T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METAPROTERENOLÜN DUYARLI BİR ŞEKİLDE SAPTANMASI İÇİN YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMİN GELİŞTİRİLMESİ

Sumyah Azez MOHAMMED ALİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2020

Evrak Tarih ve Sayısı: 27/08/2020-31843

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU danışmanlığında, Sümyah Azez MOHAMMED ALİ'ın hazırladığı **"Metaproterenolün duyarlı bir şekilde saptanması için yeni bir elektrokimyasal yöntemin geliştirilmesi'"** konulu bu çalışma 27/08/2020 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	*e-imzalıdır*
Üye	: Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN	*e-imzalıdır*
Üye	: Doç. Dr. Ayşegül KUTLUAY BAYTAK	*e-imzalıdır*

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: 20018

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

Bu belge, 5070 sayılı Elektronik İmza Kanununa göre Güvenli Elektronik İmza ile imzalanmıştır.
Evrak sorgulaması https://ebys.harran.edu.tr/envision/Validate_Doc.aspx?V=BE6LBF8JD adresinden yapılabilir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET..... i
ABSTRACT..... ii
TEŞEKKÜR..... iii
ŞEKİLLER DİZİNİ..... iv
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ…… v
1. GİRİŞ……..... 1
1.2. Dönüşümlü Voltametri……...…….. 1
1.2.1. Voltametride kullanılan uyarma sistemleri…..…….. 2
1.3. Modifiye Elektrotlar…….…… 2
1.4. Camsı Karbon Elektrot (GCE)…….…….... 3
1.4.1. Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri……..…..…… 4
1.4.2. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler……...…..…….. 4
1.5. Karbon Nanotüp (CNT)……...……. 5
1.6. Nanoteknoloji……...……. 6
1.6.1. Metal Nanoparçacıklar……..…... 8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……...…….. 10
3. MATERYAL ve YÖNTEM……..... 13
3.1. Materyal…… 13
3.2. Yöntem…….. 13
3.2.1. Elektrodun hazırlanması…… 13
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA……. 14
4.1. Metaproteranol'un Voltametrik Özellikleri…….…….. 14
4.2. Tarama Hızının Metaproteranol'unn Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi…….. 16
4.3. pH'nın MTP'nin Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi 17
4.4.CNTs/GCE Sisteminde Metaproteranol İlişkin Kalibrasyon Eşitliği…..…….. 20
4.5. Çalışma Aralığı, Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları……. 22
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……...……. 23
KAYNAKLAR…….. 24
ÖZGEÇMİŞ……..... 27

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAPROTERENOLÜN DUYARLI BİR ŞEKİLDE SAPTANMASI İÇİN YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMİN GELİŞTİRİLMESİ

Sumyah Azez MOHAMMED ALİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2020, Sayfa:27

Bu çalışmada, metaproterenol ilacının saptanması için camsı karbon elektrotları karbon nanotüp ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye elektrotlar metaproterenol molekülünün yükseltgenmesine önemli oranda katalitik bir etki göstermiştir. Ayrıca, metaproterenol molekülüne ait sinyalin akım miktarında da artış meydana gelmiştir. Kare dalga ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, akım-konsantrasyon ilişkisinin $1.0x10^{-7}$ M ile $2.30x10^{-5}$ M aralığında doğrusal olduğu belirlenmiştir. metaproterenol için saptama sınırı $5.0x10^{-8}$ M olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Metaproterenol, nanoyapılı sensörler, modifiye elektrotlar, voltametri, analitik yöntemler, elektroanaliz.

ABSTRACT

MSc Thesis

DEVELOPMENT OF A NOVEL ELECTROCHEMİCAL METHOD FOR THE SENSİTİVE DETERMİNATİON OF METAPROTERENOL

Sumyah Azez MOHAMMED ALİ

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Year: 2020, Page:27

In this study, glassy carbon electrodes were modified with carbon nanotubes for the determination of metaproterenol. The modified electrodes obtained exhibited high catalytic activity towards the oxidation of metaproterenol. Also, a remarkable increase in peak current for metaproterenol was observed. The peak current was linear with concentrations in the range from $1.0x10^{-7}$ M to $2.30x\ 10^{-5}$ M by Square wave. The detection limit was $5.0x10^{-8}$ M for metaproterenol.

KEYWORDS: Metaproterenol, nanostructured sensors, modified electrodes, voltammetry, analytical methods, electroanalysis

TEŞEKKÜR

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 1.1.	Voltametride Kullanılan Potansiyel uyarma sinyaller……..	2
Şekil 1.2.	Camsı Karbon Elektrodun Gösterimi……	3
Şekil 1.3.	Karbon Nanotüp Gösterimi……..	6
Şekil 1.4.	Metal Nanoparçacıklar……..	9
Şekil 4.1.	Metaproteranol (MTP) 0,1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı camsı karbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları……	15
Şekil 4.2.	5.0×10^{-6} M metaprotenol (MTP) 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde CNTs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları……	16
Şekil 4.3.	0.1 M pH 7.0 PBS' de CNTs/GCE kullanılarak MTP' nin tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği……..	17
Şekil 4.4.	5.0×10^{-6} M metaproteranol (MTP) farklı pH' lardaki 0.1 M fosfat tampon çözeltis CNTs/GCE sistemi kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramların genişletilmiş şekli…….	19
Şekil 4.5.	CNTs/GCE kullanılarak 0.1 M fosfat tampon çözeltilerinin pH'ına karşı MTP'nin yükseltgenme pik potansiyellerinin grafiği …….	20
Şekil 4.6.	0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisinde CNTs/GCE çalışma elektrodu kullanılarak metaproteranol'un artan konsantrasyonlarına ilişkin alınan kare dalga voltamogramları ……	21
Şekil 4.7.	0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisinde CNTs/GCE kullanılarak MTP'nin artan konsantrasyonlarına karşı pik akımlarının grafiği……	22

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Askorbik Asit
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
CV	Dönüşümlü Voltametri
C	Konsantrasyon
N	Tarama Hızı
B.S.S	Bağıl Standart Sapma
PBS	Fosfat Tampon Çözelti
IR	İnfrared Spektroskopisi
N	Elektron Sayısı
r^2	Korelasyon Katsayısı
µM	Mikromolar
nM	Nanomolar
M	Molar
mV	Milivolt
Eq	Eşitlik

1. GİRİŞ

1.1. Metaproteranol

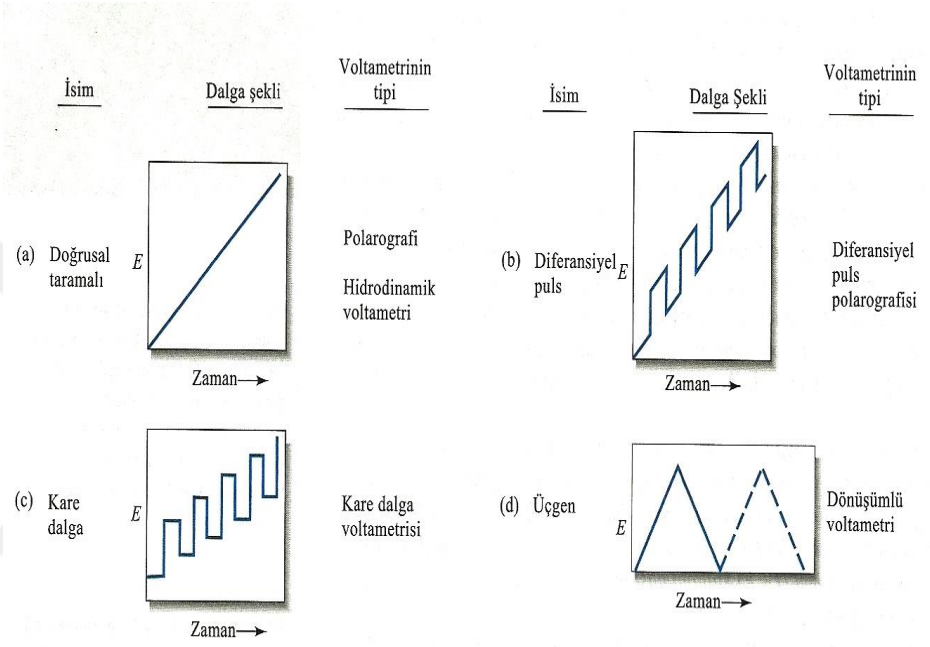
Beta-adrenerjik agonist bir ilaç olan metaproterenol, pürüzsüzlüğü rahatlatır.Solunum yollarındaki kas, havanın akciğerlere girip çıkmasını sağlar. Azalan birikim gibi anabolik etkileri nedeniyle alınır, yağ ve kas yağsızlığı artmaktadır. Bununla birlikte, metaproterenol uyarıcı olarak kötüye kullanılması nedeniyle yarışmalarda yasaklanmıştır. Ayrıca, metaproterenol tüketimi ciddi bir etkiye neden olabilir yavaş metabolizması ve uzun yarılanma ömrü nedeniyle insan sağlığına faydalıdır.Bu nedenle, metaproterenolün seçici bir şekilde ölçülmesi büyük önem taşımaktadır.Terapötik kullanımını izlemek ve sporda kötüye kullanımını kontrol etmek faydalanılır.

1.2. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri voltametride potansiyel tarama işlemi döngüseldir hızlı taramalı voltametri gibidir. Potansiyel A1 değerinden A2 değerine belirli bir hızla tarama yapıldıktan sonra, tarama yönünün tersine çevrilerek genellikle aynı hızla A1 değerine ulaştığı görülmektedir. voltametride, üçlü elektrot sistemi ve iletkenliği sağlayan çözelti den oluşur. Buradaki hız, difüzyon hızını ölçmemize yardımcı olduğu görülmektedir. Analit çözeltinin yükseltgenmesi ve indirgenmesi dönüşümlü voltametride ortaya çıkan voltamogramlarda görülmektedir. Başlangıçta yapılan taramanın yönü, örnek numune bileşimine bağlı olarak eksi veya artı yönde olmaktadır. Genellikle dönüş süresi 1 ms veya daha kısa zamandan 100 s veya daha uzun zaman aralığında gerçekleşir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi taramada ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesinin bir kimyasal tepkime ile denk gidip gitmediği, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı, elektrot reaksiyonunda rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını elde edilen sonuçlarla anlaşılabilir.

1.2.1. Voltametride kullanılan uyarma sinyalleri

Elektrokimyasal bir hücreye bir mikroelektrotla değişirilebilir bir potansiyel sinyali uygulanır . Bu uyarma sinyali çalışılan yönteme ait karakteristik bir cevap akımı oluşturur. Voltametride çoğunlukla faydalanılan dört uyarma sinyalinin şekli, şekil 2'de gösterilmiştir. Bunlar; kare dalga, doğrusal taramalı ve üçgen dalga diferansiyel pulsdur. (Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.1. Voltametride kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

1.3. Modifiye elektrotlar

Kimyasal sensörler, analizi yapılan molekül bileşiğine karşı hazırlanmış bir örneğin konsantrasyondan hesaplayarak bulunan kimyasal bilgiyi analitiksel olarak sinyale dönüştüren yöntemlere denir. Kimya ve elektriğin reaksiyonu elektrokimya başlığı altında incelenir.Elektriğin kimyasal reaksiyonlarla etkişimini incelenmesine elektrokimya denir. Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en ayrıntılı olanı ve önceden yapılmış olan grubudur. Bazılarında ise gelişme süresince oldukları durumda bile bu grubun birçoğu ticari değeri sağlamıştır. 1950'li yıllarda en eski elektrokimyasal en eski elektrokimyasal sensörlerin oksijen ölçümünde kullanıldığı belirtilmektedir. Son zamanlarda yapılan bazı bölge çalışmalarında

toksik gazların ve yanıcı gazlar kontrolü aşamasındaseçimliliği yüksek elektrokimyasal sensörler de elde edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmaların kullanılan analit için iyi bir seçici olması en önemli avantajlardan birisidir.

1.4. Camsı karbon elektrot (GCE)

Camsı karbon, formaldehit /fenol polimerlerinin yada poliakrilonitrilin 1000-3000 ˚C arasında basınç altında karbonizasyona reaksiyona girmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Kolay bişekilde kırılabilen hassas ve sert bir madde olmasından dolayı, karbon pastası elektrot sistemerine göre GCE'un elektrokimyasal yanıt özellikleri yüzeyin çok daha düzgün ve pürüzsüz olması nedeniyle daha iyi yanıt verir. Bundan başka camsı karbon elektrot yüzeyinin mekanik dayanıklılığı da karbon pastası elektrotları ile karşılaştırdığımızda daha yüksektir. Ticari amaçlı elektrot üretimine uyumlu olmamasına rağmen kullanılan GCE, kimyasal tepkimelere girmemesi ve iyi bir elektriksel ve mekanik nitelikler de olması ,geniş bir potansiyel aralığı olması ve genellikle tekrarlanabilir yüzeyler sağladığından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Camsı karbon elektrodun gösterimi

1.4.1. Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri

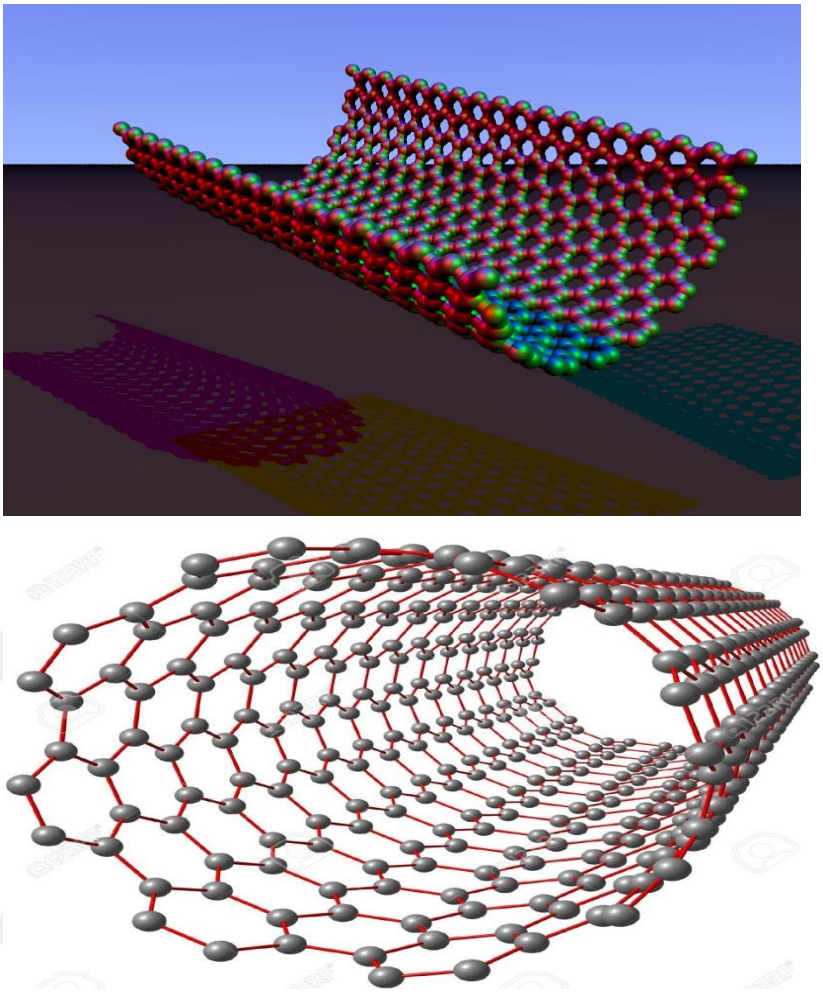
Kimyasal bir sensörde hassas ve duyarlı tabaka analit örneği ile kimyasal bir reaksiyonla etkileşim sağlar. Bu durumdan sonraki aşama analitte uygulandıktan sonra, hassas tabakanın kimyasal yapısında farklılık görülmektedir. Kimyasal veya fiziksel özelliğin değerlendirilmesine gerek duyulmamaktadır. Aynı kimyasal analizler için kullanılan benzer aletlerle karşılaştırdığımıda maliyeti bakımından daha düşük olduğu görülmektedir. Kimyasal sensörler iki ana bölüm içerir. Bunlardan birincisi kimyasal ara yüzey tabakası ve ikincisi fiziksel dönüştürücüler oluşmaktadır. Kimyasal ara yüzeyde; analizi yapılacak bir madde kimyasal aktif yüzey ile kimyasal bir etkileşim sağladığı için kimyasal özelliklerinde değişiklikler olduğu görülmekte ve bu görülen değişimler ise, fiziksel dönüştürücü ile analiz edilebilir hale getirilir ve daha sonra elektriksel sinyal ile ilişkilendirilerek ortaya çıkar ve bilgisayar ekranında okunabilir ve ölçülebilir.

1.4.2. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler

- Seçici olmalı
- Kararlı olmalı
- Geniş ölçüm aralığına sahip olmalı
- Yüksek duyarlı olmalı
- Kalibrasyon Gereksinimi
- Tekrarlanabilir olmalı
- Basit ve ucuz olmalı
- Kullanım ömrü uzun olmalı
- Hızlı cevap zamanı
- Tayin sınırı
- Hızlı geriye dönme zamanı
- Küçültülebilir ve sterilize edilebilir olmalı

1.5. Karbon Nanotüp (CNT)

Karbon nanotüpler çok duvarlı veya tek duvarlı (iç içe geçişmiş tüpler) olabilir. Nanotüplerin altıgenlerin dizilimi veya çapı nanotüplerin elektrik akımını iletme özelliğini etkilemektedir. Çelikten bile daha hafif ve dayanıklı nanotüpler sayesinde çok küçük boyutlu yapılarda elektronik cihazların üretilmesi mümkün hale geldi. Karbon nanotüpler (CNT) ,mükemmel iletkenliğe, yüzeydeki kirlenmeyi en aza indirgeme, kimyasal dengeye , oldukça geniş yüzey alan özelliğine sahiptir ve elektrokimyasal reaksiyonların hızlarını daha da hızlandırır. Çok sayıda karbon nanotüp (CNT)'ün çok duvarlı karbon nanotüpleri de vardır. Örneğin bataryalarda, nanoelektronik cihazlar ve elektrokimyasal sensörlerin yüzeylerinin nanomalzeme modifiye edicileri, gibi, güvenlik güçleri tarafından kullanılan ünformaların, Spor malzemelerinin ve araçların farklı parçalarının üretiminde kullanılan karbon nanotüpler sayesinde daha kuvvetli malzemeler üretilebiliyor. Kullanıldığı malzemenin içinde ağ yapıları oluşturan karbon nanotüpler böylece üzerlerinde oluşan etkiden dolayı ağırlık ve kuvvete karşı daha dayanıklı oluyor. Nanotüpler, kristal grafitlerden oluşan hegzagonal örgüdeki karbon atomlarından oluşan silindirik yapılardır. Karbon nanotüpler, nanoteknolojinin uygulama aşamasında önemli bir yer alır. Kendilerine ait nanotüperin özgü yapıları ve üstün özelliklerinden dolayı, bilim insanları ve araştırmacıların günümüzde yoğun ilgi gören nano yapılardır. Nanotüpler üzerinde yapılan araştırmalar, nanotüplerin oluşum mekanizmaları, yapıları, sentezlenmeleri, özelliklerini etkileyen faktörler üzerinde çalışırken, bu çalışmalardan elde edilen verilerle birlikte özellikleri geliştirilmiş ve kontrol edilebilen, seri ve ucuz üretilebilen nanotüpler birçok alanda tercih edilmektedir. Karbon nanotüplerin üretimi günümüzde pahalıya mal olmakta; ancak zaman geçtikçe daha hızlı sentezlenmesiyle ilgili çalışmalar yapılması ve firmaların çoğalmasıyla maliyet de düşmektedir.



Şekil 1.3. Karbon nanotüp gösterimi

1.6. Nanoteknoloji

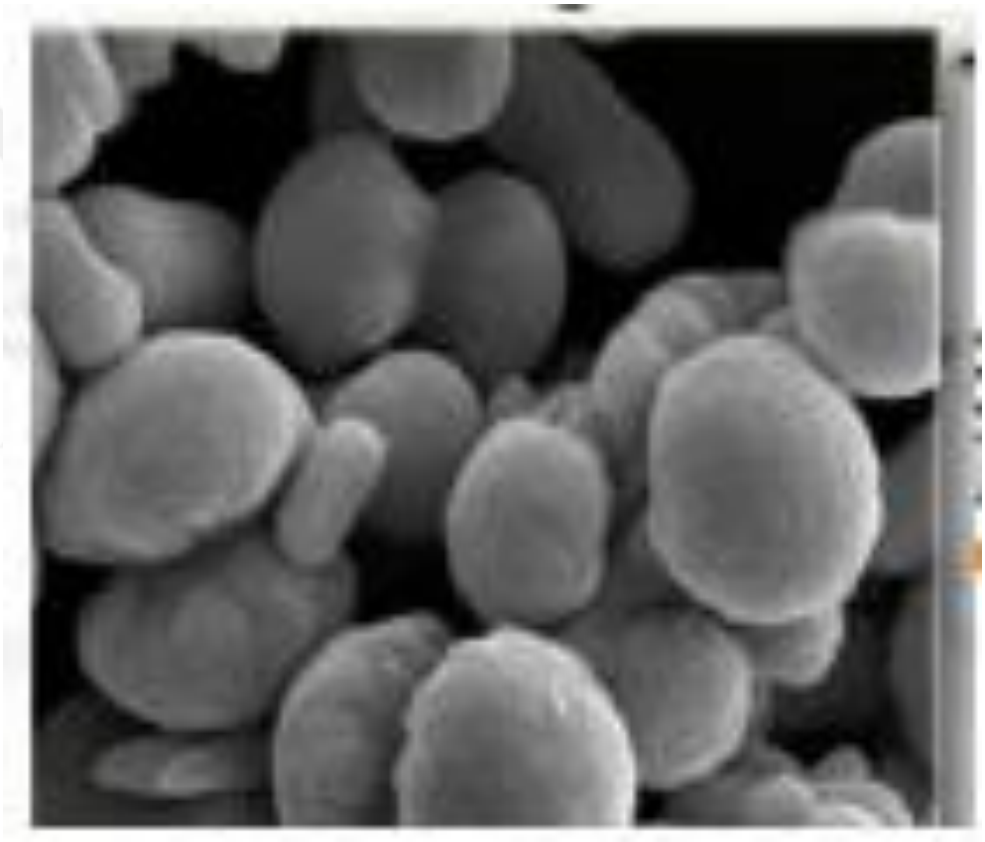
Maddenin nanometre boyutunda, yani atomsal, moleküler ve moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulan molekül topluluğu oluşturan moleküler ve bu bu yapıların üzerinde çalışılması yoluyla, cihaz, yeni malzeme ve yöntemlerin belirlenmesini ve üretilmesini yer alan bir teknoloji dalıdır. Moleküleri, nano tanecik yada maddeleri makro ölçek düzeyinde ele alan dayanıklı ve hafif elektronik materyallerin kullanıldığı yeni bir süreç vaat ederek bilim insanlarının son yıllarda umutlarını gün geçtikçe artırmaktadır. Bilim insanları gün geçtikçe çalışmalarında daha küçük boyutlara kadar eğilimi artmakta, az zamanda fazla enerji harcamadan

hızlı çalışabilecek materyaller, daha küçük yer kaplayan maddeler hazırlamaya çalışmışlardır. Günümüzde de birçok çalışma alanında devrim niteliginde yüksek bir potansiyele sahip olan hızla gelişen nanoteknolojinin başka bir ifadeyle, farklı malzemelerin, araçların ve taneciklerin moleküler düzeyde işlenmesi, hazırlanması olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji (Drexler, 1992), makro ölçek (DeSilva ve ark., 1993) biyosensörler (Göpel, 1998) vs. disiplinlerin ortaya çıkması ile bunlar için uygun fonksiyonel blok ve boyut yapılarının incelenmesini zemin hazırlar. Bu ihtiyaç, dendrimer moleküller (Lehn, 1999), biyomoleküller (Niemeyer, 1997) (Matthews ve ark., 1998) gibi çalışmalarda maddelerin nano boyutlardaki özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır.Günümüzde bilim insanları bu nano-ölçekteki kanıtlanmış çalışmaları ve yöntemleri öğrenmeye, denetleyebilen, kontrol edebilen, yapılandıran araçlar, materyaller ve yapılar oluşturmak için çalışmalar yapılmaktadır. Nanoölçek birimi ile 100 – 0.1 nanometre (nm) (10^{-7} metre ile 10^{-10} metre) değerleri arasındaki herhangi bir değerlerle gösterilmektedir. Bununla birlikte maddelerin nano boyutlardaki özelliklerinin geliştirilmesinde , moleküller (Lehn, 1999), biyomoleküller (Niemeyer, 1997) ve (Matthews ve ark., 1998) gibi çalışmalarda desteklenmiştir. Nanoteknoloji ilgili farklı uygulamalar (sensör, fotoelektrokimyasal, vb) mevcuttur ayrıca, nanometre ölçeğindeki fiziksel kimyasal, ve biyolojik durumların anlaşılması, denetlenmesi kontrolü ve üretimi amaçlanması, cihazların ve yöntemlerin geliştirilmesini, fonksiyonel olan malzemelerin, geliştirilmesini hedef alan bir bilim dalıdır,Bununla birlikte Nanoteknolojinin günümüzde bilim ve teknolojide yeni umutlar açmaya başladı ve diğer bilim dallarına sağladığı faydalar bununda devamında neredeyse her alanda hızlı bir ilerlemenin kaydedilmesi sonucunda, yeni gelişmeler ortaya çıkmıştır. Nanoteknoloji sayesinde gelişmiş fizikokimyasal özelliklere sahip olmuş nanomalzemeler üretilen nanofiber, nanopartikül, nanotüp gibi, biyomoleküler algılaması için elektrokimyasal sensörlerin daha hassas ve duyarlı bir sensör geliştirmek için seçici bir şekilde geliştirilebilmek için oldukça önemlidir.

1.6.1. Metal Nanoparçacıklar

Nano teknolojilerin en bilinen tanımı nano ölçek teknolojisi olarak bilinir. Nano fiber teknolojilerin tepkimeleri ifadesi nano ölçeği göstermektedir. Nano ölçek 1-100 nm aralığındadır. Fakat nano teknolojinin tanımı için nano ölçeğin tanımlanması gerekir. (Baghayeri ve ark., 2014; Kalambate ve Srivastava, 2016; Vilian ve ark., 2016). Kapsamlı tanımı olarak da atomik duyarlılık mühendisliği veya atomsal duyarlılık teknolojisi olarak bilinir. Nano fiber teknolojilerin ağırlık verdiği temel husus, benzersiz özellikler bakımından bir tanım da Amerikan Ulusal Nano Teknoloji Đnisiyatifi tarafından ifade edilmiştir. Bu tanımda; atom atoma yapılanma, esas olarak yeni moleküler çalışmalarla detaylı yapılar oluşturulmasıdır, nano fiber teknolojilerin kaynağı moleküler seviyede çalışabilme özellikte olması şeklinde tanımlanmaktadır. Nano teknoloji, fiziksel özellikler, nano ölçüm boyutlarına ,alt yapısı ve reaksiyonları özellikle kimyasal, biyolojik ve bağlı kalarak işlemler gösteren yapılardır. Nano ölçekte bulunan fonksiyonel özelliğe sahip malzeme en az bir boyutta,yapıların üretim ve alet, karakterizasyonuna, analiz ve uygulamalarına bakılmaktadır. Böyle sistemlerle istenilen fonksiyonel adımı sağlamak için esas olan 100 nm'den daha düşük seviyede ürünlerdeki maddelerin işlemleri belirleyici oluyor. Nano parçacıklar ile ilgilenen bilim ise maddelerin nano düzeyde nasıl yöneldiklerini ve hareket ettiklerini savunan bilim dalıdır. Nano maddelerin alan ve hacim oranlarının yüksek olması yeni çalışmaların ortaya çıkacağını göstermektedir. Örnek olarak mikro düzeylerdede görülmeyen kataliz özellikler, nano seviyelerde ortaya çıktığı görülmüştür. Bu özelliğe kuantum etkisi de denilmektedir.Kuantum etkisi ile elektrokimyasal yapılar ve nanoparçacıkların boyutları da değişir; farklı metal, manyetik, yalıtkan ve yarı iletken nano parçacıklar mekanik, optik ve kimyasal yapılarındaki özelliklerinin değişimi bu değişikliklerle 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. Bakır mat bir görünüme sahipken nano seviyelerde saydam olarak görülmektedir. Slikon makro seviyede yalıtkan özellik gösterirken nano seviyede iletken özellik göstermektedir. Altın ise tepkimeye hiç girmediği bilinir ancak nano seviyede

tepkimeye girebilen bir element olduğu görülmüştür. Nano teknoloji, parçacıkların normalde görülmeyen özelliklerini değerlendirerek yeni ürünler, alet ve analiz metodu geliştirmektedir. Yani nanoparçacıklar teknolojisinin temelinde iki esas olay vardır. İlki üretim işlemleri aşamasında kullanılarak gelişmesi sağlanan nano parçacıkların bir çok farklı ayrıcalıklarından yararlanmak, ikincisi ise yüksek ölçekli parçacıkların iç yapılarını atom seviyesinde, hasssas bir şekilde değiştirmek ve bu hususta onlara ayrıcalıklı özellikler kazandırmayı amaçlamaktır.



Şekil 1.4. Metal nanoparçacıklar

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Farmasötik preparatların kalite kontrolüne ilişkin gereklilikler nedeniyle, farmakolojik preparatlardaki ilaçların konsantrasyonlarındaki çeşitli kimyasalları ölçmek için yeni hassas ve seçici analitik metotların elde edilmesine önemli derecede bir beklenti vardır. Voltammetrik sensörler özellikle güçlü bir analitik aracı temsil eder. Nanoyapılı modifiye elektrotlar son zamanlarda hem farmasötik preparatların hem de gıda örneklerinin analizinde kapsamlı uygulamalar bulmuştur (Santos, 2015; Zhang ve ark., 2013; Liu ve ark., 2016b). Son yıllarda insan hastalıklarının teşhisinde, önlenmesinde ve tedavisinde kullanılan farmasötik olarak aktif bileşiklerin hassas analizi yöntemlerinde olağanüstü bir ilerleme kaydedilmiştir (Beltagi ve ark., 2007; Gopal ve Reddy, 2018; Kalambate ve ark., 2017; Chitravathi ve Munichandraiah, 2016). Keşif aşamasından yeni bir ilaç ürününün geliştirilmesi sırasında, analitik kimya büyük bir rol oynamaktadır (Dehdashtian ve ark., 2016). Farmasötik ve biyomedikal analiz, uygulamalı analitik kimyanın en önemli dalları arasındadır (Garrido ve ark., 2003). Elektrokimya, eczacılıkta bir dizi olası uygulama ile hızlı büyüyen bir alandır (Moreira-Ferreira ve Cruz-Vieira, 2017). Elektroanalitik yöntemlerin çeşitliliği, elektrokimyanın ilaç araştırma ve geliştirmenin çeşitli aşamalarında uygulanmasına izin verir. Fonksiyonel grupların oksidasyonu ve indirgenmesi ayrıca organik sentezde önemli dönüşümlerdir ve bu nedenle, farmakolojik açıdan ilginç moleküllerin elektroorganik sentezi ilaç araştırmalarının ilk aşamalarında kullanılabilir. Modern elektroanalitik teknikler kullanılarak, ilaçların biyolojik olarak önemli makromoleküllerle etkileşimleri incelenebilir (Liu ve ark., 2016a). Öte yandan, elektroanalitik yöntemler, göreceli olarak basit ve ucuz ve hızlı analiz süresi ile genellikle olağanüstü derecede tekrarlanabilir bir şekilde yüksek hassasiyet, seçicilik, doğruluk ve hassasiyet sunan güçlü ve çok yönlü bir analitik araçtır (Beltagi ve ark., 2007). Elektroanalitik yöntemler çok geniş konsantrasyon aralığında çalışılabilmesi nedeniyle de önemli yararlar sağlamaktadır (Ghorbani-Bidkorbeh ve ark., 2010). Farmasötik örneklerinde analizinde elektrokimyasal tekniklerin uygulanması son yıllarda önem kazanmıştır. Voltametri, yeni sistemlerin elektrokimyasal reaksiyonları hakkında nitel bilgi elde etmek için en

yaygın kullanılan tekniktir. Ayrıca özellikle organik kimya ve farmasötik bileşikler alanında oldukça karmaşık elektrot reaksiyonları hakkında bilgi edinmede çok yararlı olduğu kanıtlanmıştır (Wang ve ark., 2016b; Chitravathi ve Munichandraiah, 2016). Voltametri, ayrıca farmasötik örneklerin analizde belki de en etkili elektroanalitik tekniktir (Ciepiela ve ark., 2016). Katı elektrotlar söz konusu olduğunda, mükemmellikleri, yeni elektrot materyallerinin araştırılması ve elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesine yönelim sağlamaktadır (Madrakian ve ark., 2016). Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar, elektroanalitik uygulamalar için spesifik yüzey özellikleri elde etmek amacıyla farklı reaktifler kullanılarak modifiye edilmiş iletken veya yarı iletken malzemelerden oluşur (Madrakian ve ark., 2016; Babaei ve ark., 2011; Tajyani ve Babaei, 2018). Elektroanalitik amaçlar için, elektrot yüzeylerinin bu tür kasıtlı olarak değiştirilmesi, hassasiyeti, seçiciliği ve stabiliteyi geliştirmeyi amaçlar (Shahrokhian ve Fotouhi, 2007, Moreira-Ferreira ve Cruz-Vieira, 2017). Nano boyutlu malzemelerin, nanoyapılı malzemeler olarak da adlandırılan, sensör alanlarında nanoteknolojiyi kullanarak hızlı bir şekilde gelişmesine neden olan bir dizi yeni ve ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir (Xu ve ark., 2013; Wang ve ark., 2016a). Bunların arasında, eşsiz özelliklere ve gelişmiş elektrokimyasal performanslara sahip çeşitli yeni karbon malzemeleri ortaya çıkmış ve nano boyutlarına ve özel yapılarına bağlı olarak elektroanalizde güvenilir alternatifler olarak ortaya çıkmışlardır (Wang ve ark., 2016a). Elektrokimyasal nanosensörler, son zamanlarda, diğer sensör ve tekniklerle karşılaştırıldığında düşük saptama sınırları, daha geniş doğrusal tepki aralığı, hassasiyet, kararlılık ve tekrar üretilebilirlik gibi bazı büyük avantajlara sahip olan farmasötik ve biyomedikal endüstrilerinde kapsamlı uygulamalar bulmuşlardır (Sanati ve ark., 2014; Baytak ve Aslanoglu, 2015). Karbon nanotüpler giderek daha önemli bir nanomalzemeler grubunu temsil etmekte ve son zamanlarda elektrokimyasal sensörlerin hazırlanmasında büyük ilgi görmüştür (Sanati ve ark., 2014; Messaoud ve ark., 2017). Günümüzde, nanoteknolojinin hızlı gelişimiyle, karbon nanotüpleri, metal ve metal oksit nanoparçacıkları gibi çeşitli nanomalzemelerin yanı sıra hibritleri elektrokimyasal sensörlerin elde edilmesi için kullanılmaktadır (Ghaedi ve ark., 2016). Son yıllarda, metal nanoparçacıkları, olağandışı fiziksel ve kimyasal

özelliklerinden dolayı elektroanalizde yer almaya başladı (Arvand ve Hassannezhad, 2014). Nano boyutlarından dolayı bu tür malzemeler, elektroanalitik tekniklerde kullanıldığı zaman yüksek oranda kütle taşımasına, yüzey alanının artmasına ve elektrokatalitik aktivitenin yüksek olmasına yol açmaktadır (Baytak ve ark., 2016). Bu çalışmada, hazırlanmış olan yeni bir elektrokimyasal yöntem ile metaproterenolün saptanmasına uygulanarak, literatürle karşılaştırıldığında daha yüksek elektrotkatalitik etkiye sahip, daha kararlı, daha düşük madde miktarlarına duyarlı elektrot hazırlandı ve böylece farmasötik örneklerde metaproterenolün çok daha düşük miktarları bile yüksek doğruluk ve yüksek kesinlik saptanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Metaproteranol (MTP) Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) firmasından alınmıştır. Kloroform ise Merck firmasından alınmıştır. Çözeltiler, pH değeri 7.0 olan 0.1 M fosfat tamponunda hazırlandı. Voltammetrik deneyler Eco-Chemie Autolab PGSTAT 12 potentiostat/galvanostat (Utrect, The Netherlands with the electrochemical software package 4.9) voltammetrik cihazı kullanılarak yapıldı. Camsı karbon elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrodun hazırlanması

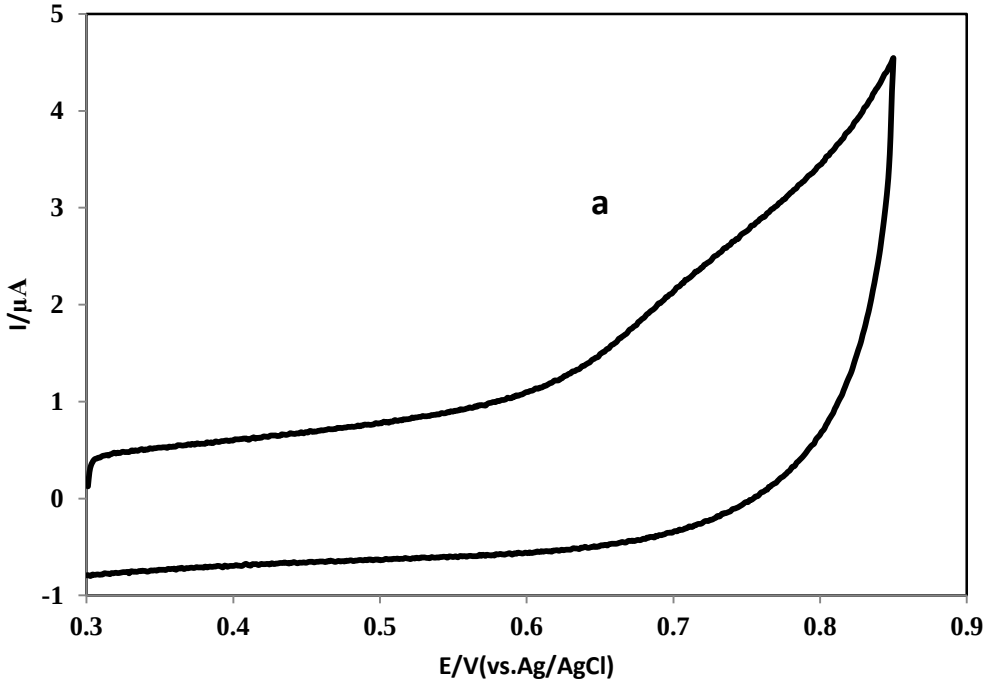
25mL'lik bir reaksiyon balonuna alınan 0.05g CNT üzerine çözücü olarak kloroform ile tamamlanarak hazırlanan 5 mg/25 mL'lik [1/5'lik (m/V)] çözelti ultrasonik banyoda yaklaşık 1 saat ultrasonik olarak süspanse edildi. Hazırlanan bu süspansiyondan bir mikropipet varlığıyla 1 µL, 2 µL, 3 µL, 4 µL ve 5µL'lik kısımlar üstte açıklandığı gibi temizlenen ve elektroaktifleştirilen camsı karbon elektrotların yüzeyine damlatıldı ve bir nozul yardımıyla yüzeye üflenen azot gazıyla kloroformu uçuruldu ve yüzeyin CNTs malzemeyle modifiye edilmesi sağlandı. Elektrotlar saf su ile yıkandı ve 0.1 M PBS tampon çözeltisine daldırılarak saklandı. Bu yeni elektrokimyasal sensörler kullanılmadan önce 0.1 M pH 7.0 PBS içinde 0 V ile +0.9 V arasında 10 dönüşümlü tarama yapılarak elektroaktif kullanıma hazır hale getirildi.

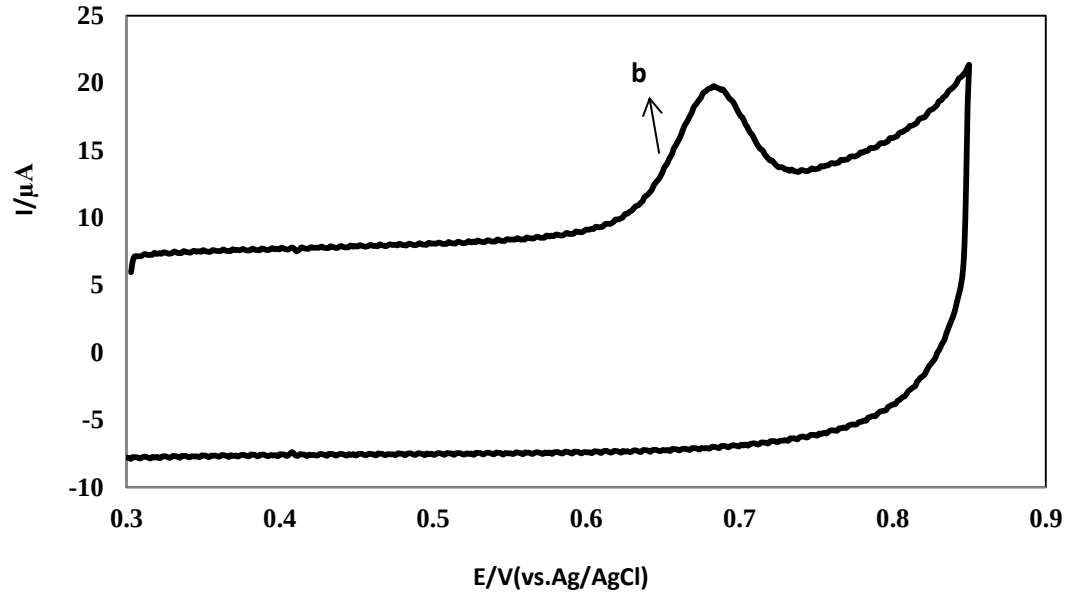
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Metaproteranol'ün Voltametrik Özellikleri

pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, metaproteranol (MTP) molekülünün yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı şekil 4.1'de verilmiştir. Buna göre, a ile gösterilen voltamogramda yalın camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde MTP yükseltgenmesine ait elektrokimyasal reaksiyon oldukça yavaş gerçekleşmekte ve bu yüzden aşırı potansiyele ulaşıldığında elektron transferi gerçekleşmekte ve bu yüzden aşırı bir potansiyele ulaşıldığında elektron transferi yapabilmeyi başarmaktadır.Yalın camsı karbon elektrotun metaproteranolun yükseltgenmesine karşı gösterdiği pik akımına bakıldığında pik akımının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Buda GCE yalın camsı karbon elektrotunun metaproteranolün yükseltgenme reaksiyonuna duyarlılığın çok az olduğunu göstermektedir .

pH'ı 7.0 olan 0.1 M PBS'de, modifiye elektrot yüzeyinde MTP molekülüne ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de b ile gösterilen voltamogramda, karbon nanotüp CNT/GCE ile modifiye edilen elektrot yüzeyindeki MTP 0.63 V civarında yükseltgenme piki vermiştir. Bu durum, CNTs/GCE yüzeyinde elektron transferinin hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca yalın elektrot ile karşılaştırıldığında hem MTP molekülünün voltametrik davranışı gayet düzelmiş ve akımda oldukça önemli bir artış elde edilmiştir.





Şekil 4.1. 5.0×10^{-6} M Metaproteranol'ün (MTP) 0,1 M pH:70 fosfat tampon çözeltisi içinde farklı camsı karbon çalışma elektrot sistemleri kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları.**a)** Yalın/GCE **b)** CNT/GCE Tarama Hızı: 50 mV/s.

4.2. Tarama hızının Metaproteranolün Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi

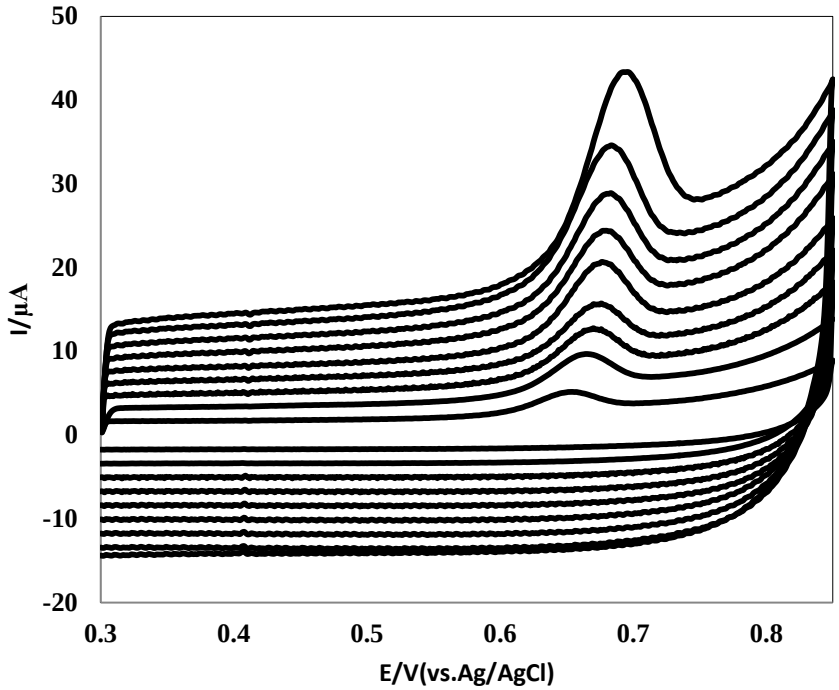
Dönüşümlü voltametride tarama hızının tirptofanın pik akımı ve pik potansiyeline etkisi CNTs/GCE elektrot sistemi kullanılarak aynı koşullar altında incelendi. Şekil 4.2.'de 5.0×10^{-6} M metaproteranolün 0.1 M pH:7.0 PBS' de CNTs/GCE sistemi kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.2.'deki dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında CNTs/GCE elektrot sisteminde tarama hızı arttıkça MTP' nin yükseltgenme pik akımı artmaktadır. CNTs/GCE elektroda ait voltamogramlarda tarama hızına karşı MTP' nin oksidasyon pik akımları grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.3' deki gibi bir doğru elde edilmektedir. Bu da MTP' nin CNTs/GCE elektrot sisteminde adsorbsiyon kontrollü bir elektrot reaksiyonu gerçekleştirdiğini göstermektedir. Tarama hızının (υ) pik akımı (Ipa) ile ilişkisini belirten denklemi aşağıda verilmiştir;

$$\text{Ipa } (\mu A) = 0.0280\upsilon^{1/2}\,(mV/s) + 0.249 \qquad R^2 = 0.990 \qquad (4.1)$$

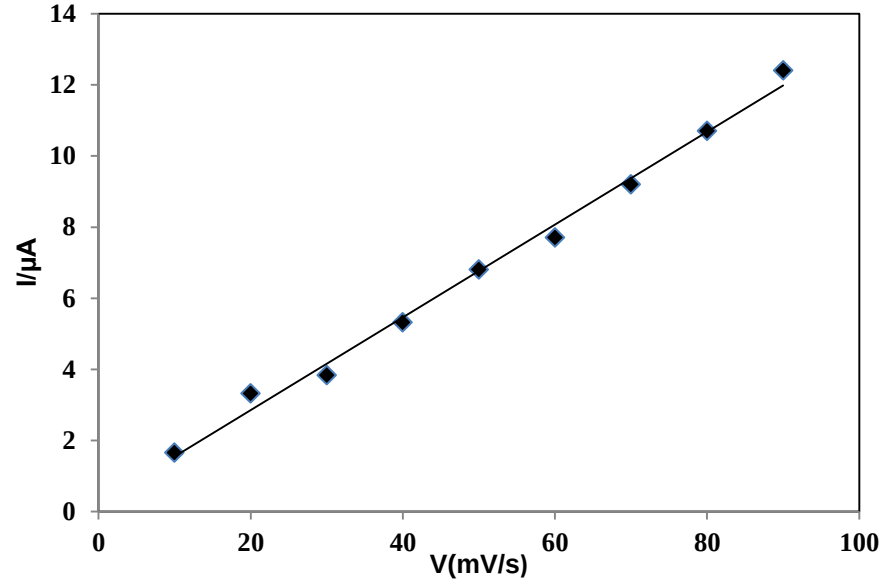
MTP'nin tarama hızının artmasıyla pik potansiyelinde pozitif yönde bir kayma meydana geldiği görülmektedir.. MTP' nin elektrot reaksiyonunda kaç elektrona ilişkin yükseltgenme gerçekleştirdiği hesaplanmıştır.

$$\text{Epa} = E^0 + \left(\frac{\text{RT}}{\alpha\text{nF}}\right)\ln\left(\frac{\text{RTk}^0}{\alpha\text{nF}}\right) + \left(\frac{\text{RT}}{\alpha\text{nF}}\right)\ln v \qquad (4.2)$$

olarak belirlenmiştir. Bu denklemin korrelasyon katsayısı $R^2=0.990$ olarak hesaplanmıştır. Bu denklemin eğiminin 0.0280 olan değeri denklem 4-2 için (RT/ αnF) değerine karşılık gelir. Bu da MTP' nin elektrokimyasal yükseltgenme prosesinin 2 elektron transferiyle gerçekleştiğini göstermektedir. Burada E^0 formal potansiyel, α transfer katsayısı, k^0 heterojen hız sabiti, n yükseltgenme reaksiyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayısı ve *v t*arama hızını simgelemektedir. Deneysel şartlarda R=8.314 joule/mol.^{0}K, T=298 ^{0}K, F=96500 ve tersinmez reaksiyonlarda α=0.5 olarak alınmaktadır.



Şekil 4.2. 5.0×10^{-6} M metaproteranol (MTP) 0.1 M pH:7.0 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde CNTs/GCE elektrot sistemleri kullanılarak farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları. Her bir voltamogramda tarama hızı a) 10 mV/s, b) 20mV/s, c) 30 mV/s, d) 40 mV/s, e) 50 mV/s, f)60 mV/s, g) 70 mV/s h) 80 mV/s , I) 90 mV/s Denge süresi: 5 s.



Şekil 4.3. 0.1 M pH 7.0 PBS' de CNTs/GCE kullanılarak MTP' nin tarama hızına karşı yükseltgenme pik akımlarının grafiği.

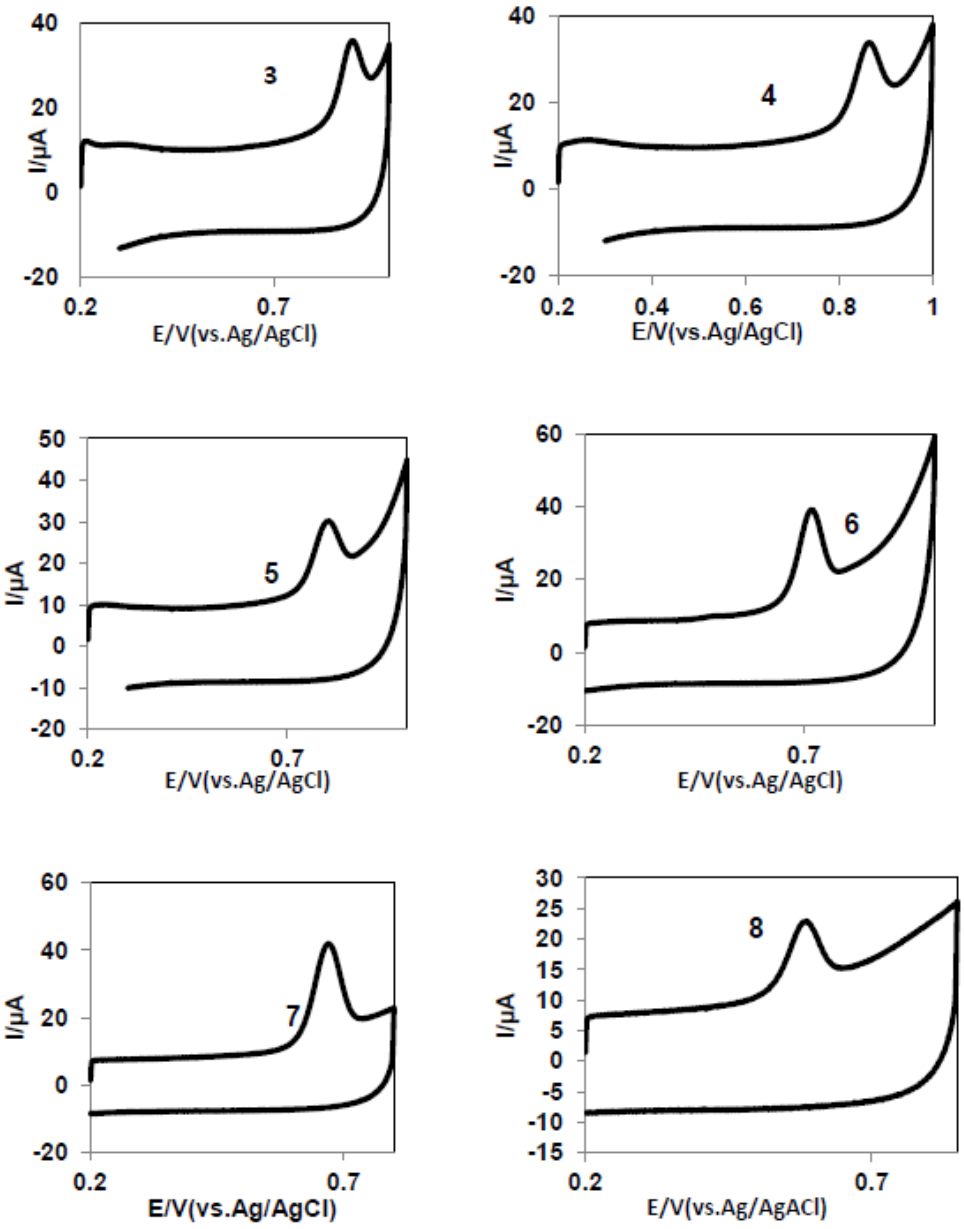
4.3. pH' nın Metaproteranol Pik Akımı ve Pik Potansiyeline Etkisinin İncelenmesi

CNTs/GCE sistemi kullanılarak metaproteranol'ün ortam pH'sına bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için farklı pH' lardaki 0.1 M PBS çözeltilerinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.4'de 5.0×10^{-6} M metaproteranol'un farklı pH'lardaki 0.1 M PBS çözeltileri içindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Farklı pH'lardaki 0.1 M PBS çözeltisi içinde bulunan metaproteranolde yükseltgenme pik potansiyelinin pH arttıkça katodik yönde kayma yaptığı Şekil 4.5.'de görülmektedir. pH'nın artmasıyla pik potansiyelinde meydana gelen bu kayma MTP' nin elektrokimyasal reaksiyonunda elektron transferiyle birlikte proton transferi yaptığını göstermektedir. Epa-pH ilişkisini gösteren grafik Şekil 4.5.'de verilmiştir. Bu grafiğe ilişkin korrelasyon eşitliği ve korrelasyon katsayısı sırasıyla,

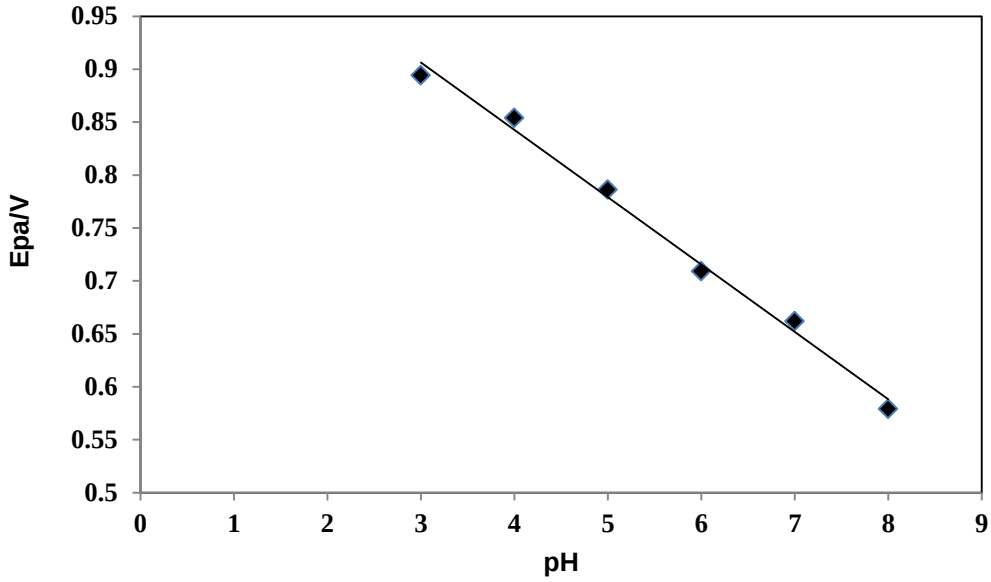
$$Epa(V)= -0.0649pH+1.2381 \quad R^2=0.9975 \qquad (4.3)$$

olarak hesaplanmıştır. Epa-pH grafiğinin eğiminin 0.64 V/pH olması Eşitliğe göre MTP' nin elektrot reaksiyonunda transfer edilen proton/elektron oranının 2:2'e tekabül ettiğini göstermektedir. MTP' nin transfer ettiği elektron sayısının 2 e^- olduğu bilindiğine göre proton sayısının da 2 olduğunu ispatlamaktadır. Burada Epa: yükseltgenme pik potansiyelini, E^0: standart pik potansiyelini, m: elektrokimyasal reaksiyona ilişkin transfer edilen proton (H^+) sayısını ve n: elektrokimyasal reaksiyona ilişkin transfer edilen elektron (e^-) sayısını simgelemektedir.

$$Epa = E^0 - \frac{0.059m}{n} pH \qquad (4.4)$$



Şekil 4.4. 5.0×10^{-6} M Metaproteranolün(MTP) farklı pH' lardaki 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde CNTs/GCE sistemi kullanılarak alınan dönüşümlü voltamogramları.Tarama hızı: 50mV/s. Denge süresi: 5s.



Şekil 4.5. CNTs/GCE kullanılarak 0.1 M PBS çözeltilerinin pH'sına karşı MTP' nin yükseltgenme pik potansiyellerinin grafiği.

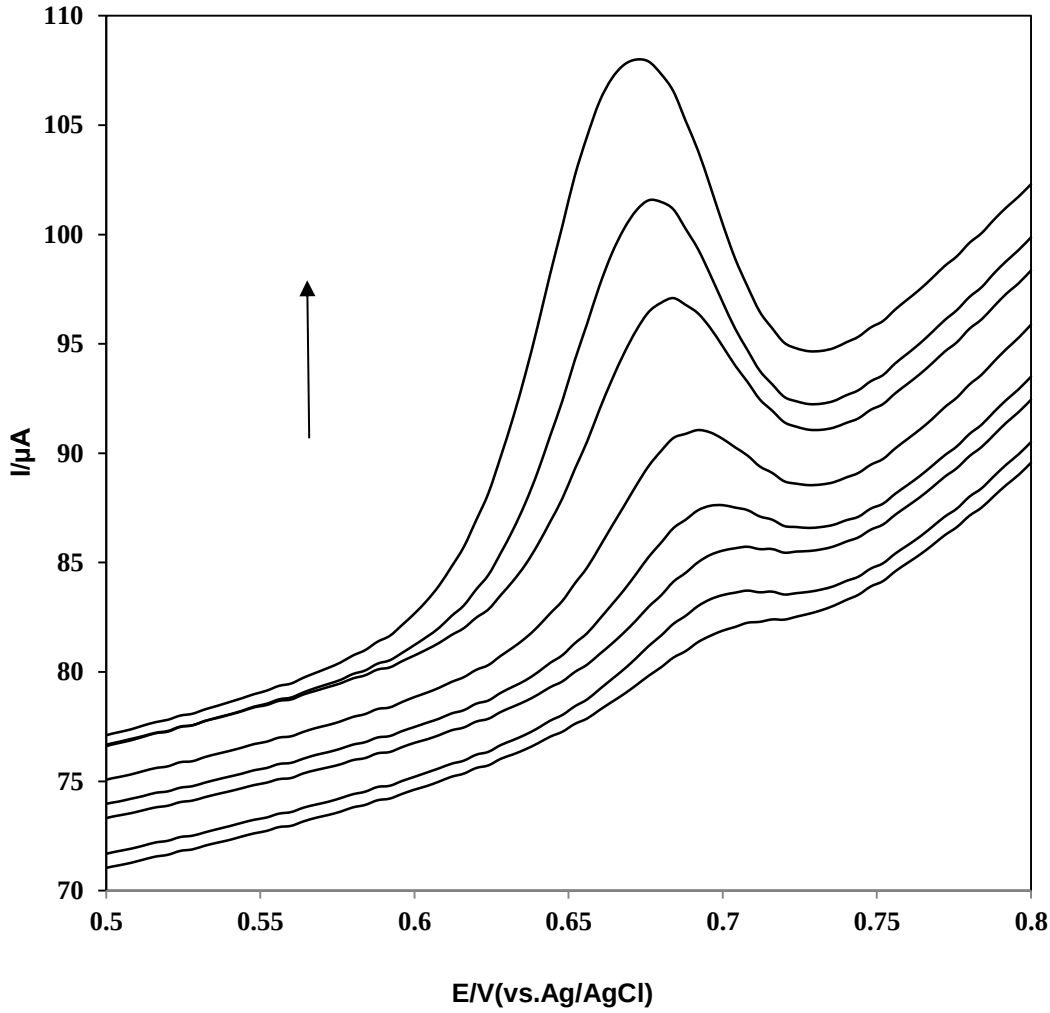
4.4. CNTs/GCE Sisteminde Metaproteranol'a İlişkin Kalibrasyon Eşitliği

Metaproteranolun 0.1 M pH:7.0 PBS' de artan konsantrasyonlarına karşı kare dalga ile alınan voltamogramları Şekil 4.6.'da verilmiştir. CNTs/GCE elektrot sistemi kullanıldığında metaproteranol'un konsantrasyonunun artışına karşın pik akımının düzenli olarak arttığı görülmektedir. Kare dalga artan konsantrasyonlara karşı alınan voltamogramların pik akımları grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.7.' da görüldüğü gibi iki doğru elde edilmektedir. Bu grafiğe ilişkin korrelasyon eşitliği ve korrelasyon katsayısı;

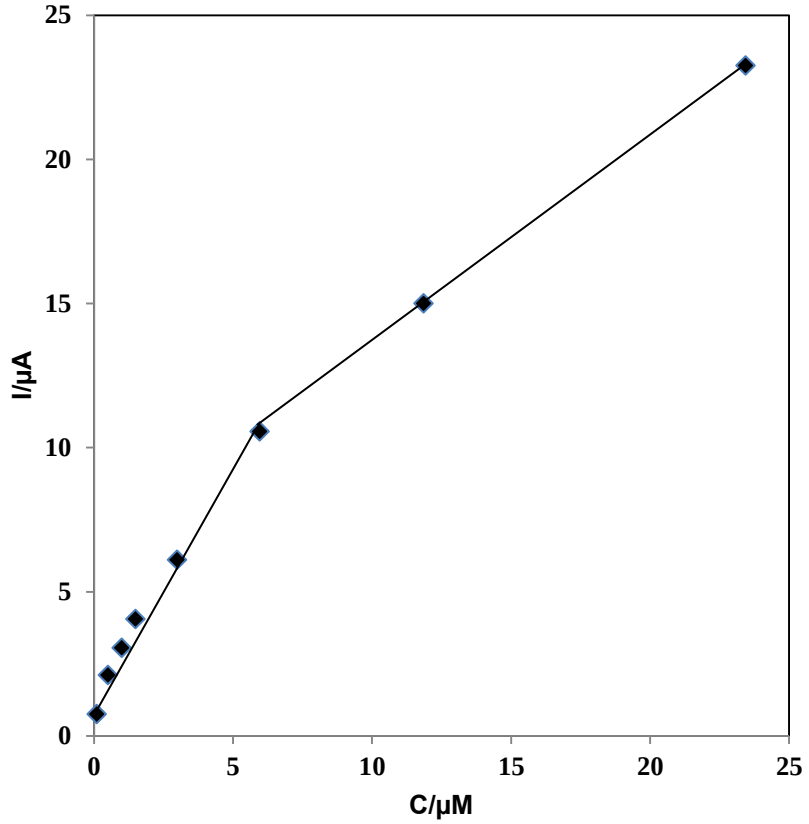
$$Ip(\mu A)=1{,}59(nM)+1.23 \qquad R^2=0.99 \qquad (4.5)$$

$$Ip(\mu A)=0{,}725(nM)+63 \qquad R^2=0.99 \qquad (4.6)$$

olarak hesaplanmıştır. Bu yeni elektrot sisteminde metaproteranol için doğrusal çalışma aralığının $1.00x10^{-7}$ M- $2.30x10^{-5}$ M ve saptama limitinin 5.0×10^{-8} M olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6. 0.1 M pH: 7.0 fosfat tampon çözeltisinde CNTs/GCE çalışma elektrodu kullanılarak metaproteranol artan konsantrasyonlarına ilişkin alınan kare dalga. MTP konsantrasyonlar:sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru): $1.00x10^{-7}$M; $5.00x10^{-7}$ M; $1.0x10^{-6}$ M; $1.50x10^{-6}$ M; $3.0x10^{-6}$ M; $6.0x10^{-6}$ M; $1.2x10^{-5}$ M; $2.3x10^{-5}$ M.



Şekil 4.7. 0.1 M pH 7.0 PBS' de CNTs/GCE kullanılarak MTP' nin artan konsantrasyonlara karşı pik akımlarının grafiği.

4.5. Çalışma Aralığı, Kararlılık ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

1.0×10^{-6} M metaproteranolün CNTs/GCE elektrodun kare dalga da alınan 10 dönüşümlü taramasına ilişkin B.S.S %' nin ≈1.44% olduğu hesaplanmıştır. Bu verilere göre bu CNTs/GCE sistemi metaproteranolün saptanmasına ilişkin iyi bir kararlılık, tekrarlanabilirlik ve duyarlılık göstermiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, metaproterenol ilacının saptanması için camsı karbon elektrotları karbon nanotüp ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye elektrotlar metaproterenol molekülünün yükseltgenmesine önemli oranda katalitik bir etki göstermiştir. Ayrıca, metaproterenol molekülüne ait sinyalin akım miktarında da artış meydana gelmiştir. Kare dalga ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, akım-konsantrasyon ilişkisinin $1.0x10^{-7}$ M ile $2.30x10^{-5}$ M aralığında doğrusal olduğu belirlenmiştir. Metaproterenol için saptama sınırı $5.0x10^{-8}$ M olarak hesaplanmıştır.

Metaproterenolün analizi için duyarlılığı uygun seviyede tutmak için elektrot yüzeyindeki filmin kalınlığı önemlidir. Bunun için, 5 µL'nin üstünde ve altındaki yüzey kaplaması hem seçimlilik ve hem duyarlık için uygun değildir.

KAYNAKLAR

ARVAND, M. & HASSANNEZHAD, M. 2014. Magnetic core-shell Fe_3O_4@SiO_2/MWCNT nanocomposite modified carbon paste electrode for amplified electrochemical sensing of uric acid. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 36:160-167.

BABAEI, A., TAHERI, A. R. & AFRASIABIC, M. 2011. A multi-walled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode as a new sensor for the sensitive simultaneous determination of paracetamol and tramadol in pharmaceutical preparations and biological fluids. Journal of Brazillian Chemical Society, 22: 1549-1558.

BAYTAK, A. K. & ASLANOGLU, M. 2015. Voltammetric quantification of tryptophan using a MWCNT modified GCE decorated with electrochemically produced nanoparticles of nickel. Sensors and Actuators B: Chemical, 220: 1161-1168.

BAYTAK, A. K., TEKER, T., DUZMEN, S. & ASLANOGLU, M. 2016. A sensitive determination of terbutaline in pharmaceuticals and urine samples using a composite electrode based on zirconium oxide nanoparticles. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 67: 125-131.

BELTAGI, A. M., EL-DESOKY, H. S. & GHONEIM, M. M. 2007. Quantification of terbutaline in pharmaceutical formulation and human serum by adsorptive stripping voltammetry at a glassy carbon electrode. Chemical and Pharnaceutical Bulletin, 55:1018-1023.

CHITRAVATHI, S. & MUNICHANDRAIAH, N. 2016. Voltammetric determination of paracetamol, tramadol and caffeine using poly(Nile blue) modified glassy carbon electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, 764: 93-103.

CIEPIELA, F., SORDOŃ, W. & JAKUBOWSKA, M. 2016. Principal Components - Based Techniques in Voltammetric Determination of Caffeic, syringic and vanillic acids. Electroanalysis, 28: 546-554.

DEHDASHTIAN, S., SHAMSIPUR, M. & GHOLIVAND, M. B. 2016. Fabrication of a novel electrochemical sensor based on an electrosynthesized indolyldihydroxyquinone as a bio-based modifier for sensitive and selective direct electrochemical determination of tryptophan. Journal of Electroanalytical Chemistry, 780: 119-125.

GARRIDO, E. M. P. J., GARRIDO, J. M. P. J., BORGES, F. & DELERUE-MATOS, C. 2003. Development of electrochemical methods for determination of tramadol—analytical application to pharmaceutical dosage forms. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 32: 975-981.

GHAEDI, H., AFKHAMI, A., MADRAKIAN, T. & SOLTANI-FELEHGARI, F. 2016. Construction of novel sensitive electrochemical sensor for electro-oxidation and determination of citalopram based on zinc oxide nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 59: 847-854.

GHORBANI-BIDKORBEH, F., SHAHROKHIAN, S., MOHAMMADI, A. & DINARVAND, R. 2010. Simultaneous voltammetric determination of tramadol and acetaminophen using carbon nanoparticles modified glassy

carbon electrode. Electrochimica Acta, 55: 2752-2759.
GOPAL, P. & REDDY, T. M. 2018. Fabrication of carbon-based nanomaterial composite electrochemical sensor for the monitoring of terbutaline in pharmaceutical formulations. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 538: 600-609.
KALAMBATE, P. K., RAWOOL, C. R. & SRIVASTAVA, A. K. 2017. Fabrication of graphene nanosheet–multiwalled carbon nanotube–polyaniline modified carbon paste electrode for the simultaneous electrochemical determination of terbutaline sulphate and guaifenesin. New Journal of Chemistry, 41: 7061-7072.
LIU, X., SHUAI, H.-L., LIU, Y.-J. & HUANG, K.-J. 2016a. An electrochemical biosensor for DNA detection based on tungsten disulfide/multi-walled carbon nanotube composites and hybridization chain reaction amplification. Sensors and Actuators B: Chemical, 235: 603-613.
LIU, Z., LU, B., GAO, Y., YANG, T., YUE, R., XU, J. & GAO, L. 2016b. Facile one-pot preparation of Pd–Au/PEDOT/graphene nanocomposites and their high electrochemical sensing performance for caffeic acid detection. RSC Advances, 6: 89157-89166.
MADRAKIAN, T., ALIZADEH, S., BAHRAM, M. & AFKHAMI, A. 2016. A novel electrochemical sensor based on magneto LDH/Fe3O4 nanoparticles @ glassy carbon electrode for voltammetric determination of tramadol in real samples. Ionics, 23: 1005-1015.
MESSAOUD, N. B., GHICA, M. E., DRIDIA, C., ALIA, M. B. & BRETT, C. M. A. 2017. Electrochemical sensor based on multiwalled carbon nanotube and gold nanoparticle modified electrode for the sensitive detection of bisphenol A. Sensors and Actuators B: Chemical, 253: 100-105.
MOREIRA FERREIRA, L. & CRUZ VIEIRA, I. 2017. Rhodium nanoparticles and halloysite nanoclay as electrode modifiers for electroanalytical determination of paracetamol. Journal of Analytical & Pharmaceutical Research, 6: 216-219
SANATI, A. L., KARIMI-MALEH, H., BADIEI, A., BIPARVA, P. & ENSAFI, A. A. 2014. A voltammetric sensor based on NiO/CNTs ionic liquid carbon paste electrode for determination of morphine in the presence of diclofenac. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 35: 379-385.
SANTOS, A. M., VICENTINI, F. C., FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S., DEROCO, P. B. & FATIBELLO-FILHO, O. 2015. Flow injection simultaneous determination of acetaminophen and tramadol in pharmaceutical and biological samples using multiple pulse amperometric detection with a boron-doped diamond electrode. Diamond and Related Materials, 60: 1-8.
SHAHROKHIAN, S. & FOTOUHI, L. 2007. Carbon paste electrode incorporating multi-walled carbon nanotube/cobalt salophen for sensitive voltammetric determination of tryptophan. Sensors and Actuators B: Chemical, 123: 942-949.
TAJYANI, S. & BABAEI, A. 2018. A new sensing platform based on magnetic Fe_3O_4@NiO core/shell nanoparticles modified carbon paste electrode for simultaneous voltammetric determination of quercetin and typtophan. Journal of Electroanalytical Chemistry, 808: 50-58.
WANG, L., SUN, Q., LIU, Y. & LU, Z. 2016a. Voltammetric determination of 4-chlorophenol using multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle

nanocomposite modified glassy carbon electrodes. RSC Advances, 6: 34692-34698.
WANG, Y., CHEN, H., HU, X. & YU, H. 2016b. Highly stable and ultrasensitive chlorogenic acid sensor based on metal-organic frameworks/titanium dioxide nanocomposites. Analyst, 141: 4647-53.
XU, W., LEI, R., CAO, W., GUO, C., ZHANG, X. & WANG, S. 2013. Voltammetric method using multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for the determination of terbutaline sulfate in pork sample. Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, 03: 75-79.
ZHANG, Y., LIU, Y., HE, J., PANG, P., GAO, Y. & HU, Q. 2013. Electrochemical Behavior of Caffeic Acid Assayed with Gold Nanoparticles/Graphene nanosheets modified glassy carbon electrode. Electroanalysis, 25: 1230-1236.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sumyah Azez MOHAMMED ALİ
Uyruğu : Irak
Doğum Yeri ve Tarihi : Ninawa/Irak 16/03/1991
Bölüm : Kimya
Enstitü : Fen Bilimleri Enstitüsü
Ana Bilim Dalı : Kimya
Telefon : 05522885057
e-mail : simsim19991@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Om Almomnin Secondary School Tikrit/Irak	2010
Üniversite	: Tikrit Üniversitesi Tikrit/Irak	2014
Yüksek lisans	: Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce