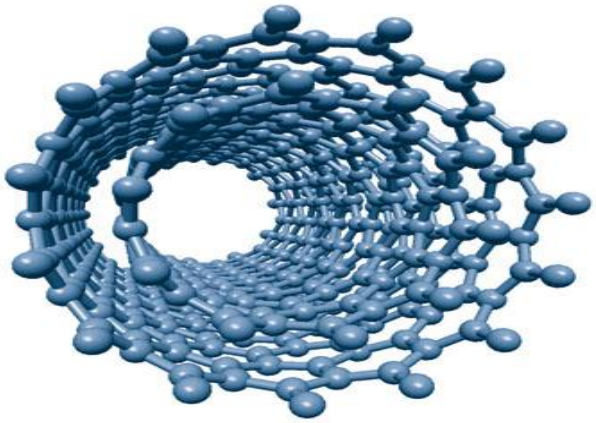
lazer ile buharlaştırma tekniği ve kimyasal buhar biriktirme teknikleri üzerindeki çalışmaların başarılı olduğu görülmüştür. Karbon nanotüpler tek katmanlı nanotüpler (SWNT) ve çok katmanlı nonotüp (MWNT) olmak üzere ikiye ayrılır.

Tek katmanlı nanotüpler; daha çok karbon atomu içeren silindir şeklindeki karbon allotropudur (Şekil 2.5.) gösterildiği gibi. Aynı zamanda tek katmanlı yapıya grafen de denilir. SWNT' ler genelde 0,4 nm çapında ve 100 nm uzunlugunda olup iki ucu kapalıdır grafitin yüzeyini kıvırmasıyla tek katmanlı nanotüp elde edilir. Tekduvarlı karbon nanotüpleri (SWNT) modifiye edilen camsı karbon elektrotu incelemiş (Wang ve ark., 2001).



Şekil 2.5. Tek katmanlı karbon nanotüp

Çok katmanlı nanotüpler (MWNT) ise birden fazla grafitlerin üst üste getirilip katlanmasıyla çok katmanlı karbon nanotüpler elde edilir. İki katman arasındaki uzaklık 0,34 nm kadardır. Çok katmanlı karbon nanotüpün yapısı (Şekil 2.6.)' da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Çok katmanlı karbon nanotüp

2.2. Voltametri

Voltametri elektrodun polarize olduğu durumlarda hücreden gecen akımın ölçülmesinine dayanan elektroanalitik metottur. Voltametri yükseltgenme ve indirgenme olayların incelenmesinde, adsorbsiyon, elektron aktarım olaylarını ve molekül oksijen tayini gibi birçok alanda kullanılır. Aynı zamanda yüzey alanı mikrometrekareden de küçük elektrotlar kullanılır (Skoog ve ark., 1996). Voltametri platin, cıva, altın ve grafit gibi çeşitli indikatör elektrotlar kullanılır. Çekoslovak kimyacı Yaroslav Heyrovsky ilk olarak 1920 yılında polagrafinin buluşuyla voltametrinin alanı geliştirilmiştir. Polarografinin voltametriden farkı damlayan cıva elektrodun kullanılmasıdır (DCE). Damlayan cıva elektrodun iç çapı 0,05-0,08 mm olan kılcal borudur. Birçok bilim adamları tarafından halen kullanılan voltametri adsorbsiyon olayları yanı sıra yükseltgenme ve indirgene olayları gerçekleşir. Nerst eşitliği tersinir reaksiyonlarda kullanılabilir.

$$O + ne^- \text{<----> } R$$

Yukardaki reaksiyonda; O yükseltgenmiştir (oksitlenme) ve R' de indirgenmiş (redüklenmiş) şeklini ifade eder.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_O}$$

E^0; Redoks tepkimesi için standart potansiyel

R; Gaz sabiti (8,314 JK^{-1} mol^{-1})

T; Sıcaklık (K^0)

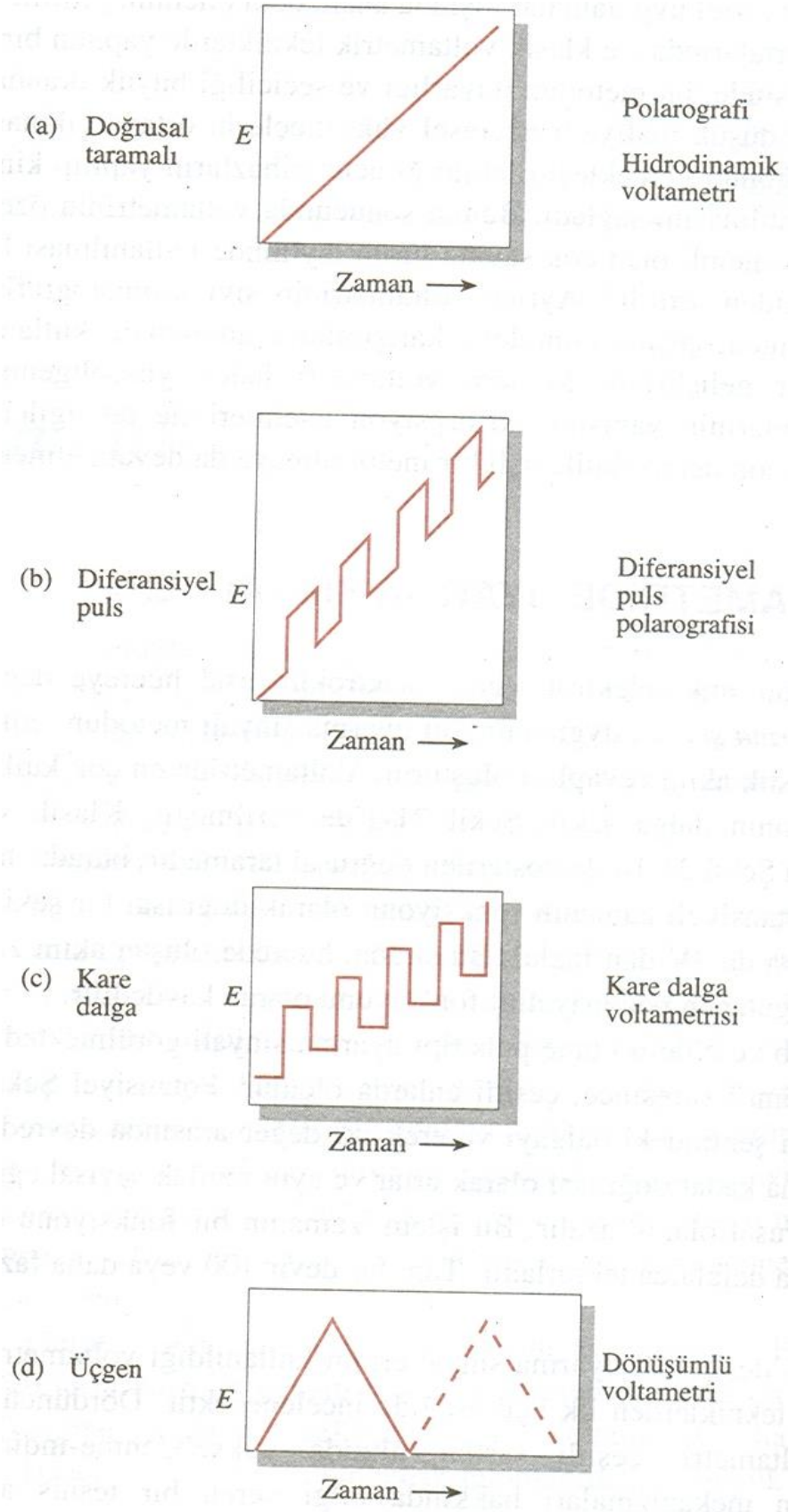
n; Elektron sayısı

F; Faraday sabiti (96497 culon/mol elektron)

Co ve Cr; Tepkimedeki ürünlerin konsantrasyonları (mol/L)

2.2.1. Voltametri uyarma sinyalleri

Voltametrik işlemde kullanılan uyarma sinyalleri dogrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen sinyallerdir aşağıdaki (Şekil 2.7.)' de görülmektedir. Voltametride çalışma elektrodun gerilimi değişirken akım ölçülür. Elektrotta zamanla farklı gerilimler uygulanarak elde edilen potansiyellere uyarma sinyali denir.



Şekil 2.7. Voltametri çeşitleri

2.2.1.1. Doğrusal taramalı voltametri

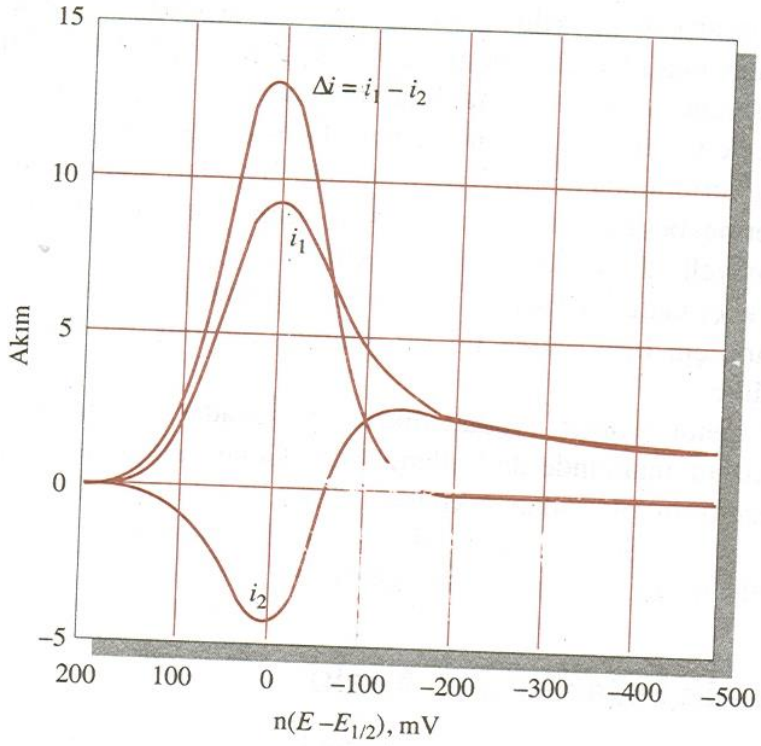
Doğrusal taramalı voltametri (DTV), çalışma elektrodu ile referan elektrot arasındaki akımı ölçer. Mikroelektrodun referas elektrota karşı bir potansiyelin olduğunu ve aynı zamanda Pologrefik voltametri ve hidrodinamik voltametri metotları bu uygulamaya dayanır (Skoog ve ark., 1996).

2.2.1.2. Diferansiyel puls polarografi

Bu çalışmada ağır metal iyonlarının derişimlerini inceler bu voltametrik yöntemin tayin sınırı 10^{-7}-10^{-8} M aralığında değişmektedir. Diferansiyel puls polarografide genellikle kantitatif analizlerin tayininde kullanılır. Ayrıca diferansiyel puls polarografi (DPP) pik akımı konsantrasyonuyla doğrusal olarak artar.

2.2.1.3. Kare dalga voltametrisi

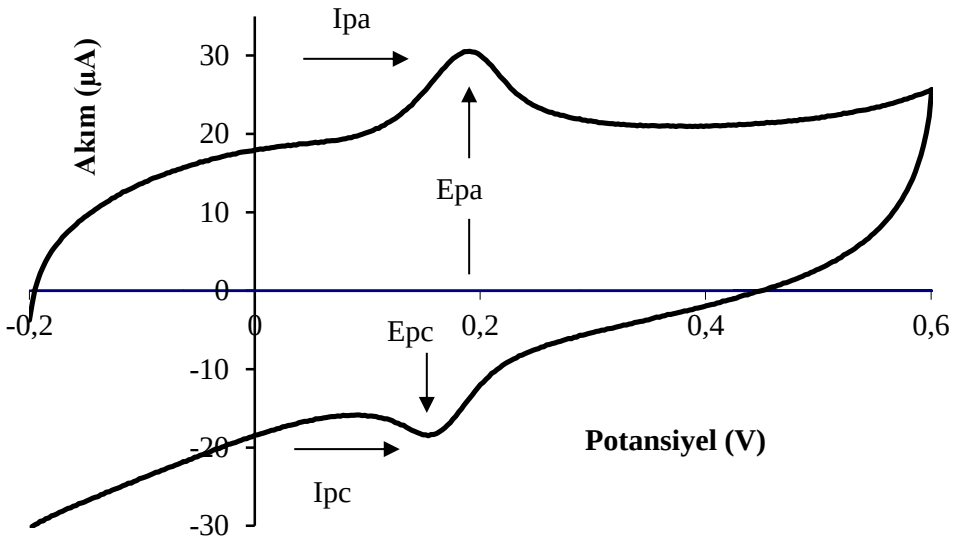
Adsorbsiyon olayların araştırılması 1930 yılında Kemula tarafından çalışılmış, yalnız analitik yönünden ilerlemiyi 1952 yılında Fujinaga ve arkadaşları tarafından fark edilmiştir. İlk defa Barker tarafından hem cihaz hem teorik olarak geliştirilmiştir. Elektrotlar üzerindeki çalışmaları ise (Osteryoung, 1985) gerçekleştirmiş. Kare dalga voltametrisi (SWV), son derece hızlı ve duyarlı olmasıyla damlayan cıva elektrot dedektörü kullanılır. Tayin sınırı 10^{-7}-10^{-8} M aralığında olup tayini 10 ms gibi kısa bi sürede voltammogramı elde edilir. (Şekil 2.8.)'deki voltammogramda, ileri puls bir katodik akımı (i_1) geri puls da bir anodik akımı (i_2) ifade etmektedir. Buradaki akım farkları derişimle doğru orantılı olup bize kare dalga voltammogramları verir.



Şekil 2.8. Kare dalga voltammogramı

2.2.1.4. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), bilim dünyasında en çok kullanılan elektroanalitik tekniktir. Gerilimin bir fonksiyonu olarak akım ölçülür. Analiz edilecek olan bir veya birden fazla analitin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonların gerçekleşiği aralıktır. Dönüşümlü voltametrinin duyarlılığı 10^{-5}M ile sınırlıdır aynı zamanda dönüşümlü voltametri akımı az olduğu alanda çalışır. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında en önemli parametre tarama hızıdır. Bu yüzden pik akımı ve tarama hızı değişimlerinden adsorbsiyon olayların incelenmesi, difüzyon olayların araştırılması ve elektron aktarım mekanizmaların incelenmesinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılır.



Şekil 2. 9. Dönüşümlü voltamogram

Negatif potansiyele doğru tarama yapılırsa ileri tarama, eğer tersi yönde tarama yapılıyorsa geri tarama denir. Taramalar pozitif yöndede olabilir negatif yöndede olabilir (Şekil 2.9.)' deki tarama hızı her iki yönde de 50 mV/s' dir. Dönüşümlü voltammogramdaki en önemli parametrelerin tanımları;

Epa: Anodik pik potansiyeli
Epc: Katodik pik potansiyeli
Ipa: Anodik pik akımıdır
Ipc: Katodik pik akımı ile tanımlayabiliriz.

Tesinir reaksiyonlarda anodik pik akımı ve katodik pik akımı mutlak değerce eşittir. Tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔEp), dönüşümlü voltamogramdaki indirgenme ve yükseltgenme arasındaki pik gerilim farkıdır. Pik potansiyel farkı ise 0,059/n' dir, n ise yarı reaksiyondaki elektron sayısıdır.

$$E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n}$$

25 °C'deki Randles-Sevcik eşitliği ve buradaki terimlerin açıklamaları;

$$I_p = 2.686x10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2}$$

İp: Pik akımı

n: Transfer edilen elektron sayısı

A: Elektrot yüzey alanı (cm^2)

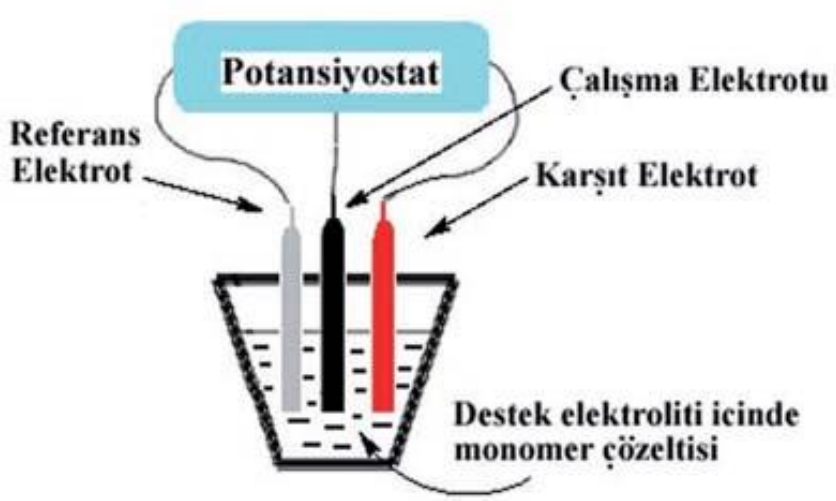
D: Difüzyon kat sayısı (cm^2/sn)

C: Konsantrasyon

V: Tarama hızı (V/sn)

2.2.2. Voltametride hücre kurulumu ve elektrotlar

Voltametrik analiz üçlü elektrot sisteminden oluşur. Bunlar çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrotlardır. (Şekil 2.10.) gösterildiği gibi Elektro yükseltgenme olayında anot çalışma elektrodudur, katot ise karşıt elekrottur (Schwars ve shain, 1963).



Şekil 2.10. Üçlü elektrot sistemi

Çalışma elektrotları, bu elektrot sisteminde genellikle yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonların oluştuğu aşamadır. Bu elektrotlar genellikle camsı karbon, altın ve platinden yapılır. Çalışma elektrotları genellikle 1mm ve 3mm çapında üretimi olur.

Referans elektrotlarında ise genellikle doygun kalomel elektrot (DKE) ve (Ag/AgCI) gümüş-gümüş klorür elektrotları kullanılır. Referans elektrotlarında deney boyunca potansiyeli sabit kalan elektrottur. Aynı zamanda çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmekle görevlidir.

Yardımcı elektrotta potansiyel büyüklüğünü analiz eden elektrottur. Yardımcı elektrot bir diğer değişle karşıt elektrot ve ikincil elektrot olarakta adlandırabiliriz. Bu elektrot iletken bir malzemeden yapılabilir yalnız analiz edilecek olan maddeyle tepkime vermemesi gerekir. Akım, yardımcı elektrot ile çalışma elektrodu arasında gerçekleşir.

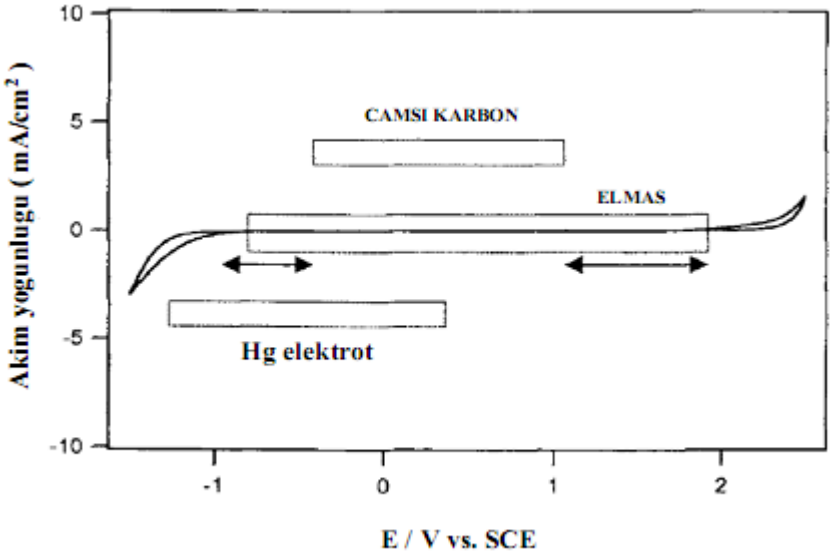
2.3. Bor katkılı elmas (BDD) elektrot

Bu elektrotlar kararlı bir yapıda olup, düşük akım ve geniş bir potansiyel aralığına sahiptir, karbon elektrot, cıva (Hg) elektrotlarına göre bor katkılı elmas elektrot yeni bir alternatiftir bilim adamları bu elektrotlar üzerinde çeşitli çalışmaları olmuştur.

Bilim adamların benzen üzerindeki çalışmalarında camsı karbon elektrodu yerine bor katkılı elmas elektrot kullanmış ve bor katkılı elmas elektrottun daha dayanıklı olduğunu görmüşler (Oiveıra ve ark., 2007).

Voltametrik çalışmalarda camsı karbon elektrot (GC) ile bor katkılı elmas (BDD) elektrot kullanılarak 2,6-dimetoksifenol ve 1,3,5 trimetil benzen gibi bileşikleri çeşitli (bazik, asidik ve nötral) ortamlarda dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Deney sonucunda görülüyorki bor katkılı elmas elektrot camsı karbon

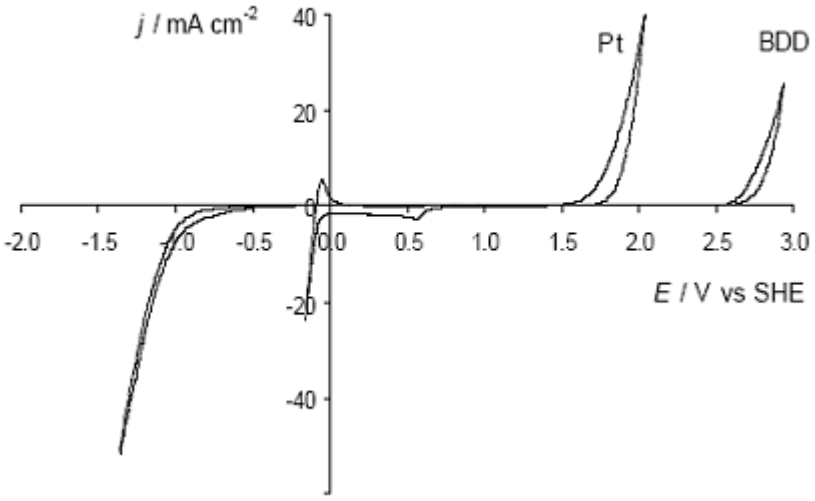
elektroduna göre daha düşük akım ve daha geniş potansiyel aralıkta oldugu görülmüş (Suryanarayanan ve ark., 2010). 2000' li yıllarda Chailapakur va arkadaşları bor katkılı elmas elektrot ve camsı karbon elektrotlarını kullanarak üzerinde sitrik asit, malik asit va alaninin oksidasyon çalışmaları yürütülmüştür. Ernest arkadaşlarıyla cam karbon döner disk elektrotu kullanmış ve 5 p-fenildiaminin kimyasal davranışlarını incelemiştir (Ernest ve ark., 2009). Benzenin bor katkılı elmas elektrot (BDDE) üzerindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiş (Oliveria ve ark., 2007). Yine bor katkılı elmas elektrot kullanılarak bu elektrot üzerinde formik ait ve metanolun oksijen transfer reaksiyonu üzerinde durmuştur (Kapalka ve ark., 2007). Martin ve arkadaşları üzerinde durdugu bor katkılı elmas elektrodun oldukça geniş bir potansiyel aralığı olduğu göstermiş. Bor katkılı elmas (BDD) elektrot asidik ortamda yüksek karalılığından dolayı kuvvetli oksidantlar elde edilir. Elmas elektrodun en önemli özelliklerinden biride hidroksil radikallerini anodik potansiyelde elektrik olarak üretilmesidir. Elektrosentez, elektroliz ve ağır metalleri geri kazanılması bor katkılı elmas (BDD) elektrodun başlıca ana uygulamalarındandır (Comnınellıs ve ark., 2005). Dönüşümlü voltametri yöntemiylede 0,1 M H2SO4 çözelisinde cıva (Hg), camsı karbon elektrot ve bor katkılı elmas elektrottu incelemiş (Rao ve ark., 2005) (Şekil 2.11.)' de görüldüğü gibi.



Şekil 2.11. H2SO4 çözeltisindeki çeşitli elektrotlar için dönüşümlü voltametri

Burada elmas elektrodun Hg elektrodu ve camsı karbon elektrotlarına göre daha geniş potansiyel aralığında olduğunu ve camsı karbon, karbon fiber, grafit gibi birçok karbon elektrotlar düşük maliyetli olup geniş yüzey alanı sağlayabilmesine rağmen dar bir potansiyel aralığına sahiptir. Bu yüzden bor katkılı elmas elektrot diğer elektrotlara göre yeni bir alternatiftir. Bor katkılı elmas elektrotlar bozulmaya karşı dirençli olup kararlı bir yapıya sahiptir

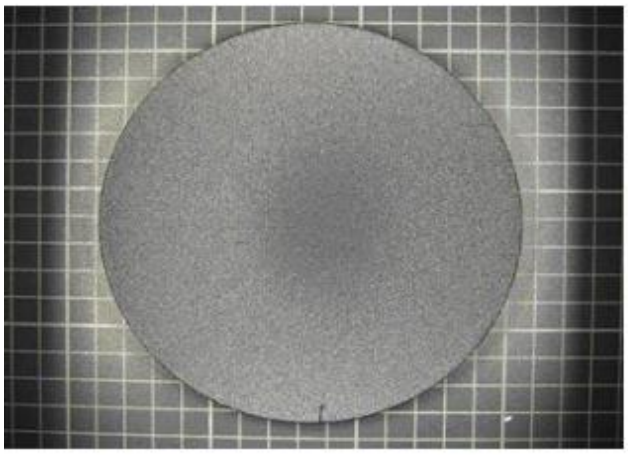
Kapalka 2008 yılında bor katkılı elmas elektrot ile platin elektrotlarını deneysel olarak karşılaştırmış (Şekil 2.12.)' de görüldüğü gibi.



Şekil 2.12. BDD ve Pt elektrotların dönüşümlü voltametrisi

Bu çalışmasında bor katkılı elmas elektrot platin elektrotduna göre 2V kadar daha fazla bir potansiyel aralığına sahip olduğu görülüyor. Martin ve akadaşları laboratuvar ortamındaki çalışmalarına göre yüksek kalitedeki bor katkılı elmas elektrotların oldukça geniş bir potansiyel aralığında olması ve kararlı bir yapıda olduğunu göstermişlerdir.

Bor katkılı elmas elektrotun yüzeyi çeşitli kimyasallarla kaplanabilir (Şekil 2.13.)' deki gibi bu elektrot yüzeyi silikon, tungten, miyobyum gibi sübstratlarla kaplanmıştır (Kısacık, 2010).



Şekil 2.13. Katı ince levha BDD elektrot

2.4. Saptama sınırının hesaplanması

En düşük tayin edilebilme sınırı, analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Başka bir değişle, analitik sinyal rasgele hatalardan kaynaklanan gürültü sinyalindeki sapmanın 3 katı kadar büyük olmadığı sürece, analitik sinyali belirli bir kesinlikle görmek imkânsızdır. Böylece gözlenebilme sınırına yaklaştıkça analitik sinyal ve standart sapması tanık sinyaline (S_{bl}) ve standart sapmasına (s_{bl}) yaklaşır. Belirlenen en küçük ortalama analitik sinyal (Sm), ortalama tanık sinyali (S_{bl}) ile tanığın standart sapmasının 3 katı toplamına eşit olarak alınır. Yani;

$$Sm = S_{bl} + 3s_{bl}$$

Sm, gözlenebilme sınırı sinyali konsantrasyona dönüşümü, $Cm = Sm\text{-}S_{bl}/m$ (m = kalibrasyon grafiği eğimi) ile saptama sınırı hesaplanır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Metildopa, askorbik asit, Fluka (Almanya) firmasından alındı. Potasyum klorür ise, Merck (Almanya) firmasından alındı. Ayrıca kullanılan diğer bütün kimyasallar da, Merck (Almanya) ve Fluka (Almanya) firmalarından alındı. Metildopa ilaçları çeşitli eczanelerden temin edildi. Metildopa, askorbik asit, asetoaminofen, alfamet çözeltileri pH 3.0, 0.1 M fosfat tamponunda (PBS) hazırlandı.

Destile su: Çözeltilerin hazırlanması aşamasında kullanıldı.
Azot gazı: Hücre içerisindeki çözeltiyi homojen şekilde dağılması için kullanıldı.
pH-Metre: H^+ iyonlarının derişiminin saptanması (pH ölçümü) için kullanıldı.
Çalışma elektot: BDD elektrotu kullanıldı (3 mm çapında Bioanalytical Systems, Lafayette, USA).
Yardımcı elektrot: Pt tel kullanıldı.
Referans elekrot: Hidrojen elektrotu (H2/H+) ile gümüş-gümüş klorür Ag/AgCI elektrotu kullanıldı.
Voltametrik yöntem: (Software paket 4.9) Eco-Chemie Autolab PGSTAT 12 potentiostat/ galvanostat (Utrect, The Netherlands) kullanılarak yapıldı.
Alümina: 0.05µm çapında elektrot yüzey temizliyicisi olarak kullanıldı.
Ultrasonik banyo: CNT' nin kloroform içinde çözünmesi bu cihaz yardımıyla yapıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. BDD elektrodun temizlenmesi

Kullanılacak olan BDD elektrodun yüzeyi temiz olması son derece önemlidir çünkü en ufak bir kirlilik pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kaymalar meydana gelir. Kullanılacak olan elektrot her çalışmadan önce mutlaka 0,05 μm boyutundaki alümina ile düzgün bir şekilde parlatılmalı. Daha sonra bu alümina tozları saf su ile uzaklaştırıldıktan sonra etil alkol, aseton veya kloroformda ultrasonik banyoda 20 dk bekletilip bütün partüküllerden uzaklaştırlmış olur.

3.2.2. MWCNT/BDD elektrodun hazırlanması

Çalışmamızda kullandığımız bor katkılı elmas (BDD) elektrot mekanik olarak temizlenip, elektrokimyasal olarak aktifleştirdikten sonra 1mg/5ml olacak şekilde karbon nanotüp (CNT) kloroform içindeki süspansiyonu hazırlandı ve ultrasonik banyoda çözünmesi için 30 dk bekletildi daha sonra çözünme işlemi bittiğinde belirli miktarda mikropipet yardımıyla karbon nanotüpü (CNT) süspansiyon çözeltisinden alınıp daha önceden temizlenen bor katkılı elmas elektrot (BDD) elekrot yüzeyine damlatılır ve oda şartlarında kuruması için bekletildi. Tam anlamıyla kuruma işlemi bittiğinde saf su ile yıkanıp, kullanıma hazır hale getirildi.

3.2.3. Elektrokimyasal ölçümler

Elektrokimyasal ölçümde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt yani yardımcı elektrot kullanılan üçlü elektrot tekniğidir. Bor katkılı elmas elektrot çalışma elektrodu olarak, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCI), karşıt elektrotta ise Platin elektrodu kullanıldı. Aynı zamanda Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametri teknikleri kullanıldı.

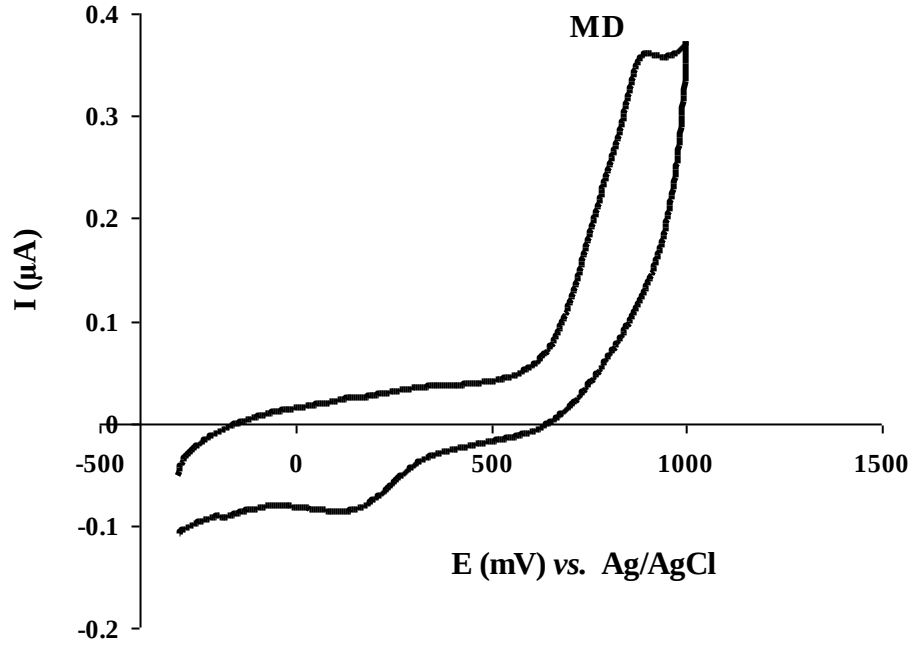
3.2.4. Modifiye edilen elektrotların saklanması

Bu çalışmalarımızda, hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilen bor katkılı elmas elektrotlar metildopa için tekrarlanabilir akımlar elde etmek için elektrotların kullanılmasında çok titiz olmamız gerekmektedir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0.1 M PBS ortamında 10-15 civarında tarama yapıldığında kullanılmış bir elektrot ile tekrar taze bir background voltamogram elde edilmiştir. Ayrıca, modifiye elektrot kullanılmadığı zaman 0.1 M PBS içinde muhafaza edilen modifiye elektrotlar tekrar kullanıldığında, üç hafta sonra pik akımlarında sadece % 4-6 civarında bir düşme olduğu gözlenmiş ve hazırlanan modifiye elektrotların tekrarlanabilirliğinin mükemmel olduğunu, aynı elektrotla tekrar tekrar çalışma yapılabildiğini göstermiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Metildopa' nın yalın BDD elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı

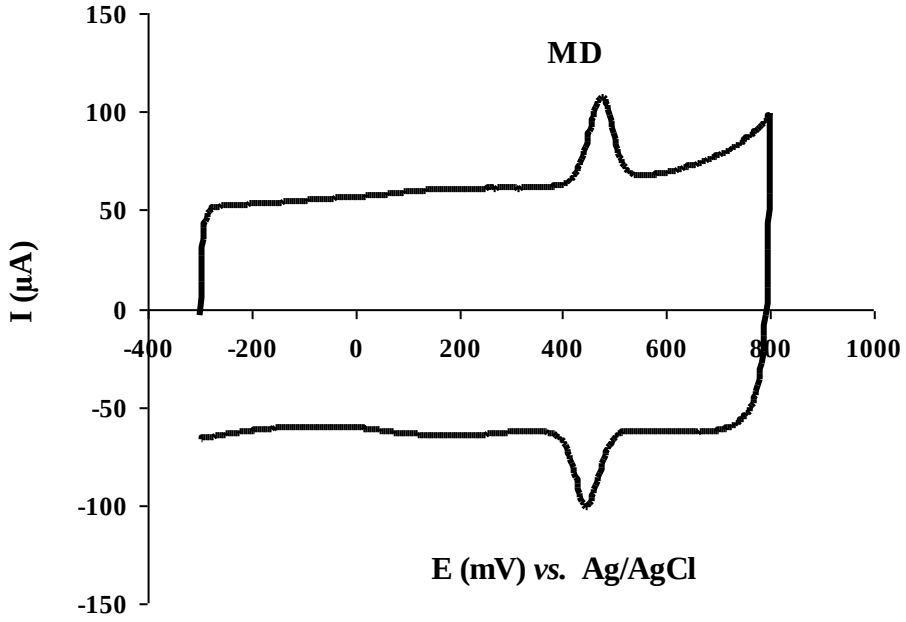
Yalın BDD elektrot yüzeyinde metildopanın (MD) dönüşümlü voltamogramı (Şekil 4.1.)'de görülmektedir. Metildopanın Yalın BDD elektrot üzerinde geniş ve zayıf bir pik görülmektedir. 3.0×10^{-6} M metildopa 0.871 V civarında bir yükseltgenme piki gözlenirken, 0.166 V civarında ise bir adet indirgenme piki görülmektedir. Pik potansiyelleri arasında fark 0.705 V olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.1. 3.0×10^{-6} M metildopanın yalın BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS pH 3.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50mV/s

4.2. Metildopa' nın MWCNT/BDD elektrot yüzeyindeki voltametrik davranışı

0.1 M pH: 3.0 PBS' de MWCNT ile modifiye edilen BDDE yüzeyinde 3.0×10^{-6} M metildopanın dönüşümlü voltamogramları (Şekil 4.2.)' de verilmiştir. MWCNT ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde keskin yükseltgenme piki görülüyor.



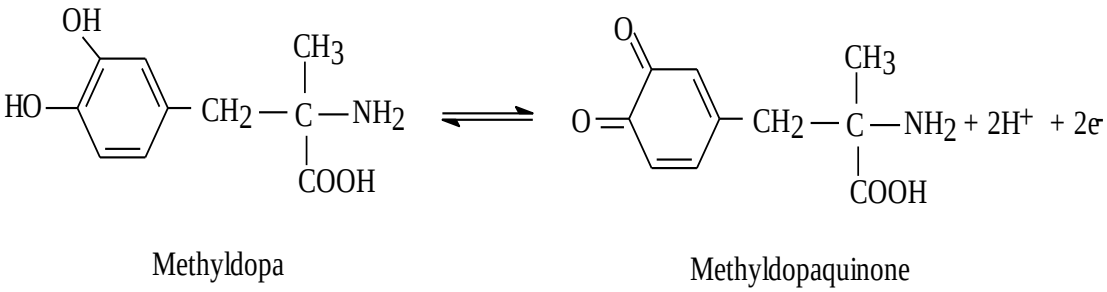
Şekil 4.2. 3.0×10^{-6} M metildopa MWCNT/BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS pH 3.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s

MWCNT/BDDE yüzeyinde metildopanın elektrokimyasal cevabı büyük oranda artma göstermiştir. MWCNT/BDDE yüzeyinde yükseltgenme Epa = +0.464 V civarında gerçekleşirken, indirgenme ise Epc = +0.459 V olarak ortaya çıkmıştır.
BDD elektrot yüzeyinde metildopa için pik potansiyelleri arasındaki fark, ΔEp = 5 mV olarak hesaplanmıştır. Bu da MWCNT/ BDDE ile modifiye edilen elektrodun metildopanın elektron transfer hızını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca karbon nanotüp ile modifiye edilen elektrot yüzeyinde pik akımının da arttığı görülmektedir. Akım cevabındaki büyük artış, elektrodun geniş yüzey alanı sağlamasından ve elektron

transfer prosesindeki tersinirliğin önemli ölçüde düzelmesinden dolayı gözlenmiştir (Wang ve ark., 2001; Niu ve ark., 2005; Selveraju ve ark., 2003).

Metildopanın MWCNT/BDDE yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonu (Çizelge 4.1.)' de verilmiştir. Metildopanın elektrokimyasal davranışı şöyle açıklanabilir: pH 3.0' te metildopa'nın tersinir olarak 2 elektron transferine uğrayarak metildopakinon oluşturduğunu göstermektedir. Daha sonra metildopakinon'nun indirgenmesi sonucu metildopa tersinir olarak oluşmaktadır.

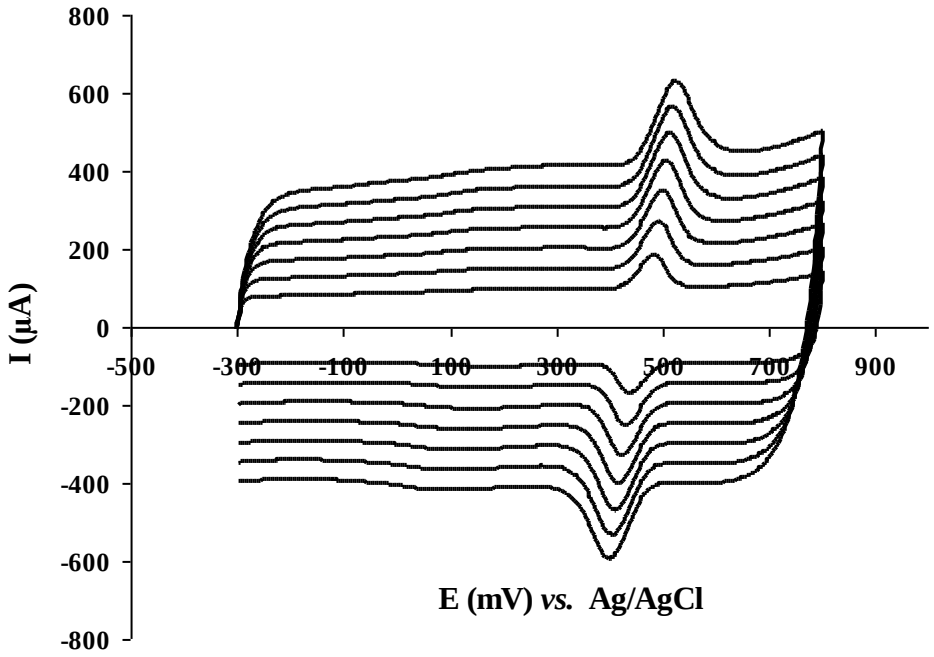
Çizelge 4.1. MWCNT/BDDE yüzeyinde metildopaya ilişkin önerilen reaksiyon



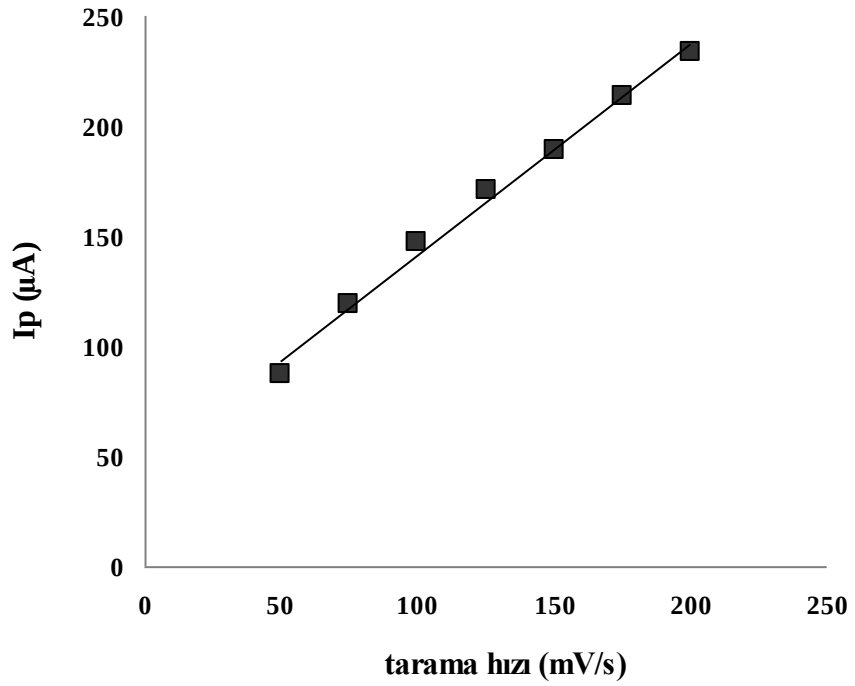
Methyldopa Methyldopaquinone

4.2.1. Tarama hızının metildopanın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

Tarama hızının MWCNT/BDD elektrot yüzeyinde 3.0×10^{-6} M olan metildopanın elektrokimyasal davranışına etkisi (Şekil 4.3.)' de verilmiştir. (Şekil 4.3.)' de görüldüğü gibi (-0.3) V' ta yani negatif potansiyelden haha pozitif potansiyele doğru hareket ettiği ve yaklaşık 0,48 V ' dan itibaren akımın yavaş yavaş arttığı görülmüştür. Pik akımının 50-200 mV/s arasındaki tarama hızı ile doğru orantılı olarak arttığı (Şekil 4.4.)'te gösterilmiştir. En fazla pik akımın 200mV/s görülmüş. Tarama hızının artması ile metildopanın pik potansiyelinde herhangi bir değişme olmadığı gözlenmiştir. Aynı zamanda, log Ip'nin log *v*'ye karşı grafiğinin eğimi > 0.5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, elektrot prosesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermiştir.



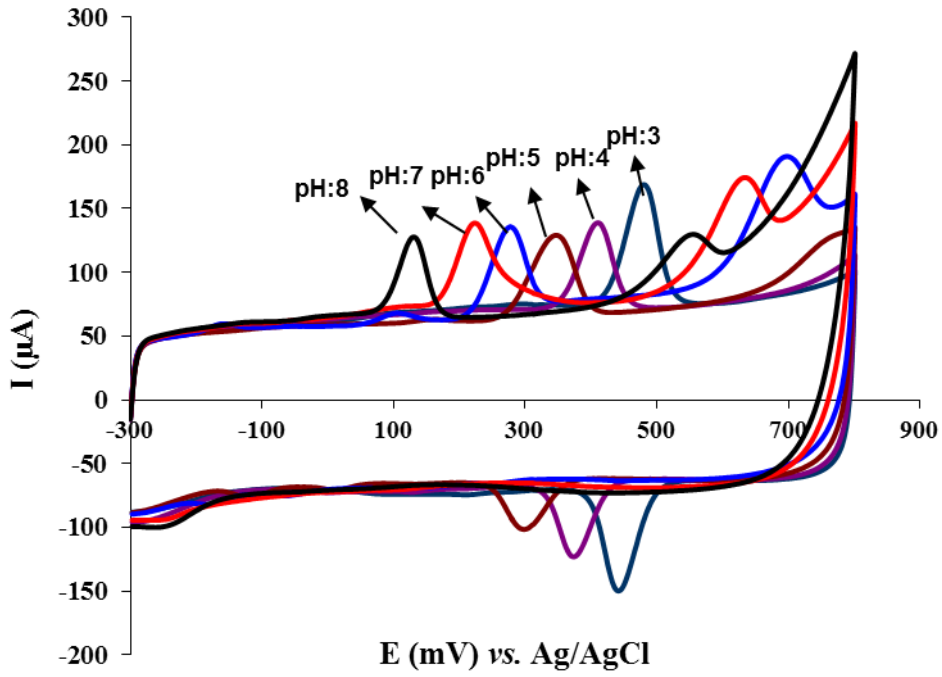
Şekil 4.3. 0.1 M PBS pH 3.0' da 3.0×10^{-6} M metildopanın MWCNT/BDDE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: 50 mV/s; 75 mV/s; 100 mV/s; 125 mV/s; 150 mV/s; 175mV/s; 200mV/s. Denge zamanı: 5 s.



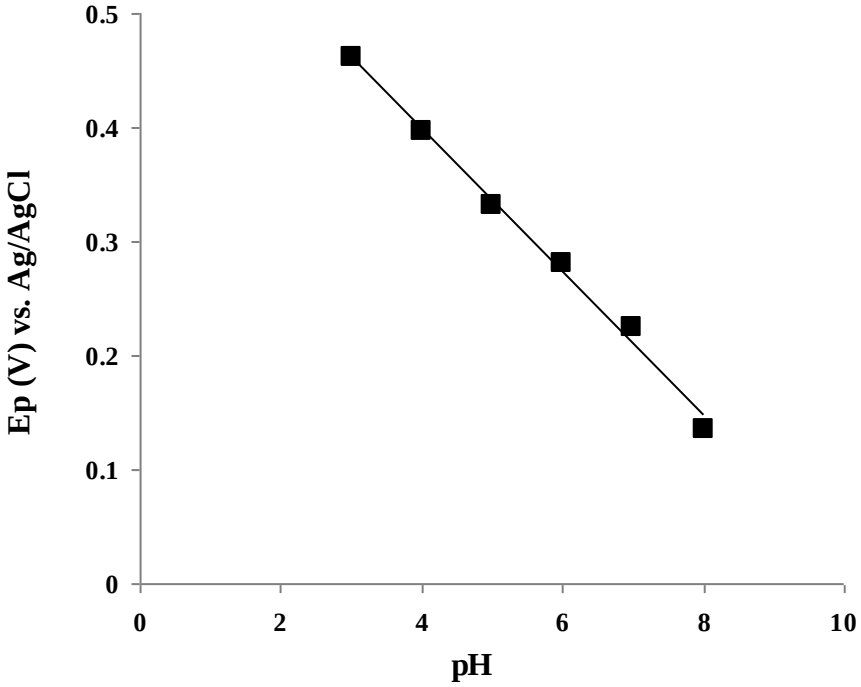
Şekil 4.4. BDDE yüzeyinde metildopanın pik akımına tarama hızının etkisi

4.2.2. pH' nın metildopanın pik potansiyeline etkisi

MWCNT/BDD elektrot yüzeyinde 3×10^{-6} M metildopanın pik potansiyeline pH etkisi 0.1 M PBS tamponunda incelendi. PBS' nin pH değeri ve metildopanın yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki (Şekil 4.6.)' da verilmiştir. Çözeltinin pH'sı artıkça metildopanın pik potansiyelinin negatif yöne doğru kaydığı (Şekil 4.5.)' te verilen dönüşümlü voltammogramlarda gösterilmiştir. Bu durum, metildopanın redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme sırasında proton transferi içerdiğini göstermektedir. (Şekil 4.6.)'nın eğimi yaklaşık 62.8 mV/pH' dır. Bu durum reaksiyonlarda elektron ve proton oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. Elektrot reaksiyonunda, elektron sayısı ve proton sayısı eşit olacağından, toplam elektrot reaksiyonundaki hidrojen iyonlarının sayısı 2 olmaktadır.



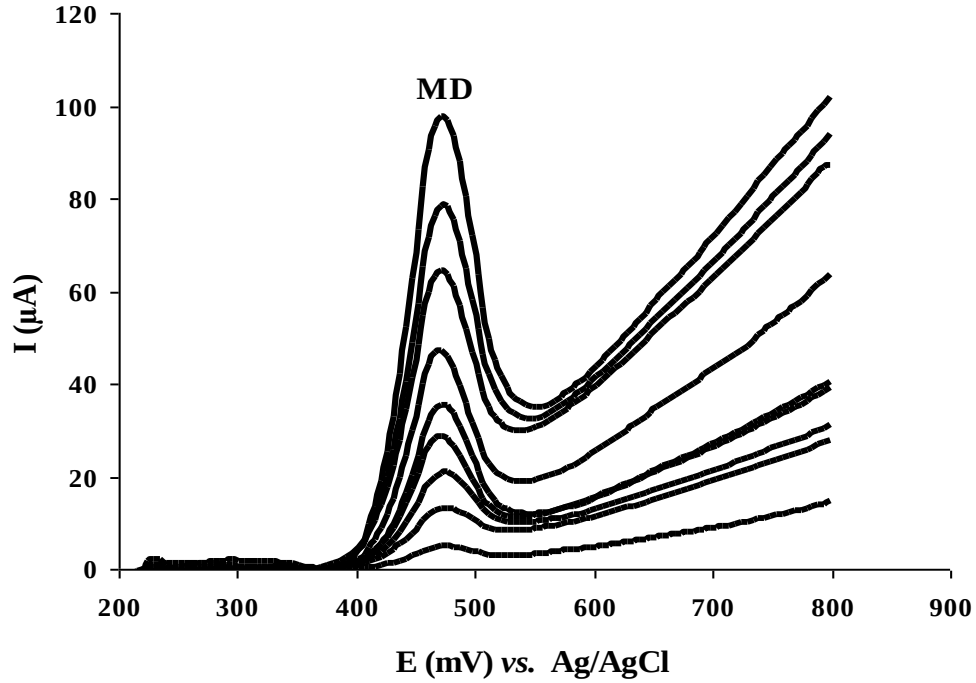
Şekil 4.5. BDDE yüzeyinde 3×10^{-6} M metildopanın farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları. Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit 0.1 M PBS pH' ları: 8.0; 7.0; 6.0; 5.0; 4.0;3.0



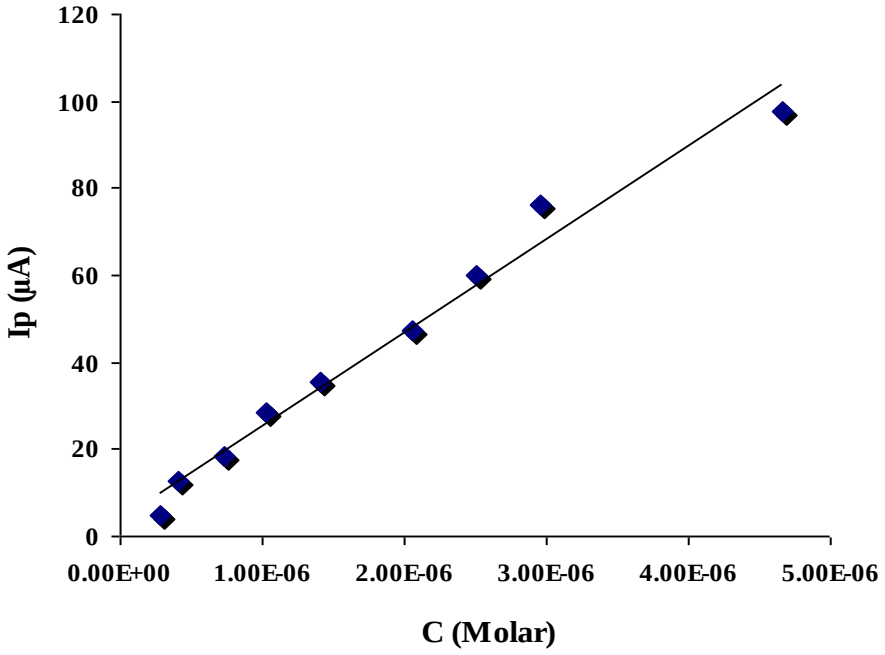
Şekil 4.6. BDDE yüzeyinde metildopanın pik potansiyeline pH etki

4.2.3. MWCNT/BDDE yüzeyinde metildopanın kalibrasyon eşitliği

Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilen bor katkılı elmas elektrot yüzeyinde metildopanın saptanması kare dalga voltametrisi kullanılarak gerçekleştirildi. 0.1 M pH 3.0 PBS'de MWCNT/BDD elektrot yüzeyinde metildopanın, farklı konsantrasyonlarının kare dalga voltamogramları alınmıştır. Kare dalga voltamogramda modifiye edilen BDD elektrot üzerindeki metildopanın artan derişimiyle pik akımında artma olduğu görülüyor. MWCNT/BDD elektrotta metildopanın anodik pik akımı $2.84x10^{-7}$ M ~ $4.67x10^{-6}$ M aralığında doğrusaldır. Şekil (4.7.)'de elde edilen kalibrasyon grafiği için, korelasyon katsayısı 0.9895. Saptama sınırı $2.28x10^{-8}$ M olarak bulunmuştur. Artan konsantrasyonlara karşı okunan pik akımlarıyla çizilen (Şekil 4.8.)'deki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



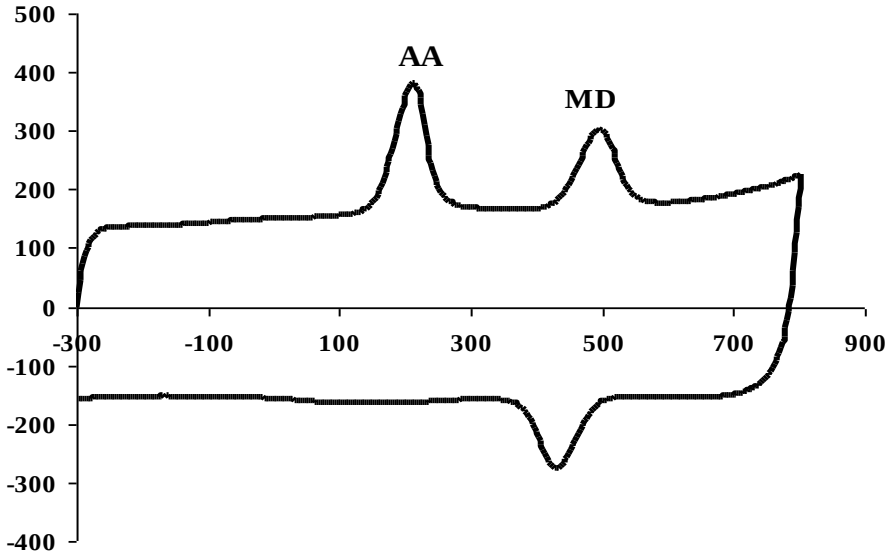
Şekil 4.7. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS'de BDDE yüzeyinde metildopanın artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları. Metildopa konsantrasyonları; 2.84 x 10^{-7} M; 4.03 x10^{-7} M; 7.35 x10^{-7} M; 1.02 x10^{-6} M; 1.41 x10^{-6} M; 2.06 x10^{-6} M; 2.51 x10^{-6} M; 2.96 x10^{-6} M; 4.67 x10^{-6} M. Tarama hızı 50 Mv/s Denge süresi: 5 s



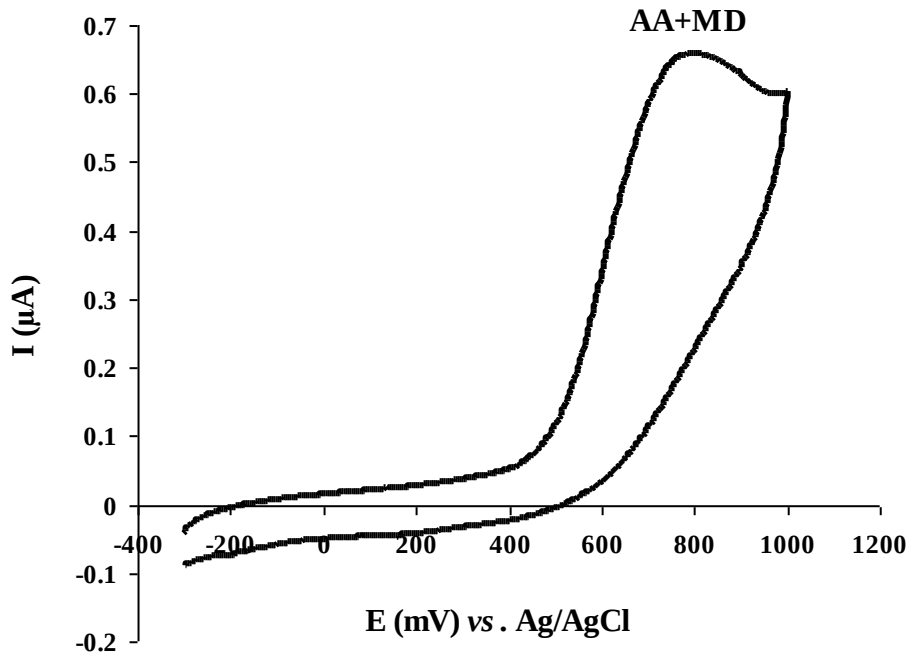
Şekil 4.8. Metildopa'nın artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği.

4.2.4. Askorbik asit (AA) varlığında metildopanın MWCNT/BDD elektrot sistemi ile saptanması

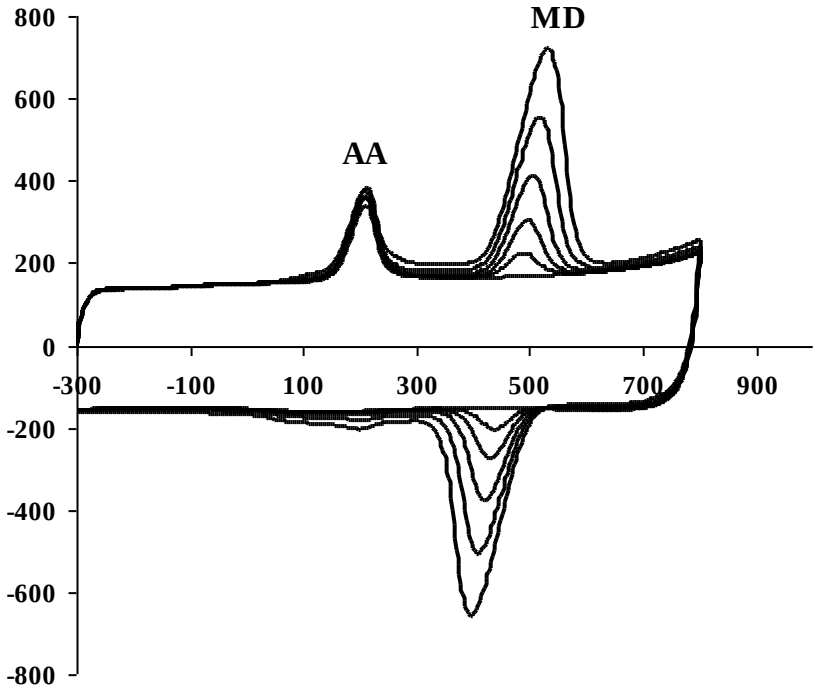
Askorbik asit varlığında metildopanın kolaylıkla saptanabilmesi için 0.1 M pH 3.0 PBS'de MWCNT/BDD elektrot sistemi kullanıldı. 1.2×10^{-5} M AA ve 2.4×10^{-6} M metildopa karışımının MWCNT/BDD elektrot yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramı verilmiştir. Bunun için sabit askorbik varlığında değişen metildopa konsantrasyonlarında elde edilen voltammogramlar gösteriyor ki, MWCNT/BDD elektrot sistemi ile askorbik asit varlığında metildopa elektrokimyasal özellikleri etkilenmemektedir. Yalın elektrot AA ve metildopa karışımı için 0.750 V civarında yalnızca keskin olmayan, zayıf ve geniş bir pik gözlenirken (Şekil 4.10.), modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde keskin iki adet mükemmel yükseltgenme piki gözlenmiştir. 0.2 V AA ve 0.49 V' ta metildopa ya ait voltametrik pikler (Şekil 4.9.) verilmiş. AA varlığında, metildopanın pik akımı konsantrasyonu ile dogrusal bir şekilde arttığı görülüyor. Ayrıca askorbik asit konsantrasyonu sabit tutulduğunda, değişen konsantrasyonlardaki metildopa'ya ait dönüşümlü voltammogramlar, AA'nın metildopanın tayin edilmesinde engel teşkil etmediği (Şekil 4.11.)' de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.9. 1.2×10^{-5} M AA ve 2.4×10^{-6} M metildopa karışımının MWCNT/BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramı. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS. Tarama hızı: 50 mV/s



Şekil 4.10. 1.2×10^{-5} M AA ve 2.4×10^{-6} M metildopa(MD) karışımının yalın BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramı. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS. Tarama hızı: 50 mV/s.

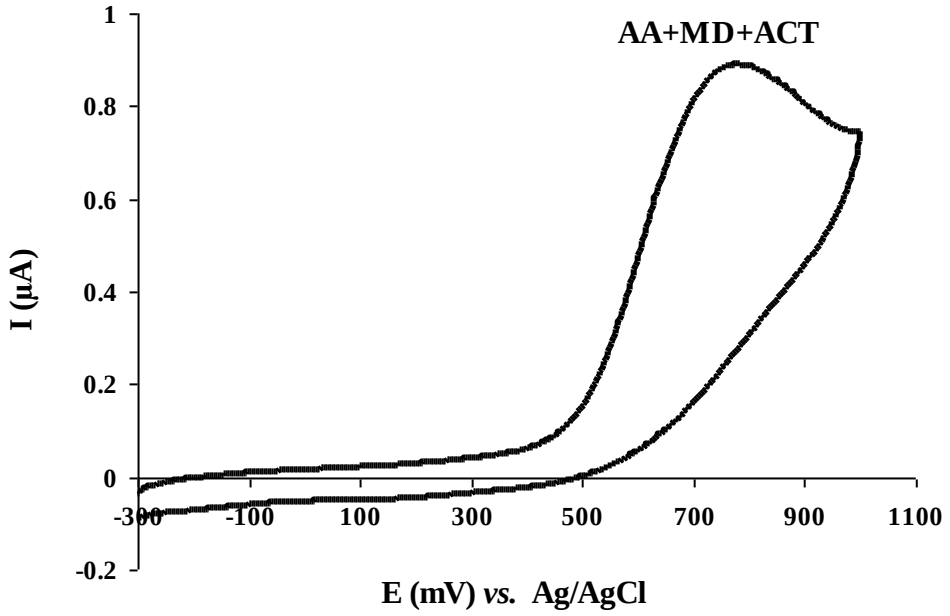


Şekil 4.11. MWCNT/BDDE yüzeyinde**,** 1.2×10^{-5} M AA varlığında farklı metildopa konsantrasyonlarının dönüşümlü voltammogramları. Metildopa konsantrasyonları: (a) 7.9×10^{-7} M (b) 1.6×10^{-6} M (c) 2.4×10^{-6} M (d) 3.2×10^{-6} M (e) 4.0×10^{-6} M (f) 4.7×10^{-7} M. Destek elektrolit: 0.1 M pH 3.0 PBS. Tarama hızı: 50 mV/s

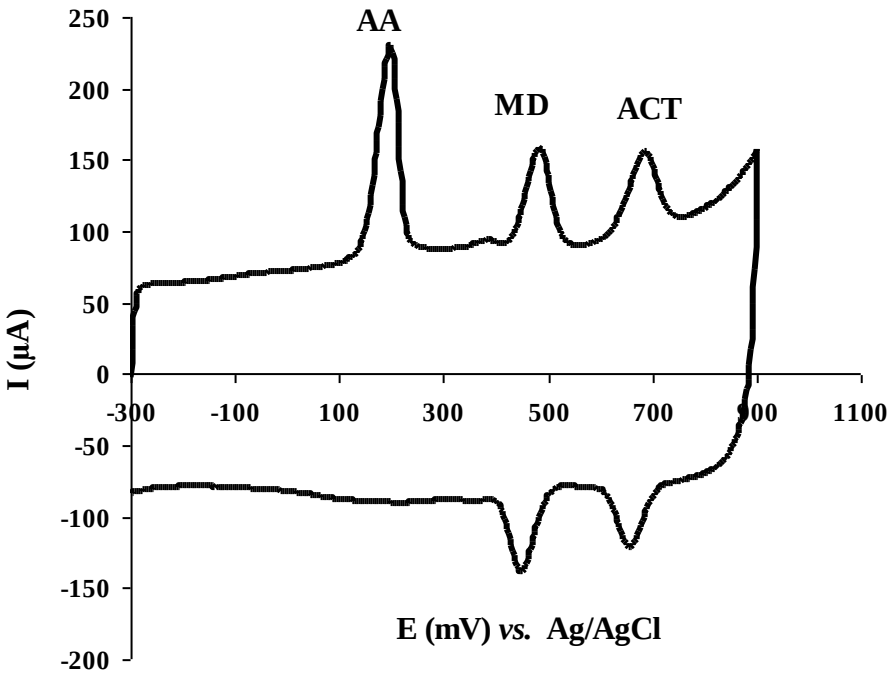
4.2.5. Sabit askorbik asit (AA) ve asetaminofen (ACT) varlığında metildopanın (MD) yalın ve MWCNT/BDDE yüzeyinde saptanması

Askorbik asit ve asetaminofen varlığında metildopanın kolaylıkla saptanabilmesi için 0.1 M pH 3.0 PBS'de MWCNT/BDD elektrot sistemi kullanıldı **(**Şekil 4.14.)'te MWCNT ile modifiye edilmiş BDD elektrot yüzeyinde, 1.56×10^{-5} M sabit askorbik asit (AA) ve 3.90×10^{-5} M asetaminofen (ACT) konsantrasyonunda 2.35×10^{-6} M metildopanın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Burada görüldüğü gibi sabit AA ve ACT konsantrasyonlarında metildopanın artan konsantrasyonlarında AA ve ACT' ya ait yükseltgenme piklerinde herhangi bir bozucu etki yoktur. Modifiye edilmiş BDD elektrot kullanılarak bu maddelerin saptanması kolaylıkla yapılmaktadır. Yalın elektrotta AA, ACT ve metildopa karışımı yüzeyinde yalnızca 0.760 V civarında geniş ve keskin

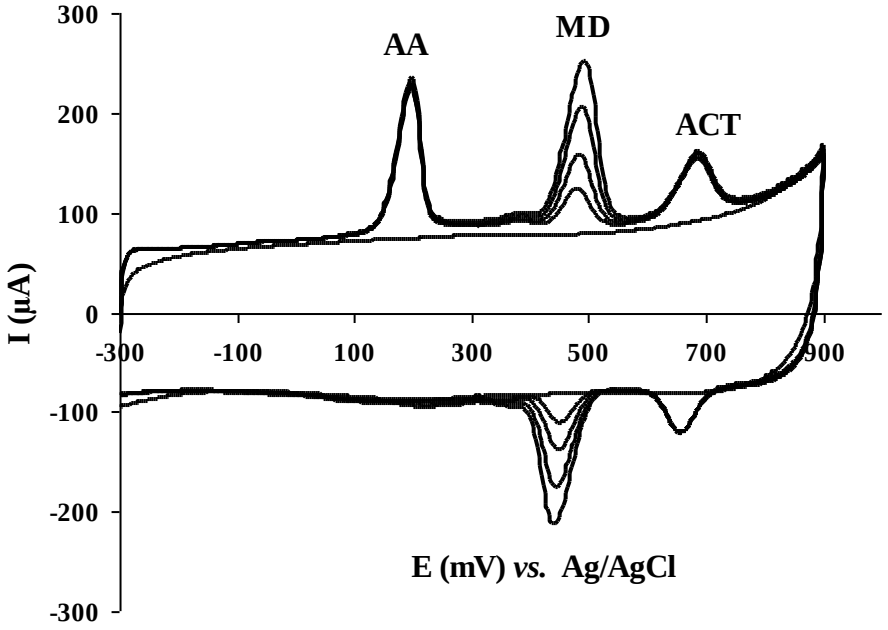
olmayan zayıf bir pik gözlenirken (Şekil 4.12.), modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde keskin üç adet mükemmel yükseltgenme piki gözlenmiştir. Ayrıca 0.2 V, 0.48 V ve 0.68 V civarlarında görülen pikler sırasıyla askorbikasit (AA), metildopa (MD) ve asetaaminofen (ACT)' e ait piklerdir. Metildopanın artan konsantrasyonları, sabit (AA) ve (ACT)' nin dönüşümlü voltammogramları görülüyor (Şekil 4.13.).



Şekil 4.12. 1.56×10^{-5} M AA, 3.90×10^{-5} M ACT ve 2.35×10^{-6} M metildopa karışımının yalın BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 3.0. Tarama hızı: 50 mV/s



Şekil 4.13. 1.56×10^{-5} M AA, 3.90×10^{-5} M ACT ve 2.35×10^{-6} M metildopa karışımının MWCNT/BDDE yüzeylerindeki dönüşümlü voltammogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 3.0. Tarama hızı: 50 mV/s



Şekil 4.14. BDDE yüzeyinde 1.56×10^{-5} M AA ve 3.9×10^{-5} M ACT sabit konsantrasyonunda metildopanın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları. pH 3.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s. Metildopa konsantrasyonları; $1.6x10^{-6}$ M; $2.4x10^{-6}$ M; $3.1x10^{-6}$ M; $4.0x10^{-6}$M

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmamızda (BDD) elektrotların kullanılması geniş potansiyel aralığında olması, yöntemin basitliği, elektrodun daha uzun süre tekrarlanabilir sonuç vermesine ve bozulmaya karşı kararlı, dirençli olmasından dolayı bütün çalışmalarımızda bu elektrot kullanıldı. Aynı zamanda metildopa ve karbonnanotüpler kullanılarak modifiye edilen elektrot sistemi sinir iletimini etkileyen metildopanın elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Karbon nanotüp (CNT) ile modifiye ettiğimiz bor katkılı elmas elektrotlar, ilaçların yükseltgenmesine mükemmel elektrokatalitik etki göstermiştir. Elde edilen modifiye elektrotlar aynı zamanda ilaçların elektron transfer hızlarını da artırmıştır. Yalın elektrotlar ile karşılaştırıldığında, modifiye edilen elektrotlar, ilaçların yükseltgenme potansiyelinin katodik yönde belirgin bir şekilde kaydığını ve akım cevaplarında göze çarpan bir artış olduğunu göstermiştir. Çeşitli modifiye elektrotlar hazırlanarak, Metildopa gibi biyolojik moleküllerin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve bu maddelerin biyolojik sıvılarda saptanmasını zorlaştıran (AA) ve (ACT) gibi girişimci moleküller varlığında saptanmasına uygulanmıştır. Yalın elektrotlar ile karşılaştırıldığında, modifiye edilmiş elektrot ile çalışıldığında, metildopa, askorbik asit, ve asetaminofen elektrokimyasal reaksiyonunda elektrokatalitik bir etki sağlayarak bu maddelerin yükseltgenmelerinin gerçekleştiği pik potansiyellerini negatif yönde kaydırmış ve yalın elektrotta oluşan aşırı potansiyeldeki yükseltgenmeleri önlemiştir. Böylece aynı biyolojik ortamda farklı konsantrasyonlarda bulunan benzer elektrokimyasal özelliklere sahip bu maddelerin ayrı ayrı saptanmasına olanak sağlamıştır.

Karbon nanotüple modifiye ettiğimiz bor katkılı elmas elektrot metildopanın saptanmasında kullanıldı. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırdığımızda, ingiliz (Pharmacopeia, 2000) ve çin standart ilaç analizi (Pharmacopeia of China, 1995) metotlarıyla karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.

5.2. Öneriler

Modifiye edilmiş elektronların daha küçük akımları okuyabilmesi için çeşitli alternatifler düşünülebilir. Bu tür modifiye elektronlarının iletkenliklerinin artırılmasıyla yeni araştırma konusu olacaktır. Elektrotların iletkenlik ölçümün nasıl değiştiğini gözlemleyebilmek için laboratuvarda gerekli cihazların olması gerekir. Bu elektronların iletkenliğinin ne ölçüde değiştiğini impedans ölçme cihazı ile ölçüm yapılabilir. İmpedans ölçer cihazı laboratuvarımızda bulunmadığı için iletkenlik artışını saptamamız çok zor. Laboratuvar şartlarında yapılabilecek en uygun seçenek bu tür ilaçların iletkenliğinin artırılabilmesi için iletkenliği daha çok olan karbon nanotüp modifiye elektrot kullanılarakta yapılabilir.

KAYNAKLAR

ANDERSON, R. F., and HARRIS, T. A., 2003. Dopamine And Uric Acid Act As Antioxidants in Repair of DNA Radicals: Implications in Parkinson's Disease. Free Radical Resin, 37: 1131-1136.

ARCH INTERN MED The 1984 Report of the Joint National Committee on Detection, Evaluation and Treatment of High Blood Pressure, 144: 1045-51.

BROWN, A., and ANDSON, F. C., 1977. Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confirend to the electrode surface. Anal. Chemç. 49: 1589-1595.

CAMMAN, K., LEMKE, U., ROHEN, A., SANDER, J., WİLKEN, H., WİNTER, B., 1991. Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications, Angew. Chem. Int. De Engl. 30: 516-539.

CHAİ, V. K. F., SORİAGA, M.P, HUBBARD. A. T., 1984. J. Electroanal. Chem. 167: 97-106.

COMNINELLIS, C., DUO, I., MICHAUD, P-A., MARSELLI, B., PARK, S-M., 2005. Application of Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes in Electrooxidation Processes (Prof. A. Fujishima., Prof. Y. Einaga., Dr. T.N. Rao., Dr. D.A. Tryk., editörler). Diamond Electrochemistry, BKC and ELSEVİER, Japan, s. 449-476.

COULET, P. R., 1991. What is a Biosensor?, Chapter 1; Biosensor principles and applications, Editörler; L.J.Blum, P.R. Coulet, Marcel Dekker Inc., New York, 1-6.

ERNST, S., BALTRUSCHAT, H., HÖNES, J., LUNGU, M., 2009. The electrochemical oxidation of phenylenediamines , Electrochimica Acta, 54: 3129-3138.

FANG, C., TANG, X., and ZHOU, X., 1999. Preparation of Poly (Malachite Green) Modified Electrode and the Determination of Dopamine and Ascorbic Acid. Anal. Sci., 15: 41-6.

FOTOPOULOU, M. A., and IOANNOU, P. C., 2002. Post-Column Terbium Complexation and Sensitized Fluorescence detection for the Determination of Norepinephrine, Epinephrine and Dopamine Using High-Performance Liquid Chromatography. Anal. Chim. Acta, 462: 179-85.

FUJİNAGA, T., and ISHİBASHİ, M., 1952. bull. Chem. Soc. Jpn., 25-68.

GU H., Xu Y., PENG W., LI G., CHEN H.-Y., 2004. A Novel Method for Separating the Anodic Voltammetric Peaks of Dopamine and Ascorbic Acid. *Microchim. Acta*, 146: 223-7.

HSIEH, M. M., and CHANG, H. T., 2005. Discontinous Electrolyte Systems for Improved Detection of Biologically Active Amines and Acids by Capillary Electrophoresis with Laser Induced Native Fluorescence Detection. Electrophoresis, 26: 187-95.

INZELT, G., 1994. Mechanism of charge transport in polymer–modified electrodes, Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York, 18: 89–241.

JIN G.-P., Lin X.-Q., GONG J.-M., 2004. Novel Choline and Acetylcholine Modified Glassy Carbon Electrodes for Simultaneous Determination of Dopamine, Serotonin and Ascorbic Acid. *J. Electroanal. Chem*., 569: 135-42.

KAPALKA, A., 2008. Reactivity of Electrogenerated Free Hydroxyl Radicals and Activation of Dioxygen on Boron-Doped Diamond Electrodes, PHD Thesis.

KAPALKA, A., FOTI, G., COMNINELLIS, C., 2007. Investigations of electrochemical oxygen transfer reaction on boron-doped diamond electrodes, Electrochimica Acta, 53: 1954-1961.

KAPALKA, A., LANOVA, B., BALTRUSCHAT, H., FOTI, G., COMNINELLIS, C., 2008. Electrochemially induced mineralization of organics by molecular oxygen on boron-doped diamond electrode ,Electrochemistry Communications, 10: 1215-1218.

KEMULA, W., 1930. Collect. Czech. Chem. Commun., 2: 502

KISACIK, İ., 2010 benzenin bor katkılı elmas (bdd) elektrot üzerinde elektrooksidasyonu Yükseklisans tezi, s. 9-11

MURRAY, R. W., 1984. In Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances, Bard, A. J., Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 13: 191-368.

OHNUKI Y., OHSAKA T., MATSUDA H., OYAMA N., 1983. Permselectivity of Films Prepared by Electrochemical Oxidation of Phenol and Amino-Aromatic Compounds. *J. Electroanal. Chem*., 158: 55-67.

OLIVEIRA, R.T.S., SALAZAR-BANDA, G.R., SANTOS,M.C., CALEGARO, M. L., MIWA, D.W., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A., 2007. Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes, Chemosphere, 66: 2152-2158.

OSTERYOUNG, J., and OSTERYOUNG, R.A., 1985. Square wave voltammetry, Anal. Chem., 57-101.

PİVİDORİ, M.I., MERKOÇİ, A., ALEGRET, S. 2000. Electrochemical genosensor design: immobilisation of oligonucleotides onto transducer surfaces and detection methods, Biosensors and Bioelectronics, 15: 291-303.

RAO, T.N., FUJISHIMA, A., and ANGUS, J.C., 2005. Historical Survey of Diamond Electrodes (PROF. A. FUJISHIMA., PROF. Y. EINAGA., DR. T.N. RAO., DR. D.A. TRYK., editörler). Diamond Electrochemistry, BKC and ELSEVIER, Japan, s. 1-10.

ROY P. R., OKAJİMA T., OHSAKA T., 2003. Simultaneous Electroanalysis of Dopamine and Ascorbic Acid Using Poly (N,N-Dimethylaniline)-Modified Electrodes. *Bioelectrochem*., 59: 11-9.

SCHWARTZ W.M., and SHAİN, I., 1963. Generalized. Circuits For Elektroanalytical Instrumentation, Anal. Chem., 35: 1770- &.

SELVARAJU T., RAMAJ R., 2003. Simultaneous Determination of Dopamine and Serotonin in the Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly(O-phenylenediamine) Modified Electrode. J. Appl. Electrochem., 33: 759-62.

SELVARAJU T., RAMAJ R., 2003. Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Serotonin at Poly(phenosafranine) Modified Electrode. *Electrochem. Commun.*, 5: 667-72.

SKOOG, D., WEST, D., HOLLER, J., 1996. Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 497s

SURYANARAYANAN, V., NOEL, M., 2010. A comparative evaluation on the voltammetric behavior of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media, Journal of Electroanalytical Chemistry.

TURNER, A. P. F., 1987. Biosensors: Fundamentals and Applications, Turner, A. P. F., Karube, I. and Wilson, G. S. (Ed); Oxford University Press, Oxford, sayfa v-vii.

WANG H.-S., Li T.-H., JİA W.-L., XU H.-Y., 2006. Highly Selective and Sensitive Determination of Dopamine Using a Nafion/Carbon Nanotubes Coated Poly(3-Methylthiophene) Modified Electrode. *Biosens. Bioelectron*., 22: 664-69.

ZHANG W., HE, L., GU, Y., LİU, X., JİANG, S., 2003. Effect of Ionic Liquids as Mobile Phase Additives on Retention of Catecholamines in Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. *Anal. Lett*. 36: 827-38.

ZHANG Y., JİN G., WANG Y., YANG Z., 2003. Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using Poly(acridine red) Modified Glassy Carbon Electrode. *Sensors*, 3: 443–50.

ZHU, X., SHAW, P. N., BARRETT, D. A., 2003. Catecholamines Derivatized with 4-fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole: Characterization of Chemical Structure and Fluoresence Properties. *Anal. Chim. Acta*, 478: 259-69.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Songül ARDA

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : MARDİN / 1986

Telefon : 0543 8157760

e-mail : songull.dollvet@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Viranşehir Lisesi, Viranşehir, Ş.Urfa	2004
Üniversite	: Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Kimya Bölümü , Van	2010
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ş.Urfa	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum:	Görevi
2010 -	Dollvet Veteriner A.Ş	Kimyager

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce