T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE ANTİMON KALAY OKSİT NANOPARÇACIKLARI İLE MODİFİYE EDİLEN BİR CAMSI KARBON ELEKTROT İLE ASKORBİK ASİT VARLIĞINDA PARASETAMOL TAYİNİ

Hande ERDOĞDULAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU danışmanlığında Hande ERDOĞDULAR'ın hazırladığı ''**Çok duvarlı karbon nanotüp ve antimon kalay oksit nanoparçacıkları ile modifiye edilen bir camsı karbon elektrot ile askorbik asit varlığında parasetamol tayini**'' konulu bu çalışma 19/10/2015 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 : Doç.Dr.Gamze BARIM …….

Üye : Doç.Dr.Mahmut ULUSOY ……..……

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

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No:14140

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… i
ABSTRACT…… ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. iv
1. GİRİŞ……..... 1
1.1. Parasetamol…… 1
1.1.1. Parasetamolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri……... 1
1.1.2. Farmakolojik Özellikleri…… 2
1.1.3. Parasetamol Sentez Yöntemleri……..……..... 2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……..... 4
2.1.Kimyasal Sensör Kavramı……..... 4
2.1.1.Elektrokimyasal Biyosensörler……...…… 4
2.2. Karbon Nanotüp…….. 5
2.2.1.Nanotüplerin Sınıflandırılması……..... 6
2.3. Dönüşümlü Voltammetri…… 7
2.3.1.Voltametride Hücre Kurulumu ve Elektrotlar……. 7
3. MATERYAL ve YÖNTEM……. 9
3.1. Materyal……..... 9
3.2. Yöntem……..... 9
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 10
4.1. Parasetamol Molekülünün Elektrokimyasal Davranışı……... 10
4.2. Tarama Hızının PAR Molekülünün Pik Potansiyeli Ve Pik Akımına Etkisi…….. 12
4.3. pH'nın PAR Molekülünün Pik Potansiyeline Etkisi…….. 14
4.4. Kalibrasyon…… 15
4.5. Askorbik Asit Varlığında Parasetamol Tayini……..... 16
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…….. 18
5.1. Sonuçlar…….. 18
5.2. Öneriler……..... 18
KAYNAKLAR…… 19
ÖZGEÇMİŞ……..... 21

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE ANTİMON KALAY OKSİT NANOPARÇACIKLARI İLE MODİFİYE EDİLEN BİR CAMSI KARBON ELEKTROT İLE ASKORBİK ASİT VARLIĞINDA PARASETAMOL TAYİNİ

Hande ERDOĞDULAR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2015, Sayfa:21

Bu çalışmada, camsı karbon elektrotları karbon nanotüp ve antimon kalay oksit ile modifiye edilerek askorbik asit (AA) varlığında parasetamol'un (PAR) saptanmasına uygulanmıştır. Elde edilen modifiye elektrot PAR molekülünün yükseltgenmesine önemli oranda katalitik bir etki göstermiştir. Ayrıca, PAR molekülüne ait sinyalin akım miktarında artış meydana gelmiştir. Önerilen elektrot ile AA varlığında PAR molekülü seçimli olarak saptanmıştır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, akım-konsantrasyon ilişkisinin $6.66x10^{-9}$ M ile $1.6x10^{-4}$ M aralığında doğrusal olduğu belirlenmiştir. PAR için saptama sınırı $6.6x10^{-10}$ M olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Parasetamol, karbon nanotüp, antimon kalay oksit, askorbik asit, analiz

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF PARACETAMOL IN THE PRESENCE OF ASCORBIC ACID USING A GLASSY CARBON ELECTRODE MODIFIED WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AND ANTIMONY TIN OXIDE NANOPARTICLES

Hande ERDOĞDULAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOGLU
Year: 2015, Page: 21

In this study, glassy carbon electrodes were modified with carbon nanotubes and nanoparticles of antimony tin oxide for the determination of paracetamol (PAR) in the presence of ascorbic acid (AA). The modified electrode exhibited a high catalytic affect towards the oxidation of PAR and a drastic enhancement in current response. It was shown that proposed electrode enabled the selective detection of PAR in the presence of AA. The calibration study using the cyclic voltammetry indicated that the current-concentration profile was linear over the range from $6.66x10^{-9}$ M to $1.6x10^{-4}$ M. A detection limit of $6.6x10^{-10}$ M was calculated for PAR.

KEY WORDS: Paracetamol, carbon nanotubes, antimony tin oxide, ascorbic acid, analysis

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında, hem teorik ve hem de deneysel olarak büyük yardımlarını gördüğüm danışmanım Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'na çok teşekkür ederim. Çalışma boyunca tecrübelerini bizimle paylaşan Sayın Dr. Ayşegül KUTLUAY BAYTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, aynı çalışma ortamını paylaştığım Hilal DAĞ'a teşekkür ederim. Bu çalışmanın yapılmasında maddi desteği sağlayan HÜBAK'a özellikle teşekkür ederim.

Son olarak, desteğini daima gösteren aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Parasetamolüın kimyasal formülü……... 1
Şekil 1.2. Parasetamol sentezi……. 3
Şekil 2.1. Bir biyosensörün gösterimi……. 5
Şekil 2.2. a)Tek katmanlı ve b) Çok katmanlı karbon nanotüpler……... 7
Şekil 4.1. Yalın GCE yüzeyinde 0.1 M PBS çözeltisinde PAR molekülüne ait dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 50 mV/s. Denge zamanı: 5 s…… 11
Şekil 4.2. ATO/CNTs/GCE yüzeyinde 0.1 M PBS çözeltisinde PAR molekülüne ait dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 50 mV/s. Denge zamanı: 5 s……. 11
Şekil 4.3. ATO/CNTs/GCE yüzeyinde PAR molekülünün farklı tarama hızlarındaki voltamogramları. Tarama hızı: 50-250 mV/s. Denge zamanı: 5 s…… 12
Şekil 4.4. Pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi……. 13
Şekil 4.5. Pik akımının tarama hızı ile değişimi…….. 13
Şekil 4.6. PAR molekülünün elektrot reaksiyonu…… 14
Şekil 4.7. 0.1 M PBS çözeötisinde PAR molekülünün ATO/CNTs/GCE yüzeyinde farklı pH değerlerindeki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5 s……. 14
Şekil 4.8. Pik potansiyeline pH'nın etkisi…… 15
Şekil 4.9. Farklı konsantrayonlarda PAR için dönüşümlü voltamogramlar……. 15
Şekil 4.10. Kalibrasyon grafiği…… 16
Şekil 4.11. Yalın GCE yüzeyinde AA ve PAR karışımına ait dönüşümlü voltamogram…… 16
Şekil 4.12. ATO/CNTs/GCE yüzeyinde sabit AA varlığında PAR molekülünün artan konsantrasyonlarına ait voltamogramlar…….. 17

1. GİRİŞ

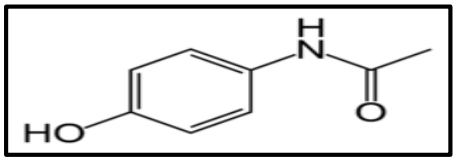
1.1. Parasetamol

Parasetamol (PR) vücudun çoğu yeriyle bağlantılı ağrıların giderilmesinde kullanılan etkili bir ağrı kesicidir (Wan ve ark., 2009). PAR'ın aşırı dozu toksik metabolitlerin birikimine yol açar (Lourencao ve ark. 2009). Bu nedenle farmasötik formülasyonlarda PR miktarı halk sağlığı açısından kontrol edilmelidir. Parasetamol'un saptanmasında, spektrofotometri (Lohmann ve Karst, 2006), elektroforez (Sultan ve ark., 2013), kromotografi (Abdelaleem ve Abdelwahab, 2013), sıvı kromotografisi-kütle spektrometrisi (Lou ve ark., 2010), UV-spektrofotometri (Abirami ve Vetrichelvan, 2013) ve HPLC (Khanmohammadi ve ark., 2012) gibi çeşitli analitik yöntemler kullanılmıştır. Ancak bu yöntemlerden bazıları, gerek analiz süresinin uzunluğu, gerek duyarlılık ve seçimlik ve gerekse cihazların pahalı olmasından dolayı ilaçların rütin analizinde kullanılması zordur. Buna karşın, elektrokimyasal yöntemler biyolojik ve çevre örneklerinde yüksek seçicilik, duyarlılık ve basitlik bakımından önem arz etmiştir (Gupta ve ark., 2006).

Karbon nanotüpler ve nanoparçacıklar ile modifiye edilen elektrotların, cevap zamanı, artan duyarlılık, düşük aşırı gerilim, artan kütle transferi ve düşük saptama sınırı gibi önemli özelliklere sahip oldukları bildirilmiştir (Gupta ve ark., 2007).

Bu çalışmada, karbon nanotüpler antimon kalay oksit nanoparçacıklarla modifiye edilmiş ve hazırlanan elektrot parasetamolun saptanmasına uygulanmıştır.

1.1.1. Parasetamolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri



Şekil 1.1 Parasetamolüın kimyasal formülü

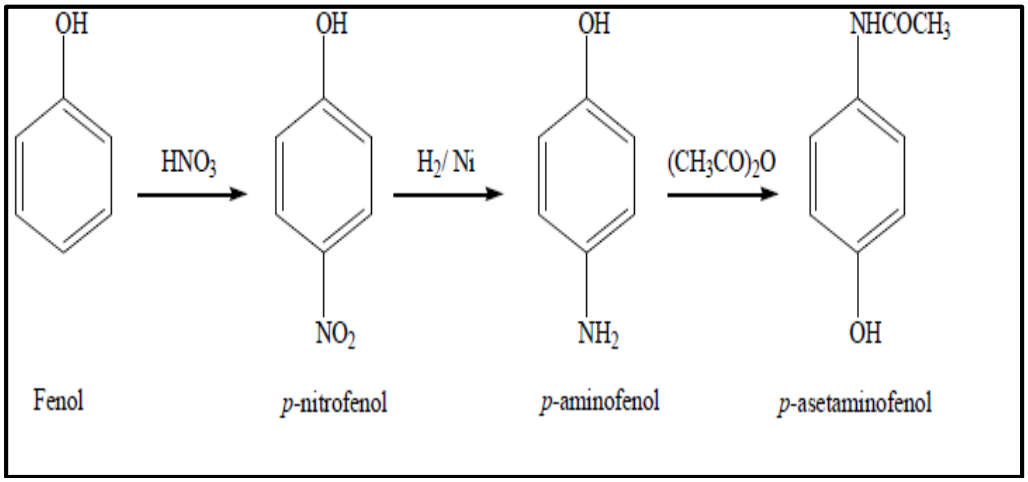
Parasetamol, diğer bir adıyla asetaminofen $C_8H_9NO_2$ formülüne sahip, molekül ağırlığı 151.2 g/mol olan, sudaki çözünürlüğü az, sentetik yapıda olan bir bileşiktir. Fizyolojik pH' ı 5.5- 6.5 arasında değişir (Fairbrother, 1974). Parasetamol, para-aminofenol türevi olan fenasetin metabolitlerinden biridir. Erime noktası 170 ^oC (Budari, 1996), yoğunluğu 21 ^oC‟de 1.293 g/cm3‟dür. Parasetamol, beyaz, kokusuz, kristalize bir tozdur. Acı bir tadı vardır. Suda sınırlı ölçüde çözünür. Eter ve metilen klorürdeki çözünürlüğü çok azdır. Benzende çözünmez. Doymuş sulu çözeltisi kararlı yapıdadır ama kararlılığı asit şartlarında azalır.

1.1.2. Farmakolojik Özellikleri

Ağrı kesici ve ateş düşürücü etkiye sahip bir ilaç etken maddesidir. Parasetamol ağızdan alındığında gastrointestinal sistemde hızla emilir. İlaç alındıktan 30-60 dakika sonra maksimum plazma konsantrasyonlarına ulaşır. Parasetamol bütün dokulara hızla dağılır. Plazma proteinlerine bağlanması zayıftır. Plazma yarı ömrü 1-4 saattir. İdrarla parasetamol'ün %1-3'ü değişmemiş olarak atılır. %80'i ise biyolojik olarak glukuronid veya sülfat bileşikleri olarak atılır. Analjezik etkisi yeni nesil analjeziklere göre hafif kalmış olsa da gastrointestinal sistemde yan etkisinin hemen hemen olmaması, güvenilirliği parasetamolun her zaman ön planda kalmasını ve klasik analjezik olmasını sağlar.

1.1.3. Parasetamol Sentez Yöntemleri

Parasetamol yaygın bir kullanıma sahip olması sebebiyle büyük miktarda üretilmekte ve sentezinde bir takım yöntemler kullanılmaktadır. Parasetamolün ticari üretimi için fenol kullanılmaktadır. Fenolun nitrolanması sonucu oluşan o-nitrofenol ve p-nitrofenol oluşur. Bu karışım, distilasyonla izomerlerine ayrılır. p-nitrofenol izomeri indirgenerek p-aminofenol oluşur ve bu bileşiğin asetillenmesiyle parasetamol oluşmaktadır. (Korolkovas, 1988).



Şekil 1.2. Parasetamol sentezi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Parasetamol'un saptanmasında karbon nanoparçacıklarla modifiye edilen GCE (Gowda ve ark., 2015; Zen ve Ting, 1997), altın nanoparçacıklarla modifiye edilen camsı karbon elektrodu (Xu ve ark., Goyal ve ark., 2009), karbon nanotüplerle modifiye edilen SPE, tek duvarlı karbon nanotüp ve grafene ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotu (Baranowska ve ark., 2008), çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş GCE, tek duvarlı karbon nanotüplerle modifiye edilmiş karbon elektrotu ve luteolin-karbon nanotüplerle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotu gibi çeşitli elektrotlar kullanılmıştır.

2.1. Kimyasal Sensör Kavramı

Sensörler; çeşitli fiziksel ve kimyasal büyüklükleri algılayıp bunlardan ölçülebilen çıktılar üretebilen elemanlardır. Ayrıca sensörler algılayıcı olarak da bilinmektedir. Sensörler, fiziksel ortam ile elektronik cihazları birbirine bağlayan köprü görevi görür. Sensörler seçicilik, kalibrasyon gereksinmesi, tekrarlanabilirlik, kararlılık, geniş ölçüm aralığı, basitlik ve ucuzluk, yüksek duyarlılık gibi özelliklere sahip olmalıdır. Kimyasal sensörler; elektrokimyasal sensörler, gaz sensörler, gravimetrik sensörler, biyosensörler olmak üzere dörde ayrılırlar.

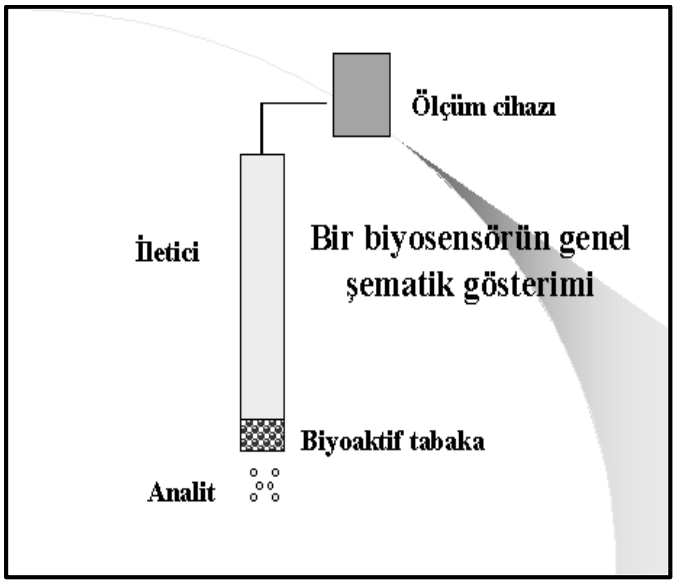
2.1.1. Elektrokimyasal Biyosensörler

Bir ortamda bulunan birden fazla madde içindeki spesifik bir maddeyi algılayabilen bir sistemdir. Elektrokimyasal biyosensörler eski ve en gelişmiş biyosensörlerdir. Biyolojik analizler için kullanılırlar. Biyosensörler; enzimler, nükleik asit, hücreler, mikroorganizmalar, antikorlar gibi canlı organizmalarda bulunan biyolojik birimlere karşı oldukça hassastır. Biyosensörler düşük maliyette hızlı ve büyük miktarlarda üretilebilirler. Özellikle tek kullanımlık şekilde ayarlanabilen biyosensör türleri, kullanım kolaylığını arttırır. Bir biyosensörde olması gereken özellikler doğru, duyarlı ve tekrarlanabilir cevaplardır Bir biyosensör

iki kısımdan oluşur. Biyokimyasal (biyoaktif bileşen) ve elektrokimyasal çevirici (dönüştürücü).

Biyosensörlerdeki biyokimyasal bileşen spesifik ve kararlı olmalıdır. Biyokimyasal bileşenin görevi analiz edilecek maddeyle etkileşip onu tanımasıdır. Biyokimyasal bileşenin kararlı olması ise fazla sayıda analize imkan vereceği için biyosensörün ekonomik olmasını sağlar.

Biyosensörün elektrokimyasal çevirici kısmında ise elektrot kullanılır. Burada analit ve analit konsantrasyonuyla ilgili elektriksel sinyal elde edilir yani biyokimyasal kısmın algıladığı kimyasal veri elektrik sinyaline dönüşür. Bu tür sistemler elektrot yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesiyle yani yüzeyin biyokimyasal bir maddeyle kaplanmasıyla meydana gelirler. Bu elektrot iletken olabilir. Bu elektrotun yüzeyi tek bir molekül ile olabileceği gibi iyonik, polimerik bir türle de kaplanabilir. Genel olarak ince tabakalar tercih edilir. Bu ince tabaka tek tabaka olabileceği gibi mm şeklinde de olabilir. Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotlar voltametrik olarak yük transferinde kullanılabilir.



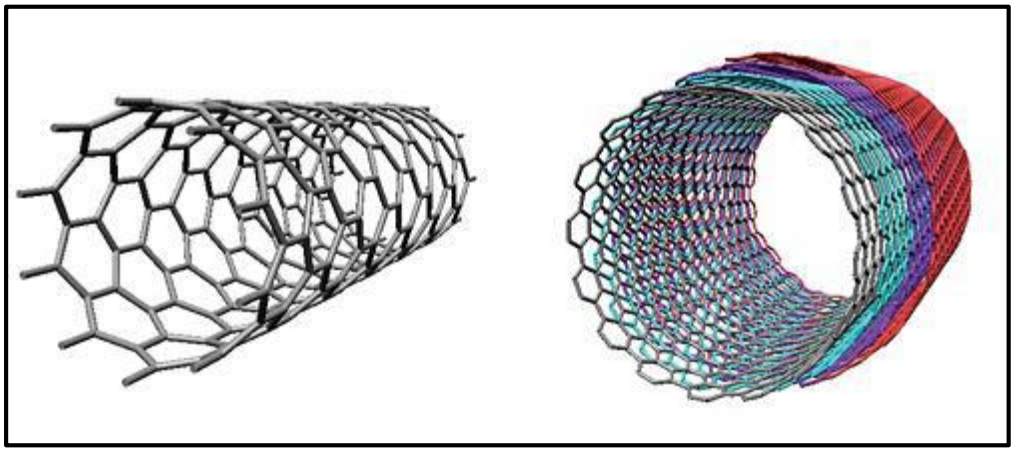
Şekil 2.1. Bir biyosensörün gösterimi

2.2. Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler bilimin bazen istemeyerek tesadüfen ürettiği ama önümüzdeki yüzyılın teknolojik manzarasında devrim yaratacak olan inanılmaz nesneler arasında yer almaktadır. Karbon nanotüpler; karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşurlar. Karbon malzemeler grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler olmak üzere birçok formda bulunabilirler. Karbonun bu kadar farklı yapı oluşturma nedeni, karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesidir. Bir karbon nanotüpün çapı, nanometre ölçeğindedir, uzunluğu ise 1 mikro metreden fazla olabilir. Nanotüp çap büyüklüğü, bugüne kadar elde edilmiş en gelişmiş yarı iletken aletten daha küçüktür. Karbon nanotüplerin bu elverişli yapısı çok küçük boyutu ve karbon atomunu eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yarı iletken fiziği üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir. Karbon nanotüpler tek duvarlı (katman) ve çok duvarlı (katman) olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.2.1. Nanotüplerin Sınıflandırılması

Tek katmanlı karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sırf karbon atomu içerir. Karbon nanotüpleri kıvrılmış grafit yüzeyi gibi düşünebiliriz. Beyaz kâğıdı grafit olarak düşünürsek, boylamasına kıvırıp elde ettiğimiz silindir karbon nanotüptür. Uçları açık ya da kapalı olabilir. Bir karbon nanotüp yaklaşık olarak 0.4 nm çapında ve 100 nm kadar bir uzunluktadır. Bir tek grafit yüzeyini kıvırarak ise tek katmanlı nanotüp (SWNT) elde edilir. Çapları genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır. Çok katmanlı karbon nanotüp ise üst üste birkaç grafitin katlanıp iç içe geçmesiyle elde edilirler. Çok duvarlı karbon nanotüplerin her iki katmanı arasındaki mesafe yaklaşık 0.34 nm kadardır.



a) b)

Şekil 2.2. a)Tek katmanlı ve b) Çok katmanlı karbon nanotüpler

2.3. Dönüşümlü Voltammetri

Voltammetri bir elektroanalitik teknik olup, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilir. Dönüşümlü voltammetri (CV), fen alanında çok sık başvurulan bir yöntemdir. Kantitatif amaçla kullanımı az olmakla beraber, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde çok yaygın olarak uygulanabilmektedir. Dönüşümlü voltammetride uygulanan potansiyel, önce bir yönde, sonra ters yönde taranır. Akım bu şekilde ölçülür. Dönüşümlü voltammetride, hücerede bulunan çözeltiye çalışma elektroduna bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan akım uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilir.

2.3.1. Voltametride Hücre Kurulumu ve Elektrotlar

Voltametrik yöntemler, üçlü elektrot sistemi olarak adlandırılırlar. Bunlar çalışma, referans ve yardımcı elektrottur. Analiz edilen çözeltinin iletkenliğini artırmak için genellikle elektrolit ilave edilir. Çözücü, elektrolit ve spesifik çalışma elektrodunun malzemesi potansiyel aralığını belirler. Voltametride, elektrotlar statik ve karıştırılmayan bir çözeltide bulunur.

Çalışma elektrotları genellikle, platinden, altın ve camsı karbondan yapılır. Elektrotlar, genellikle 1 mm ile 3 mm çapında üretilir. Bazı deneylerde yüksek tarama hızlarında bu çaptaki elektrotların kullanılması doğru değildir. Yüksek tarama hızları voltamogramın şeklinin değişmesine sebep olur.

Karşıt elektrot veya yardımcı elektrotlar, herhangi bir iletken malzemeden yapılabilir ancak analiz edilen çözelti ile reaksiyona girmemesi gerekir.

Referans elektrot ise kararlı bir elektrottur. Görevi çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmektir. Referans elektrodunun potansiyeli deney boyunca sabit kalır. En yaygın kullanılan referans elektrotlar gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotlarıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Askorbik asit ve parasetamol Sigma-Fluka firmasından alınmıştır. Sodyum dihidrojen fosfat, potasyum hidrojen fosfat, nitrik asit, etanol ve kloroform ise Merck firmasından alınmıştır. Parasetamol ve askorbik asit çözeltileri pH'ı 7.0 olan 0.1 M fosfat tamponunda hazırlandı. Voltammetrik deneyler Epsilon (BAS elektroanalitik sistemler, ABD) cihazı kullanılarak yapıldı. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, yardımcı elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanıldı.

3.2. Yöntem

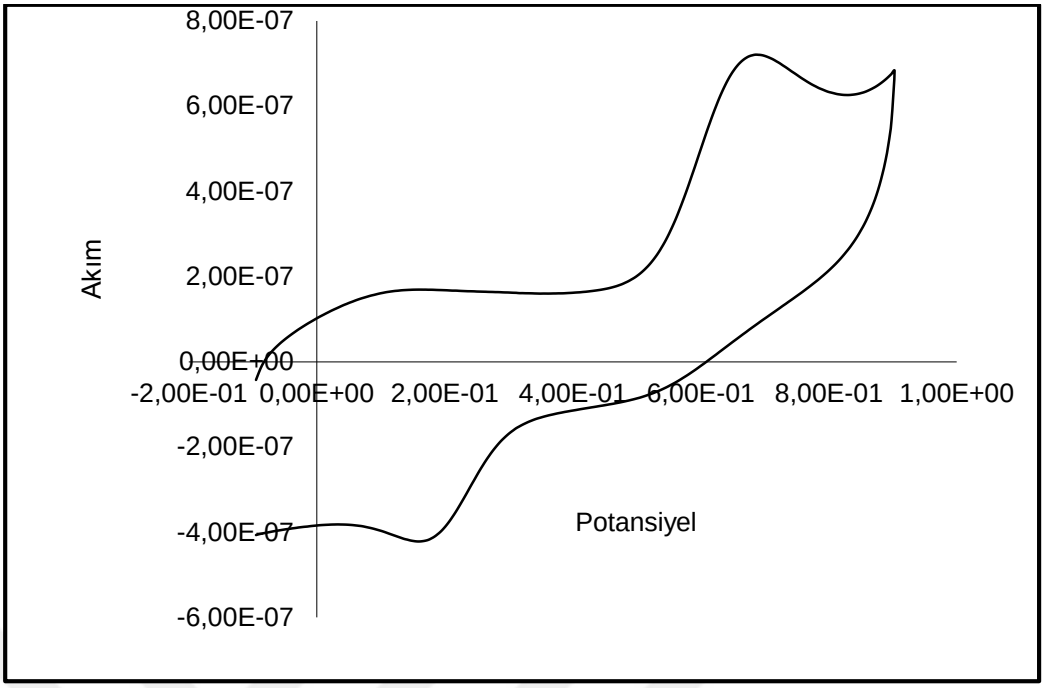
Elektrokimyasal modifikasyondan önce, yalın camsı karbon elektrot (GCE), 0.1 ve 0.3 µm boyutundaki alümina ile temizlendi. Saf su ile yıkandı. Daha sonra 1:1 HNO_3 ve aseton çözeltisine daldırıldı. Sonra tekrar 5 dakika suda bekletildi. Elektrot temizlendikten sonra, pH'ı 7.0 olan PBS içinde -0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri uygulandı ve 5 defa tarama yapılarak GCE aktifleştirildi. Klorofom içinde hazırlanan karbon nanotüp ve antimon kalay nanoparçacık karışımından belirli bir hacim alınarak elektrot yüzeyine damlatıldı. Daha sonra çözücü buharlaştıktan sonra elektrot saf su ile yıkandı ve pH' ı 7.0 olan 0.1 M PBS' de 100 mV/sn' de – 0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri uygulanıp elektroaktif hale getirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

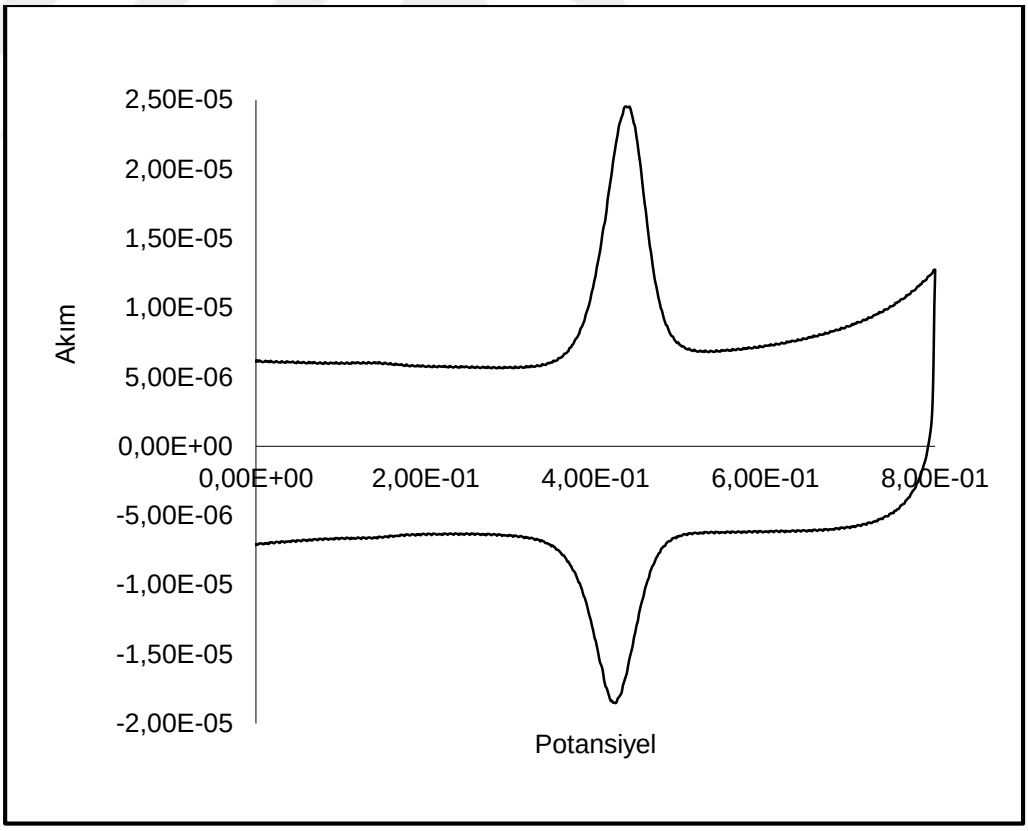
4.1. Parasetamol Molekülünün Elektrokimyasal Davranışı

pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, parasetamol (PAR) molekülünün yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı Şekil 4.1'de verilmiştir. Buna göre, yalın camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde PAR 0.6 V civarında bir yükseltgenme piki verirken, 0.25 V civarında ise bir indirgenme piki vermiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 350 mV civarındadır. Bu da 2 elektron transferini gerçekleştirecek düzeyde olmadığını gösterir.

pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, modifiye elektrot yüzeyinde PAR molekülünün ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi karbon nanotüp (CNT) ve antimon kalay oksit nanoparçacıklarla (ATO) modifiye edilen GCE yüzeyinde PAR molekülü 0.433 V civarında oldukça düzgün bir yükseltgenme piki verirken, 0.423 V civarında ise düzgün indirgenme piki vermiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 10 mV civarındadır. Bu durum, ATO/CNT/GCE yüzeyinde elektron transferinin oldukça hızlı olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Böylece PAR molekülü önerilen modifiye elektrot yüzeyinde 2 elektron transferini gerçekleştirmiştir. Ayrıca yalın elektrot ile karşılaştırıldığında hem PAR molekülünün voltametrik davranışı düzelmiş ve hem de akımda önemli bir artış olmuştur.



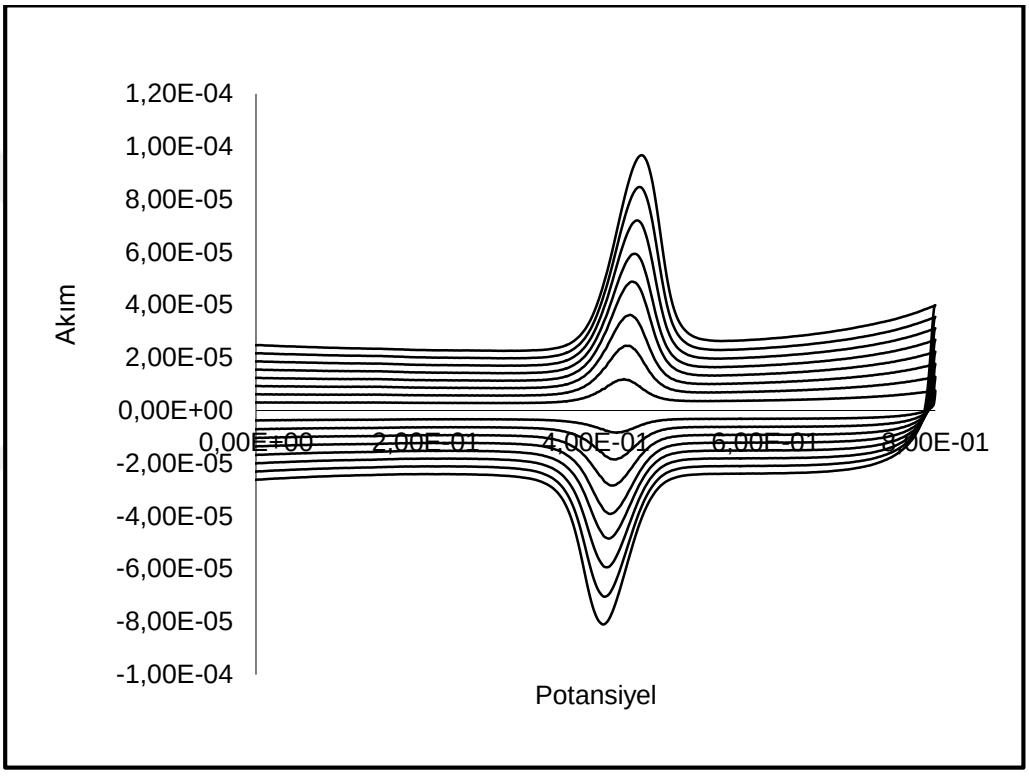
Şekil 4.1. Yalın GCE yüzeyinde 0.1 M PBS çözeltisinde PAR molekülüne ait dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 50 mV/s. Denge zamanı: 5 s.



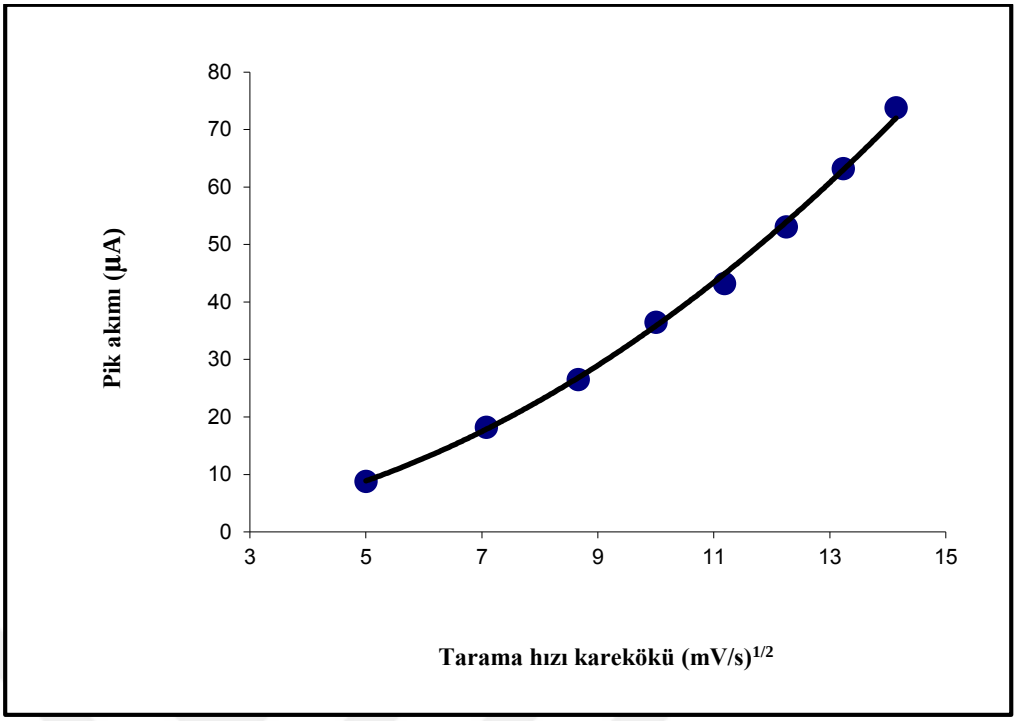
Şekil 4.2. ATO/CNTs/GCE yüzeyinde 0.1 M PBS çözeltisinde PAR molekülüne ait dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 50 mV/s. Denge zamanı: 5 s.

4.2. Tarama Hızının PAR Molekülünün Pik Potansiyeli ve Pik Akımına Etkisi

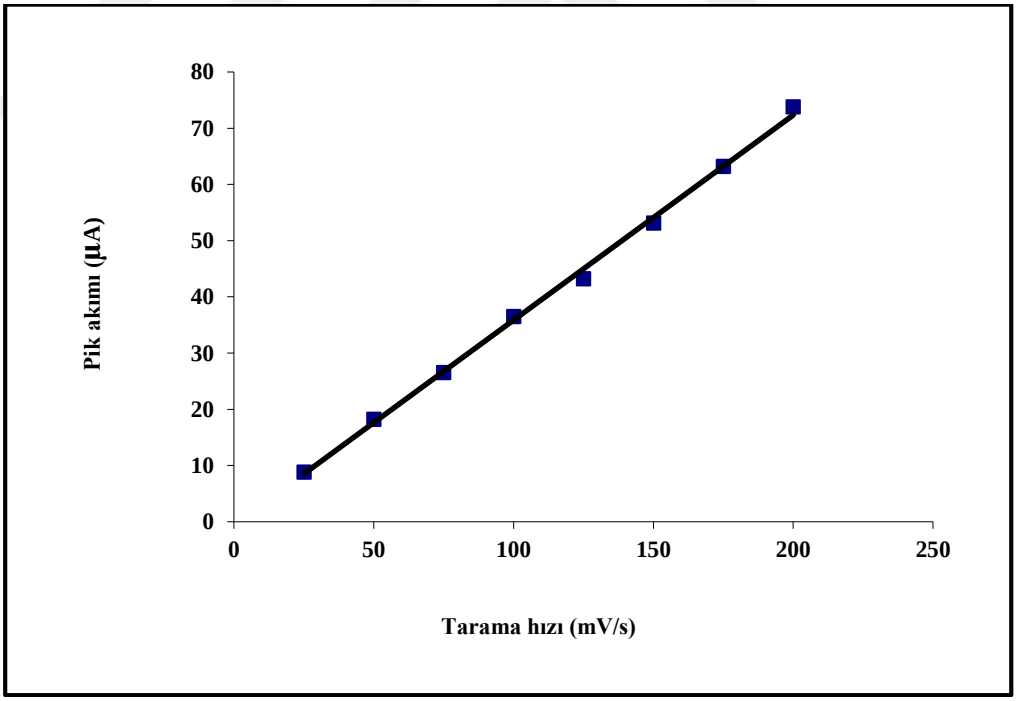
ATO/CNT/GCE yüzeyinde, tarama hızının PAR molekülün elektrokimyasal davranışına etkisi Şekil 4.3'de verilmiştir. Pik akımının 25-200 mV/s arasındaki tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak artmadığı Şekil 4.4'te de gösterilmiştir. Ancak, pik akımının tarama hızı ile doğru orantılı olarak arttığı şekil 4.5'te verilmiştir. Bu durumda, reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü değil, adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3. ATO/CNTs/GCE yüzeyinde PAR molekülünün farklı tarama hızlarındaki voltamogramları. Tarama hızı: 50-250 mV/s. Denge zamanı: 5 s.



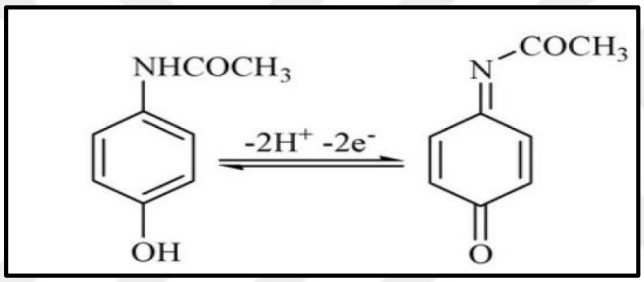
Şekil 4.4. Pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi



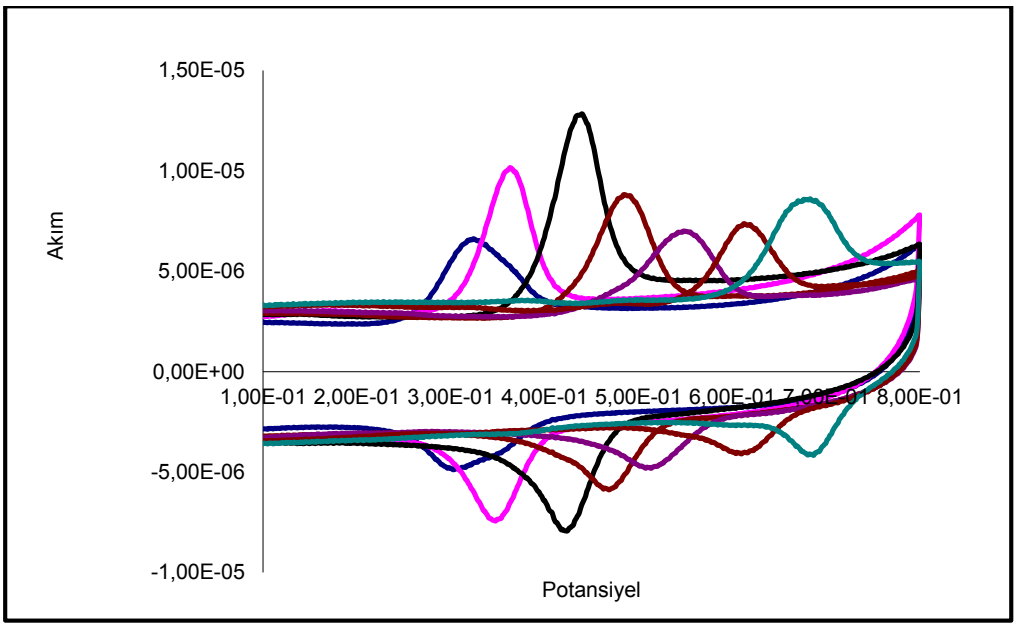
Şekil 4.5. Pik akımının tarama hızı ile değişimi

4.3. pH'nın PAR Molekülünün Pik Potansiyeline Etkisi

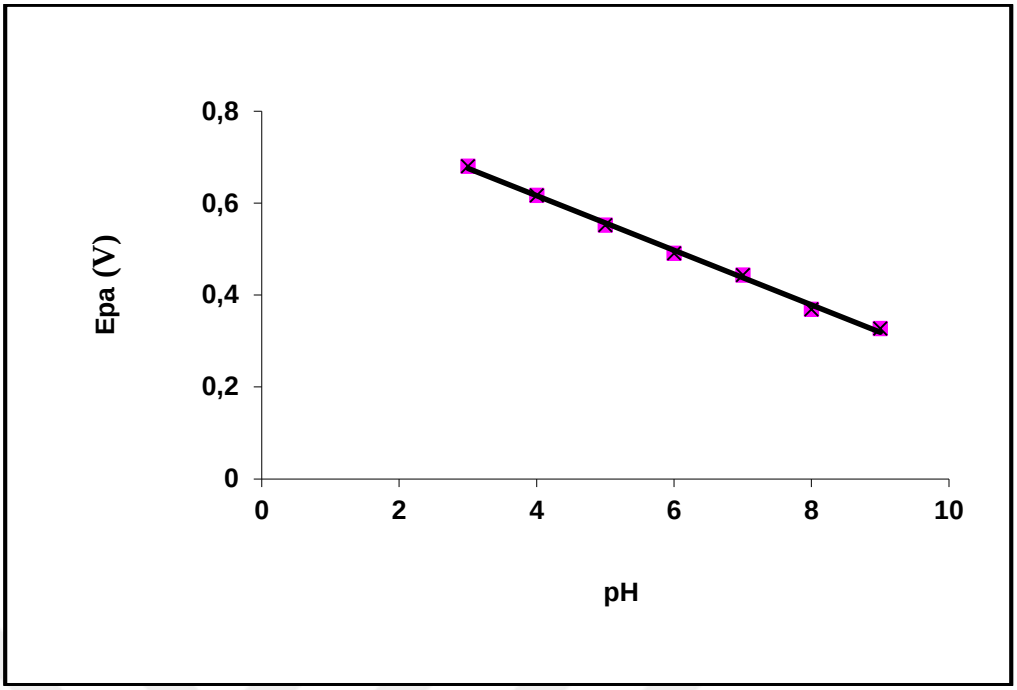
ATO/CNT/GCE yüzeyinde PAR molekülünün pik potansiyeline pH etkisi 0.1 M fosfat tamponunda incelendi. PBS'nin pH değeri ve PAR molekülünün yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki Şekil 4.7'da verilmiştir. Çözeltinin pH'ı artıkça molekülün pik potansiyelinin negatif yöne doğru kaydığı gösterilmiştir. Bu durum, molekülün redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme sırasında proton transferi içerdiğini göstermektedir. Şekil 4.8'in eğimi yaklaşık 59.4 mV/pH' dır. Bu durum reaksiyonlarda elektron ve proton oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. O halde, PAR molekülünün ATO/CNTs/GCE yüzeyinde 2 proton transferi yaptığı söylenebilir. PAR molekülün elektrot reaksiyonu Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. PAR molekülünün elektrot reaksiyonu



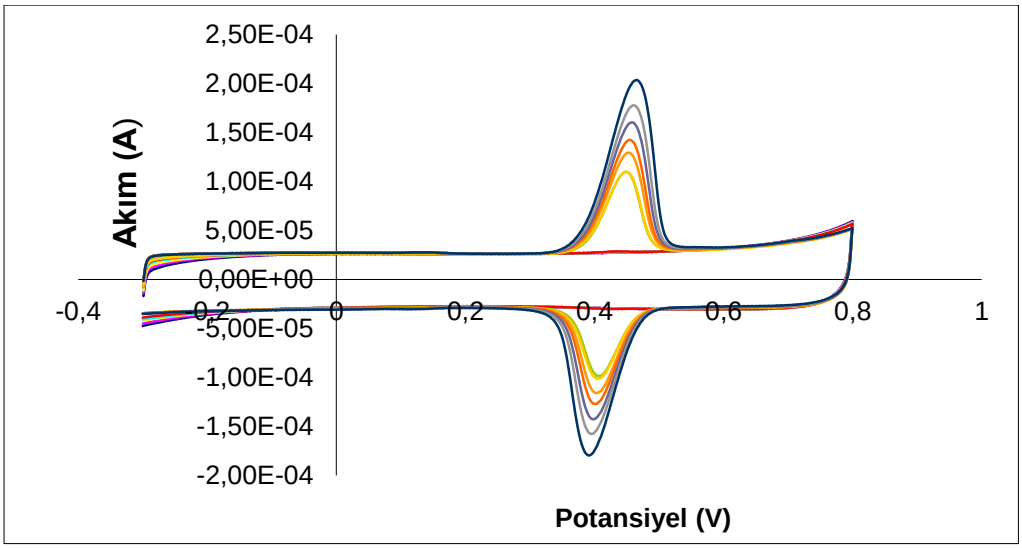
Şekil 4.7. 0.1 M PBS çözeötisinde PAR molekülünün ATO/CNTs/GCE yüzeyinde farklı pH değerlerindeki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5 s.



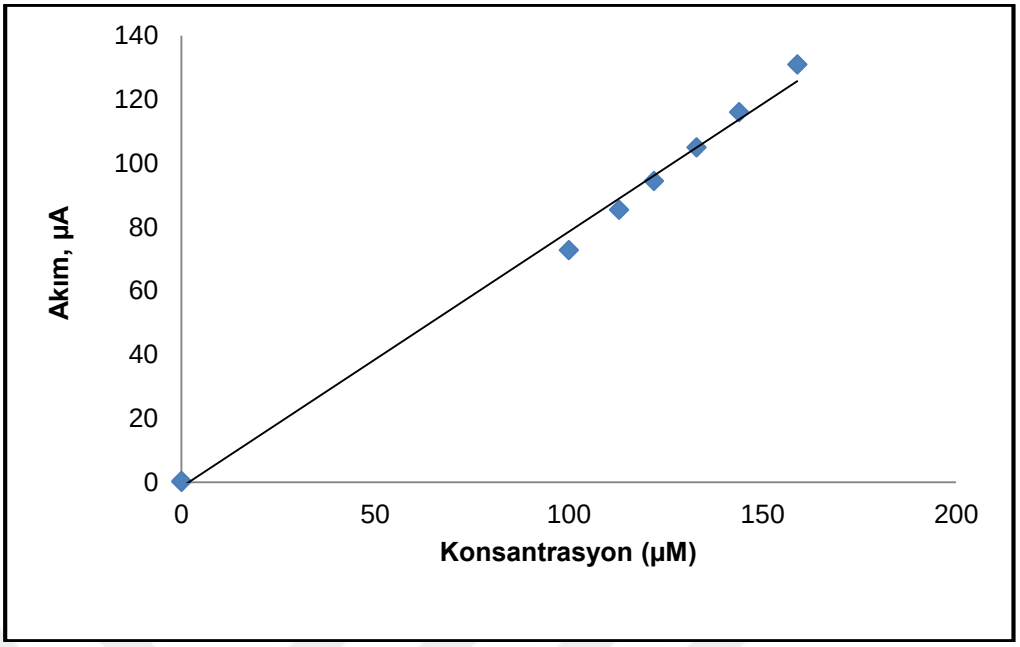
Şekil 4.8. Pik potansiyeline pH'nın etkisi

4.4. Kalibrasyon

PAR molekülünün modifiye elektrot yüzeyindeki farklı konsantrayonlardaki dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.9'da verilmiştir. Buna göre, PAR molekülünün akımı ile konsantrasyonu 6.66x10^{-9} M ile 1.6x10^{-4} M aralığında doğrusaldır (Şekil 4.10). Saptama limiti ise, 6.6 x10^{-10} M olarak hesaplanmıştır.



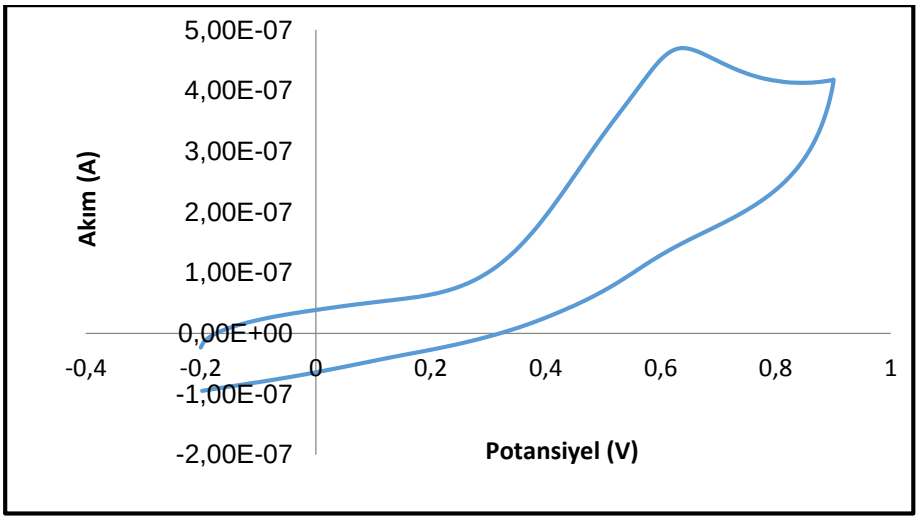
Şekil 4.9. Farklı konsantrayonlarda PAR için dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 4.10. Kalibrasyon grafiği

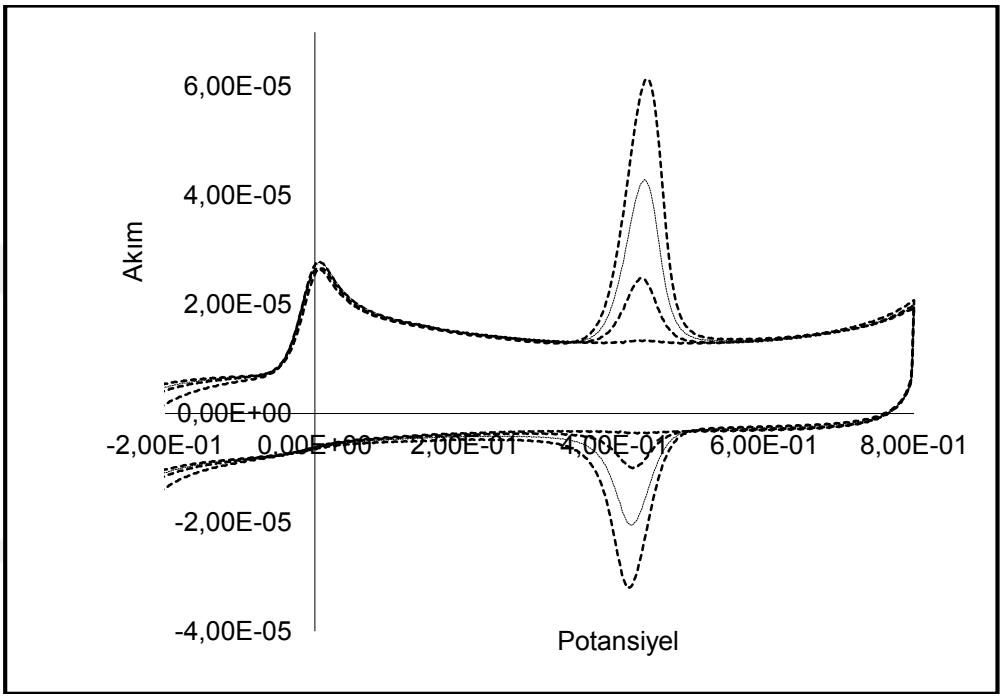
4.5. Askorbik Asit Varlığında Parasetamol Tayini

Yalın GCE yüzeyinde, AA + PAR karışımına ait voltamogram şekilde görülmektedir. Yalın GCE, bu karşımdaki her bir analiti ayırt edememiştir. Yalın GCE yüzeyinde bu karışıma ait 0.6 V civarında sadece bir tane geniş pik görülmüştür.



Şekil 4.11 Yalın GCE yüzeyinde AA ve PAR karışımına ait dönüşümlü voltamogram

ATO/CNT/GCE sistemi askorbik asit (AA) varlığında PAR molekülünün seçimli olarak saptanabilmesine uygulandı. Sabit AA varlığında değişen derişimlerdeki PAR molekülüne ait voltamogramlar Şekil 4.11'de verilmiştir. AA varlığında, PAR molekülünün etkilenmediği görülmüştür. Bu durumda önerilen elektrot sistemi farmasötik ve biyolojik örneklerde PAR molekülünün saptanmasında kolaylıkla uygulanabilir.



Şekil 4.12. ATO/CNTs/GCE yüzeyinde sabit AA varlığında PAR molekülünün artan konsantrasyonlarına ait voltamogramlar

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, karbon nanotüp ve antimon kalay oksit ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanılarak askorbik asit varlığında parasetamol molekülünün hızlı, güvenilir ve duyarlı bir şekilde saptanması için bir elektrot geliştirilmiştir. Elde edilen modifiye elektrot PAR molekülünün yükseltgenmesine önemli oranda katalitik bir etki göstermiştir. Ayrıca, PAR molekülüne ait sinyalin akım miktarında artış meydana gelmiştir. Önerilen elektrot ile AA varlığında PAR molekülü seçimli olarak saptanmıştır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, akım-konsantrasyon ilişkisinin $6.66x10^{-9}$ M ile $1.6x10^{-4}$ M aralığında doğrusal olduğu belirlenmiştir. PAR için saptama sınırı $6.6x10^{-10}$ M olarak hesaplanmıştır.

5.2. Öneriler

Bu tür moleküllerin analizinde duyarlılığı uygun seviyede tutmak için elektrot yüzeyindeki filmin kalınlığı önemlidir.

KAYNAKLAR

ABDELALEEM, E.A. and .ABDELWAHAB, N.S., 2013. Validated stability indicating RP–HPLC method for determination of paracetamol, methocarbamol and their related substances. Anal Methods, 5: 541–545.

ABİRAMİ, G. and VETRİCHELVAN, T., 2013. Simultaneous determination of tolperisone and paracetamol in pure an fixed dose combination by UV-spectrophotometry. Int. J. Pharm.Pharm. Sci., 5: 488–492.

ALLMERS, H., SKUDLİK, C., JOHN, S.M., 2009. Acetaminophen use: A risk for asthma? Curr. Allergy Asthma Rep., 9: 164-167.

BARANOWSKİ, I., MARKOWSKİ, P., GERLE, A. and BARANOWSKİ, J., 2008. Determination of selected drugs in human urine by differential pulse voltammetry technique. Bioelectrochemistry, 73: 5–10.

GOWDA, J.I. GUNJİGANYİ, D.G., SUNAGAR, N.B., BHATA, M.N. and NANDİBEWOOR, S.T., 2015. MWCNT CTAB modified glassy carbon electrode as a sensor for the determination of paracetamol. RSC Adv., 5: 49045–49053.

GOYAL, R.N., GUPTA, V.K., OYAMA, M. and BACHHETİ, N., 2005. Differential pulse voltammetric determination of paracetamol at nanogold modified indium tin oxide electrode,Electrochem. Commun., 7: 803–807.

GUPTA, V.K., SİNGH, A.K., MEHTAB, S. and GUPTA, B., 2006. A cobalt(II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of N, N_-bis(salicylidene)-3,4-diaminotoluene. Anal. Chim. Acta., 566: 5–10.

KHANMOHAMMAD, M., SOLEİMANİ, M., MOROVVAT, F., BAGHERİ, A. and GHASEMİ, K., 2012. Simultaneous determination of paracetamol and codeine phosphate in tablets by TGA and chemometrics. Thermochim Acta, 530: 128–132.

LOHMANN, W. and KARST, U., 2006. Simulation of the detoxification of paracetamol using on-line electrochemistry/liquid chromatography/mass spectrometry. Anal. Bioanal. Chem., 386: 1701–1708.

LOU, H.G., YUAN, H., RUAN. Z.R. and JİANG, B., 2010. Simultaneous determination of paracetamol, pseudoephedrine, dextrophan and chlorpheniramine in human plasma by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. B Anal. Technol.Biomed. Life Sci., 878: 682–688.

LOURENCA, B. C., MEDEİROS, R.A., ROCHA-FİLHO, R.C. and FATİBELLO-FİLHO, O., 2009. Formulations simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical using a boron-doped diamond electrode. Talanta, 78: 748–752.

SULTAN, M.A., MAHER, H.M., ALZOMAN, N.Z. and OLAH, L.V., 2013. Capillary electrophoretic determination of antimigraine formulations containing caffeine, ergotamine, paracetamol and domperidone or metoclopramide, J.Chromatogr. Sci., 51: 502–510.

WAN, Q., WANG, X. and YANG, N., 2009. Poly(taurine)/MWNT-modified glassy carbon electrodes for the detection of acetaminophen, J. Appl. Electrochem., 39: 785–790.

ZEN. J.M. and TİNG, Y.S., 1997. Simultaneous determination of caffeine and acetaminophen in drug formulations by square-wave voltammetry using a chemically modified electrode. Anal. Chim. Acta., 342: 175–180.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hande ERDOĞDULAR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul 1989
Bölüm : Kimya
Enstitü Adı : Fen Bilimleri Enstitüsü
Ana Bilim Dalı : Analitik Kimya
Telefon :
e-mail : herdogdular@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Göztepe İ. Kurşunoğlu Lisesi, Göztepe, İSTANBUL	2006
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Merkez, ŞANLIURFA	2012
Y.Lisans	: Harran Üniversitesi, Fen Bil.Enst., Kimya	2015

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce