T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOPAMİNİN DUYARLI VE SEÇİMLİ OLARAK SAPTANMASI İÇİN YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM

Amer ALKADROU

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU danışmanlığında, Amer ALKADROU'nun hazırladığı **"Dopaminin duyarlı ve seçimli olarak saptanması için yeni bir elektrokimyasal yöntem"** konulu bu çalışma 03/07/2019 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. Hüseyin ZENGİN .....

Üye : Doç. Dr. Ayşegül KUTLUAY BAYTAK .....

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 182259

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET..... i
ABSTRACT..... ii
TEŞEKKÜR..... iv
ŞEKİLLER DİZİNİ..... v
ÇİZELGELER DİZİNİ…….. vi
SİMGELER DİZİNİ..... vii
1. GİRİŞ……..... 1
1.1. Dopamin……..……. 1
1.2. Elektrokimyasal Sensörler……... 3
1.2.1. Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri…… 3
1.2.2. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler……... 4
1.3. Karbon Nano tüp (CNT)…….. 4
1.4. Metal Nanoparçacıklar……..... 5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……..…….. 7
3. MATERYAL ve YÖNTEM……..... 10
3.1. Materyal……..... 10
3.2. Yöntem…….. 11
3.2.1 Elektrotun hazırlanması ……... 11
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… ..…….. 12
4.1. Karakterizasyon…… 12
4.2. Dopaminin Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi……... 13
4.3. Tarama Hızının Dopaminin Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi….. 14
4.4. Dopamin Varlığında Askorbik Asit tayini…….…… 17
4.5. Kalibrasyon…….…….…… …….. 18
4.6. Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik…….. 19
4.7. Dopaminin Elektroanalizinde Seçimlilik Çalışmaları…… 20
4.8. Önerilen Elektrot ile Çeşitli Numunelerde DA'nin Saptanması…… 22
4.9 Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE Elektrot Sistemi Kullanılarak Kan Örneklerinde Bulunan Dopaminin Saptanmasına Uygulanması…….. 23
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……..……. 24
5.1. Sonuçlar ve Öneriler…… 24
KAYNAKLAR…… 25
ÖZGEÇMİŞ……..... 29

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOPAMİNİN DUYARLI VE SEÇİMLİ OLARAK SAPTANMASI İÇİN YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM

Amer ALKADROU

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2019, Sayfa:29

Karbon nanotüp, yitriyum ve erbiyum nano parçacıklardan oluşan yeni bir voltametrik platform hazırlanmıştır. Önerilen voltametrik platform, ilaç ürünlerdeki dopamine (DA) saptanması için kullanılmıştır. Bir çok elektrotla karşılaştırıldığında bu elektrot sistemi Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE, DA için yüksek katalitik etki göstermiş ve elektrokimyasal davranışlarını geliştirmiştir. Önerilen elektrot, DA için 0.176 V civarında iyi tanımlanmış bir yükseltgenme piki verirken 0.176 V civarında yine bir indirgenme piki vermektedir. Pik potansiyelleri arasındaki fark 0 mV olarak hesaplanmıştır. DA' nin saptanması, kare dalga voltametrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen elektrot yüzeyinde, DA'nın $2.0x10^{-9}$ M ile $3.3x10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir. Kompozit malzeme DA için $7.5\ x10^{-10}$ M'lık bir saptama sınırına olanak vermiştir. Ayrıca, Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE, yüzeyinde DA için mükemmel tekrarlanabilirlik, yüksek kesinlik ve yüksek doğruluk elde edilmiştir. Kompozit tabaka temelli platform, ilaçlarda DA'nin saptanmasına başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Dopamin, modifiye elektrotlar,voltametri, elektroanaliz, sensörler

ABSTRACT

MSc Thesis

A NOVEL ELECTROCHEMICAL METHOD FOR THE SENSITIVE AND SELECTIVE DETERMINATION OF DOPAMINE

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOGLU
Year: 2019, Page:29

A novel voltammetric platform was prepared using carbon nanotubes and erbium-yttrium nanoparticles. The proposed voltammetric platform was utilized for the detection of dopamine (DA) in pharmaceuticals. Compared with several other electrodes, the proposed electrode (Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE) exhibited high catalytic activity and improved the electrochemical behavior of DA. The proposed electrode exhibited a well-defined oxidation peak at 0.176 V and a reduction peak at 0.176 V at the proposed electrode surface. The separation in peak potentials was calculated to be 0.0 mV. Detection of DA was performed using square wave voltammetry. It was shown that the response of DA was linear in the concentration range from $2.0x10^{-9}$ M to $3.3x10^{-7}$ M. The composite material enabled a detection limit of $1.65\ x10^{-10}$ M for DA. In addition, excellent reproducibility, high precision and high accuracy were obtained for DA at the surface of Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE. The composite material based electrode has successfully been applied for the determination of DA in pharmaceuticals.

KEY WORDS: Dopamine, modified electrodes,voltammetry, electroanalysis, sensors

TEŞEKKÜR

Tezimi hazırlama aşamalarında; teori kısmında ve deneysel kısımlarda bana oldukça fazla mesai ayıran ve büyük yardımları olan danışmanım Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'na çalışma boyunca bana yardım eden Tuğçe TEKER'e ve Şehriban DÜZMEN'e çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 4.1.	Kompozit malzemeye ait SEM……..	12
Şekil 4.2.	Kompozit malzemeye ait EDX……..	13
Şekil 4.3.	AA, DA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı camsı karbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları……	14
Şekil 4.4.	AA, DA 0.1 M pH: 7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) İçinde Y_2O_3-NPs/Er_2O_3- NPs/CNTs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak farklıtarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları…….	15
Şekil 4.5.	0,1 M PBS de Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak AA'in tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği…….	16
Şekil 4.6.	0,1 M PBS de Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak DA'nın tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği……..	16
Şekil 4.7.	Dönüşümlü voltametride Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE çalışma elektrodunda askorbik asit varlığında artan konsantrasyonlarla dopamin tayini……..	17
Şekil 4.8.	0,1 M pH 7 PBS çözeltisinde Y2O3-NPs/Er2O3-NPs/CNTs/GCE Çalışmaelektrodu kullanılarak DA artan konsantrasyonuna ilişkin alınan kare dalga voltamogramları (B) DA'nın artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği……..	18
Şekil 4.9.	DA'nın artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği……..	19
Şekil 4.10.	AA, DA, UA, PAR ve TRA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları…….	20

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1.	Farklı elektrotlarla elde edilen analitik parametreler ……..….....	14
Çizelge 4.1.	Farklı elektrotlatla elde edilen analitik parametreler……	14
Çizelge 4.2.	Dopamin numunelerinde voltametrik analiz…….....	22
Çizelge 4.3.	Kan örnekleri içindeki DA' nin geri kazanım ölçümleri. (N=5)……..	23

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Askorbik Asit
C	Konsantrasyon
CV	Dönüşümlü Voltametri
DA	Dopamine
Eq	Eşitlik
Ep	Pik Potansiyeli
Epa	Anodik Pik Potansiyeli
Epc	Katodik Pik Potansiyeli
GCE	Camsı Karbon Elektrot
M	Molar
mV	Milivolt
N	Tarama Hızı
Nm	Nanomolar
Ip	Pik Akımı
Ipa	Anodik Pik Akımı
Ipc	Katodik Pik Akımı
PBS	Fosfat Tampon Çözelti
R.S.D	Bağıl Standart Sapma
r^2	Korelasyon Katsayısı
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
UA	Ürik Asit
TRA	Tramadol
µM	Mikromolar

1. GİRİŞ

1.1. Dopamin

Kimyasal olarak [4-(2-aminoethyl) benzen-1,2-diol] diye bilinen dopaminmemelilerin beyin omirilik sıvısında geniş ölçüde salgılanan en önemli katekolamin maddelerinden ve nörotransmitterler ailesinin başlıca üyesidir.

Dopamin, kardiyovasküler fonksiyonlarda, hormonal, renal ve merkezi sinir sisteminde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, az salgılanması, çeşitli hastalıklara neden olurken; tourette sendromu, şizofreni, hiperaktivite, dikkat eksikliği ve tümör oluşumu da bu anormal düzeyde salgılanma sonucu meydana gelmektedir.

Biyolojik sistemlerde, dopaminin saptanması birçok hastalığın teşhis edilmesine bilgi vermektedir. Bu konu tıp, biyoloji ve kimya kökenli araştırmacıların geçerli ilgi konularındandır. Özellikle biyoelektro kimyacılar ve elektroanalitik kimyacılar dopaminin saptanması için hızlı ve tekrarlanabilir bir yöntem geliştirmek için bu alana yoğun ilgi göstermektedirler ve farklı modifiye elektrotlar tasarlamaktadırlar.

Canlı sistemlerdeki girişimci türlerin olması canlılar üzerinde yapılan çalışmalarda dopamin ve serotoninin eş zamanlı olarak bulunmasında karşılaşılan başlıca problemlerden biridir.canlı sistemlerde dopaminin doğru bir şekilde tespiti askorbik asit ve ürik asitin bir arada bulunduğu bu girişimci türlerin saptanması önemlidir. Bu amaçla, fluorometri, HPLC, elektrokimyasal yöntemler , kulometri, kapiler elektroforez, TLC, voltametri, kütle ve fluorescent spekroskopisi gibi bir çok yöntem dopamin miktarlarının diğer girişimci türler varlığında aynı zamanlı olarak saptanması için kullanılmaktadır.

Yüksek konsantrasyonlarda bulunan askorbik asit ve ürik asit gibi biyolojik maddelerin bulunduğu gerçek numunelerde, elektrokimyasal yöntemler ile dopaminin tespiti sırasında büyük bir engelle karşılaşılmaktadır. Çünkü yüzeyi

modifiye olmamış elektrotlarda askorbik asit, dopaminin yükseltgendiği potansiyelde girişim yapmaktadır.

Ürik Asit, pürin metabolizmasının son yükseltgenme ürünüdür. Ürik asit konsantrasyonun önemli ölçüde değişmesi gut, hiperurisemi ve Lesh_Nyhan sendromu gibi ciddi hastalıklara yol açar. Bu sebeble insan kanındaki veya diğer numunelerdeki ürik asitin doğru tespiti birçok hastalığın teşhisinde önem göstermektedir. Bu yüzden birçok araştırmacı ürik asitin saptanması için doğru, duyarlı ve basit bir metod geliştirmeye yönelmişlerdir. Kimyasal modifiye elektrotların kullanımı bu sorunları yok etmede umut verici bir yaklaşımdır.

Çalışma elektrodu olarak kolay ve basit yenilenebilen yüzeyler hazırlamak için yaygın bir şekilde camsı karbon elektrot kullanılmaktadır.Karbon elektrotroduna baktığımızda çoğunlukla kullanılan elektrot sistemlerinin aksine canlı dokularla daha çok uyumlu olma eğilimi göstermektedir. Lazer aktivasyonu, sıcaklık muamelesi, türlü seçici membranlar, polimer filmler gibi elektrot yüzeyinin modifikasyonunu içeren karbon temelli elektrotların seçimliliği iyileştirmek için türlü yollar izlenmektedir. Çünkü özellikle polimer modifiye elektrotlar apayrı avantajlar sağlar ki; bunlar iyi kararlılık, yüksek katalitik etki,yüksek hasassiyet,tekrarlanabilirlik, kolay hazırlanabilme ve geniş potansiyel aralığında çalışma imkanlarıdır. Bununla birlikte türlü tipteki modifikasyonlar, kendilerine has avantajlar ve sınırlamalar getirmektedir. Bundan dolayı halen kararlılığı geliştirme, basit ve yeterli bir sensörle serotonin ve askorbik asit varlığında dopaminin yüksek duyarlılıkta ve seçicilikle karakterizasyonunu içeren istenilen yönde çaba harcanmakta ve bu yönde çalışmalar yapılmaktadır.

En önemli katekolaminlerden biri olan dopamin canlı sisteminde sinir iletimini sağlayan bu maddelerin konsantrasyonlarındaki artışı veya azalışı geri dönüşü olmayan şizofreni ve parkinson gibi hastalıklara sebeb olduğundan dolayı, bu tür ilaçların hassas ve doğru bir metodla tespit edilmesi hem bilimsel hem de tıbbi açıdan önemlidir. Bu çalışmada, camsı karbon elektrot sistemleri, çeşitli maddelerle ile modifiye edilerek yeni bir elektrokimyasal sensörler elde edilmiştir. Elde edilen bu sensörler, oldukça güç olan sinir iletimini sağlayan klinik açıdan

büyük öneme sahip olan bu moleküllerin hem elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için kullanılmış hem de sinirsel iletimi sağlayan bu moleküllerin doğru, hassas, tekrarlanabilir ve hızlı bir şekilde saptanmasına uygulanmıştır.

1.2. Elektrokimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler, analizi yapılan bileşene karşı hazırlanmış bir örneğin konsantrasyonundan faydalanılarak bulunan kimyasal bilgiyi analitiksel olarak sinyale çeviren sistemlerdir.Elektrik ve kimyasal reaksiyonlar arasındaki ilişkilerin incelenmesidir. Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en detaylı ve önceden bilinen grubudur. Bazıları gelişme aşamalarında oldukları durumda bile bu grubun birçoğu ticari değeri sağlamıştır.

1950'li yılarda en eski elektrokimyasal sensörlerin, oksijen ölçümlerinde kullanıldığı ifade edilmektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda, bazı bölge çalışmalarında yanıcı gazlar ve toksik gazların kontrolü aşamasında daha seçimli elektrokimyasal sensörler elde edilmiştir. Bu elektrokimyasal sensörlerin gelişmelerindeki en önemli avantajlardan biri de; kullanılan analit için iyi bir seçicilik özelliği göstermesidir.

1.2.1. Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri

Kimyasal bir sensörde duyarlı tabaka analit örneği ile kimyasal etkileşim sağlamaktadır. Bu sebeble analite temasından sonra, hassas tabakanın kimyasal yapısında bir farklılık olduğu görülmektedir. Fiziksel veya kimyasal özelliğin ölçülmesine gerek duyulmamaktadır. Aynı kimyasal analizler için kullanılan benzer aygıtlara göre maliyeti daha ucuzdur. kimyasal sensörler iki bölüme ayrılmaktadır . Bunlar, kimyasal ara yüzey tabakası ve fiziksel dönüştürücülerdir. Kimyasal ara yüzeyde; analit bir madde kimyasal aktif yüzey ile kimyasal bir etkileşime girmektedir. Bundan dolayı kimyasal özelliklerinde değişiklikler ortaya çıktığı görülür. Görülen değişiklikler ise, fiziksel dönüştürücü ile analiz edilebilir hale

getirilir. Değişiklikler, elektriksel sinyal ile ilişkilendirilerek ortaya çıkar ve bilgisayar ekranında okunması sağlanır.

1.2.2. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler

- Seçicilik
- Kalibrasyon
- Kararlılık
- Tekrarlanabilirlik
- Kullanım ömrü
- Geniş ölçüm aralığı
- Hızlı cevap zamanı
- Tayin sınırı
- Basitlik ve ucuzluk
- Hızlı geriye dönme zamanı
- Yüksek duyarlılık
- Küçültülebilirlik ve sterilize edilebilirlik

1.3. Karbon Nanotüp (CNT)

Karbon nanotüp karbondan türetilmiş bir malzeme olup, boyutları nanometre mertebesindedir. Karbon nanotüp birbirineden farklı boy ve kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral görünüşte pek çok farklı yapıda bulunabilir. Tek bir grafit plakasının silindirik bir biçimde kıvrılmasıyla ve 1-5 nm çapa sahip tek duvarlı nanotüp ve ortak eksenli tüplerin birada bulunmasıyla elde edilen iç çapı:1.5-15 nm, dıs çapı: 2.5-30 nm olan çok-duvarlı nanotüp, karbon nanotüp çeşitleri olarak bilinmektedir. Aynı grafit katmandan oluştukları halde elektriksel özellikleri, geometrilerine göre degisir, iletken ve yarı iletken olabilirler. Karbon nanotüpler tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere üç çeşittir. Karbon nanotüp uygulamalarında için çeşitli avantajlara sahiptir. Yüzey alanının geniş olması ile ile küçük boyutları; yüksek duyarlılık, hızlı cevap yeteneği ve oda sıcaklığında uygun

tersinirlikleri karbon nanotüp malzemesini gaz molekül sensörü olarak kullanılmasına olanak vermiştir. Elektrokimyasal reaksşyonlarda, elektrot melzemesi olarak kullanıldıklarında elektron geçisini yükseltmek ve potansiyel sensör kabiliyeti ile çeşitli molekülleri kolay saptama istenen uygulamalar arasındadır. Çalısmalar, nanotüp sensörlerin duyarlılıgında nanotüplerdeki yüzey alanı değişiklerinin önemli rol oynadığını göstermiştir. Bu sensörlerin en önemli yanı, nanotüpler yardımı ile element ve uygun nanoboyutlu malzemeleri algılamasıdır.

1.4. Metal Nanoparçacıklar

Nano teknolojilerin en bilinen tanımı nano ölçek teknolojisi olarak bilinmesidir. Nano ölçek 1-100 nm aralığındadır. (Baghayeri ve ark., 2014, Kalambate ve Srivastava, 2016, Vilian ve ark., 2016). Geniş bir acıdan tanımı olarak da atomsal duyarlılık teknolojisi veya atomik duyarlılık mühendisliği olarak da ifade edilir. Nano teknoloji, kimyasal, biyolojik ve fiziksel özellikler, nano ölçüm boyutlarına alt yapısı ve raksiyonları bu özelliklere bağlı kalarak işlemler gösteren yapılarla ilgilidir. Nano ölçekte bulunan fonksiyonel düzenlenmeye sahip malzeme en az bir boyutta, karakterizasyon ve uygulamalarına,analiz, alet ve yapıların üretim rastlanmaktadır. Bu şekildeki sistemlerle istenilen esas olan 100 nm'den daha düşük seviyede ürünlerdeki maddelerin fonsiyonel adımı sağlamak için işlemlerini belirler. Nano parçacıklar ile ilgilenen bilim ise nano düzeyde maddelerin nasıl hareket ettiklerini savunan bilim dalıdır. Nano maddelerin hacim ve alan oranlarının fazla olması yeni çalışmaların olacağını göstermektedir. Örnek olarak mikro seviyelerdede görülmeyen kataliz özellikler, nano seviyelerde ortaya çıkmış buna kuantum etkisi de diyebiliriz.

Kuantum etkisi ile elektrokimyasal yapılarında ve nanoparçacıkların boyutları da değişir; değişik metal, yarı iletken ve yalıtkan nano parçacıklar optik, manyetik,mekanik, ve kimyasal yapılarındaki bu farklılıklarla önem kazanmaktadır. Nano seviyelere kadar düşürülen parçacıkların mekanik özellikleri de değişim göstermektedir: Örnek olarak ise; normalde platin inert bir madde iken nano

seviyelerde katalitik özellik gösteren bir maddedir. Normalde bakır mat bir görünümü var iken nano seviyelerde saydam olarak görülmektedir başka bir örnekte ise slikon makro seviyede yalıtkan özellik gösterirken nano seviyede iletken özellik göstermektedir. Normalde altın ise tepkimeye hiç girmez diye biliriz ancak nano seviyede reaksiyona girebilen bir element olduğu görülmüştür. Nano teknoloji, parçacıkların normalde görülmeyen özelliklerini kullanarak yeni ürünler, analiz metodu ve alet geliştirmektedir. Yani nanoparçacıklar teknolojisinin esasında iki önemli durum vardır. birincisi üretim işlemleri kullanılarak gelişmesi için sağlanılan nano parçacıkların farklı ayrıcalıklarından yararlanmak, ikincisi ise yüksek ölçekli parçacıkların iç yapılarınıen küçük atom seviyesinde, önemli bir şekilde değiştirmek ve bu hususta onlara spesifik özellikler kazandırmayı sağlamaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dopamine (DA), merkezi sinir, renal ve hormonal sistemlerin işleyişinde önemli bir rol oynayan ve sinir iletimi sağlayan en önemli moleküllerden biridir (Gu ve ark. 2004). DA konsantrasyonundaki aşırı artış yada azalış değişimleri canlı organizmaya etki eder (Gu ve ark. 2004). Bu sebeble, DA'nın saptanması için hassas ve güvenilir bir metodun geliştirilmesi bilimsel açıdan önemlidir. Spektrofotometri, ve kromatografi gibi çeşitli analitik yöntemler yöntemlerin duyarlılığı çeşitli örneklerde DA'nın tayini için kullanılmıştır ancak seçimliliği oldukça düşüktür. Esas itibariyle, sensörler, fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik gibi pek çok bilim alan da dahil olmak üzere bu bilim dalalrının bilgi birikiminden yararlanıp fenolik bileşikleri de içeren bir çok molekülün veya sistemlerin seçimlilik özellikleri ile modern elektronik tekniklerin bir araya getirilmesi sonucu geliştirilen analitik cihazlar olarak tanımlanabilir. Sensörler, analizi yapılan hedef molekül ile seçimli bir şekilde etkileşime girebilen aktif bir bileşenin, bu etkileşim sonucunda meydana gelen sinyalini ileten bir iletici sistem ile birleştirilmesi sonucu ve bunların bir ölçüm sistemiyle kombinasyonuyla elde edilen yeni aygıtlardır (Wang ve ark. 2001).

Elektroanalitik yöntemler, yüksek duyarlık, seçicilik ve hızlı cevap yeteneğinden dolayı türlü gıda örneklerine uygulanmıştır (Wang ve ark., 2006; Selvaraju ve ark., 2003; Gu ve ark., 2004; Zen ve ark., 1999). Özellikle kare dalga voltametrisi diğer yöntemlere nazaran yüksek duyarlık, oldukça düşük saptama sınırına seçicilik ve seçicilik sahip olmalarından dolayı karmaşık örneklerde ultra-eser saptama için büyük bir öneme sahiptir (Zen ve ark. 1999). Elektrot yüzeylerini kimyasal yoldan değiştirerek hazırlanmış yeni elektrot tipleri, elektrokimyadaki aktif araştırma alanlarından biridir. Son yıllarda elektrokimyasal algılama aygıtlarının tasarımı için nano-yapıdaki elektrot yüzeylerinin hazırlanması çok bir ilgi odağı haline gelmiştir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar, yüzey modifiye edici olarak kullanılan nano-malzemelerin eşsiz karekteristik niteliklerinden türetilen avantajlı özelliklere sahiptir. Modifiye elektrotlar kullanıldığında voltametrik yöntemler,seçicilik, yüksek duyarlık, ve hızlı cevap yeteneğinden dolayı karmaşık örneklerde ultra-eser saptama için büyük bir öneme sahiptir. Voltametrik

yöntemlerin diğer avantajları, kesinlik, doğruluk, dinamik çalışma aralığı, maliyet, düşük saptama limiti, yerinde çalışma imkanı, türleri eş zamanlı saptanma çok sayıda maddenin analizine uygulanabilirliği yeteneğidir. Karbon nanotüp (CNT), güçlü elektrokatalitik aktivite sağladığından ve elektrot yüzeylerindeki hataları minimum düzeye indirdiğinden dolayı biyosensörlerin geliştirilmesinde kullanılan cazip bir materyaldir. Özellikle, karbon nanotüplerin elektroanalizde kullanılmasının önemli karakteristik özellikleri, boyutlarının küçük olması ve geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olmasıdır (Yang ve ark. 2006). Elektrotların ultra-duyarlı karbon nanotüplerle modifiye edilmesi yeni elektrokimyasal sensörlerin tasarlanması ve geliştirilmesinde önemli avantajlar sağlar (Wang ve ark. 2008).

Karbon nanotüpler elektrokatalizörler olarak ortaya konmuş ve karbon nanotüp modifiye elektrotları çeşitli kimyasal ve biyokimyasal türlerin çalışılmasında süper performans gösterdikleri bildirilmiştir. Ayrıca, elektrot yüzeylerinin analitik algılamada kullanımı için karbon nanotüplerle modifikasyonu düşük saptama limitleri, yüksek duyarlılıkları ve aşırı düşük potansiyeller sağladığı bilinmektedir (Wang ve ark. 2008). Ayrıca, metal nanoparçacıkları elektroanalizde kullanıldığı zaman makro elektrotlara nazaran; kütle transferinin artması, kataliz, etkili yüzey alanı ve elektrot yüzeyinin mikroboyutlarını kontrol etmesi gibi çeşitli avantajları vardır (Raj ve ark. 2008; Balamuguran ve ark. 2010). Özellikle, karbon nanotüplerin (CNTs) elektroanalizde kullanılmasındaki önemli karakteristik özellikler, boyutlarının küçük olması ve geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu özellikler nanoeleketrotların yapılmasına olanak vermektedir.

Elektrokimyasal sensörler birçok ilacın analizinde kullanılmaktadır. Özellikle AA'nın voltammetrik tayininde ürik asitin (UA) tayini bozduğu bilinmektedir (Raj ve ark., 2002; Zhao ve ark., 2006). Ancak önemli olan, AA varlığında UA'i kolay, doğru ve hassas saptanmasını yapacak bir yöntem geliştirmek gerekir. Bu nedenle normal bir elektrot ile bu tür ilaçların tayinini yapmak mümkün değildir. İşte kimyasal olarak modifiye edilmiş bir elektrot böyle bir problemi çözebilir (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).

Çok duvarlı karbon nanotüpler nanoparçacıklar ile birleştirilerek elde edilmiş olan elektrokimyasal sensörler, voltametrik yöntemler kullanılarak, parasetamol varlığında DA'nın saptanmasına uygulanmışır. Bu önerilen yöntem DA'nın saptanmasında yüksek duyarlılık, hızlı cevap, düşük maliyet ve basitlik gibi bazı avantajlar sağlamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Dopamin, askorbik asit, ürik asit, Fluka (Almanya) firmasından alındı. Potasyum klorür ise Merck (Almanya) firmasından alındı. Bunların dışındaki diğer bütün kimyasallar da, Merck (Almanya) ve Fluka (Almanya) firmalarından alındı. Dopmin ve Dopamin Fresenius ampul ilaçları çeşitli eczanelerden satın alındı. Kullanılan kan örnekleri Şanlıurfa Devlet Hastanesi'nden temin edildi. Dopamin, askorbik asit ve ürik asit çözeltileri pH 7.0, 0.1 M fosfat tamponunda (PBS) hazırlandı. Deneylerde bidestile su kullanıldı. Ayrıca hücrede bulunan çözeltiden her defasında saf azot gazı geçirildi. Voltametrik deneyler (Software paket 4.9) Eco-Chemie Autolab PGSTAT 12 potentiostat/galvanostat (Utrect, Hollanda) kullanılarak yapıldı. Camsı karbon elektrotlar çalışma elektrodu (3 mm çapında Bioanalytical Systems, Lafayette, USA), Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrodun hazırlanması

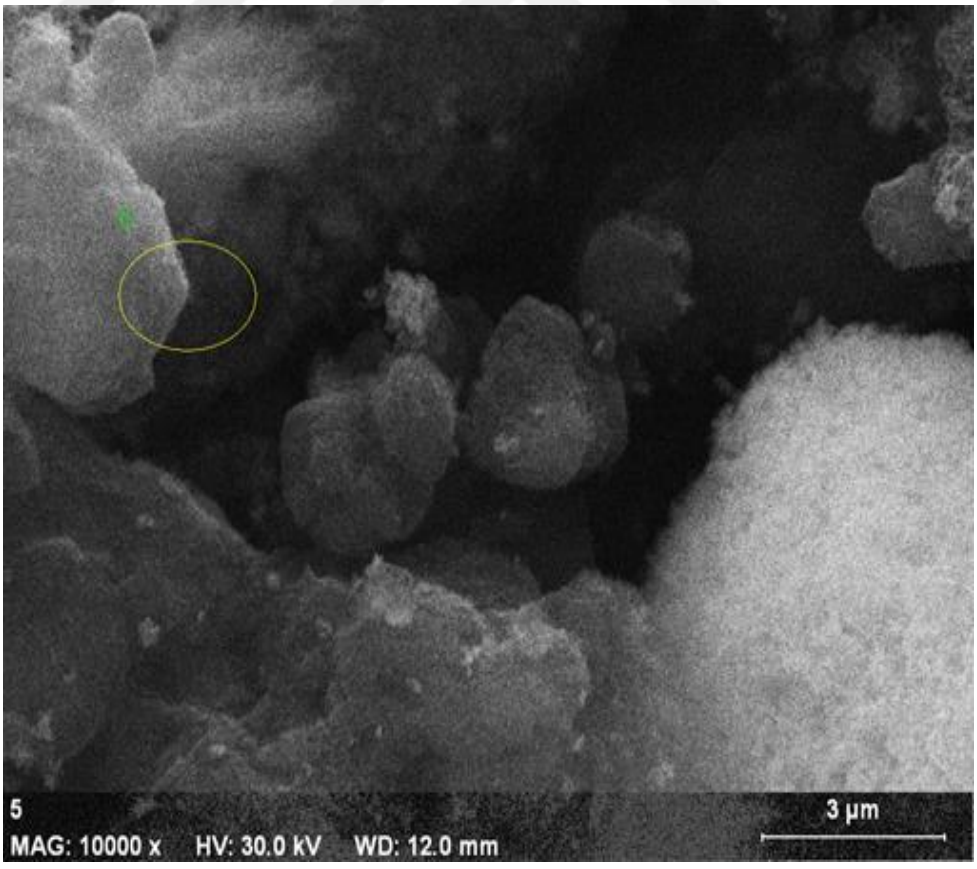
Elektrokimyasal modifikasyondan önce, yalın camsı karbon elektrot (GCE), 0.1 ve 0.3 µm boyutundaki alümina ile temizlendi. Deneylere başlamadan önce, çalışma elektrotları olarak kullanılacak olan camsı karbon elektrotları (GCE), bir temizleme bezinde alümina ile temizlenip, saf su ile temizlendikten sonra, nitrik asit ve aseton (1:1) içeren çözeltiye daldırılarak temizlenir. Sonra tekrar belirli bir süre suda bekletilir. Elektrot temizlendikten sonra, fosfat tampon çözeltisi içinde belirli bir potansiyel aralığında dönüşümlü voltammetri uygulanıp yeterli sayıda tarama yapılarak GCE aktif hale getirilir. Çok duvarlı karbon nanotüplerde (MWCNTs) yüzey fonksiyonel gruplar, karbon nanotüplerin (CNTs) ultrasonik olarak yükseltgenmesiyle elde edildi. Karbon nanotüplerin öncelikle asit çözeltisinde

fonksiyonel duruma getirilmiştir. Daha sonra ultrasyon varlığında nanotüplerle Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPS/CNTs/GCE nano kompozit malzeme üretilmiştir. Daha sonra belli bir miktar alınıp, belli bir hacim kloroform içinde ultrasonik banyo yardımıyla dağılması sağlanmış. Sonra, mikro pipet ile belli bir hacim aktifleştirilmiş GCE yüzeyine damlatıldı. Çözücü uzaklaştırılarak nanokompozit ile modifiye edilmiş GCE elde edilir.

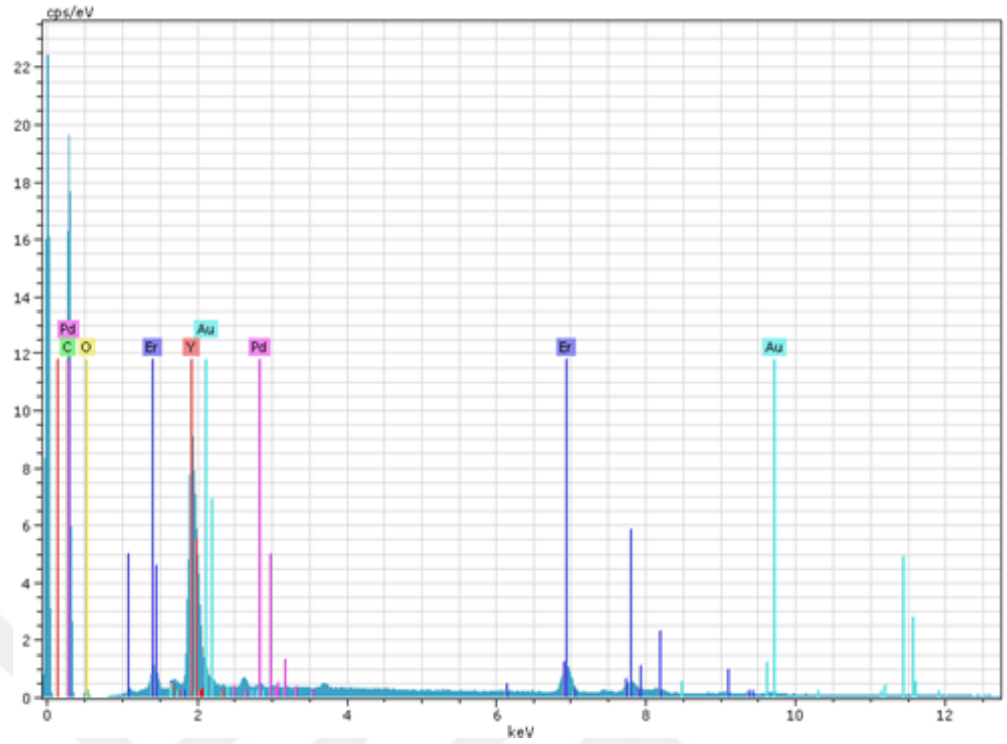
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Karekterizasyon

Yitriyum ve erbiyum nanoparçacıkları ve karbon nanotüplerden oluşan kompozit malzeme çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak karekterize edildi. Bu amaçla belirli miktarda kompozit malzeme alınarak analiz edildi. Şekil 4.1'de kompozit malzemeye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM) verilmiştir. Görüntüde nanoparçacıkların homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.2'de ise kompozit malzemeye ait enerji dağılımlı X ışınları spektrumu (EDX) görülmektedir. Burada, Y, Er, O ve C atomlarının görüldüğü açıktır. Spekturumda görülen Au ve Pd ise elektrot yüzeyinin kaplanması esnasında kullanılmıştır. EDX spektrumunun analizinde belirtilen nanoparçacıkların ve karbonun mevcut olduğu ve birarada olduğu açık bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kompozit malzeye ait SEM görüntüsü



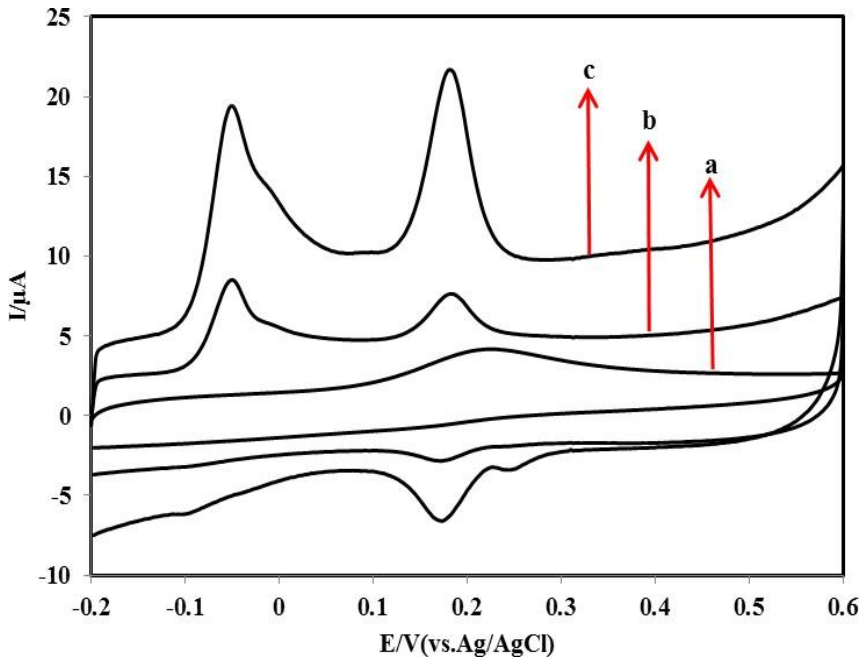
Şekil 4.2. Kompozit malzemeye ait EDX spektrumu

4.2. Dopaminin Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi

Önerilen olarak olan, yitriyum ve erbiyum nanopaçacıkları ve karbon nanotüplerle modifiye edilen camsı karbon elektrotu pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de dönüşümlü voltametri kullanılarak, askorbik asit (AA) ve dopamin (DA) moleküllerinin voltametrik özelliklerinim incelenmesine uygulanmıştır. pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, dopamin (DA) molekülünün yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı Şekil 4.3'de verilmiştir. Buna göre, voltammogram a'da verildiği gibi yalın camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde DA 0.212 V civarında bir yükseltgenme piki vermiştir. Elde edilen pik geniş ve yayvandır. Ayrıca tek bir adet pik edildiği görülmektedir. Bu durumda askorbik asit varlığında dopaminin saptanması yalın elektrot ile mümkün değidlir. Voltamogram b'de ise karbon nanotüple modifiye edilen camsı karbon elektrot yüzeyinde askorbik asit ve dopamine karışımına ait voltammogram görülmektedir.

Burada ise, 2 adet iyi tanımlanmış pik görülmektedir. Camsı karbon elektrot ile karşılatırıldığında moleküllerin voltametrik özelliklerinde düzelme olduğu

açıktır. Voltamogram c'de ise önerilen elektrot olan Y_2O_3NPs/Er_2O_3NPs/CNT/GCE yüzeyinde pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, askorbik asit ve dopamin moleküllerinie ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi karbon nanotüp (CNT) ve yitriyum oksit ve erbiyum oksit nanoparçacıklarla modifiye edilen GCE yüzeyinde DA molekülü 0.176 V civarında oldukça düzgün bir yükseltgenme piki verirken, 0.176 V civarında ise düzgün indirgenme piki vermiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 0 mV olarak hesaplanmıştır. Bu durum, Y_2O_3NPs/Er_2O_3NPs/CNT/GCE yüzeyinde elektron transferinin oldukça hızlı olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Böylece, önerilen elektrot yüzeyinde tersinmez olarak reaksiyon veren askorbik asit molekülünün, tersinir 2 elektron transferi ile sonuçlanan asetaminofen ve dopamine moleküllerinin voltametrik özelliklerinin incelenmesinin daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Bu durum açıkça gösteriyor ki, metal/metal oksit nanoparçacıkları ve karbon nanotüplerinde oluşan, iletkenliği ve kararlılığı oldukça yüksek olan kompoztt malzemelerin kullanımı ile moleküllerin hem elektrokimyasal olarak ayırt edilebileceği hem de elektrokimyasal davranışlarının önemli ölçüde düzgün hale getirilebileceği görülmüştür.



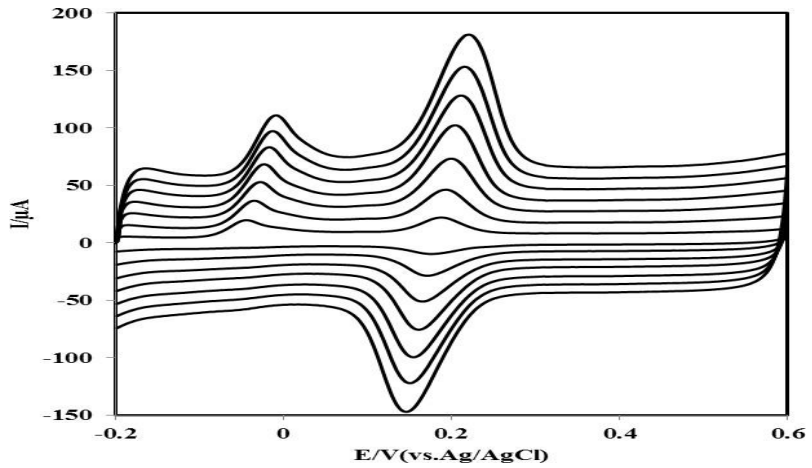
Şekil 4.3. 2.3×10^{-5} M AA; 4.0×10^{-7} M DA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı camskarbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları. a) yalın GCE b) CNTs/GCE c) Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE (c) Tarama hızı: 50 mV

Çizelge 4.1. Farklı elektrotlatla elde edilen analitik parametreler

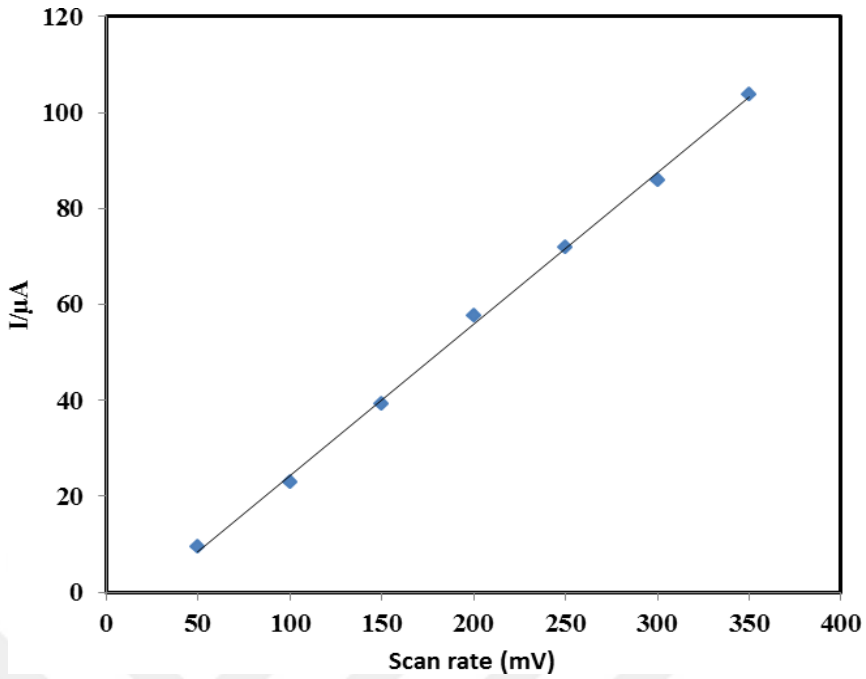
	AA	DA
Bare GCE	0.212V (AA+DA)	
CNTs/GCE	-0.058V	0.178V-0.178V
Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE	-0.056V	0.176V-0.176V

4.3. Tarama Hızının Dopamin Pik akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi

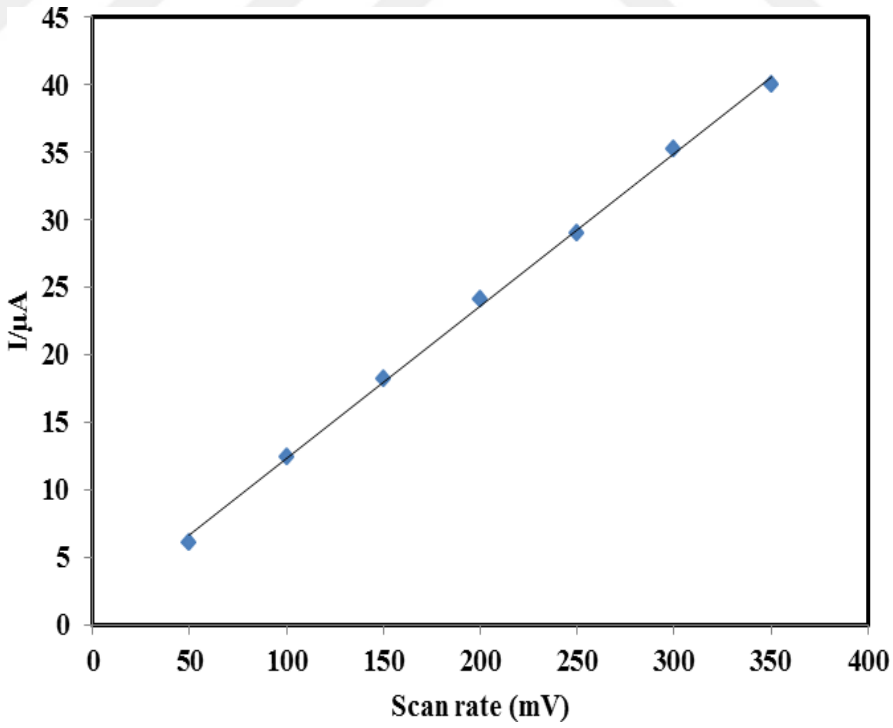
Öneriken elektrot yüzeyinde askorbik asit ve dopamin moleküllerinin reaksiyon mekanizmalarının elde edilmesi için farklı tarama hızlarında voltamogramları alınmıştır. Bu amaçla, önerilen elektrot ile askorbik asit ve dopamine moleküllerinin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde, tarama hızının AA ve DA moleküllerinin elektrokimyasal davranışına etkisi Şekil 4.4'de verilmiştir. Askorbik asitin pik akımının 50-350 mV/s arasındaki tarama hızları ile değişimi Şekil 4.5'te de gösterilmiştir. Pik akımının tarama hızı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Şekil 4.6'da ise dopamin molekülünün önerilen elektrot yüzeyinde 50-350 mV/s tarama hızlarında doğrusal olduğunu göstermektedir. Bu durumda, reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü değil, adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4. 2.3×10^{-6} M AA; 4.0×10^{-7} M DA 0.1 M pH: 7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. Her bir voltamogramda tarama hızı 50 mV/s, 100mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250mV/s, 300 mV/s, 350 mV/s



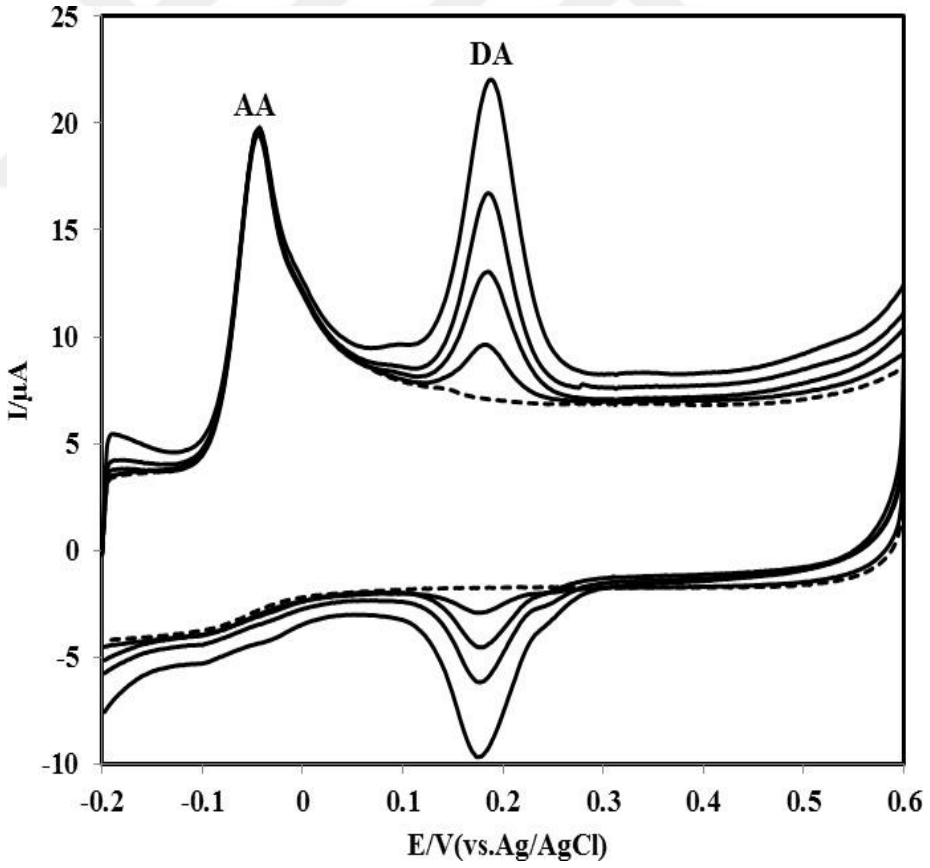
Şekil 4.5. 0,1 M PBS de Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak AA'nın tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği



Şekil 4.6. 0,1 M PBS de Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak DA'nın tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği

4.4. Dopamin Varlığında Askorbik Asit Tayini

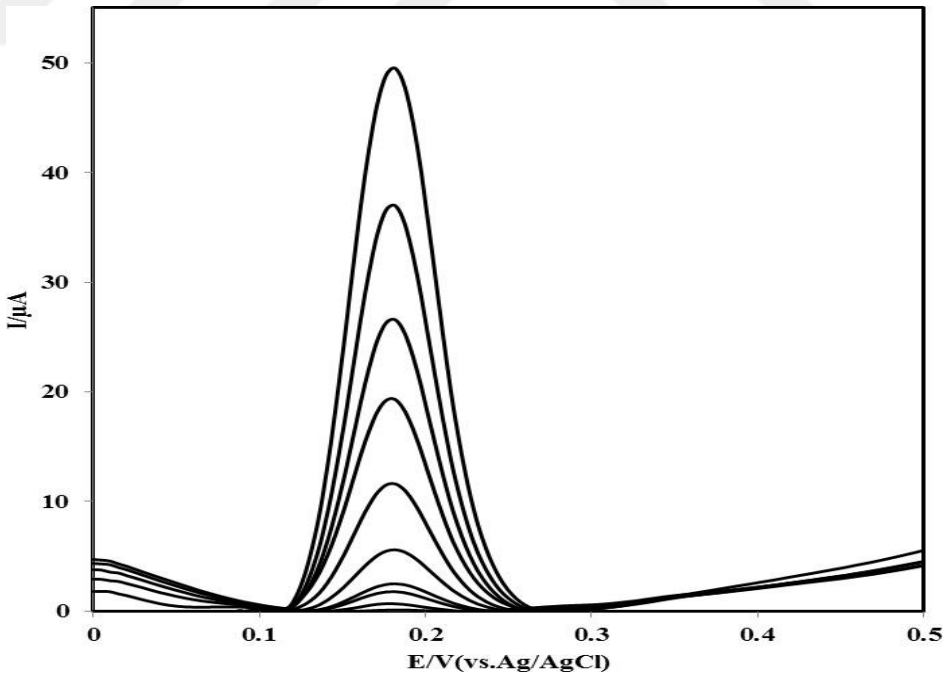
Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE sistemi askorbik asit (AA) varlığında dopamin moleküllerinin seçimli olarak saptanabilmesine uygulandı. Bu amaçla, önerilen elektrot ile, dönüşümlü voltametri kullanıldı. Bunun için sabit AA varlığında değişen derişimlerdeki DA molekülüne ait voltamogramlar Şekil 4.7'de verilmiştir. AA varlığında, DA molekülünün etkilenmediği görülmüştür. Bu durum gösteriyor ki, önerilen elektrot sistemi (Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE) bileşimi karmaşık olabilen farmasötik ve biyolojik örneklerde, herhangi bir girişim olmadan, doğruluğu ve kesinliği yüksek oranda verilerin elde edileceği şekilde dopamin moleküllerinin saptanmasında kolaylıkla uygulanabilir. O halde önerilen voltametrik platform elektroanalizde kolaylıkla kullanılabilir.



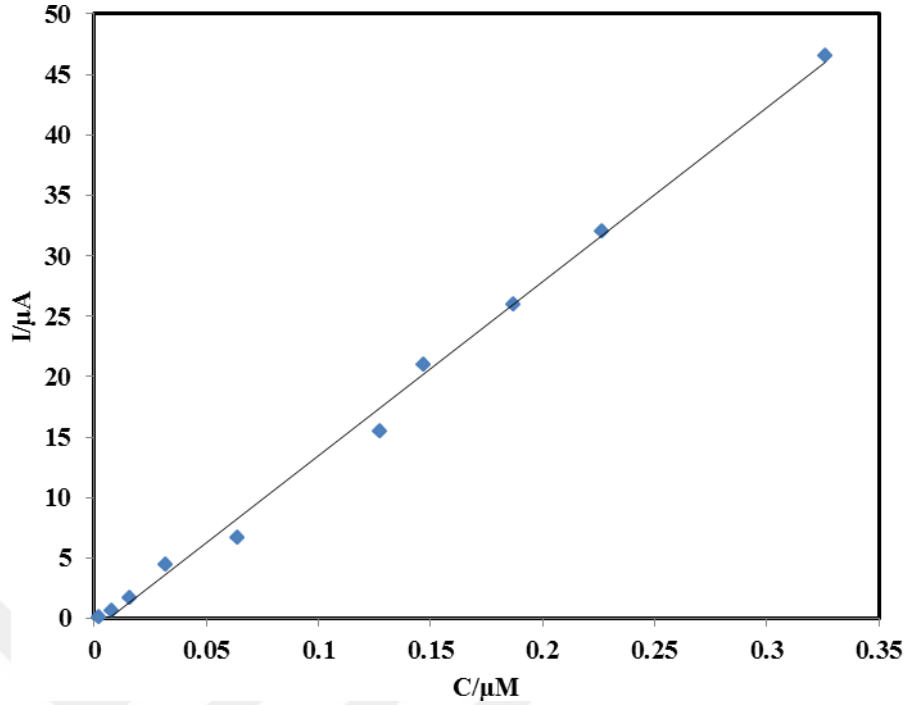
Şekil.4.7. Dönüşümlü voltametride Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE çalışma elektrodunda askorbik asit varlığında artan konsantrasyonlarla dopamin tayini

4.5. Kalibrasyon

Modifiye elektrot yüzeyinde DA saptanması kare dalga voltametrisi kullanıldı. 0.1 M pH 7.0 PBS'de Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde DA'nin farklı konsantrasyonlarının kare dalga voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.8). Kare dalga voltamogramda modifiye elektrot üzerindeki dopaminin artan derişimiyle pik akımında artma olduğu görülüyor. Modifiye elektrot yüzeyinde DA saptanması kare dalga voltametrisi kullanıldı. 0.1 M pH 7.0 PBS'de Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde DA'nin farklı konsantrasyonları'nın kare dalga voltamogramları alınmıştır. Kare dalga voltamogramda modifiye elektrot üzerindeki DA artan derişimiyle pik akımında artma olduğu görülüyor. Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrotta dopamin anodik pik akımı $2.0x10^{-9}$ M~ $3.3x10^{-7}$ M aralığında doğrusal olduğu görülmektedir. Elde edilen kalibrasyon grafiği için, saptama sınırı $7.05x10^{-10}$ M korelasyon katsayısı 0.9980 olarak bulunmuştur. Artan konsantrasyonlara karşı okunan pik akımlarıyla çizilen Şekil 4.9 'deki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir



Şekil 4.8. 0,1 M pH 7 PBSçözeltisinde Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE çalışma elektrodu kullanılarak DA artan konsantrasyonuna ilişkin alınan kare dalga voltamogramları a) 2.0×10^{-9} M; b) 8.0×10^{-9} M; c) 1.6×10^{-8} M; d) 3.2×10^{-8} M; e) 6.4×10^{-8} M; f) 1.3×10^{-7}M; g) 1.5×10^{-7} M; h) 1.9×10^{-7} M; ı) 2.3×10^{-7} M; j) 3.3×10^{-7} M.Denge:5s Tarama hızı: 100 mV/s.



Şekil 4.9. DA'nın artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği

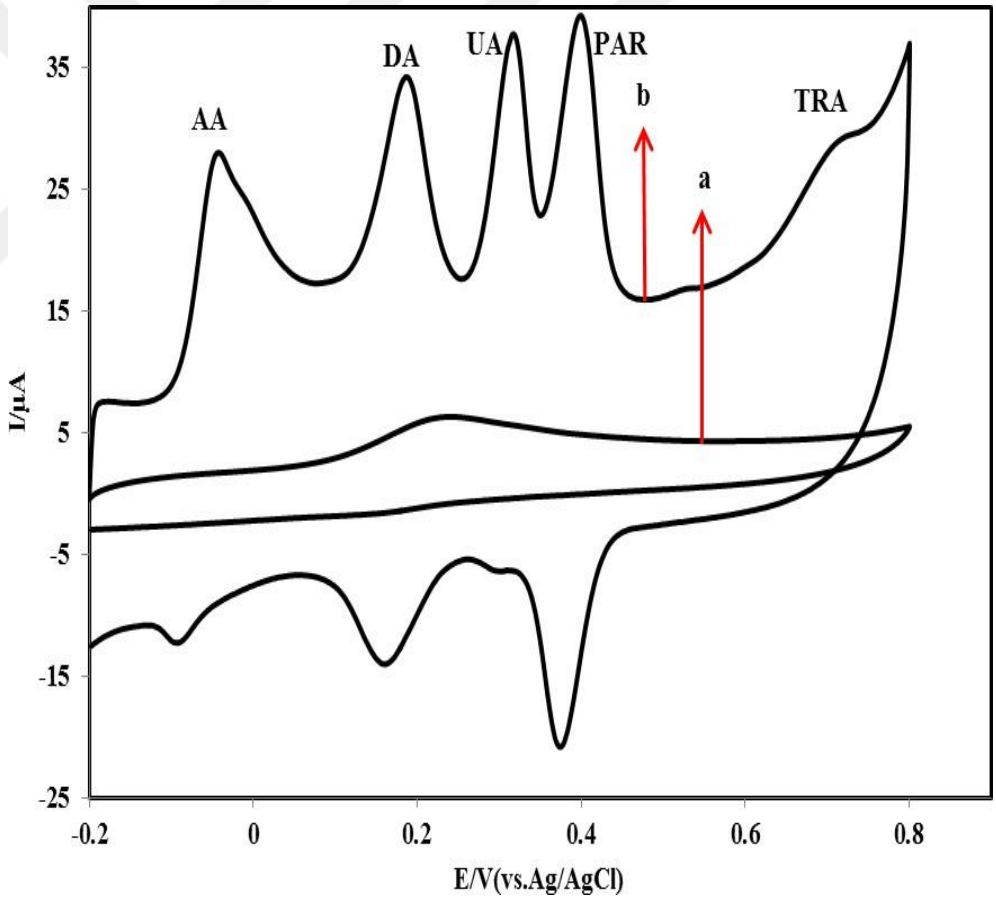
4.6. Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

Aynı koşullarda modifiye edilerek kullanılan Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrodun 2.3×10^{-5} M AA dönüşümlü voltametride alınan 10 dönüşümlü taramalarına ilişkin B.S.S %' nin = ≈2.8%; 4.0×10^{-7} M DA in 0.1 M PBS at pH 7.0. 10 dönüşümlü taramalarına ilişkin , B.S.S% = ≈1.6% olduğu hesaplanmıştır.

4.7. Dopaminin Elektroanalizinde Seçimlilik Çalışmaları

Yine Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sistemi kullanılarak dopamin ilaç örneklerinde, biyolojik örneklerinde saptanmasına ilişkin uygulamalar yapılacağı için bu örnekler içinde bulunabilecek muhtemel girişimcilerin etkileri de seçimlilik çalışmaları kapsamında incelenmiştir. Elektro aktif moleküller olması nedeniyle askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (ÜA) bilinen en iyi girişimci türlerdir. Bunun yanında askorbik asit güçlü antioksidan etkisi sebebiyle

ilaç ve kozmetik ürünlerde katkı maddesi olarak da kullanılan bir maddedir. Yalın camsı karbon elektrot kullanıldığında 4.0×10^{-5} M askorbik asit, 5.7×10^{-6} M dopamin, 4.0×10^{-6} M ürik asit 1.5×10^{-6} TRA (tramadol) ve 2.0×10^{-6} M PAR dönüşümlü voltametri ile alınan Şekil 4.10'da a ile sembolize edilen voltamogramında AA, DA, UA VE TRA maddelerine ilişkin geniş ve yayvan bir pik elde edilmiştir. Bununla birlikte Dopaminde yine yalın elektrot sisteminde yavaş bir elektron transferi gerçekleştirdiği için aşırı bir potansiyelde yayvan bir bant oluşturmuştur. Burada yalın elektrotta birbirine yakın potansiyellerde yükseltgenen bu beş farklı madde yavaş gerçekleşen elektron transferlerine bağlı olarak ve elektrodun yüzeyinin bozulması nedeniyle aşırı bir potansiyelde birbirlerinin yükseltgenme reaksiyonlarına girişim yaparak tek bir pik cevabı oluşturmuşlardır.



Şekil 4.10. 4.0×10^{-5} M AA, 5.7×10^{-6} M DA, 4.0×10^{-6} M UA, 2.0×10^{-6} M PAR ve 1.5×10^{-6} M TRA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 50V/s.Denge süresi: 5 s. yalın GCE (a) Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE ' de (b)

Yalın camsı karbon elektrot ile karşılaştırıldığında, yitriyum oksit, erbiyum oksit ve karbon nanotüplerle modifiye edilen camsı karbon elektrotunu aktif yüzey alanının genişlediği ve moleküllerin daha hızlı hareket edebileceği heniş alanın meydana geldiği söylenebilir. Aynı konsantrasyonlara aynı koşullarda Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sistemi kullanıldığında ortamda bulunan ve yakın potansiyellerde yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştiren 5 elektroaktif türe ait 5 keskin yükseltgenme piki elde edilmiştir. Şekil 4.10'da b voltamogramında gösterildiği üzere Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sistemi ortamda bulunan muhtemel girişimci ve oldukça elektroaktif türlerin varlığında bile sağladığı geniş yüzey sayesinde dopaminin seçimli olarak elektrot reaksiyonunu gerçekleştirmesine yardımcı olmuş, güçlü bir elektrokatalitik etki sağlayarak elektron transferini kolaylaştırmış ve duyarlılığı arttırmıştır.

4.8. Önerilen Elektrot ile Çeşitli Numunelerde DA'nin Saptanması

Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sisteminin ilaç içinde bulunan Dopaminin saptanması için analitik uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Örnekler hiçbir ön işlem yapılmadan ticari olarak satın alınan formülasyonların belirli miktarlarının pH'ı olan 7.0 0.1 M PBS ile uygun seyreltmeler yapılarak ve ultrasonik banyoda çözülmesiyle taze olarak hazırlanmasının ardından voltametrik olarak analiz edilmiştir. Çizelge 4.2'de ilaç örneklerinde bulunan dopamin saptanan içerik değerleri ve B.S.S.% değerleri verilmiştir. Deneysel verilerden görüldüğü gibi, dopamim ilaç numunesinde % 99.8 gerikazanım ve %1.9 bağıl standard sapma değerlerile bulunmuştur. Bu sonuçlarla, önerilen yöntemin ilaç örneklerinde yüksek doğruluk ve yüksek kesinlikle uygulanabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.2. Dopamin numunelerinde voltametrik analiz

Numune	**İçerik (mg/5ml)**	**Bulunan (nM)**	**Gerikazanım %**	**Bağıl standart sapma (B.S.S)%**
1	200	199.6	99.8	1.9

4.9. Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE Elektrot Sistemi Kullanılarak Kan Örneklerinde Bulunan Dopamin Saptanmasına Uygulanması

Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sistemi kan örnekleri içinde bulunan dopaminin saptanması içinde kullanılmıştır. Aşağıda Çizelge 4.3'te kan örneklerinde dopaminin geri kazanım ve B.S.S% değerleri verilmiştir. Deneysel verilerden de görüldüğü gibi, farklı standart katma yapılarak, geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri elde edilmiştir. Geri kazanım %99.0 ile %99.7 arasında değişirken, bağıl standart sapma değerleri ise % 1.1 ile % 2.4 arasında değişmektedir. Kan örneklerinde bulunan diğer iyon ve moleküllerin dopaminin saptanmasında herhangi bir girişim yapmadığı açıktır. Özellikle askorbik asit ve ürik asitin dopaminin saptanmasına olumsuz yönde bir etkisi olmamıştır. Bu durumda, önerilen elektrotun karmaşık örneklere bile kolaylıkla ugulanabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.3. Kan örnekleri içindeki DA' nin geri kazanım ölçümleri

Sample	**Alınan(nM)**	**Bulunan(nM)**	**Geri kazanım %**	**(B.S.S)%**
1	10	9.9	99.0	2.4
2	15	14.8	99.1	1.1
3	30	29.9	99.7	1.4
4	65	64.4	99.1	2.0
5	125	124.7	99.8	1.3

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Karbon nanotüp, yitriyum ve erbiyum nanoparçacıklardan oluşan yeni bir voltametrik platform hazırlanmıştır. Önerilen voltametrik platform, ilaç ürünlerdeki dopamine (DA) saptanması için kullanılmıştır. Bir çok elektrotla karşılaştırıldığında bu elektrot sistemi (Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE), DA için yüksek katalitik etki göstermiş ve elektrokimyasal davranışlarını geliştirmiştir. Önerilen elektrot yüzeyinde, DA için 0.176 V civarında iyi tanımlanmış bir yükseltgenme piki verirken 0.176 V civarında yine bir indirgenme piki vermektedir, pik potansiyelleri arasındaki fark 0 olarak hesaplanmıştır. DA' nin saptanması, kare dalga voltametrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen elektrot yüzeyinde, DA'ın $2.0x10^{-9}$ M ile $3.3x10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir. Kompozit malzeme DA için 7.5 $x10^{-10}$ molarlık bir saptama sınırına olanak vermiştir. Ayrıca, Y_2O_3-NPs/Er_2O_3-NPs/CNTs/GCE modifiyrli elektrot yüzeyinde DA için mükemmel tekrarlanabilirlik, yüksek kesinlik ve yüksek doğruluk elde edilmiştir. Kompozit tabaka temelli platform, ilaçlarda DA'nin saptanmasına başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

ANDERSON, R. F., and HARRİS, T. A., 2003. Dopamine and uric acid act as antioxidants inrepair of dna radicals: Implications in Parkinson's Disease. Free Radical Resin,37:1131-1136.

ASLANOGLU, M., ABBASOGLU, S., KARABULUT, S., and KUTLUAY, A., 2007. Electrochemical determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using a poly(3-Acetylthiophene) modified glassy carbon electrode., Acta Chim. Slov., 54: 834-839.

BARANOWSKA, I., and ZYDRON, M., 2000. Quantitative structure retention relationship (QSSR) of biogenic amine aeurotransmitter and their metabolites on rp-18 plates in thin-layer chromatography. J. Plan. Chromatogr. Modern TLC., 16:102-6,

BIELAVSKA, M., and KASSA, J., 2000. Simultaneous determination of dopamine, serotonin and their metabolites in rat brain by hplc method with coulometric detection. Coll. Czech. Chem. Commun., 65:1677-82.

CHENG, F. C., SHIH, Y., LIANG Y. J., YANG, L. L., and YANG, C. S.,1996. New dual electrochemical detector for microbore liquid chromatography determination of dopamine and serotonin in rat striatum dialysates. J. Chromatogr. B: Biomed. Appl., 682: 195-200.

CIOLKOWSKI, E. L., MANESS, K. M., CHAILL, P. S., WHIGHTMAN R.M.,EVANS, D. H., FOSSET, B., and AMATORE, C., 1994. Disproportionation during electrooxidation of catecholamines at carbon fiber microelectrodes. Anal. Chem., 66: 3611-17.

DAYTON, M. A., BROWN, J. C., STUTTS, K. J. and WIGHTMAN, R. M., 1980. Faradaic electrochemistry at microvoltametric electrodes. Analitic Chem., 52:946-950.

EL-KOMMAS, M. E., 1987. Spectrophotometric assay of dopamine hydrochloride ınjection using thiosemicarbazide. J. Pharm. Belg., 42:371-76.

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.

FEI, J., WU, K., YI, L., and LI, J., 2005. Low potential amperometric determination of ascorbic acid at a single-wall carbon nanotubes-dihexadecyl hydrogen phosphate composite film modified electrode. Bull. Korean Chem. Soc., 26:1403-9.

FOTOPOULOU, M. A., and IOANNOU, P. C., 2002. Post-Column terbium complexationand sensitized fluorescence detection for the determination of norepinephrine,epinephrine and dopamine using high-performance liquid chromatography.Anal.Chim. Acta, 462:179-85.

GOYAL, R. N., GUPTA, V. K., OYAMA, M., and BACHHETI, N., 2007. Goldnanoparticles modified ındium tin oxide electrode for the simultaneous determination of dopamine and serotonin: Application in Pharmaceutical Formulations and Biological Fluids. Talanta, 72:976–83.

GU, H., XU, Y., PENG, W., LI, G., and CHEN, H. Y., 2004. A novel method for separating the anodic voltammetric peaks of dopamine and ascorbic acid. Microchim. Acta, 146:223-7.

HAWLEY, M. D., TATAWAWADI, S. V., PIEKARSKI, S., and ADAMS, R. N., 1967. Electrochemical studies of the oxidation pathways of catecholamines. J. Am. Chem. Soc., 89: 447-50.

HSIEH, M. M., and CHANG, H. T., 2005. Discontinous electrolyte systems for ımproved detection of biologically active amines and acids by capillary electrophoresis with laser ınduced native fluorescence detection. Electrophoresis, 26:187-95.

JIN, G. P., LIN, X. Q., and 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.

KUMAR, S. S., MATHIYARASU, J., PHANI, K. L., JAIN, Y. K., andYEGNARAMAN, V.,2005.Determination of uric acid in the presence of ascorbic acid using poly(3,4ethylenedioxythiophene) modified electrodes. Electroanal., 17:2281-86.

KUMAR, S. S., MATHIYARASU, J., PHANI, K. L. N., and YEGNARAMAN, V., 2006. Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid on poly (3,4ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrode. J. Sol. State Electrochem., 10:905-13.

LEMA, M., OTERO, J., and MARCO, J., 1991. 2-Parameter mobile phase optimization for the simultaneous high performance liquid-chromatographic determination of dopamine,Serotonin and Related Compounds in Microdissected Rat-Brain Nuclei. J. Chromatogr., 547:113–20.

LI, C. X., ZENG, Y. L., LIU, Y. J., and TANG, C. R., 2006. Simultaneous electrochemical determination of uric acid and ascorbic acid on a glassy carbon electrode modified with cobalt(III) tetrakisphenylporphyrin. Anal. Sci., 22:393-7.

LIN, H., GAN, T., and WU, K., 2008. Sensitive and rapid determination of catechol in tea samples using mesoporous al-doped silica modified electrode. Food Chem., In pres.

NAGARAJA, P., VASANTHA, R. A., and SUNITHA, K. R., 2001. A sensitive and selective spectrophotometric estimation of catechol derivatives in pharmaceutical preparations. Talanta, 55:1039-46.

NIU, L. M., LUO, H. Q., and LI, N. B., 2005. Electrochemical behaviour of epinepherine at a penicillamine self-assembled gold electrode and ıts analytical applications.Microchim. Acta, 150:87-93.

OHNUKI, Y., OHSAKA, T., MATSUDA, H., and OYAMA, N., 1983. Permselectivity of films prepared by electrochemical oxidation of phenol and amino-aromatic compounds. J. Electroanal. Chem., 158:55-67.

OWENS, J. L., MARSH, H. A., and DRYHURST, G., 1978. Electrochemical oxidation of uric acid and xantine: an ınvestigation by cyclic voltammetry, double potential step chronoamperometry and thin layer spectroelectrochemistry. J. Electroanal. Chem., 91:231-47.

RAJ, C. R., KITAMURA, F., and OHSAKA, T., 2002. Square wave voltammetricsensing of uric acid using the self-assembly of mercaptobenzimidazole. Analyst, 9:1155-58.

RAJ, C. R., OKAJIMA, T., and OHSAKA, T., 2003. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine. J. Electroanal. Chem., 543:127-33.

ROY, P. R., OKAJIMA, T., and OHSAKA, T., 2003. Simultaneous electroanalysis of dopamine and ascorbic acid using poly (n,n-dimethylaniline)-modified electrodes.Bioelectrochem., 59:11-9.

ROY, P.R., OKAJIMA, T., and OHSAKA, T., 2004. Simultaneous electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid at a poly(n;n-dimethylaniline) film-coated gc electrode. J. Electroanal. Chem., 561: 75-82.

SALEM,F.B.,1993.spectrophotometricandfluorometrdeterminationcatecholamine. Anal. Lett. 26:281-94.

SELVARAJU, T., and RAMARAJ, R., 2003. Simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid and uric acid at poly(phenylenediamine)modified electrode. J. Appl. Electrochem., 33:759-62.

SELVARAJU, T., and RAMARAJ, R., 2003. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and serotonin at poly(phenosafranine) modified electrode. Electrochem. Commun., 5:667-72.

SUN, Y. X., YE, B. X., ZHANG, W. M., and ZHOU, X. Y., 1998. Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid at poly(neutral red) modified electrode. Anal. Chim. Acta, 363:75-80.

SUN, W., LI, Y., YANG, M., LI, J., and JIAO, K., 2008. Application of carbonionic liquid electrode for the electrooxidative determination of catechol., Sensors and Actuators B, 133:387-92.

WANG, Q., JIANG, N., and LI, N. Q., 2001. Electrocatalytic response of dopamine at a thiolactic acid self- assembled gold electrode. Microchem. J., 68:77-85.

WANG, H. S., LI, T. H., JIA, W. L., and 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.

WANG, Q., DONG, D., and LI, N. Q., 2001. Electrochemical response of dopamine at apenicillamine self-assembled gold electrode. Bioelectrochemistry, 54:169-75.

WIGHTMAN, R. M., MAY, L. J., and MICHAEL, A. C., 1988. Detection of dopamine dynamics in the brain. Anal. Chem., 60:769A-79A.

YOSHITAKE, T., KEHR, J., TODOROKI, K., NOHTA, H., and YAMAGUCHI M., 2006 Derivatization chemistries for determination of serotonin, norepinephrine and dopamine in brain microdialysis samples by liquid chromatography with fluorescence detection. Biomed. Chromatogr., 20:267-81.

ZEN, J. M., HSU, C. T., HSU, Y. L., SUE, J. W., and CONTE, E. D., 2004. Voltammetric peak separation of dopamine from uric acid in the presence of ascorbic acid at greater than ambient solution temperature, Anal. Chem., 76: 4251-55.

ZEN, J. M., ILANGOVAN, G., and JOU, J. J., 1999. Square-wave voltammetric determination and ac ımpedance study of dopamine on preanodized

perfluorosulfonated ıonomer-coated glassy carbon electrodes. Anal.Chem., 71:2797-805.

ZHANG, L., and LIN, X. Q., 2001. Covalent modification of glassy carbon electrode with glutamic acid for simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid. Analyst, 126:367-70.

ZHANG, W., HE, L., GU, Y., LIU, X., and JIANG, S., 2003. Effect of ıonic liquids as mobile phase additives on retention of catecholamines in reversed-phase high performance liquid chromatography. Anal. Lett., 36:827-38.

ZHANG, Y., JIN, G., WANG, Y., and YANG, Z., 2003. Determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using poly(acridine red) modified glassy carbon electrode. Sensors, 3:443-50.

ZHAO, H., ZHANG, Y. Z., and YUAN, Z. B., 2001. Study On The Electrochemical behavior of dopamine with poly(sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. Anal. Chim. Acta, 441:117-22.

ZHAO, H., ZHANG, Y., and YUAN, Z., 2001. Electrochemical determination of dopamine using a poly(2- picolinic acid) modified glassy carbon electrode. analyst, 126:358-60.

ZHAO, Y., BAI, J., WANG, L., XUHONG, E., HUANG, P., WANG, H., and ZHANG, L., 2006. Simultaneous electrochemical determination of uric acid and ascorbic acid using l-cysteine self-assembled gold electrode. Int. J. Electrochem. Sci., 1:363-71.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı **:** AMER ALKADROU
Uyruğu **:** Suriye
Doğum Yeri ve Tarihi : Rakka 25.02.1986
Telefon 05467224020
e-mail **:**abuomar717@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Sluk lisesi-Sluk-Rakka-Suriye	2006
Üniversite	: Halep Üniversitesi- Halep	2011
Yüksek lisans	: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya	2019

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce