T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAFEİK ASİTİN DUYARLI BİR ŞEKİLDE SAPTANMASI İÇİN YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM

Zeliha SÖLMEZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAFEİK ASİTİN DUYARLI BİR ŞEKİLDE SAPTANMASI İÇİN YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM

Zeliha SÖLMEZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU danışmanlığında Zeliha SÖLMEZ'in hazırladığı **''Kafeik asitin duyarlı bir şekilde 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 : Doç. Dr. Gülay 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: 18092

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 iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1.Kafeik asit 1
1.1.1. Kafeik asit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri 2
1.2.Kimyasal Sensörler 3
1.2.1.Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri 3
1.3.1.Nanotüplerin sınıflandırılması 4
1.4. Metal nanoparçacıklar 6
1.4. Dönüşümlü Voltametri 7
1.4.1. Voltametride hücre kurulumu ve elektrotlar 8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 9
3. MATERYAL ve YÖNTEM 13
3.1. Materyal 13
3.2. Yöntem 13
3.2.1. Elektrotların temizlenmesi 13
3.2.2. Modifiye elektrotların karekterizayonu 13
3.2.3. Modifiye elektrotların elektroanalizde uygulanması 14
3.2.4. Modifiye elektrotların gıda örneklerine uygulaması 14
4. ARAŞTIRMALAR ve BULGULAR 15
4.1. Karekterizasyon 15
4.2. Askorbik Asit ve Kafeik Asit Moleküllerinin Elektrokimyasal Davranışı 16
4.3. Tarama Hızının AA, CA Molekülünün Pik Potansiyeli ve Pik Akımına Etkisi 18
4.4. Kalibrasyon 20
4.5. Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları 21
4.6. Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE ' nin Kafeik Asit Elektroanalizinde Seçimlilik 22
Çalışmaları 22
4.7. Önerilen Elektrot ile Çeşitli Numunelerde CA'nın Saptanması 24
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 25
KAYNAKLAR 26
ÖZGEÇMİŞ 29

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAFEİK ASİTİN DUYARLI BİR ŞEKİLDE SAPTANMASI İÇİN YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM

Zeliha SÖLMEZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

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

Karbon nanotüp, gadolonyum nanoparçacıklardan oluşan yeni bir voltametrik platform hazırlanmıştır. Önerilen voltametrik platform, ilaç ürünlerindeki kafeik asitin (CA) saptanması için kullanılmıştır. Bir çok elektrotla karşılaştırıldığında bu elektrot sistemi (Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE), CA için yüksek katalitik etki göstermiş ve elektrokimyasal davranışlarını geliştirmiştir. Önerilen elektrot, CA için 0.173 V civarında iyi tanımlanmış bir yükseltgenme piki verirken 0.173 V civarında yine bir indirgenme piki vermektedir, pik potansiyelleri arasındaki fark 0.0 mV olarak hesaplanmıştır. CA' nin saptanması, kare dalga voltametrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen elektrot yüzeyinde, CA'nın $3.3x10^{-9}$ M ile $5.4x10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir. Kompozit malzeme CA için 3.7 $x10^{-10}$ M'lık bir saptama sınırına olanak vermiştir. Ayrıca, Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde CA için mükemmel tekrarlanabilirlik, yüksek kesinlik ve yüksek doğruluk elde edilmiştir. Kompozit tabaka temelli platform, ilaçlarda CA'nin saptanmasına başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Kafeik asit; nanopartiküller; karbon nanotüpler; modifikasyon; saptama

ABSTRACT

MSc Thesis

A NOVEL ELECTROCHEMICAL METHOD FOR THE SENSITIVE DETERMINATION OF CAFFEIC ACID

Zeliha SÖLMEZ

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 gadolinium oxide nanoparticles. The proposed voltammetric platform has been utilized for the detection of caffeic acid (CA) in pharmaceuticals. Compared with several other electrodes, the proposed electrode (Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE) exhibited high catalytic activity and improved the electrochemical behavior of CA. The proposed electrode exhibited a well-defined oxidation peak at 0.173 V and a corresponding reduction peak at 0.173 V for CA. The separation in peak potentials was calculated to be 0.0 mV. Detection of CA was performed using square wave voltammetry. It was shown that the concentration of CA was linear in a range from $3.3x10^{-9}$ M to $5.4x10^{-7}$ M. The composite material enabled a detection limit of $3.7\ x10^{-10}$ M for CA. In addition, excellent reproducibility, high precision and high accuracy were obtained for CA at the surface of Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE. The composite material based electrode has successfully been applied for the determination of CA in pharmaceuticals.

KEY WORDS: Caffeic acid; nanoparticles; carbon nanotubes; modification; determination

TEŞEKKÜR

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kafeik asit'in kimyasal formülü....2
Şekil 1.2. Tek katmanlı ve çok katmanlı karbon nanotüpler....5
Şekil 1.3. Karbon nanotüp moleküler yapısı (CNT)....5
Şekil 1.4. Metal Nanoparçacıklar....6
Şekil 1.5. CV'de yapılan bir voltamogram....7
Şekil 4.1. Kompozit malzemeye ait SEM görüntüsü....15
Şekil 4.2. Kompozit malzemeye ait EDX spektrumu....16
Şekil 4.3. 2.3×10^{-5} M AA ve 7.0×10^{-7} M CA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde yalın 17
Şekil 4.4. 2.3×10^{-5} M AA ve 7.0×10^{-7} M CA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde 17
Şekil 4. 5. 2.3×10^{-5} M AA; 7.0×10^{-7} M CA 0.1 M pH: 7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde 18
Şekil 4.6. 0.1 M pH 7.0 PBS' de Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak AA' nin Tarama hızına....19
Şekil 4.7. 0.1 M pH 7.0 PBS' de Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak CA ' nin Tarama hızına....19
Şekil 4.8. 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisinde Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE çalışma 20
Şekil 4.9. 0.1 M pH 7.0 PBS' de Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak CA' nın artan....21
Şekil 4.10. Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde sabit AA varlığında CA molekülünün artan....22
Şekil 4.11. Askorbik asit (AA), kafeik asit(CA) ve tramadol (TRA) 0.1 M pH:7.0 fosfat 23

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. CA' nın siyah çay içindeki miktarlarının saptanması (N=6) 24
Çizelge 4.2. CA' nın yeşil çay içindeki miktarlarının saptanması (N=6) 24

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

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

1. GİRİŞ

1.1.Kafeik asit

Kafeik asit (CA, 3,4- dihidroksi sinnamik asit), fenolik asit grubuna ait oldukça önemli bileşiklerden bir tanesidir. Kahvede, kırmızı şarapta zeytin yağında, bir çok sebze ve meyvelerde bulunmaktadır (Zhen ,L. Xu,J.,Yue,R.Yang ve ark. 2016).

Antioksidant, ateş düşürücü, antibakteriyel ve immun sistemi düzenleyici gibi bir çok farmakolojik özellikleride bulunmaktadır. Kafeik asitin, antioksidant özellikleri, moleküller yapısındaki iki hidroksil grubundan kaynaklandığı belirlenmiştir (Zheng, B.ve ark. 2014) .

Kafeik asitin timörü engelleyici olarakta etkili olduğu bilinmesine rağmen yapılan bazı çalışmalarda ise kafeik asitin kanserojen etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Böylece, günlük beslenmemizde, kafeik asit tayinini önemli olduğu belirlenmiştir (Karikalan ve ark. 2017).

Sinamik asit türevleri arasında bulunan, kafeik asit (3,4-dihidroksisinnamik asi), sadece koruyucu antioksidan davranışı nedeniyle değil, aynı zamanda bağışıklık sistemi hastalıkları, astım ve alerjik reaksiyonlara karşı etkisinden dolayı en çok araştırılanlardan biridir. Son çalışmalarda görüldüğü üzere, kafeik asit türevlerinin insan bağışıklık sistemi yetersizliği virüsü tip (HIV-1) entegrasyonunun güçlü ve seçici inhibitörleri olduğunu göstermiştir (Silva ve ark. 2007).

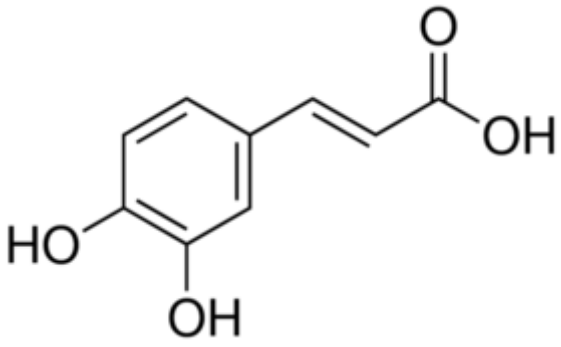
Kafeik asit tayini için, Kapiller gaz kromatografisi, Sıvı kromatografi-elektro-spray iyonlaşma kütle spektroskopisi, yüksek basınç sıvı kromatografisi(HPLC), Kapiller Elektroforez ve voltametrik yöntemleri gibi çeşitli analiz metodları geliştirilmiştir.

Ultraviyole görünür spektrofotometreyi (UV-vis) , flüoresans spektroskopisini ve Raman spektrumlarını kullanmışlardır (Carolie Martin ve ark. 2015). İnce tabaka kromatografisini (TLC) (Bartnik 2003 ve Males 2004). Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisini kullanmışlardır (Xu ve ark. 2008) Kılcal kromatografiyi kullanmıştır (Lee 2011).

Bununla birlikte, bu yöntemlerin hepsi, çevre dostu olmayan özel aletler, karmaşık işlemler ve organik çözücü kitlesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin aksine, düşük maliyet, hızlı yanıt, iyi duyarlılık ve seçicilik nedeniyle elektrokimyasal analiz üstün bir yöntemdir (H.J.Zhang ve ark. 2016).

Bu çalışmada, kafeik asit tayınında, seçiciliği, etkinliği, duyarlılığı yüksek olan elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Elektrokimyasal sensörler, modifiye elektrotlar üzerinde gelştirilmiştir.

1.1.1. Kafeik asit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri



Şekil 1.1. Kafeik asit'in kimyasal formülü

Kafeik asit diğer adı 3- (3,4-dihidroksifenil) -2-propenoik asit (CA) olarak bilinir.($C_9H_8O_4$) formülüne sahip , molekül ağırlığı 180.16 g/mol , yoğunluğu 1.48 g/cm^3'tür. Kafeik asit, olası bitkilerden türetilmiş bir biyomoleküldür. Anti-inflamatuar, antikanser, anti-depresif, antiviral, antioksidan, anti-pruritik ve anti-tümör etkileiirine sahip bir çok ilginç özelliklere sahiptir.

Kafeik asit, kırmızı şarapta bol miktarda bulunan fenollerden biridir ve aynı zamanda renk kararlılığına ve oksidasyona karşı korunmaya katkıda bulunur. Kafeik asit bir antioksidandır ve karsinojenik inhibitör olarak da işlev görebilir.

1.2.Kimyasal Sensörler

Sensör ya da algılayıcı olarak bilinen, kontrol sistemlerinin duyu organlarına verilen addır. Farklı bir şekilde tanımlayacak olursak, sensörler; farklı fiziksel ve kimyasal boyutları algılayıp bunlardan ölçülebilen bulgular üretebilen cihazlardır. Sensörler, fiziksel bir ortam ile elektronik aletler arada köprü görevi görerek birbirine bağlar. Sensörler oldukça geniş ölçüm aralığına sahiptir ve seçimlilik, kararlılık, tekrarlanabilirlik, kalibrasyona gereksinim duymaması, basitlik, ucuzluk ve yüksek duyarlılık gibi özelliklere sahip olmalıdır. Kimyasal sensörler 4 gruba ayrılırlar. Bunlar; elektrokimyasal sensörler, gravimetrik sensörler, gaz sensörler ve biyosensörlerdir.

1.2.1.Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri

Sensörler de hassas tabaka analit ile kimyasal etkileşim sağlamaktadır. Bu nedenle analitle etkileşime girdikten sonra, hassas tabakanın yapısında bir değişiklik olduğu görülmektedir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin analiz edilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Benzer kimyasal analizler için kullanılan aynı cihazlara göre daha düşük maliyetlidir.

Kimyasal sensörler 2 grup içermektedir. Bunlar ise, fiziksel dönüştürücüler ve kimyasal ara yüzey tabakalarıdır. Kimyasal ara yüzeyde; analit olarak kullanılan madde kimyasal aktif yüzey ile kimyasal bir etkileşim içerisindedir. Böylece kimyasal yapılarında değişiklikler ortaya çıkmıştır. Bu değişiklikler ise, 2.bölüm olan fiziksel dönüştürücü ile analiz edilebilir hale getirilir. Değişiklikler, elektriksel sinyal ile ilişkilendirilerek elde edilir ve bilgisayar ekranında sinyalin okunması sağlanır.

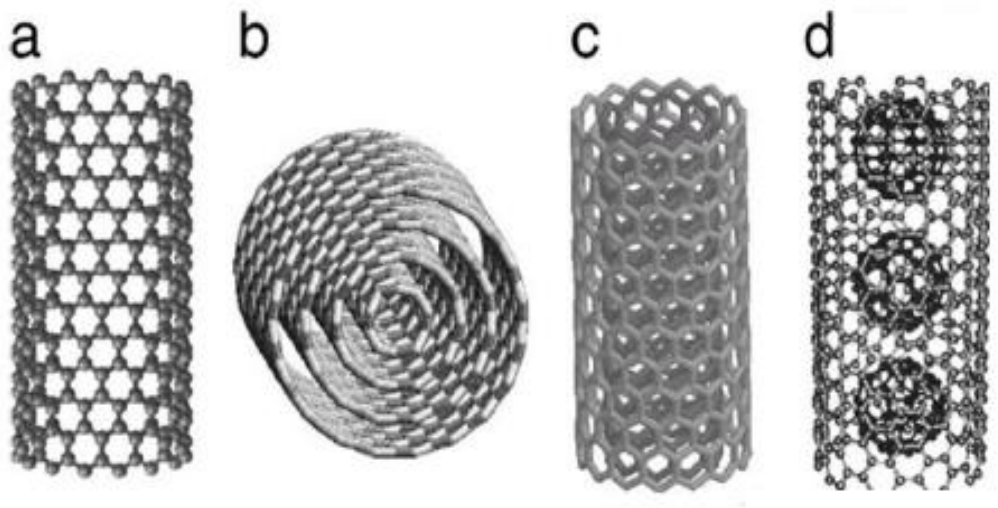
1.3. Karbon Nanotüp

Bilimin tesadüfen ürettiği ancak gelecek yıllarda teknolojinin devrimi niteliğinde olan inanılmaz aletler içerisinde karbon nanotüpler vardır. Karbon atomlarının birbiriyle olan etkileşimi ile oluşan karbon nanotüpler karbon malzemelerin bir formudur. Karbon malzemeler karbon fiber, grafit, fullerenler, elmas ve karbon nanotüpler olmak üzere farklı türlerde bulunabilirler. Karbonun böyle değişik yapı oluşturma sebebi karbon atomunun oldukça farklı şekillerde değerlik bağı oluşturabilmesidir.

Karbon nanotüp çapı, nanometre ölçeğiyle gösterilir, uzunluğu ise 1 mikro metreden daha fazladır. Nanotüp çap uzunluğu, günümüze kadar ortaya çıkmış en gelişmiş yarı iletken aletten çok daha küçüktür. Karbon nanotüplerin bu elverişli yapısı çok küçük boyutu ve karbon atomunu benzeri olmayan elektronik özelliklerinden dolayı yarı iletken fiziği üzerinde etkisi büyüktür. Karbon nanotüpler çok duvarlı (katman) ve tek duvarlı (katman) olarak ikiye ayrılırlar.

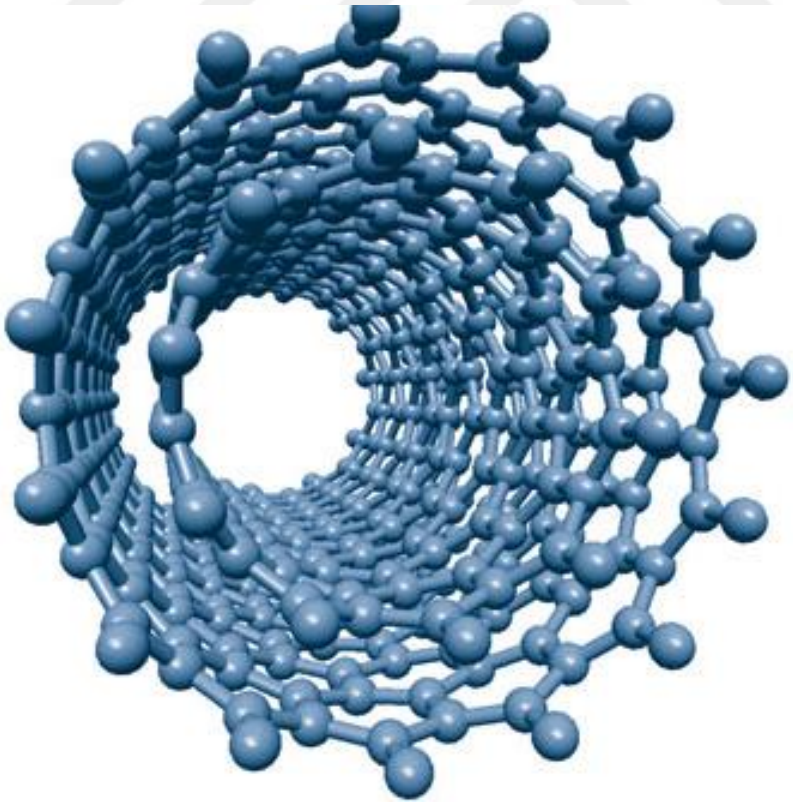
1.3.1.Nanotüplerin sınıflandırılması

Tek katmanlı karbon nanotüp silindir şeklindedir ve bir karbon allotropudur ve sadece karbon atomu içerirler. Karbon nanotüpler bir grafit yüzeyinin kıvrılmış haline benzer. Grafiti beyaz bir kâğıda benzetecek olursak, boylamasına kıvırdığımızda ortaya çıkan silindir şekli karbon nanotüptür. Uçları açık ve ya kapalı olabilir. Karbon nanotüpün bir tanesi yaklaşık olarak 100 nm uzunlukta ve 0.4 nm çapındadır. Tek bir grafit yüzeyi ise kıvrılarak tek katmanlı nanotüp elde edilebilir. İki ucu da kapalı ve çapları genellikle 1 nanometredir. Birkaç grafitin üst üste katlanarak iç içe geçmesiyle çok katmanlı karbon nanotüp elde edilir. Katmanların arasındaki mesafe ise yaklaşık 0,34 nm kadar olmaktadır.



Şekil 1.2. Tek katmanlı ve çok katmanlı karbon nanotüpler

Üretilen karbon nano tüp formları ; a) Tek katmanlı , b)Çok katmanlı , c) Çitf Katmanlı d) Fulleren içeren tek katmanlı

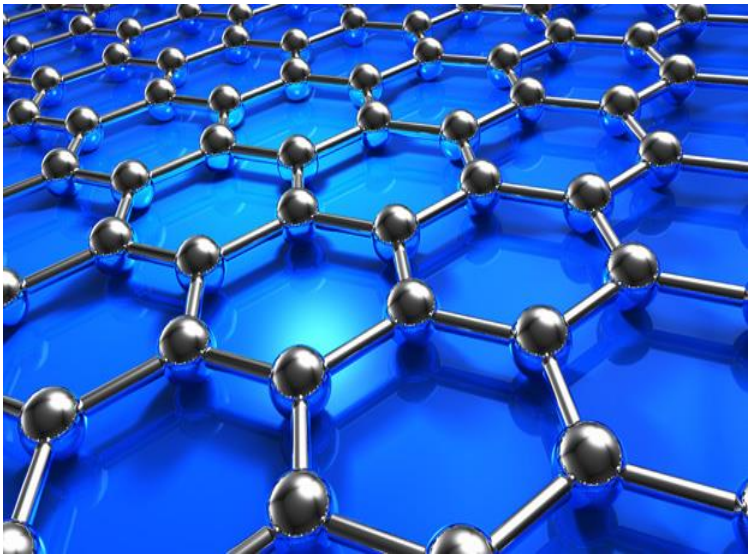


Şekil 1.3. Karbon nanotüp moleküler yapısı (CNT)

1.4. Metal nanoparçacıklar

Nano teknolojilerin en bilinmiş tanımı nano ölçek teknolojisi olduğudur. Nano fiber teknolojilerin reaksiyonlar tarifi nano ölçeği göstermektedir. Nano ölçek 1-100 nm aralığındadır. (Baghayeri ve ark., 2014, Kalambate ve Srivastava, 2016, Vilian ve ark., 2016). geniş olarak tanımı ise atomsal duyarlılık teknolojisi veya atomik duyarlılık mühendisliği olarak bilinir. Nano ölçekte bulunan fonksiyonel düzenlenmeye sahip malzeme en az bir boyutta, alet ve yapıların üretim, analiz, karakterizasyon ve uygulamalarında rastlanmaktadır.

Nano teknoloji, alt yapısı ve reaksiyonları özellikle kimyasal, biyolojik ve fiziksel özellikler, nano ölçüm boyutlarına bağlı kalarak işlemler gösteren yapılarla ilgilidir. Nano parçacıklar ile ilgilenen bilim ise maddelerin nano düzeyde nasıl hareket ettiklerini savunan bilim dalıdır. Böyle sistemlerle istenilen fonksiyonel adımı sağlamak için esas olan 100 nm'den daha düşük seviyede ürünlerdeki maddelerin işlemlerini belirler. Nano maddelerin alan ve hacim oranlarının fazla olması yeni çalışmaların olacağını göstermektedir. Örnek olarak mikro seviyelerde de görülmeyen kataliz özellikler, nano seviyelerde ortaya çıkmıştır. Bu özelliğe kuantum etkisi de diyebiliriz.

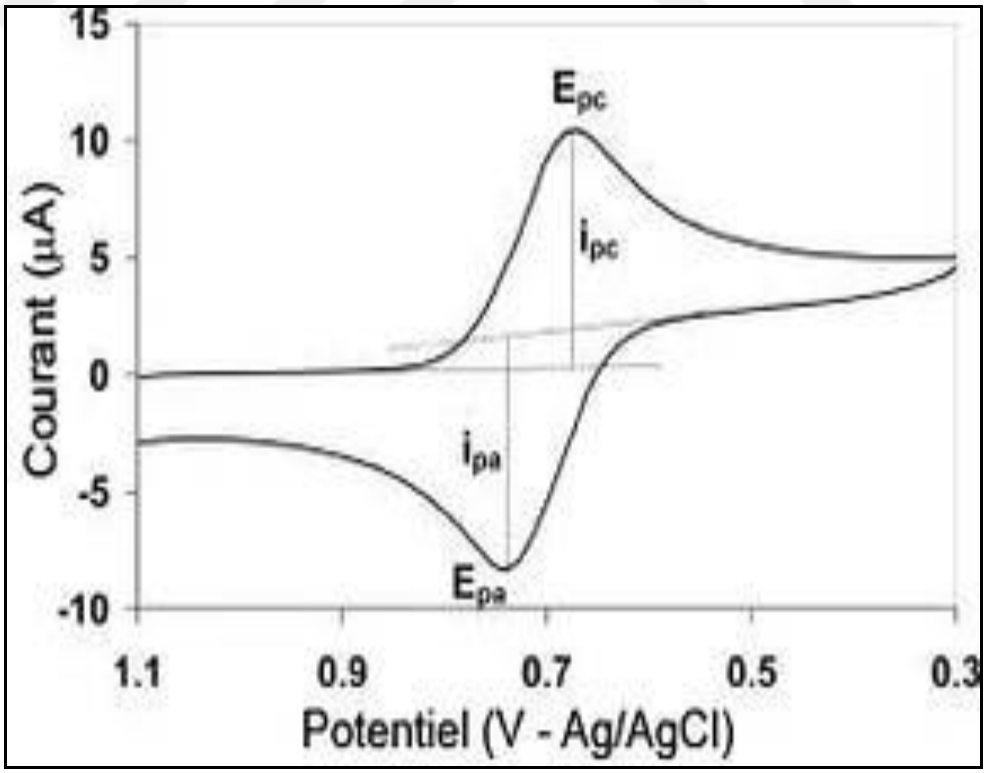


Şekil 1.4. Metal Nanoparçacıklar

1.4. Dönüşümlü Voltametri

Voltametri, bir indikatör ve çalışma elektrodunun polarize olduğu durumlarda, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülerek analit hakkında bilgi edinilen elektroanalitik bir yöntemdir. Başka bir şekilde tanımlayacak olursak tam konsantrasyon polarizasyonu durumlarında elektrokimyasal hücrede oluşan bir akımın ölçülmesidir. Dönüşümlü voltammetri, fen alanında oldukça yaygın bir yöntemdir. Kantitatif analiz olarak kullanımı oldukça az olmakla birlikte, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının analizlerinde oldukça yaygın olarak kullanılabilmektedir.

Dönüşümlü voltametride akımın ölçülmesi şu şekilde yapılmaktadır; uygulanan potansiyel, başlangıçta tek yönde, sonrasın da ise ters yönde taranmasıyla akım ölçülür. Çalışma elektrotunun yüzeyindeki akım uygulanan potansiyele karşı grafiğe alınır, bu grafiğin oluşması için ise hücrede bulunan çözeltiye daldırılan çalışma elektrodunda bir gerilim oluşur. Bu yöntem bize aşağıdaki gibi bir grafik verir.



Şekil 1.5. CV'de yapılan bir voltamogram

1.4.1. Voltametride hücre kurulumu ve elektrotlar

Üçlü elektrot sistemi olarak bilinen sistemlere voltametrik yöntemler denir. Bunlar ise referans, çalışma ve yardımcı elektrot olarak adlandırılır. Analizi yapılan çözeltinin iletkenliğinin artması yönünde çoğunlukla elektrolit eklenir. Çalışacagımız potansiyel aralığını, elektrolit, çözücü ve spesifik çalışma elektrodunun malzemesi ile belirlenir. Elektrotlar voltametrik yöntemde karıştırılmayan bir çözelti içerisinde bulundurulur.

Çalışma elektrotları genel olarak, altın, platin ve camsı karbondan yapılırlar. Elektrotların üretimi ise genelde 1 mm ile 3 mm çapında olur. Bu çapta üretilen elektrotların bir çok deneyde artan tarama hızlarında uygun değildir. Çünkü voltamogramın şekline artan tarama hızı etki eder.

Yardımcı elektrotlar veya karşıt elektrotlar, analizi yapılan çözelti ile kesinlikle tepkimeye girmeyen iletkenliğe sahip herhangi malzemeden yapılabilir. Referans elektrot ise oldukça kararlı bir elektrot olup görevi deney boyunca çalışma elektrotunun potansiyelini kontrol ederek potansiyelin sabit kalmasını sağlar. En çok kullanılan referans elektrotlar gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrotudur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kafeik asit sebze, meyve, kahve ve çay gibi çeşitli gıda ürünleri bol miktarda bulunan fenolik bir kimyasal maddedir (Velmurugan ve ark. 2017). Kafeik asit, kahve ürünlerinde bol miktarda bulunan bir fenolik bileşik olduğu düşünülmesine rağmen, kafein ile karşılaştırıldığında kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri farklılık gösterir (Omar ve ark., 2012).

Kafeik asit ayrıca ailtihaplanmayı önleyici, antioksidan ve bağışıklık sistemini düzenleyici etkilere sahip farmakolojik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Chan ve ark., 1997). Farmakolojik çalışmalar incelendiğinde, kafeik asitin canlı organizmada (Pereira ve ark., 2006) ve iskemisinde (Zhou et al.,2006) oksidatif etkilere karşı koruyucu özellik sergilediği ve zararlı biyokimyasal değişimleri önlediği bilinmektedir. Sağlık açısından, sentetik antioksidantların zararlı etkilerinin yüksek olması nedeniyle kafeik asit gibi doğal yollardan elden özellik gösteren fenolik moleküllere olan ilgi her geçen gün arttığı görülmektedir. Antioksidant olarak fenolik yapıdaki bileşikler, kalp hastalıkları, katarakt, göz hastalıkları, yaşlılık hastalıkları da dahil olmak üzere birçok hastalığın ortaya çıkmasına karşı kullanıldığı ortaya çıkmştır (Pereira ve ark.).

Bundan dolayı, özellikle fenolik madde içeriği fazla olduğu bilinen olan sebze ve meyva tüketiminin hastalıklara yakalanma riskini azaltığı ve insan sağlığı üzerinde yararlı etkilerde bulunmaktadır. Kafeik asit gibi çeşitli fenolik bileşiklerin doğal antioksidant madde kaynağı olmaları nedeniyle ile sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı meyva ve sebze ürünlerine olan ilginin her geçen gün arttığı ortaya konulmuştur (Nizamlıoğlu, 2010).

Böylece, meyva ve sebze ürünlerinin fenolik bileşikler bakımından analizi hem sağlık hem de bilimsel olarak önem taşımaktadır. Fenolik asitt mikarlarını tayin etmek amacıyla; sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS) (Perez-Magarino,1999), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) (Fiamegos,

2004) ve kapiller elektroforez (CE) (Cartoni, 1995) ve ters faz sıvı kromatografisi (RP-HPLC) gibi çeşitli analitik yöntemler literatürde almıştır (Tsao ve Deng, 2004).

Özellikle kafeik asit bitkisel gıda ürünlerinde, sebzelerde, tahıl ürünlerinde ve meyve suyu, şarap ve bira gibi bitki kaynaklı içeceklerde doğal olarak bulunan fenolik bir bileşiktir. Bu çalışmalar, özellike kafeik asit ve diğer bazı fenoliklerin doğal ürünlerde saptanması ve miktar tayinlerinin doğru ve güvenilir bir şekilde yapılmasına yönelik analitik metot geliştirme yöntemlerini içermektedir. Fakat bu yöntemlerin bir çoğu hem pahalı hem de ön hazırlık nedeniyle kullanışlı değildir. Ancak, şunu açıkça belirtmek gerekir ki, bütün işlemler bir ön-ayrıştırma yani ayırma basamklarını içermekte olduğunda burada da karmaşık basamaklar bulunmaktadır. Bir başka ifadeyle, bu teknikler genellikle, uygun seçicilik ve duyarlılığı elde etmek için deriştirme adımına ihtiyaç duyarlar. Bir analitik tekniğin gıda analizinde yararlı olması için gereken koşullar vardır (Ping ve ark. 2009).

Bu koşullar duyarlılık, hassasiyet, doğruluk, dinamik aralık, ön işlem/numune hazırlama kolaylığı, maliyet, alanındaki çalışmalar için uygunluğu ve maddelerin geniş bir yelpazede uygulanabilirliği olarak sıralanabilir. Bu durum, potansiyel bir antioksidant olan ve insan sağlığı üzerinde inanılmaz olumlu etkilere sahip olan kafeik asitin doğada bol miktarda bulunan bitki, meyva ve sebze gibi gıdalardaki miktarlarının belirlenmesi önem kazanmaktadır. Daha önceki literatür çalışmaları dikkate alındığında, kafeik asit örneklerinin analizine uygulanan ekstraksiyon ve çeşitli kromotografik yöntemler (Tuncel ve ark. 2010) duyarlılkları oldukça düşüktür. Bilim dünyasında, gıda örneklerinin doğru ve güvenilir bir şekilde analizi için yeni ve yüksek duyarlılık gerektiren metotlara ihtiyaç artmaktadır. Bu yeni metotlardan biri de yüksek seçicilik ve yüksek hassasiyete sahip olan sensörlerin kullanımıdır.

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 çeşitli gıda örneklerine uygulanmıştır (Wang ve ark., 2006; Selvaraju ve ark., 2003; Gu ve ark., 2004; Zen ve ark., 1999). Özellikle kare dalga voltametrisi, yüksek duyarlık, seçicilik ve oldukça düşük saptama sınırına 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 üretilen elektrotlar, yüzey modifiye edici olarak kullanılan nano-malzemelerin eşsiz karekteristik niteliklerinden türetilen avantajlı özelliklere sahiptir. Modifiye elektrotlar kullanıldığında voltametrik yöntemler, yüksek duyarlık, seçicilik 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, çok sayıda maddenin analizine uygulanabilirliği ve türleri eş zamanlı saptanma 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 düşük aşırı 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 mikro boyutlarını 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 ürik asidin (UA) voltametrik tayininde askorbik asidin (AA) 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). Belli analitik sinyallere neden olduğu için daha aktif bölgeler sağlayan çok tabakalı adsorpsiyon içeren polimer filimler ile modifiye edilmiş elektrot sistemleri, adsorpsiyon ve kovalent bağlanma gibi diğer modifikasyon yöntemlerinden ayırt edilebilir. Önerilen projede, çok duvarlı karbon nanotüpler nanoparçacıklar ile birleştirilerek elde edilecek olan elektrokimyasal sensörler, voltametrik yöntemler kullanılarak, kafeik asitin saptanmasına uygulanmıştır. Bu önerilen yöntem kafeik asitin saptanmasında yüksek duyarlılık, hızlı cevap, düşük maliyet ve basitlik gibi bazı avantajlar sağlamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Kafeik asit ve askorbik asit Sigma-Fluka firmasından alınmıştır. Sodyum dihidrojen fosfat, potasyum hidrojen fosfat, nitrik asit, etanol ve kloroform ise Merck firmasından alınmıştır. Kafeik asit, tramadol ve askorbik asit çözeltileri pH değeri 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

3.2.1. Elektrotların temizlenmesi

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 temizlendi. Sonra tekrar belirli bir süre suda bekletildi. Elektrot temizlendikten sonra, fosfat tampon çözeltisi içinde belirli bir potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri uygulanıp yeterli sayıda tarama yapılarak GCE aktif hale getirildi.

3.2.2. Modifiye elektrotların karekterizayonu

Karbon nanotüp ve Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE nanoparçacıklardan hazırlanan kompozit malzeme ile modifiye edilmiş olan elektrotlar için yüzey karekterizasyonu hem taramalı elektron mikroskobu (SEM), hem de enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDX) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece yüzeydeki karbon nanotüp ve metal nanoparçacıkların varlığı belirlenmiştir.

3.2.3. Modifiye elektrotların elektroanalizde uygulanması

Karbon nanotüp ve Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE nanoparçacıklardan hazırlanan kompozit malzeme ile modifiye edilecek olan elektrotlar ile analizi yapılacak kafeik asit için modifiye elektrot yüzeylerindeki voltametrik davranışları ile elektro-katalitik etkisi tartışılmış ve karşılaştırılmıştır. Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi için farklı tarama hızlarında ve pH'larda dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Tabiki öncelikle en uygun elektrotlit ortamı ve pH belirlenmiştir.

Ayrıca kalibrasyon grafikleri/eşitliği, saptama sınırları, duyarlık, seçimlilik, tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi önemli analitik veriler elde edilmiştir. Hazırlanacak modifiye elektrotlar aynı zamanda tayini yapılacak olan kafeik asitin saptanması için uygulanmıştır. Bu çalışmalar için dönüşümlü ve kare dalga voltametrileri kullanılmıştır. Kalibrasyon eşitliği kafeik asitin konsantrasyonuna karşı elde edilen akım miktarına göre çizilen grafikten elde edilmiştir. Ayrıca, hazırlanan elektrot ile elde edilmiş ardışık 10 taramanın bağıl standart sapması hesaplanarak tekrarlanabilirlik belirlenmiştir.

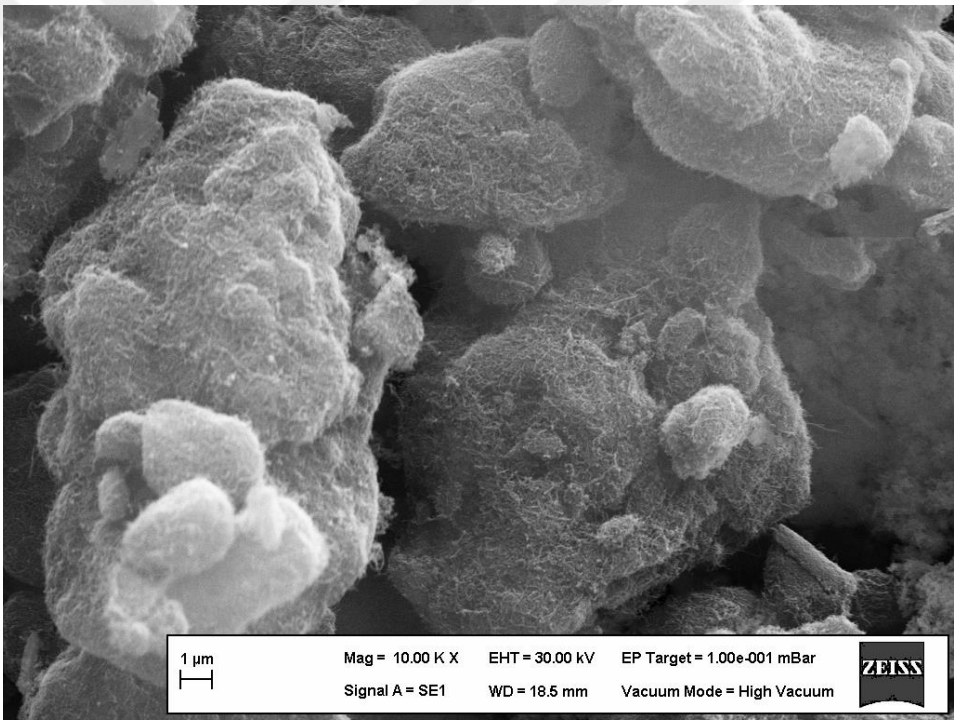
3.2.4. Modifiye elektrotların gıda örneklerine uygulaması

Karbon nanotüp ve Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE nanoparçacıklardan hazırlanan kompozit malzeme ile modifiye edilmiş olan elektrotlar çeşitli gıda örneklerinde kafeik asitin duyarlı ve doğru bir şekilde saptanmasına uygulanmıştır. Bu durumda geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri standart katma yöntemi uygulanarak yapılmıştır.

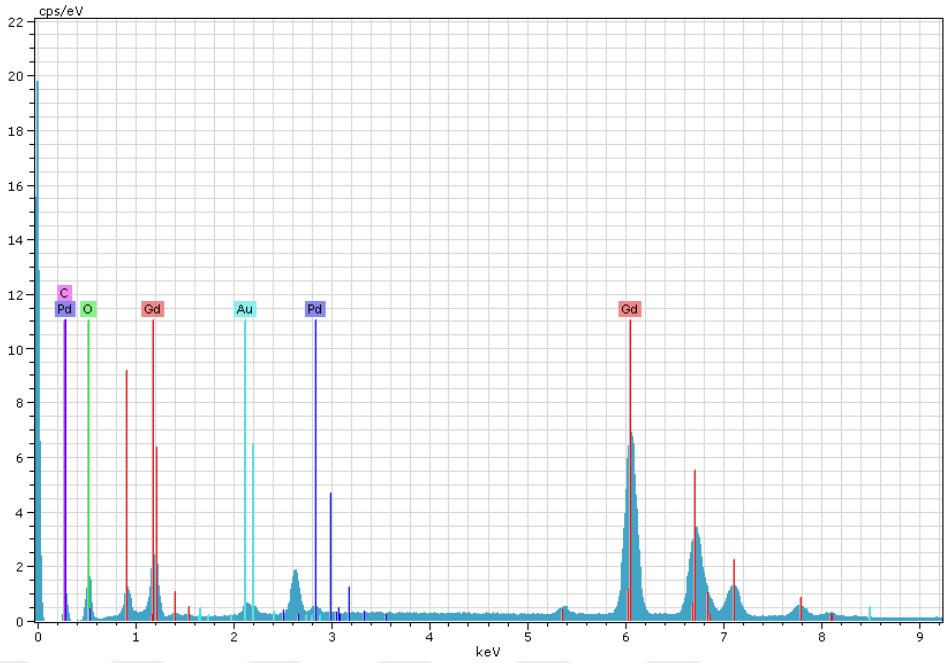
4. ARAŞTIRMALAR ve BULGULAR

4.1. Karekterizasyon

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) görülmetedir. Burada, Gd, O ve C atomlarının görüldüğü açıktır. Spekturumda görülen Au ve Pd ise elektrot yüzeyinin kaplanması esnasında kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Kompozit malzemeye ait SEM görüntüsü



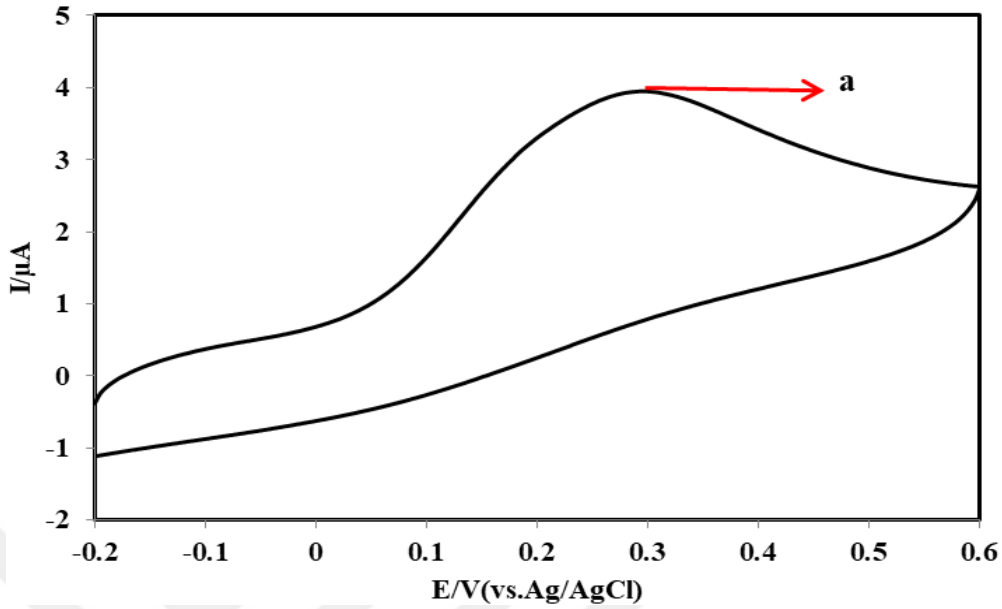
Şekil 4.7. Kompozit malzemeye ait EDX spektrumu

4.2. Askorbik Asit ve Kafeik Asit Moleküllerinin Elektrokimyasal Davranışı

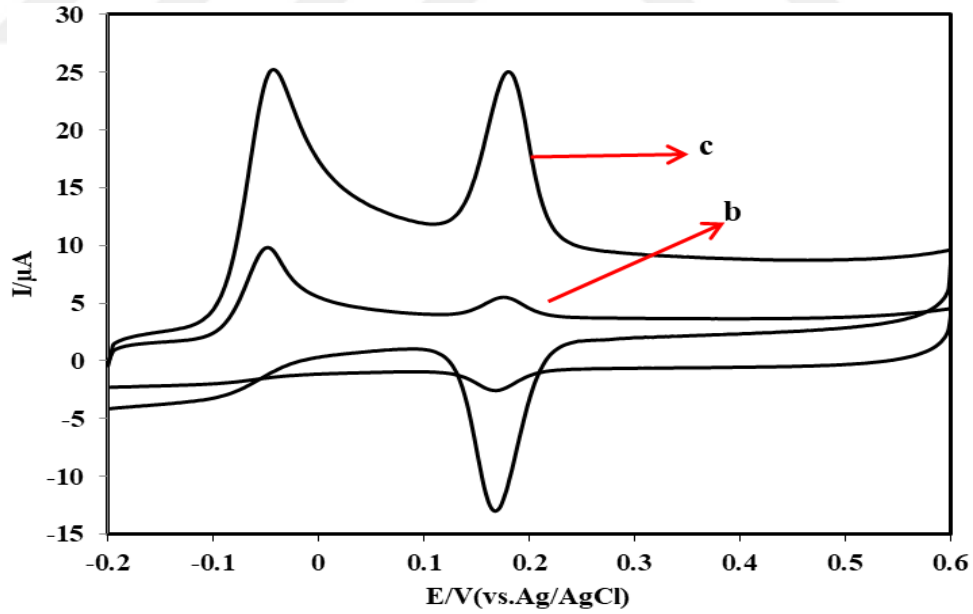
pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, kafeik asit (CA), askorbik asit (AA) molekülünün yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı şekil 4.3'de verilmiştir. Buna göre şekilde a ile gösterilen voltamogramda, yalın camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde CA ve AA 0.280 V civarında bir yükseltgenme piki vermiştir.

pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, modifiye elektrot yüzeyinde CA ve AA moleküllerine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.4'de b ile gösterilen voltamogramda görüldüğü üzere karbon nanotüp CNT/GCE ile modifiye edilen elektrot yüzeyindeki CA 0.175V ve AA -0.053V civarında yükseltgenme pikleri verirlerken CA 0.173V civarında indirgenme piki vermiştir. C ile gösterilen voltamogramda ise Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE ile modifiye edilen elektrot yüzeyindeki CA 0.173V ve AA -0.046V civarında yükseltgenme pikleri verirlerken CA 0.173V civarında indirgenme piki vermiştir. Bu durum, Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde elektron transferinin oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Böylece CA molekülü önerilen kompozit elektrot yüzeyinde 2 elektron transferini gerçekleştirmiştir.

Ayrıca yalın elektrot ile karşılaştırıldığında CA ve AA molekülünün voltametrik davranışı düzelmiş ve aynı zamanda da akımda önemli bir artış olmuştur.



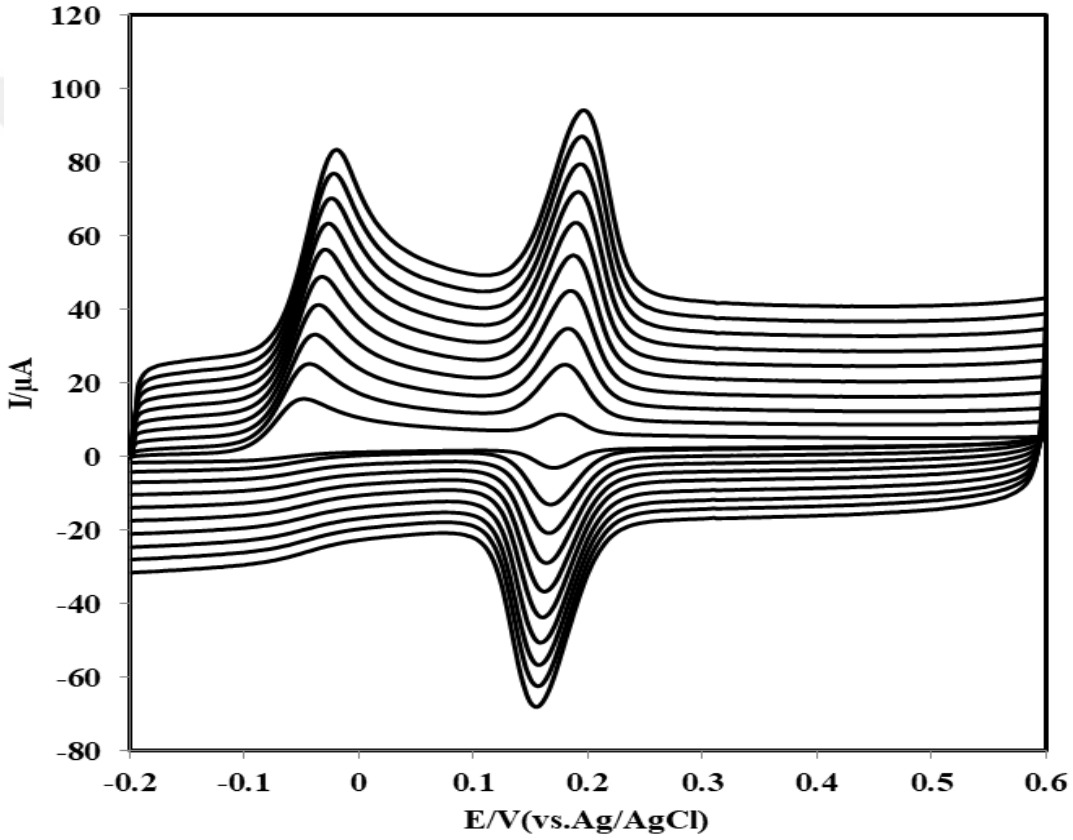
Şekil 4.8. 2.3×10^{-5} M AA ve 7.0×10^{-7} M CA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde yalın camsı karbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramı.



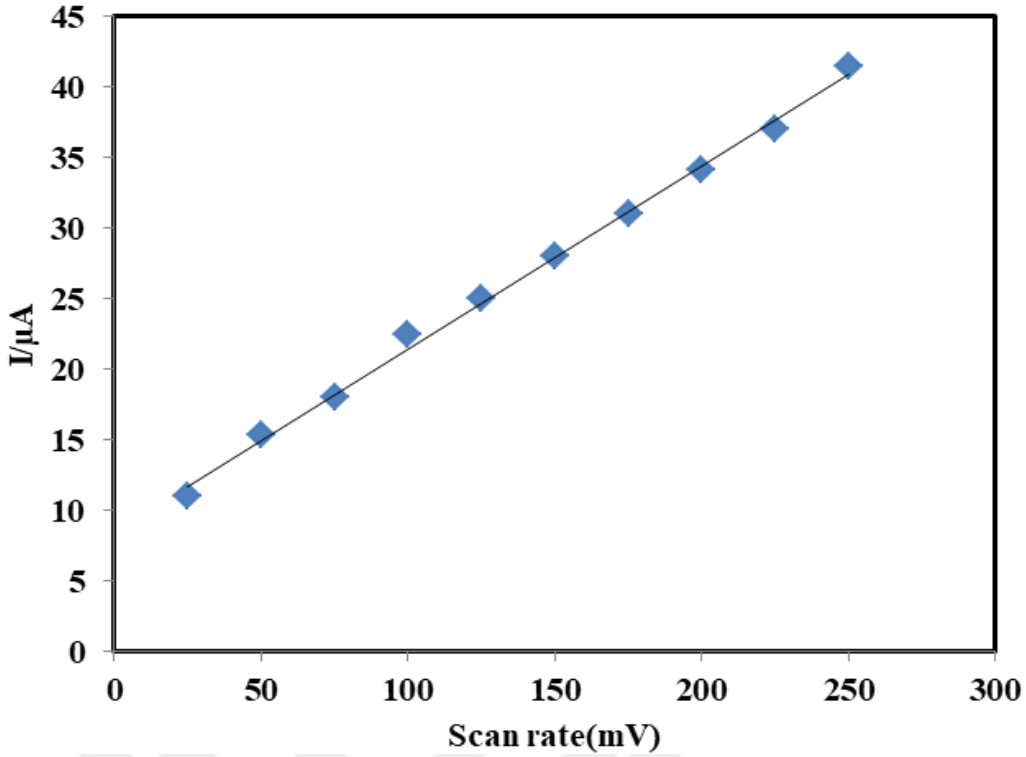
Şekil 4.9. 2.3×10^{-5} M AA ve 7.0×10^{-7} M CA 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı camsı karbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları. a) yalın GCE b) CNTs/GCE c) Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE Tarama hızı: 50 mV/s.

4.3. Tarama Hızının AA, CA Molekülünün Pik Potansiyeli ve Pik Akımına Etkisi

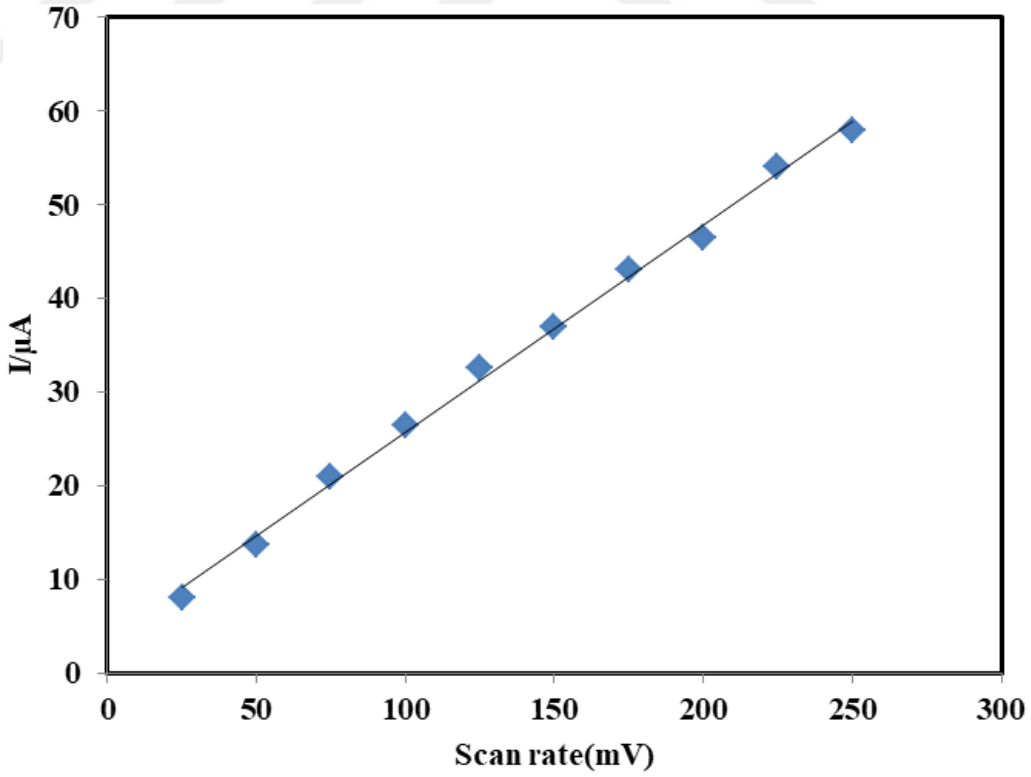
Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde, tarama hızının CA ve AA moleküllerinin elektrokimyasal davranışına etkisi Şekil 4.5'de verilmiştir. Pik akımının 25-250 mV/s arasındaki tarama hızları ile doğru orantılı olarak arttığı Şekil 4.6 ve şekil 4.7'de gösterilmiştir. Bu durumda, reaksiyon mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4. 10. 2.3×10^{-5} M AA; 7.0×10^{-7} M CA 0.1 M pH: 7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak farklı tarama hızlarındaalınan dönüşümlü voltamogramları. Her bir voltamogramda tarama hızı 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 125mV/s, 150 mV/s, 175 mV/s, 200 mV/s, 225 mV/s, 250mV/s. Denge süresi: 5 s.



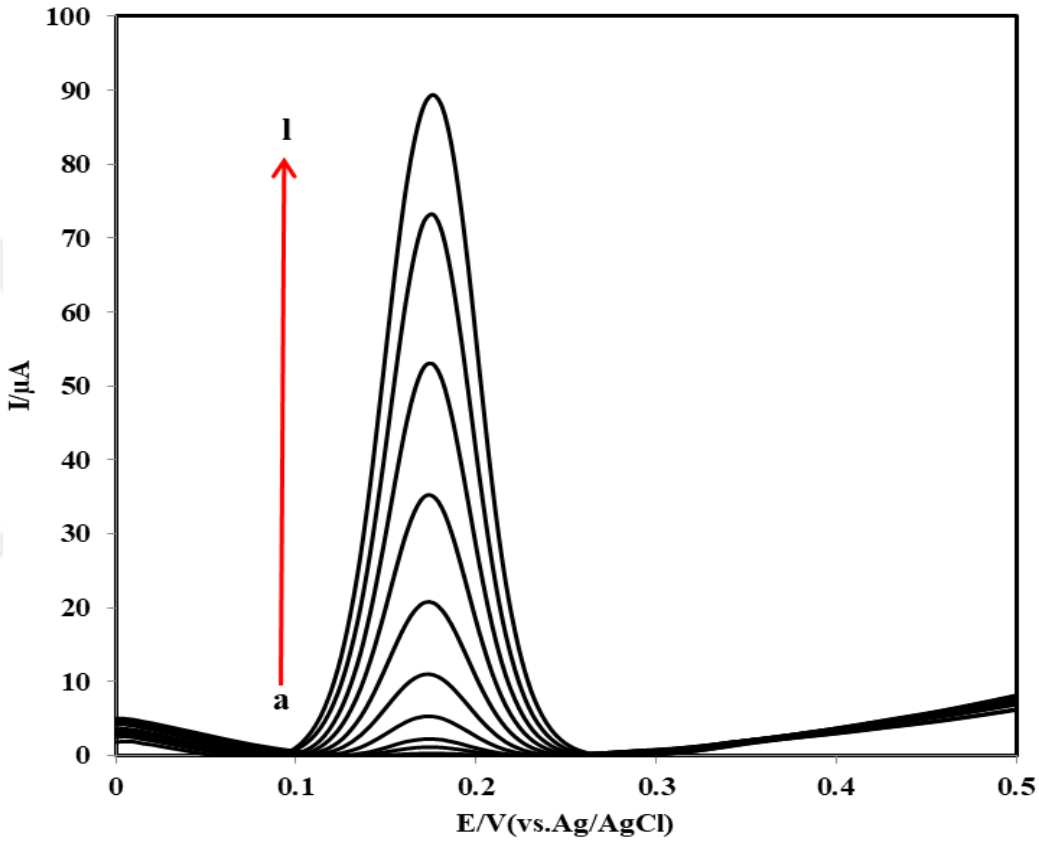
Şekil 4.11. 0.1 M pH 7.0 PBS' de Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak AA' nin Tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği.



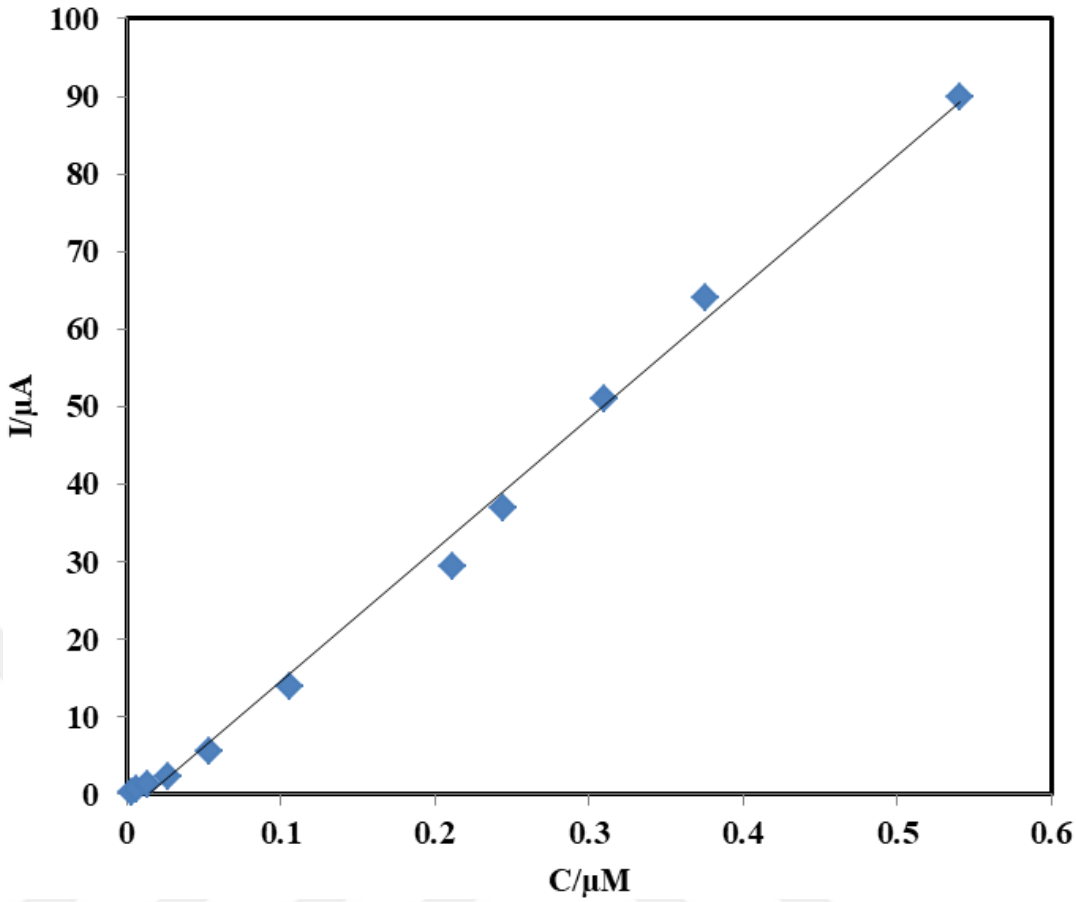
Şekil 4.12. 0.1 M pH 7.0 PBS' de Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak CA ' nin Tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği.

4.4. Kalibrasyon

Kafeik asit molekülünün kompozit elektrot yüzeyindeki farklı konsantrayonlardaki kare dalga voltamogramları Şekil 4.8'de verilmiştir. Buna göre, CA molekülünün akımı ile konsantrasyonu $3.3x10^{-9}$ M ile $5.4x10^{-7}$ M aralığında doğrusaldır (Şekil 4.9). Saptama limiti ise, $3.7x10^{-10}$ M olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisinde Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE çalışma elektrodukullanılarak kafeik asitin artan konsantrasyonlarına ilişkin alınan kare dalga voltamogramları.Tarama hızı: 50mV/s. Denge süresi: 5s ACT konsantrasyonlar: (sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru): a) 3.3×10^{-9} M; b) 6.6×10^{-8}M; c) 1.3×10^{-8} M; d) 2.6×10^{-8} M; e) 5.3×10^{-8} M; f) 1.0×10^{-7} M; g) 2.1×10^{-7} M; h) 2.4×10^{-7} M; ı) 3.1×10^{-7} M; k) 3.7×10^{-7} M; l) 5.4×10^{-7} M



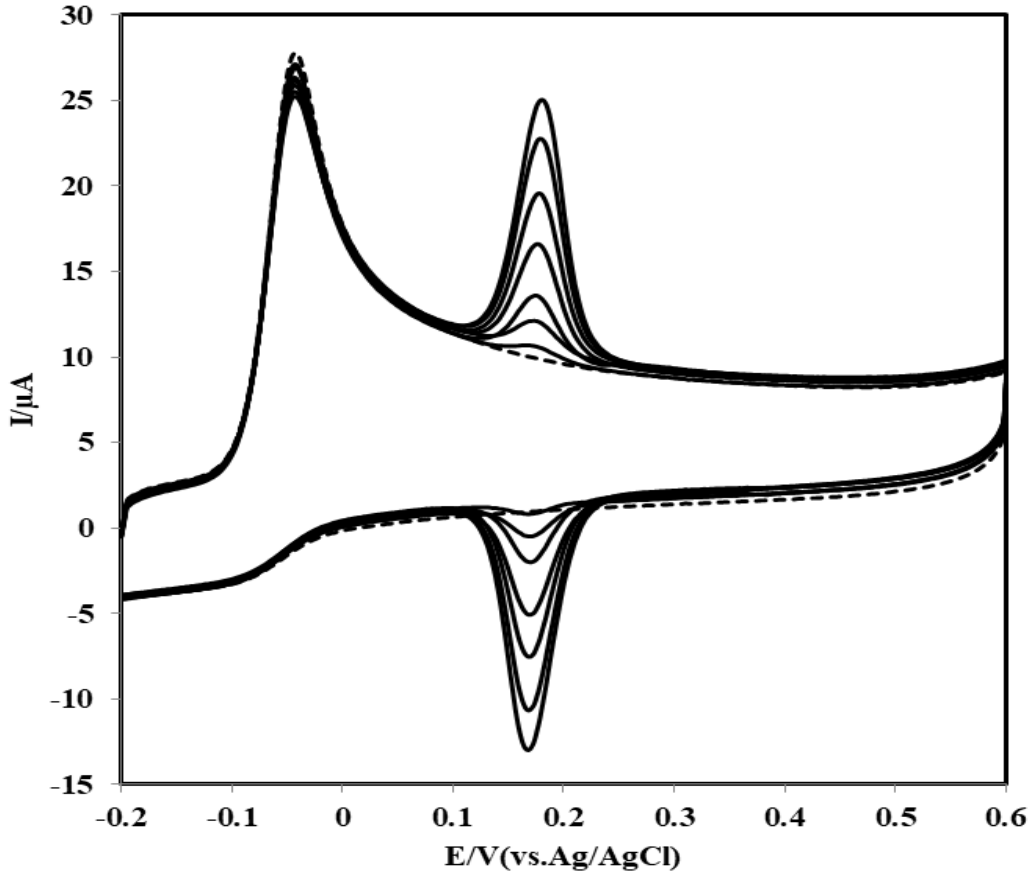
Şekil 4.14. 0.1 M pH 7.0 PBS' de Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE kullanılarak CA' nın artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği.

4.5. Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

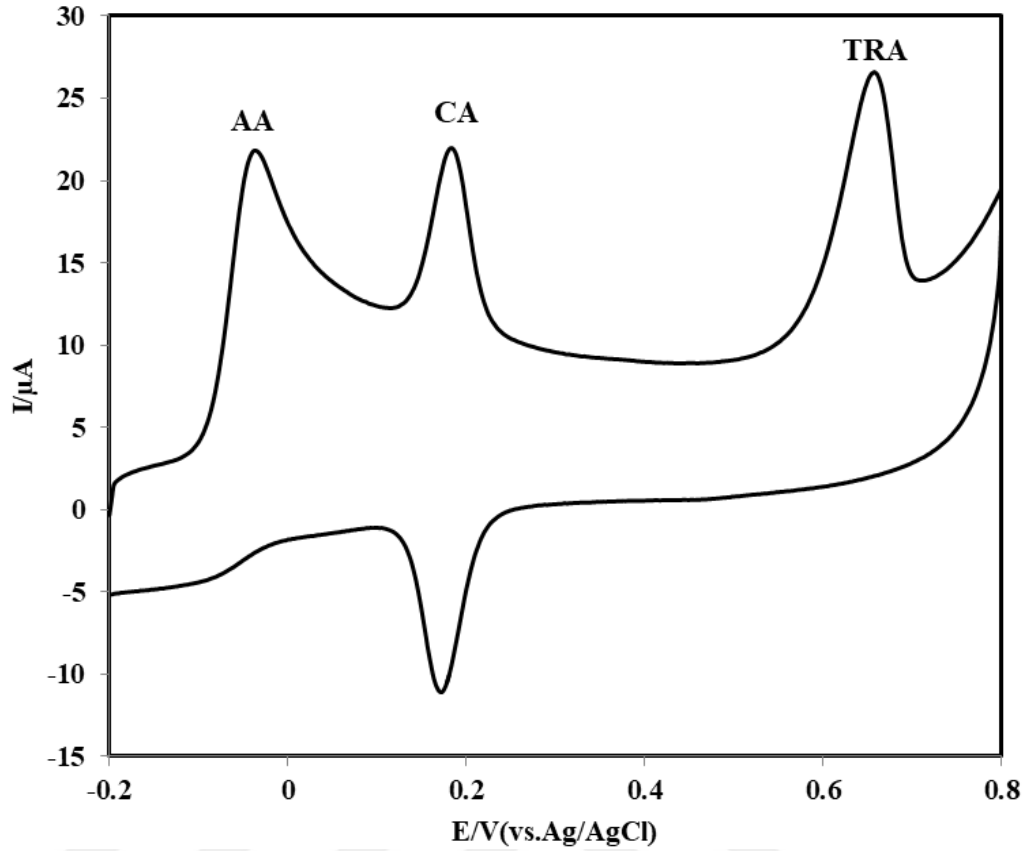
Aynı koşullarda modifiye edilerek kullanılan Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrodun 2.3×10^{-5} M AA dönüşümlü voltametride alınan 10 dönüşümlü taramalarına ilişkin B.S.S %' nin ≈1.9%; 7.0×10^{-7} M CA in 0.1 M PBS at pH 7.0. 10 dönüşümlü taramalarına ilişkin , B.S.S% = ≈1.6% olduğu hesaplanmıştır.

4.6. Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE ' nin Kafeik Asit Elektroanalizinde Seçimlilik Çalışmaları

Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE sistemi askorbik asit varlığında CA molekülünün seçimli olarak saptanabilmesine uygulandı. Sabit AA varlığında değişen konsantrasyonlardaki CA molekülüne ait voltamogramlar şekil 4.10'da verilmiştir. AA varlığında, CA molekülünün etkilenmediği görülmüştür. Bu durumda önerilen modifiye edilmiş elektrot sistemi farmasötik ve biyolojik örneklerde kafeik asit molekülünün saptanmasında kolaylıkla uygulanabilir olduğu görülmüştür.



Şekil 4.15. Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde sabit AA varlığında CA molekülünün artan konsantrasyonlarına ait voltamogramlar.



Şekil 4. 16. Askorbik asit (AA), kafeik asit(CA) ve tramadol (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. Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE ' de 2.3×10^{-5} M AA, 7.0×10^{-7} M CA ve 4.0×10^{-6} M TRA.

Şekil 4.11.' de 2.3×10^{-5} M AA, 7.0×10^{-7} M CA ve 4.0×10^{-6} M TRA karışımının pH 7.0, 0.1 M PBS' de yalın GCE ve Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. AA, CA ve TRA' nın aynı ortamda eş zamanlı olarak saptanması hem elektrokimyacılar hem de biyokimyacılar açısından oldukça önemlidir. Bu amaç doğrultusunda modifiye ettiğimiz GCE hedeflerimize uygun olarak bize birçok avantaj sağlamaktadır. Voltamograma baktığımızda ortamda bulunan üç farklı maddeye ait olan üç yükseltgenme piki görülmektedir. Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE sistemi, askorbik asit, kafeik asit ve tramadolün elektrokimyasal reaksiyonunda elekrokatalitik bir etki sağlayarak bu üç maddenin elektrokimyasal yükseltgenmelerinin gerçekleştiği görülmektedir. Böylece bu elektrokatalitik etki sayesinde daha hızlı bir elektron transferi gerçekleşerek ayrılma daha da iyi sağlanmıştır.

4.7. Önerilen Elektrot ile Çeşitli Numunelerde CA'nın Saptanması

Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE elektrot sistemi ile numuneler 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. siyah çayın analizinde 4.1 mg/g kafeik asit %BSS 1.8 ile saptanmıştır. Yeşil çayın analizinde ise kafeik asit miktarı 24.1 mg/g %BSS 1.9 şeklinde hesaplanmıştır. Ayrıca standart katma yöntemi ile ilave edilen bulunan geri kazanım ve %BSS değerleri siyah çay için ve yeşil çay için tablo 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. CA' nın siyah çay içindeki miktarlarının saptanması (N=6)

Numune	**Alınan(nM)**	**Bulunan(nM)**	**Gerikazanım %**	**B.S.S%**
stok	25	24.9	99.7	1.9
stok	50	50.15	100.3	2.0

Çizelge 4.2. CA' nın yeşil çay içindeki miktarlarının saptanması (N=6)

Numune	**Alınan(nM)**	**Bulunan(nM)**	**Gerikazanım %**	**B.S.S%**
stok	50	50.45	100.9	3.8
stok	100	100.1	100.1	1.0

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Karbon nanotüp, gadolonyum nanoparçacıklardan oluşan yeni bir voltametrik platform hazırlanmıştır. Önerilen voltametrik platform, ilaç ürünlerdeki kafeik asitin (CA) saptanması için kullanılmıştır. Bir çok elektrotla karşılaştırıldığında bu elektrot sistemi (Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE), CA için yüksek katalitik etki göstermiş ve elektrokimyasal davranışlarını geliştirmiştir.

Önerilen elektrot, CA için 0.173 V civarında iyi tanımlanmış bir yükseltgenme piki verirken 0.173 V civarında yine bir indirgenme piki vermektedir, pik potansiyelleri arasındaki fark 0.0 mV olarak hesaplanmıştır. CA' nin saptanması, kare dalga voltametrisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen elektrot yüzeyinde, CA'nın $3.3x10^{-9}$ M ile $5.4x10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu gözlenmiştir. Kompozit malzeme CA için $3.7x10^{-10}$M'lık bir saptama sınırına olanak vermiştir. Ayrıca, Gd_2O_3-NPs/CNTs/GCE yüzeyinde CA için mükemmel tekrarlanabilirlik, yüksek kesinlik ve yüksek doğruluk elde edilmiştir. Kompozit tabaka temelli platform, ilaçlarda CA'nin saptanmasına başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

ANDERSON, R.F. and HARRIS, T.A., 2003. Dopamine and uric acid act as antioxidants in the repair of DNA radicals: Implications in Parkinson's disease. Free Radic. Res, 37:1131-1136.

BALAMURUGAN, A., HO, K.C., CHEN, S.M. and HUANG, T.Y., 2010. Electrochemical sensign of NADH based meldola blue immobilised silver nanoparticle conducting polymer electrode, 362:1-7.

CARTONI, G., COCCIOL, F. and JASIONOWSKA, R., 1995, Capillary electrophoretic seperation of phenolic acids, Journal of Chromatography A, 709:209-214.

CHAN, J.H. and HO, C., 1997, Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxy cinnamic acid compounds, J Agric Food Chem, 45:2374–2378.

DAYTON, M.A., BROWN, J.C., STUTTS, K.J. and WIGHTMAN, R.M., 1980. Faradaic Electrochemistry at Microvoltammetric Electrodes. Anal.Chem, 52:946-950.

FANG, C., TANG, X., ZHOU, X., 1999. Preparation of poly(malachite green) modified electrode and the determination of dopamine and ascorbic Acid. Anal. Sci, 15:41-46.

FIAMEGOS, Y.C., Nanos, C.G., VERVOORT, J. and STALİKAS, C. D., 2004, Analytical procedure for the in-vial derivatization-extraction for phenolic acids and flavonoids in methanolic and aqueous plant extracts followed by gas chomatography with mass selective detection, Journal of Chromatography A, 1041:11-18.

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, 146:223-227.

HİROSE, M., 1998. Carcinogenicity of antioxidants BHA ,caffeic acid ,sesamol,4-methoxyphenol and catechol at low doses , either alone or in combination, and modulation of their effects in a rat medium – ter multi –organ carcinogrnesis model. Carcinogenesis, 19(1):207-212.

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, 569:135-142.

KUMAR, S.S., MATHIYARASU, J., PHANI, K.L., JAIN, Y.K. and YEGNARAMAN, V., 2005. Determination of uric acid in the presence of ascorbic acid using poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-modified electrodes. Electroanal, 17:2281-2286.

NIZAMLIOĞLU, N.M. and NAS, S., 2010, Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler, yapıları ve önemleri, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5(1): 20-35.

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.

OMAR, M, MULLEN, W, STALMACH, A, AUGER, C, ROUNATED, J, andTEİSSEDERE, P,, 2012, Absorption, disposition, metabolism and excretion of caffeic acid in rats, J Agric Food Chem, 60:5205–5214.

PEREIRA, P, OLİVEIRA, P, ARDENGHI, P, ROTTA, L, HENRIQUES, J. and PICCADA, J., 2006, Neuropharmacological analysis of caffeic acid in rats, Basic Clin Pharmacol Toxicol, 99:374–378.

PEREZ-MAGARINO, S., REVILLA, I., GONZALEZ-SANJOSE, M.L. and BELTRAN, S., 1999, Various applications liquid chromatography-mass spectrometry to the analysis of phenolic compounds, Journal of Chromatography A, 847:75-81.

PING, J., WANG, Y., WU, J,, YING, Y. and JI, F., 2012. Determination of Ascorbic Acid Levels İn Food Samples By Using An İonic Liquid–Carbon Nanotube Composite Electrode, Food Chemistry, 135:362–367.

RAJ C. R., OKAJIMA T. and OHSAKA T., 2003. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine. J. Electroanal. Chem, 543:127-133.

ROY, P.R., OKAJIMA, T. and OHSAKA, T., 2003. Simultaneous electroanalysis of dopamine and ascorbic acid using poly (N**,**N-dimethylaniline)-modified electrodes. Bioelectrochem, 59:11-19.

SONDHEİMER, E., 1958, On the distribution of caffeic acid and the chlorogenic acid isomers in plants, Archives of Biochemistry and Biophysics, 74(1): 131-138.

TSAO, R., DENG, Z., 2004, Seperation procedures for naturally occuring antioxidant phytochemicals, Journal of Chromatography B, 812:85-99.

TUNCEL, N.B. and YILMAZ, N., 2010, Kaz dağları'ndan toplanan bazı bitkilerin fenolik asit kompozisyonlarının yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile belirlenmesi, Akademik Gıda 8(3):18-23.

VELMURUGAN, M., BALASUBRAMANIAN, P. and CHEN S.M., 2017. Determination of caffeic acid in wine samples based on the electrochemical reduction of graphene oxide modified screen printed carbon electrode. Int. J. Electrochemical Sci, 12:4173-4182.

WANG, F . and Yang, J.A., 2012. comparative study of cafeic acid and a novel caffeic acid conjugate SMND -309 on antioxidant properties in vitro. Food sci. Technol, 46:239-244

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., 22:664-669.

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.

WENG, C. and Yen ,G., 2012. Chemopreventive effect of dietary phytochemicals against cancer invasion and metastasis: phenolic acids, monophenol, polyphenol and their derivatives. Cancer Treat, 38:76-87.

WIGHTMAN, R.M., MAY, L.J. and MICHAEL, A.C., 1988. Detection of dopamine dynamics in the brain. Anal. Chem, 60:769A-779A.

YANG, M, YANG, Y, LIU Y, SHEN, G, YU, R, 2006. Platinum nanoparticles-doped sol–gel/carbon nanotubes composite electrochemical sensors and biosensors. Biosensors and Bioelectronics, 25: 1125-1131.

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 temperatures. Anal. Chem, 76:4251-4255.

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, 71:2797-2805.

ZHAO, H., ZHANG, Y., YUAN, Z., 2001. Electrochemical determination of dopamine using a poly (2-picolinic acid) modified glassy carbon electrode. Analyst, 126:358-360.

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, 441:117-122.

ZHAO, H., ZHANG, Y.Z. and YUAN, Z.B., 2002. Electrochemical behavior of norepinephrine at poly (2,4,6-trimethylpyridine) modified glassy carbon electrode. Electroanal, 14:445-448.

ZHAO, H., ZHANG, Y.Z. and YUAN, Z.B., 2002. Poly (isonicotinic acid) modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of norepinephrine. Anal. Chim. Acta, 454:75-81.

ZHEN, L. Xu, J., Yue, R. and Yang, T.G., 2016. Facile one- post synthesis of Au-PEDOT/rGO nanocomposite for highly sensitive detection of caffeic acid in red wine sample. Electrochim. Acta, 196:1-12.

ZHENG, B. 2014. Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications Sci, Rep. 4:1-8

ZHOU, Y., FANG, G., YE, Y., CHU, L., ZHANG, W. and WANG, M., 2006, Caffeic acid ameliorates early and delayed brain injuries after focal cerebral ischemia in rats, Acta Pharmacol Sin, 27:1103–1110.

ZHU, M., HUANG, X.M., LI, J. and SHEN, H.X., 1997. Peroxidase-based spectrophotometric methods for the determination of ascorbic acid, norepinephrine, epinephrine, dopamine and levodopa. Anal. Chim. Acta, 357:261-267.

.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Zeliha SÖLMEZ
Uyruğu	:T.C
Doğum Yeri ve Tarihi	:SİVEREK /07.12.1979
Telefon	:(0) 535 850 24 84
E-mail	:zelihasolmaz@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	**Adı,**	**İlçe,**	**İl,**	**Bitirme Yılı**
Lise	:Siverek lisesi	Siverek	Şanlıufa	1994
Üniversite	:Van Yüzüncü Yıl Üniverstesi	Merkez	Van	2006
Yüksek Lisans	:Harran Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	Haliliye	Şanlıurfa	2019

İŞ DENEYİMLERİ

YIL	**KURUM**	**GÖREVİ**
2018 Devam	Milli Eğitim Bakanlığı	Kimya Öğretmeni

YABANCIDİLLER

İngilizce