

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON NANOTÜP VE POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER İLE
MODİFİYE EDİLEN CAMSI KARBON ELEKTROTLAR İLE
ACETAMİNOPHEN'İN SAPTANMASI**

Meltem ESKİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON NANOTÜP VE POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER İLE
MODİFİYE EDİLEN CAMSI KARBON ELEKTROTLAR İLE
ACETAMİNOPHEN'İN SAPTANMASI**

Meltem ESKİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Tarihçesi.....	2
1.2.Genel Bilgiler.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Kimyasal Sensör Kavramı.....	5
2.2. Modifiye Elektrotlar.....	6
2.2.1. İletken polimerler.....	7
2.2.2. Elektrot kaplaması.....	9
2.2.3.Elektrokimyasal polimerleşme.....	10
2.2.4.Karbon nanotüpler.....	11
2.3. Voltametri.....	11
2.3.1. Dönüşümlü voltametri.....	14
2.3.2. Voltametri hücre kurulumu ve elektrotlar.....	16
2.4. Saptama Sınırının Hesaplanması.....	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.2. Yöntem.....	17
3.2.1....MWCNT/GCE elektrodun Hazırlanması.....	17
3.2.2. Poly (3-furoik asit) ile modifiye edilen camcı karbon elektrodun (GCE) hazırlanması.....	18
3.2.3. Modifiye edilen GCE 'lerin Saklanması.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	21
4.1. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE Yüzeyinde AA ve DA varlığında ACT Tayini.....	21
4.1.1. Asetaminofen' in yalın GCE ve poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları.....	21
4.1.2. Tarama hızının ACT' in pik potansiyeli ve pik akımına etkisi.....	23
4.1.3. pH' ın ACT' in pik potansiyeline etkisi.....	25
4.1.4. ACT' in AA varlığında poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması.....	27
4.1.5. ACT' nin AA varlığında poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması.....	29
4.1.6.Sabit AA varlığında ACT' in poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması.....	30
4.1.7.Sabit DA varlığında ACT' in poly(3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması.....	31
4.1.8.Sabit AA ve DA konsantrasyonu varlığında ACT' in yalın vepoly(3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması.....	32
4.1.9. ACT poly(3-furoik asit)/MWCNT/GCE 'un gerçek numunelerde analitik uygulaması.....	34
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	35
5.1. Sonuçlar.....	35
5.2. Öneriler.....	36
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	38
ÖZET.....	39
SUMMARY.....	40

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

**KARBON NANOTÜP VE POLİMER KOMPOZİT MALZEMELER İLE
MODİFİYE EDİLEN CAMSI KARBON ELEKTROTLAR İLE
ACETAMİNOPHEN'İN SAPTANMASI**

Meltem ESKİ

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2013**

Çok duvarlı karbon nanotüp ve poli(3-furoik asit) ile modifiye edilen camsi karbon elektrotu ilaç örneklerinde klinik amaçlı kullanım için asetaminofenin seçimli saptanmasına uygulanmıştır. Modifiye elektrot asetaminofenin yükseltgenmesine karşı büyük bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Yalnız elektrot ile karşılaştırıldığında elde edilen modifiye elektrot asetaminofenin yükseltgenme potansiyelinde önemli bir kayma ve akım cevabında belirgin bir artış göstermiştir. Modifiye elektrot pH'ı 8 olan 0.1 M fosfat tamponunda dönüşümlü voltametri kullanılarak asetaminofenin saptanmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER; Elektrokimyasal sensör,asetaminofen, 3-furoik asit, dopamin ve askorbik asit

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF ACETAMINOPHEN USING GLASSY CARBON ELECTRODES MODIFIED WITH COMPOSITE MATERIALS OF CARBON NANOTUBES AND POLYMERS

Meltem ESKİ

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

**Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOGLU
Year: 2013**

A selective and rapid detection of acetaminophen has been carried out in pharmaceuticals for its therapeutic use using a glassy carbon electrode (GCE) modified with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and poly(3-furoic acid). The poly(3-furoic acid)/MWCNT/GCE showed a high electrocatalytic effect towards the oxidation of acetaminophen. Compared with a bare GCE the poly(3-furoic acid)/MWCNT/GCE exhibits a distinct shift of the oxidation potential of acetaminophen in the cathodic direction and a marked enhancement of the current response. The modified electrode was used for the determination of acetaminophen using cyclic voltammetry in 0.1 M phosphate buffer solution (PBS) at pH 8.0.

KEYWORDS: Electrochemical sensor, 3-furoic acid, acetaminophen, dopamineandaskorbicacid

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın her safhasında desteğini esirgemeyen ve bilgi birikimlerini benimle paylaőan ok değerli hocam ve danıőmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet ASLANOğLU' na teőekkürlerimi sunmayı bir bor bilirim.

Çalışma boyunca kahrımızı çeken ve tecrübelerini bizimle paylaőan Sayın Araő.Gör. Ayőegöl KUTLUAY BAYTAK'a çok teşekkür ederim.

Aynı alıőma ortamını paylaőtığım laboratuvar arkadaőlarım Sayın Gülbeyaz BEŐKARDEŐ'e teőekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman destekleyen ve yanımda olan çok kıymetli annem Betöl SÜSLÜ' ye, babam Yusuf SÜSLÜ' ye, eőim Süleyman ESKİ' ye ve aileme en içten teőekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No		
Şekil 1.	Asetaminofenin molekül yapısı.....	1
Şekil 2.1.	Çok duvarlı karbon nanotüp.....	11
Şekil 2.2.	Voltametricde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	13
Şekil 2.3.	Bir dönüşümlü voltamogram.....	14
Şekil 3.1.	0.01 M 3-furoik asit' in pH 8.0, 0.2 M KCl destek elektroliti içerençözeltideki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5s. Tarama hızı: 150 mV/s...	18
Şekil 3.2.	Poly (3- furoik asit)/MWCNT/GCE' ninpH' ı 8.0 olan 0.1 M PBS içinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5s. Tarama hızı: 50, 75, 100, 125, 150 mV/s.....	19
Şekil 4.1.	a) $7.8 \times 10^{-7} M$ ACT' inyalın yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 8.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s b) $7.8 \times 10^{-7} M$ ACT' in poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları.	21 22
Şekil 4.2.	0.1 M PBS ve pH 8.0' da $7.8 \times 10^{-7} M$ ACT' in poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: (a) 50 mV/s (b) 75 mV/s (c) 100 mV/s (d) 125 mV/s (e) 150 mV/s. Denge zamanı: 5 s	24
Şekil 4.3.	Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in pik akımına tarama hızının etkisi	25
Şekil 4.4.	Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde $7.8 \times 10^{-7} M$ ACT' in farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları. Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit PBS. pH' ları: 9.0; 8.0; 7.0; 6.0; 5.0; 4.0 ;3.0	26
Şekil 4.5.	Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in pik potansiyeline pH etkisi	27
Şekil 4.6.	0.1 M PBS ve pH 8.0' da poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. ACT konsantrasyonları; $5.2 \times 10^{-9} M$, $1.04 \times 10^{-8} M$, $1.56 \times 10^{-8} M$, $2.08 \times 10^{-8} M$, $2.60 \times 10^{-8} M$, $3.63 \times 10^{-8} M$, $4.67 \times 10^{-8} M$, $5.70 \times 10^{-8} M$, $6.74 \times 10^{-8} M$, $7.77 \times 10^{-8} M$, $9.83 \times 10^{-8} M$, $1.19 \times 10^{-7} M$. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s	28
Şekil 4.7.	0.1 M PBS ve pH 8.0' da poly (3-furoik asit)/MWCNT/ GCE yüzeyinde $2.9 \times 10^{-5} M$ sabit AA konsantrasyonuna karşı ACT' nin artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. ACT konsantrasyonları; $7.8 \times 10^{-7} M$, $1.3 \times 10^{-6} M$, $1.8 \times 10^{-6} M$, $2.33 \times 10^{-6} M$, $2.85 \times 10^{-6} M$, $3.37 \times 10^{-6} M$, $3.88 \times 10^{-6} M$, $4.40 \times 10^{-6} M$, $4.92 \times 10^{-6} M$, $5.43 \times 10^{-6} M$. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5s	30
Şekil 4.8.	0.1 M PBS ve pH 8.0' da poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde $8.4 \times 10^{-7} M$ sabit DA konsantrasyonuna karşı ACT' nin artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. ACT konsantrasyonları; $2.6 \times 10^{-7} M$, $5.2 \times 10^{-7} M$, $7.8 \times 10^{-7} M$, $1.04 \times 10^{-6} M$, $1.3 \times 10^{-6} M$, Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s	31
Şekil 4.9.	a) Yalnız GCE yüzeyinde AA, DA, ACT dönüşümlü voltamogramları. pH 8.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV b) Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde $3.4 \times 10^{-5} M$ AA ve $5.6 \times 10^{-7} M$ DA sabit konsantrasyonunda ACT' nin artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları. pH 8.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV ACT konsantrasyonları; $2.6 \times 10^{-7} M$, $5.2 \times 10^{-7} M$, $7.8 \times 10^{-7} M$, $1.04 \times 10^{-6} M$, $1.29 \times 10^{-6} M$	32 33

ÇİZELGELER DİZİNİ

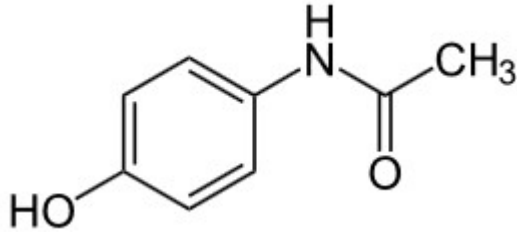
		Sayfa No
Çizelge 4.1.	ACT' in pH 8.0'da poly (3-furoik asit) \ MWCNT\GCE'de önerilen reaksiyonu	23
Çizelge 4.2.	Poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE ile ilaç örneklerinin analizi.....	34

AA	Askorbik Asit
ACT	Asetaminofen
DA	Dopamin
GCE	Camsı Karbon Elektrot
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi

SİMGELER DİZİNİ

1. GİRİŞ

Asetaminophen çok yaygın olarak kullanılan ağrı kesici ve ateş düşürücü etkiye sahip ilaç etken maddesidir. Fenasetinin (antiinflamatuvar özellikleri olmayan tarihi olarak ilk bulunan analjezik) etken maddesi olan kömür katranından gelen asetaminophen, fenasetinin aksine hiçbir şekilde kansorejen olarak gösterilmemiştir. Asetaminophen, aspirinin yan etkilerini eksilten bir yapıdadır ve reçetesiz satılması da uygundur. Yaygın olarak ateş düşürücü ağrı kesici olarak kullanılır. Bunun yanında baş ağrısı, migren, diş ağrısı, soğuk algınlığı ve gribal enfeksiyonlara bağlı ağrı, nevrojji, nevrit, siyatik, lumbago, kas ve eklem ağrıları, ortakulak ağrıları, sinuzit ve cerrahi operasyonlar veya yaralanmalara bağlı ağrılardan kaynaklanan ağrılarda etkilidir. NSAIDs ya da morfin kaynaklı bağımlılık yapıcı ilaçlarla karşılaştırıldığında, asetaminophen daha şiddetli ağrılar için kullanılır.



Şekil 1. Asetaminophen molekül yapısı

Kimyasal olarak [4-(2-aminoethyl) benzen-1,2-diol] diye bilinen dopamin memelilerin beyin dokularında geniş ölçüde salgılanan çok önemli katekolamin maddelerden biridir ve nörotransmitterler ailesinin başlıca üyesidir. Dopamin, kardiyovasküler fonksiyonlarda, hormonal, renal ve merkezi sinir sisteminde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, az salgılanması, çeşitli hastalıklara neden olurken; tourette sendromu, şizofreni, hiperaktivite, dikkat eksikliği ve tümör oluşumu da bu anormal düzeyde salgılanma sonucu meydana gelmektedir.

C vitamini, askorbik asit olarak da bilinir, suda eritilebilen ve birçok görevi olan vitamindir. Çoğu hayvanlar ve bitkiler, kendi C vitaminlerini glukozdan üretebilirler. İnsanlar, bazı meyve yarasaları, hint domuzu ve insan benzeri primatlar C vitamini üretmediklerinden bunu besinlerden almak zorundadırlar.

Askorbik asit bir monosakkarit türevi olup yapıcı glikoza ve diğer altı karbonlumonosakkaritlere benzer. Renksiz, beyaz, dikdörtgen kristallerdir. Çok hafif özel bir kokusu vardır. Ekşi tatta ve asit reaksiyondadır. Optikçe aktiftir. Polarize ışığı sağa çevirir. Asetonda çok zor çözünür. Eter, petrol eteri, benzen, kloroform ve yağlarda çözünmez.

1.1. Tarihçesi

İlaçlar, bileşiminde genel olarak bir kimyasal yapıya sahip bir etken madde içermektedir. İlaçların etken maddeleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin bilinmesi araştırılmasıyla elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, kaliteli ilaç üretimi ve ilaçların kullanım süreleri için son derece önemlidir.

1829'un başlarında, salisilik asitinizolasyonu ile birlikte NSAİİ'ler ağrının (düşük dozlarda) ve enflamasyonun (yüksek dozlarda) ilaçla tedavisinin önemli bir kısmını oluşturmaya başladı. NSAİİ'lerin popüler olmasında opioidlere göre çok az bağımlılık potansiyeli taşıması ve sedasyon veya solunum depresyonu yapmaması büyük rol oynadı. Buna rağmen NSAİİ'lerin de kendine özel problemleri vardı. İbuprofen ve aspirinin de dahil olduğu bazı NSAİİler, görece güvenli olarak değerlendirildi ve tüm dünyada reçetesiz olarak satılmaya başlandı.

Asetanilidinanalijik etkileri 1886 yılında tesadüfen bulunması dikkati p-aminofenol türevleri üzerine çekmiştir. Takip eden yıllarda, asetanilidintoksikite göstermesi ve organizmada etkiden sorumlu N-asetil-p-aminofenole dönüşmesiyle bu grup üzerinde çok sayıda bileşik geliştirilecek.

Asetaminophen 1950 yılından bu yana tedavide kullanılmaktadır. Asetaminophen'in antinöroaktif etki mekanizmasını ortaya koymak amacı ile

yapılan çalışmalarda, analjetik etkide birden çok nosiseptif yolun etkili olabileceği ifade edilmiş ancak tam bir fikir birliğine varılmamıştır.

2008 yılında yapılan bir çalışma, küçük çocuklarda Asetaminophen astım riskini arttırdığını göstermektedir. Kelime olarak asetaminophen, bileşiklerin kimyasal isimlerinden türetilmiştir.

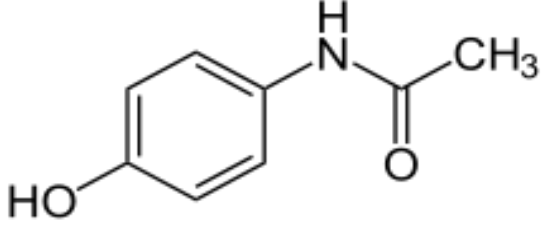
1.2. Genel Bilgiler

Asetaminofen, kapalı formülü $C_8H_9NO_2$ MA:151 g/mol olan N-(4-hidroksifenil)-asetamid veya 4-hidroksiasetanilid yapısında beyaz, kristal acı tatta bir maddedir. Erime noktası 160-170°C'dir.

Asetaminophen'in, ultraviyole spektrumu suda, asidik su, metanol, sodyum metoksit içeren metanolde alınmıştır. Sulu ortamlarda spektrumu 242 nm dalga boyunda bir pik ve 280 nm dalga bir minor pik gözlenmiştir. Ortama asit her iki pikde değişikliğe neden olmuştur. Metanol ortamda ise 243 nm dalga boyunda ana pik gözlenmiş ve bu pikin konumu ortama asit eklenmesinden etkilenmemiştir. Ancak ortama, sodyum metoksit eklenmesi 243 nm'den 262 nm dalga boyuna batokramik bir kaymaya neden olmuştur. Bu kırmızıya kayma asetaminophen'in p-asetamidofenolat iyonlarına iyonize olmasıyla açıklanır.

Asetaminophen zayıf bir asittir. Doygun sulu çözeltisinin pH'sı 5.5-5.6 (25°C) arasında değişir. Asetaminophen'in pKa değeri 9.5'dir.

Kuru ve saf asetaminophen, 45 °C'ye kadar kararlıdır. Asetaminophensentezinde; sentez başlangıç maddeleri, reaktifler ve çözücülerin kalitesi, reaksiyon koşulları, saflaştırma işlemi ve uygun olmayan saklama koşulları gibi faktörler nedeniyle çeşitli safsızlıklar ortaya çıkar.

ASETAMİNOFEN	
	
Sistemik (IUPAC) adı	
<i>N</i> -(4-hidroksifenil)etanamid	
Kimlik belirteçleri	
CAS numarası	103-90-2
ATC kodu	N02BE01
PubChem	1983
DrugBank	APRD00252
Kimyasal özellikler	
Kimyasal formül	C ₈ H ₉ NO ₂
Moleküler ağırlık	151,17 g/mol
Fiziksel özellikler	
Yoğunluk	1.263 g/cm ³ g/cm ³
Ergime noktası	169 °C
Kaynama noktası	?
Çözünürlük (suda)	14 g/ml suda mg/mL (20 °C)

2.KURAMSAL TEMELLER

Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotlar (CMEs) kavramı elektroanalitik kimya alanındaki heyecan verici gelişmelerden biridir (Wang ve ark., 2006). Polimer modifiye elektrotlar en yaygın kullanılan yöntemdir. Polimer modifiye elektrotları, duyarlılık ve seçiciliklerinden dolayı ilaçların saptanmasında oldukça fazla avantajlara sahiptir. Polimer modifiye edilen karbon elektrotları metal elektrotlar ile karşılaştırıldığında, daha geniş potansiyel aralığında daha düşük akıma sahip olması ve elektrot hatasından kaynaklanan akım cevabındaki belirsizliğin en düşük düzeye inmesinden dolayı daha çok tercih edilmektedir (Wang ve ark., 2006).

Normal bir elektrot ile tayini yapılmayan moleküllerin saptanmasındaki sorunları kimyasal olarak modifiye edilmiş bir elektrot sistemi 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)

2.1. Kimyasal Sensör Kavramı

Kimyasal türlerin saptanması ve ölçümü için artan gereksinimlere cevap veren iki önemli analitik cihaz sistemi gelişmiştir. Bunlardan birincisi, kimyasal türlendirmede eşit şekilde belli farklılıklar ile geniş bir aralıktaki numunelerin analizinde kullanılan doğal olarak çok sayıda çözümleme birimine sahip cihaz sistemidir. Buna verilebilecek en tipik örnekler, gaz kromatografisi ve kütle spektrometri teknikleridir. İkincisi ise, kimyasal bileşimi bilinen örneklerin analizinde genel olarak kullanılan ve sınırlı sayıda çözme birimine sahip olan yüksek seçiciliğe sahip cihaz sistemidir. Analiz edilen türün varlığı ve konsantrasyonu hakkında bilgi veren bir kimyasal sensör bu ikinci kategoriye girmektedir. Kimyasal sensörler analitik kimya bilim alanına yeni girdiği halde, mikroelektronik teknolojisindeki olağanüstü ilerleme gelişimindeki yenilikleri teşvik etmiştir. Kimyasal sensör alanındaki araştırma son on yılda önemli bir şekilde artmıştır. Türleri algılama fazı genellikle ilgili analit molekülleriyle reaksiyona girebilen bir metal oksit, organik film veya bir polimer film gibi seçimli bir kaplamadır. Analit basit fiziksel veya kimyasal etkileşim sonucu kimyasal sensörün yüzeyine alınır. Bu

etkileşim ise transduser adı verilen bir aygıt ile ölçülebilen bir elektronik sinyale dönüştürülür. Çıkış sinyali örnekteki analit miktarına ayna tutar. Bu tür sinyal dönüştürücü yöntemler genel olarak akustik, optik, termal ve elektrokimyasal temellere dayanır. Bir sensör için yapılabilecek en güzel tanım şöyle olabilir; kimyasal veya fiziksel özellikleri kullanılabilir bilgilere dönüştüren bir aygıttır. Bu tanıma göre, bir kimyasal sensör bir analit molekülünün kimyasal niteliği veya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir elektrik sinyali oluşturan bir aygıttır. İdeal bir kimyasal sensör küçük ebatlı, basit, ucuz ve güvenilir olmalıdır.

Birçok analitik işlemde, kimyasal sensörler gaz veya sıvı fazda ilgili kimyasal türlerin aktivite veya konsantrasyonlarını izlemede kullanılmaktadır. Bundan dolayı, kimyasal sensörler sürekli kimyasal analiz gerektiren klinik teşhisler, çevre kirliliğinin izlenmesi, yiyecek ve ilaçların analizinde kullanım alanı bulmaktadır.

2.2. Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden veya dışarıdan bir etkiyle tutunur. Elektrot yüzeyindeki bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi mevcut olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçicilik veya katalizör gibi özelliklere de sahip olabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrodun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun için modifiye edici madde iletken olmalıdır veya elektrodun iletkenlik özelliklerini kaybetmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır. Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligandlar, kompleksler veya metal oksitleri kullanılır. Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer filmi elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır. Kimyasal modifiye elektrotlar faradaik reaksiyonları vasıtası ile seçilmiş bir tek molekül, çoklu molekül, iyon veya polimerik film ile kaplanan ve bir iletken veya yarı iletken bir materyalden yapılan bir elektrot, yüzeydeki kimyasal filmin optik, kimyasal veya elektrokimyasal özelliklerini gösterebilir. Kimyasal modifiye elektrotlar deneysel çalışmanın temeli olan yük transferi reaksiyonlarını içeren voltametrik yöntemle çalışabilir.

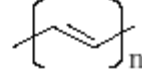
2.2.1. İletken polimerler

Polikonjuge, poliaromatik ve poliheterosiklik moleküllerden oluşan ve doping edilmiş hallerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Yük taşınma şeklinin farklı olmasıyla redoks polimerlerinden ayrılırlar. Modifiye elektrotların farklı ve alışılmadık durumlarına özellikle de elektrokimyasal olarak yapısının değişmesiyle iletkenliğinde de büyük değişme göstermesine ve yaygın biçimde kullanılan tekniklerin kabul edilebilirliğinin dışında kalan hızlı elektronik yük taşınmasından kaynaklandığına inanılmaktadır. İletken polimerler denince akla gelen ilk hususlardan biri de doping olayıdır. Elektropolimerizasyon sonucu elde edilen polimer, doping yardımıyla daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik, metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır. İletken polimer filmlerinin yük iletme mekanizmasının açıklanmasında iki farklı yaklaşım vardır. Fizikçilere göre daha çok doping edilmiş veya edilmemiş durumların özelliklerini kuru ortam şartlarında incelemişler, elektrokimyacılar ise polimerlerin çözelti ile temas halindeki durumunu anlamaya çalışmışlardır. İletken polimerlerde, redoks polimerlerinde olduğu gibi elektron zıplama mekanizmasıyla değil, delokalize band yapısıyla yüzey boyunca yük iletiminin sağlandığı düşünülmektedir. Bununla beraber, polimer zincirleri ile çözelti içindeki türler arasındaki etkileşimden kaynaklanan iyonik iletkenliğin de polimerin elektronik iletkenlik özelliğini arttırdığı bilinmektedir. Elektron zıplaması, aynı zamanda zincir üzerindeki farklı konjuge segmentler arasındaki zincir içi iletme de katkıda bulunabilir. Çünkü bir zincirin tamamen konjuge ve kusursuz olması ihtimal dışıdır. Hemen her koşulda olduğu gibi filmin yüklenmesi esnasındaki yük taşıma proseslerinin de tamamına, elektronötralitenin korunması için karşıt iyonlar katılmaktadır. Zira, filmin elektronötralitesinin korunması gerekliliği zorunlu olmaktadır. İletken polimerlerde, yükseltgenmiş durumdaki filmin iletkenliği, indirgenmiş haline ve redoks polimerlerine kıyasla çok daha yüksektir. Yük alışveriş işlevi tamamlandıktan sonra, pek sık olmasa da yüksek bir kapasitif etki gözlenir ve filmdeki karşıt iyon konsantrasyonu doymuş değildir. Polianilinde olduğu gibi bazı durumlarda filmin protonlanması film iletkenliğinde bir artışa sebep olur. Hem yük taşınması hem de yük transferi prosesleri iletken polimerlerde çok hızlıdır ve aktivasyon enerjileri de redoks polimer filmlerine göre düşüktür. İletken polimer film elektrotlarındaki yük taşıma mekanizmasını açıklamak için birbirinden farklı iki tip

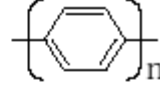
model geliştirilmiştir. Bunlardan birinci tip yaklaşımı savunan araştırmacılar, polimer zinciri üzerindeki yükler ve çiftleşmemiş elektronlar, büyük oranda monomer birimleri üzerinde delokalize halde bulunduğundan delokalize band modelinin elektronik iletkenliği sağlamada asıl işlevci olduğunu kabul etmişlerdir. Diğer araştırmacılar ise ikinci tip yaklaşım tarzı olarak polimer zinciri üzerindeki yüklerin lokalize halde bulunduğu bir kimyasal modeli tercih etmektedirler. İletken polimerlerin iletkenlik özelliğini aydınlatmak amacıyla geliştirilen modeller, yukarıdaki yaklaşım tarzlarından bir tanesi üzerine inşa edilir. Konjuge sistemlerde yük taşınması maddeden maddeye değişmekle beraber, sebebi henüz tam olarak bilinmemektedir. Maddeye özgü yük taşıma mekanizmasını ve meydana gelen olayları aydınlatmak için yapılan çalışmalarda ilgili madde için birkaç model düşünülerek başlanır ve sonrasında yük taşıyıcıların doğası ve mekanizmasıyla ilişki kurulmaya çalışılır. Genelde yük taşıyıcılar, aynı zincirdeki bir nötral ve bir yüklü soliton (yani polaron) ve yükseltgendikten sonra çiftleşmiş iki yüklü nokta halindeki bir dikasyon formu (bipolaron) olmak üzere üç tanedir. Polipiroldeki yük taşınmasına dair temel yüklü türlerin bipolaron olduğu tartışmasını bazı ESR sonuçları desteklemektedir. Diğer bazı sonuçlar da iletkenlik ve polaron konsantrasyonu arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermiştir ve daha yüksek doping derecesinde görülen iletkenlikteki azalma bipolaron yapısıyla ilişkilendirilmiştir. Keza, hem polianilin hem de polipirol için alınan elektrokimyasal ESR verileri, lokalize redoks site modeliyle yorumlanmıştır. Genelde, deneysel bulgular yük taşıma hızının, polimerin morfolojisine çok bağlı olduğu yönündedir. İletken polimerlerin morfolojisi, destek elektrolitin doğası ve film hazırlama şartları ile açıklanır. İyonik iletkenliğin etkinliğini belirleyen faktör de filmin hazırlanması şartları ve özellikle de destek elektrolitin türüdür. Zira iyonik iletkenliğin, iki ayrı polimer zinciri arasındaki elektron iletiminde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Anlaşıldığı üzere iletken polimerlerin doğasının anlaşılmasındaki güçlük, farklı proseslerin etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu prosesleri ise birbirinden ayırarak incelemek zordur. Bundan dolayı, yük transferini anlamak için izlenecek yol, öncelikle modellerin ve yük transfer proseslerinin gözden geçirilmesi olacaktır. İkinci olarak, teoriler ve deneysel ipuçlarının ışığında deneysel şartları (potansiyel, elektrolit bileşimi, sıcaklık vs.) değiştirilerek morfolojik değişimlerin aydınlatılması ve böylece polimer tabakasının

özelliklerine varılması amaçlanmalıdır. En çok bilinen bazı iletken polimerlerin isimleri ve kimyasal yapı formülleri verilmiştir.

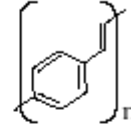
Polyacetylene



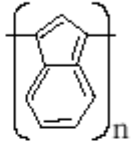
Polyparaphenylene



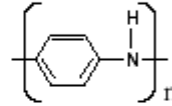
Polyparaphenylene vinylene



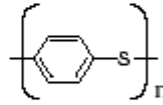
Polyazulene



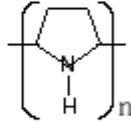
Polyaniline



Polyparaphenylene sulfide



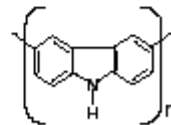
Polypyrrole



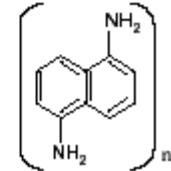
Polythiophene



Polycarbazole



Polydiaminonaphthalene



2.2.2. Elektrot kaplaması

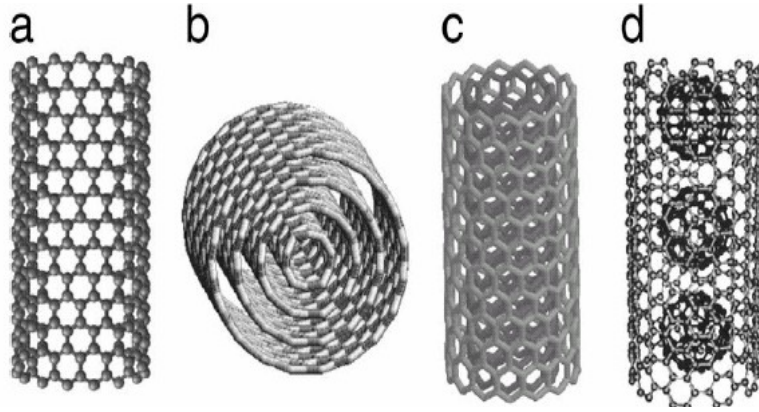
Elektrot kaplaması çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir. Bunlardan birincisi, elektrot üzerinde küçük moleküllerin birbirine kovalent bağlı tabakalar halinde yer aldığı durumdur. Bu tip modifikasyon için kullanılan en yaygın reaktif organosilanlardır; bunlarda elektrodun oksitli yüzeyine silil fonksiyonel grubu bağlıdır. İkinci olarak, elektrodun daha kalın bir polimer tabakası ile kaplı olduğu elektroaktif iletken polimer film kaplaması gelmektedir. Bu tip filmler aromatik bileşiklerin oksidasyonu ile meydana getirilebilir. Sonuncusu, büyük aromatik bileşiklerin ve polimerlerin tersinmez adsorpsiyonu ile gerçekleştirilen modifikasyon yöntemidir.

2.2.3. Elektrokimyasal polimerleştirme

İletken polimerlerin uygun bir elektrokimyasal sentezini gerçekleştirebilmek için, reaksiyon sonucu oluşan polimerlerin elektrot yüzeyinde birikmesi gerekir. Ancak bu birikme sonucu elektrot yüzeyi pasifleşmemelidir. Yalnız bir miktar polimer çözeltiliye geçmektedir. İdeal durumda elektrot yüzeyinde film halinde sentezlenen polimer, elektroda iletkenliğini kaybettirmemeli ve ileride yapılacak çalışmalarda elektrodun yeniden kaplanabilmesi için elektrot yüzeyinden kolayca uzaklaştırılabilmelidir. Monomer radikalleri, dimeri oluşturur; oluşan dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkine göre daha düşük olduğundan dimer büyür, sürekli katılmalarla pasifleşme olmadan polimerleşme meydana gelir. Bu polimerler elektrot üzerinde birikir. Diğer polimerleşme türlerinden farklı olarak polimerin molekül kütlesi elektrot üzerinde birikme ile belirlenmez. Elektrokimyasal polimerleştirme, elektroorganik sentezleme türlerinden biridir. Elektroorganik sentezin en önemli özellikleri saf ürün elde edilmesinin yanında her defasında aynı stokiometriye ve aynı özelliklere sahip tek bir ürün elde edilebilmesidir. Polimerik moleküller bir uçtan diğerine uzanan, çözeltili içinde konformasyonu değişen ve zincir yapısı lineer ya da dallı olabilen yapılardır.

2.2.4. Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler, nanometre ölçeğinde çapa sahip, karbondan yapılan tüp şeklindeki malzemelerdir. Karbon nanotüpler farklı boyda, kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral tipte pek çok farklı yapıya sahiptir. Tek bir grafit plakasının silindirik şeklinde kıvrılmasından ibaret ve 1-5 nm çapa sahip tek duvarlı nanotüpler ve ortak eksenli tüplerin bir araya gelmesinden elde edilen iç çapı: 1.5-15 nm , dış çapı 2.5-30 nm olan çok duvarlı nanotüpler, karbon nanotüp çeşitleridir. Aynı grafit katmandan oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri , geometrilerine göre değişir, metal ve yarı iletken olabilirler.



Şekil 2.1. Çok duvarlı karbon nanotüpler(MWCNT)

2.3. Voltametri

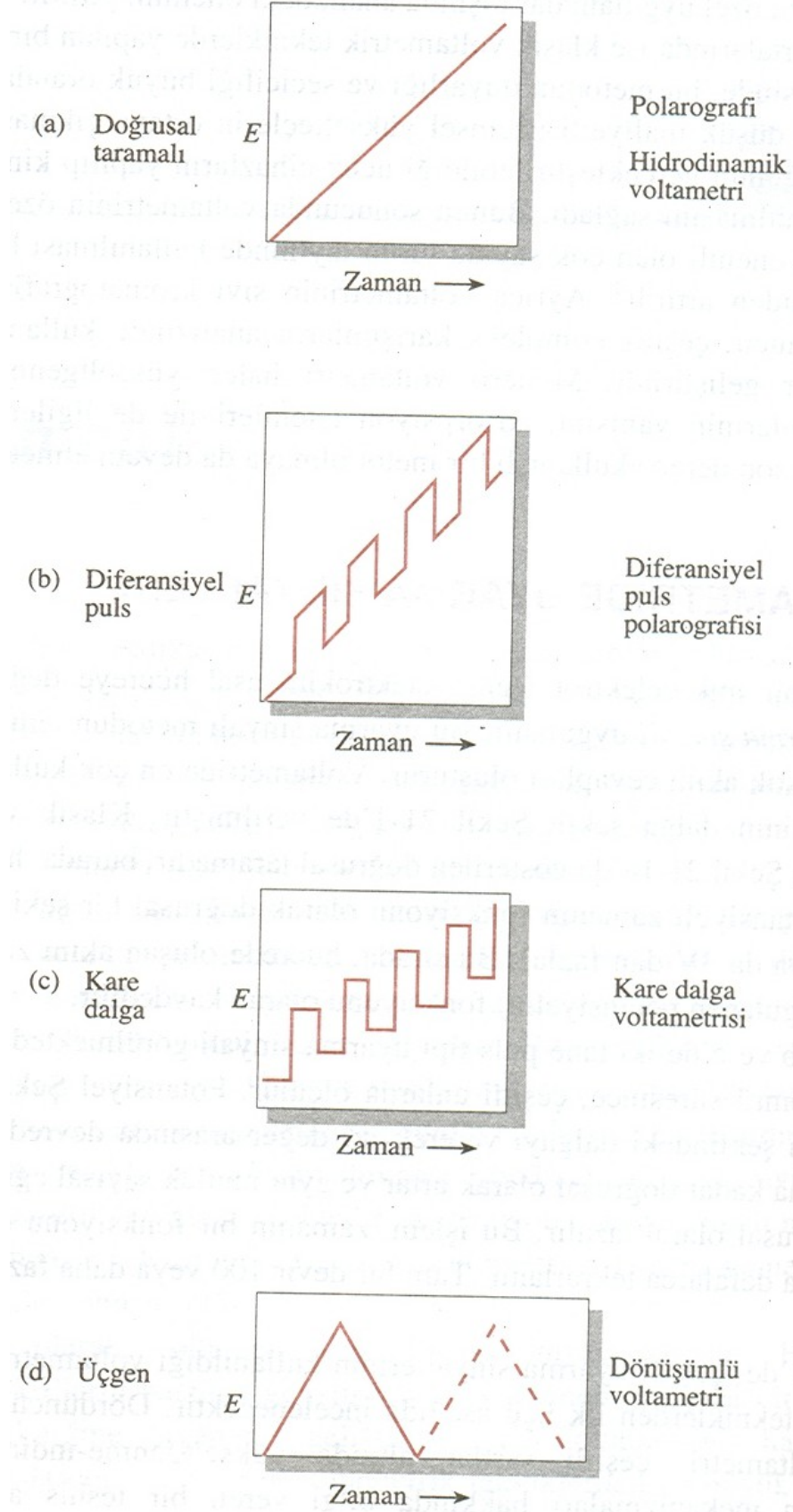
Bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlarda, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi ile analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genel olarak, voltametriye kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetrekare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometrekare veya daha küçük olan mikroelektrotlardır. Voltametri, kimyacılar tarafından, çeşitli ortamlarda meydana gelen (a) yükseltgenme - indirgenme olaylarının incelenmesi (b) yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının incelenmesi ve (c) kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi temel çalışmalar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Voltametrde, çalışma elektrodunun gerilimi, sistematik olarak değiştirilirken akım ölçülür. Elektroda, zamana göre değişimi çok farklı gerilimler uygulandığında elde edilen potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Şekil 2.3.' de bu sinyallerin en basiti, çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal olarak değiştii doğrusal taramadır (a). Diğer ikisinde ise uyarma sinyali puls tipidir (b ve c). Sonuncusu ise üçgen şeklindeki dalga iki değer arasında devreder (d). Önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve sonra aynı eğilimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken defalarca tekrarlanabilir.

Nernst eşitliği voltametrinin temeli olup tersinir bir reaksiyon için kullanılabilir. Bu eşitlikte, O yükseltgenmiş ve R indirgenmiş türleri ifade etmektedir.

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

burada, R, molar gaz sabiti; T, mutlak sıcaklık; n, elektron sayısı; F, faraday sabiti; E, uygulanan potansiyel ve E⁰ ise standart elektrot potansiyelidir.



Şekil 2.2. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

2.3.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), en yaygın kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. Nicel amaçlarla kullanımı nadir olmakla birlikte, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını yakalamada çok yaygın olarak uygulanmaktadır. CV yönteminde, uygulanan potansiyel önce bir yerde, sonra ters yönde taranırken akım ölçülür. Bir CV deneyinde tek bir tam döngü veya bir çok döngüler kullanılabilir.

Bir CV deneyinde, küçük boyutlu statik bir elektrot, durgun bir çözeltide Şekil 2.3.' de görülene benzer dalga formuna sahip bir potansiyel değişimi uygulanarak, bir akım sinyali vermesi sağlanır. Üçgen dalga formu ileri ve bunun tersi yöndeki potansiyel taramasını temsil eder. Şekil 2.3.' deki örnekte, potansiyel önce -0.2 V' den -0.6 V' a değiştirilir. Daha sonra tarama yönü terse çevrilip potansiyelin başlangıçtaki -0.2 V değerine geldiği yerde tarama durdurulur. Bu örnekteki tarama hızı, her iki yönde de 50 mV/s' dir. Genellikle, bu döngü defalarca tekrarlanır.

Şekil 2.3. Bir dönüşümlü voltamogram

Taramanın ters döndüğü potansiyellere dönüş potansiyeli denir. Belli bir deneyde, dönüş potansiyelleri bir veya daha çok sayıda türün difüzyon kontrollü yükseltgenmesinin veya indirgenmesinin gözlemlenmesini mümkün hale getirecek şekilde seçilir. İlk taramanın yönü numunenin bileşimine bağlı olarak şekilde görüldüğü gibi negatif yönde olabileceği gibi pozitif yönde de olabilir. Daha negatif potansiyellere doğru giderek tarama yapılıyorsa buna ileri tarama, tersi yönüne ise geri tarama denir. Tarama süreleri 1 ms veya daha kısa değerlerden başlayarak, 100 s veya daha uzun değerlere çıkabilir. Dönüşümlü voltamogramda önemli parametreler, katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik akımı (I_{pc}) ve anodik pik akımıdır (I_{pa}). Bu parametreler Şekil 2.3. üzerinde açıkça görülmektedir. Tersinir bir elektrot reaksiyonunda, anodik ve katodik pik akımları yaklaşık birbirine eşittir, ancak işaretleri zıttır. Yine aynı zamanda tersinir bir elektrot reaksiyonu için 25 °C' da pik potansiyelleri arasındaki farkın (ΔE_p),

$$E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} \quad (2.11)$$

olması beklenir. Burada n , yarı reaksiyonda kullanılan elektron sayısıdır. Elektron transfer kinetiği çok yavaş olduğu zaman E_p beklenen değerden daha büyük çıkar. Bir elektron transfer reaksiyonu, düşük tarama hızlarında tersinir gibi görülürken, tarama hızı büyüdükçe E_p büyüyorsa, bu sağlam bir tersinmezlik göstergesidir. Bu nedenle, elektrot aktarım kinetiğinin yavaş olup olmadığını gözlemek ve hız sabitini elde etmek için farklı tarama hızlarındaki E_p değerleri hesaplanır.

Nicel bilgi için, Randles-Sevcik eşitliği kullanılır. 25 °C'da bu eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$I_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.12)$$

Burada, I_p , pik akımı, A , elektrot yüzey alanı, D , difüzyon katsayısı, C , konsantrasyon ve ν ise tarama hızıdır. Dönüşümlü voltametri konsantrasyon, elektrot yüzey alanı ve tarama hızı biliniyorsa, difüzyon katsayısının hesaplanması için uygun bir yoldur.

2.3.2. Voltametric hücre kurulumu ve elektrotlar

Voltametric yöntemler, üçlü elektrot sistemi olarak adlandırılan ve içinde çalışma, referans ve yardımcı elektrot içeren bir hücre kullanır. Genellikle, analiz edilen çözeltinin iletkenliğini artırmak için elektrolit ilave edilir. Çözücü, elektrolit ve spesifik çalışma elektrodunun malzemesi potansiyel aralığını belirler. Voltametricde, elektrotlar voltamogram alınırken, statik ve karıştırılmayan bir çözeltide bulunur.

Çalışma elektrotları genellikle, camsı karbon, altın ve platinden yapılır. Elektrotlar, genellikle 1 mm ile 3 mm çapında imal edilir. Dönüşümlü voltametric deneyleri yüksek tarama hızlarında bu çaptaki elektrotlarla yürütmek doğru değildir.

Yüksek tarama hızları voltamogramın şeklinin değişmesine neden olan yüksek direnç oluşmasına sebep olur. Akımı ve direnci minimize etmek için ultramikroelektrotlar kullanılabilir.

Karşıt elektrot veya ikincil elektrot olarak da bilinen yardımcı elektrotlar, herhangi bir iletken malzemeden yapılabilir ancak analiz edilen çözelti ile reaksiyona girmemesi gerekir. Akım, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında meydana gelir.

Referans elektrot ise potansiyeli sabit olarak bilinen kararlı bir elektrot olup potansiyeli deney boyunca sabit kalır. Referans elektrodunun görevi çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmektir. En yaygın kullanılan referans elektrotlar, doygun kalomel ve gümüş-gümüş klorür (Ag/ AgCl) elektrotlarıdır. Ancak, gümüş tel de nadiren kullanılmaktadır.

2.4. Saptama Sınırının Hesaplanması

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

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

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

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Dopamin, askorbik asit, 3-furoik asit, Fluka (Almanya) firmasından alındı. Potasyum klorür, LiClO₄, asetonytril ise, Merck (Almanya) firmasından alındı. Bunların dışındaki diğer bütün kimyasallar da, Merck (Almanya) ve Fluka (Almanya) firmalarından alındı. Asetaminophen ilaçları çeşitli eczanelerden satın alındı. Dopamin, askorbik asit, 3-furoik asit, asetaminophen çözeltileri pH 8.0, 0.1 M fosfat tamponunda (PBS) hazırlandı. 3-furoik asit ise 0.1 M LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonytril çözeltilerinde hazırlandı. Deneyleerde bidestile su kullanıldı. Ayrıca hücrede bulunan çözeltiden her defasında saf azot gazı geçirildi. Voltametik deneyler (Software paket 4.9) Eco- Chemie Autolab PGSTAT 12 potentiostat/ galvanostat (Utrecht, The Netherlands) kullanılarak yapıldı. Camı karbon elektrotlar çalışma elektrodu (3 mm çapında Bioanalytical Systems, Lafayette, USA), Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1.MWCNT/GCE elektrodun Hazırlanması

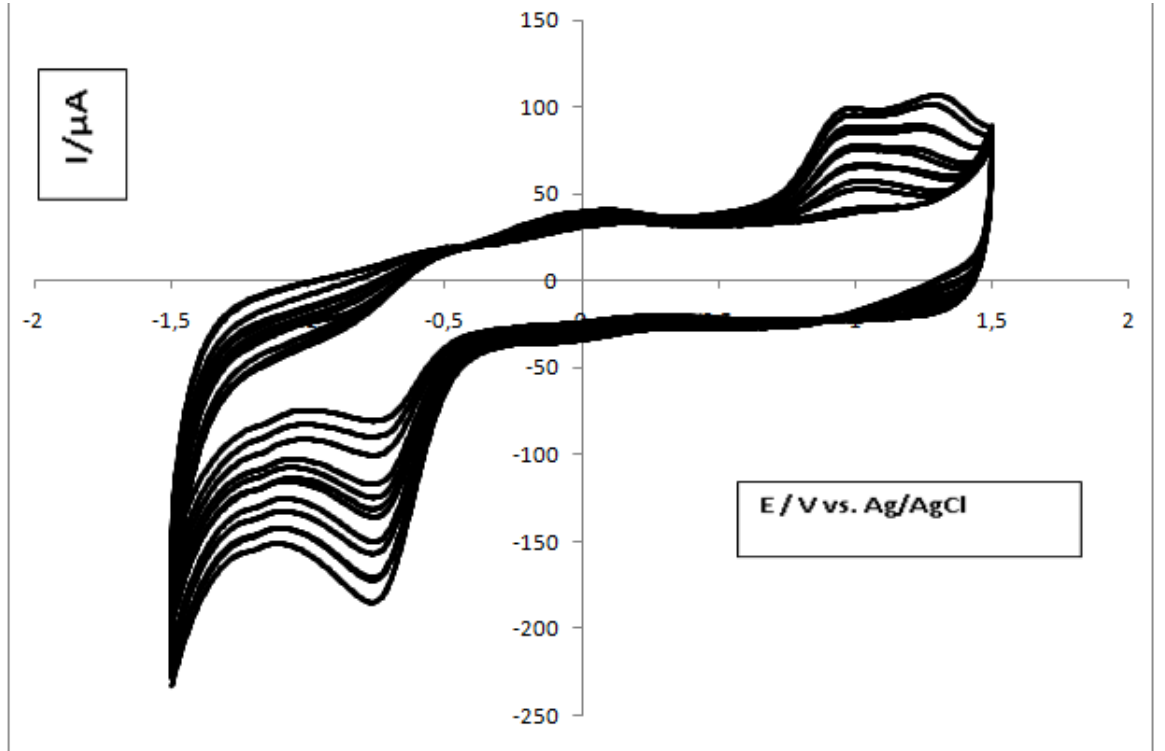
Elektrokimyasal modifikasyondan önce, yalın camı karbon elektrot (GCE), bir temizleme pedinde 0.05µm boyutundaki alümina ile temizlendi. Saf su ile yıkandıktan sonra 1:1 HNO₃ ve aseton çözeltilerine daldırıldı. Sonra tekrar 10 dakika suda bekletildi.

Kullanılacak olan camı karbon elektrot mekanik olarak temizlenip, elektrokimyasal olarak aktifleştirildikten sonra 1 mg/ 5 mL olacak şekilde MWCNT' nin kloroform içindeki süspansiyonu hazırlanmış ve 30 dk ultrasonic banyoda çözülmesi sağlandıktan sonra belirli miktarlarda MWCNT süspansiyon çözeltilerinden mikropipet yardımıyla alınıp daha önce temizlenen GCE yüzeyine damlatılıp, oda

şartlarında kuruması için bekletilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanıp, kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.2. Poly (3-furoik asit)/ MWCNT ile modifiye edilen camı karbon elektrodun(GCE) hazırlanması

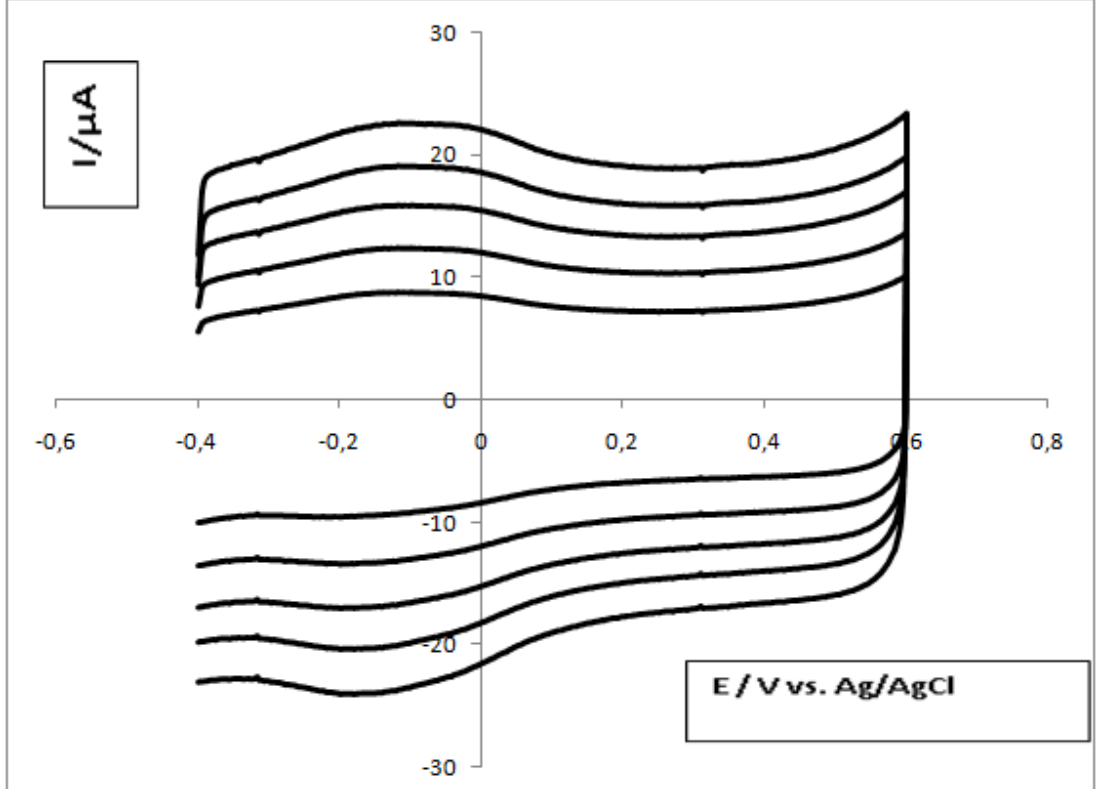
Elektrot temizlendikten ve yüzeyi mwcnt ile kaplandıktan sonra, pH' ı 8.0 olan PBS içinde -0.2 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri uygulanıp 5 defa tarama yapılarak GCE aktifleştirildi. Daha sonra GCE, 0.001 M 3-furoik asit'in pH 8.0 çözeltisine daldırıldı ve -1.5 V ile +1.5 V arasında dönüşümlü voltametri ile 25 tarama yapıldı. Modifiye edilen elektrot oda şartlarında 20 dk bekletildikten sonra bidestile su ile yıkandı. Sonra bu modifiye GCE, pH' ı 8.0 olan 0.1 M PBS' de 50 mV/sn' de - 0.2 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri ile elektrot aktif hale getirildi. pH 8.0, 0.2 M KCl çözeltisinde 0.001 M 3- furoik asit'in -1.5 V ile +1.5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.1.' de verilmiştir.



Şekil 3.1. 0.001 M 3-furoik asit/MWCNT/GCE 'in pH 8.0, 0.2 M KCl destek elektroliti içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı:5s. Tarama hızı:150 mV/ s

-

Şekil 3.1.' de görüldüğü gibi, 3-furoik asit ile MWCNT, camı karbon elektrot yüzeyinde iki tane belirgin pik vermiştir. Aralıksız taramalar sonucu daha büyük indirgenme/yükseltgenme pikleri gözlemlendi. Sonra film yüzeyde bir doyma noktasına erişmiştir. Bu durum, GCE' nin yüzeyinde polimer birikimi ve gelişimini göstermektedir.



Şekil 3.2. Poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE' nin pH' ı 8.0 olan 0.1 M PBS içinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5s. Tarama hızı: 50, 75, 100, 125, 150 mV/s

Şekil 3.2.' de 3-furoik asit/MWCNT ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun pH 8.0, 0.1 M PBS içindeki 50 ile 150 mV/ s aralığındaki farklı tarama hızlarına ait dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Burada fosfat tamponu içindeki modifiye elektrodun akımı, tarama hızıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu olay yüzey kontrollü bir prosesi işaret ederek, yüzeyde bir polimer film tabakasının varlığını kanıtlamıştır.

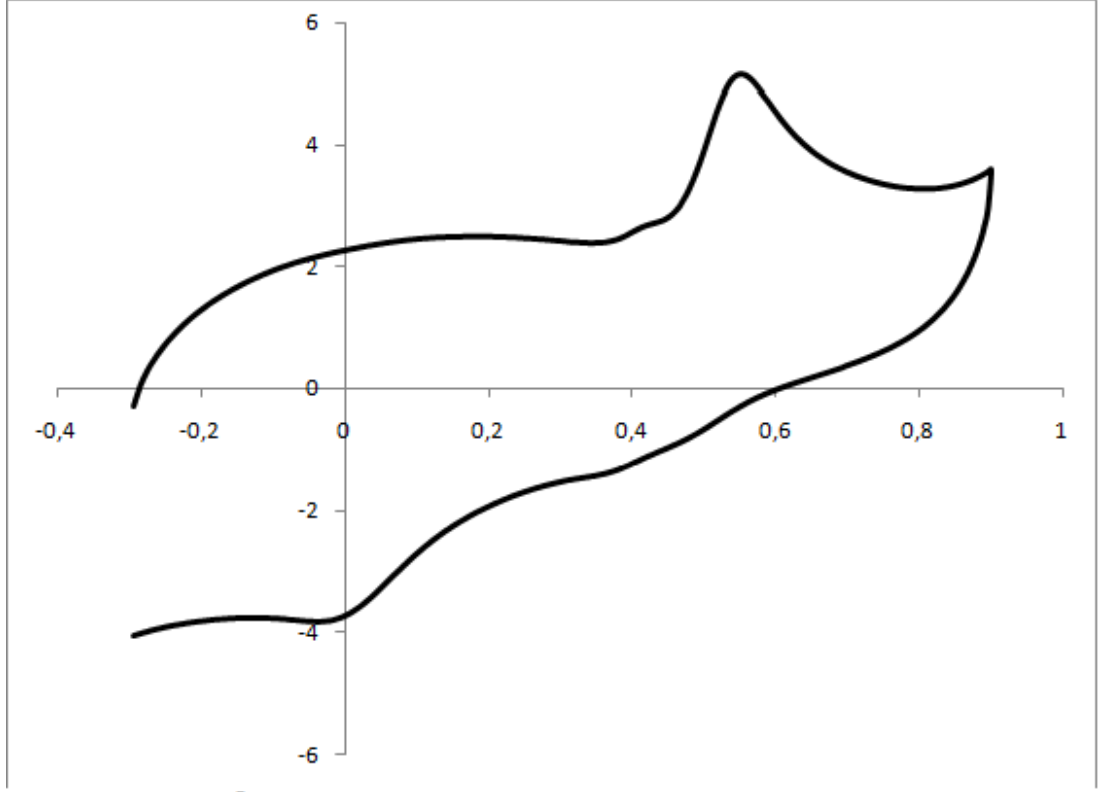
3.2.3. Modifiye edilen GCE' lerin saklanması

Bu çalışmada, hazırlanan bu poly (3-Furoik asit)/MWCNT/GCE ile tekrarlanabilir akımlar elde etmek için elektrotların çok dikkatli kullanılması gerekmektedir. Dönüşümlü voltametri ile 0.1 M PBS içinde yaklaşık 20-25 tarama yapıldığında kullanılmış bir elektrot ile tekrar taze bir background voltamogram elde edilmiştir. Ayrıca, modifiye elektrot kullanılmadığı zaman 0.1 M PBS içinde muhafaza edilen modifiye elektrotlar tekrar kullanıldığında, bir hafta sonra pik akımlarında sadece % 4-6 civarında bir düşme olduğu gözlenmiş ve hazırlanan modifiye elektrotların tekrarlanabilirliğinin mükemmel olduğunu, aynı elektrotla tekrar tekrar çalışma yapılabildiğini göstermiştir.

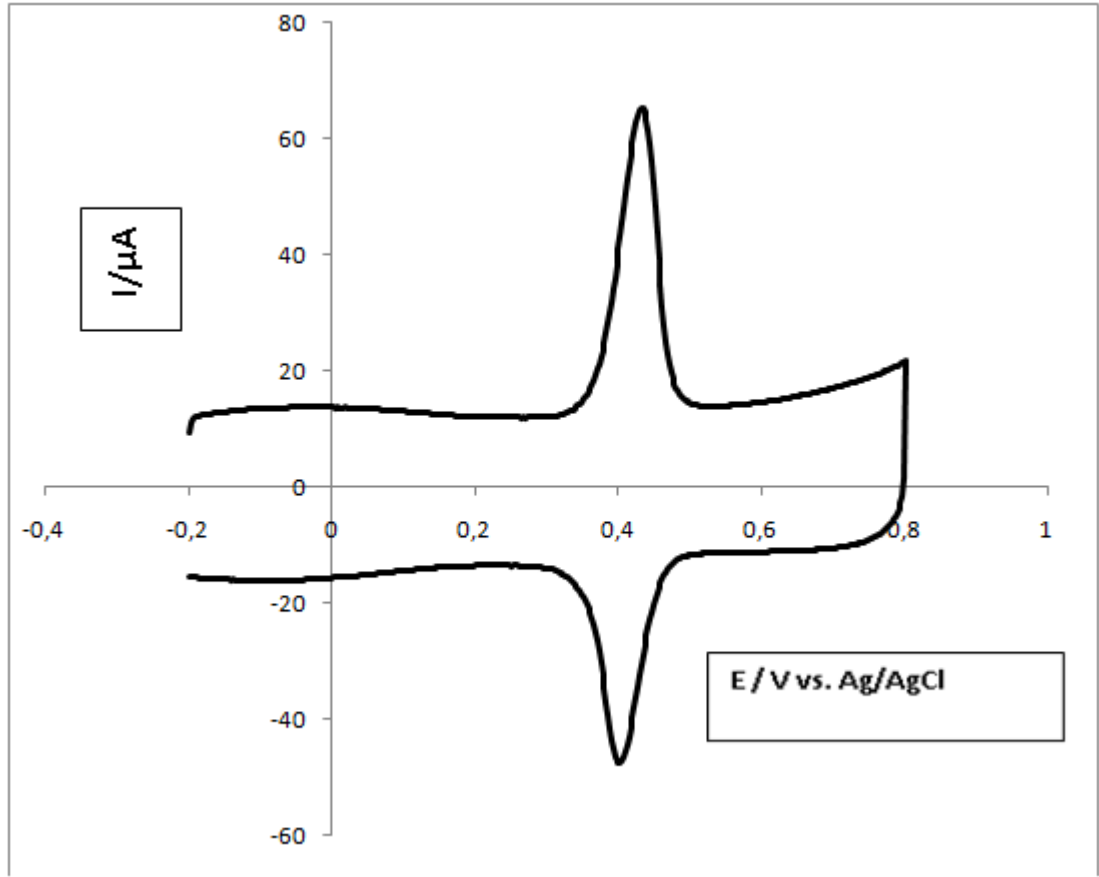
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Poly(3-furoik asit)/MWCNT/ GCE YüzeyindeACT Tayini

4.1.1. Acetaminofen' in yalın GCE ve poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları



Şekil 4.1. a) $7.8 \times 10^{-7} \text{ M}$ ACT' in yalın yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS.pH 8.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50mV/s



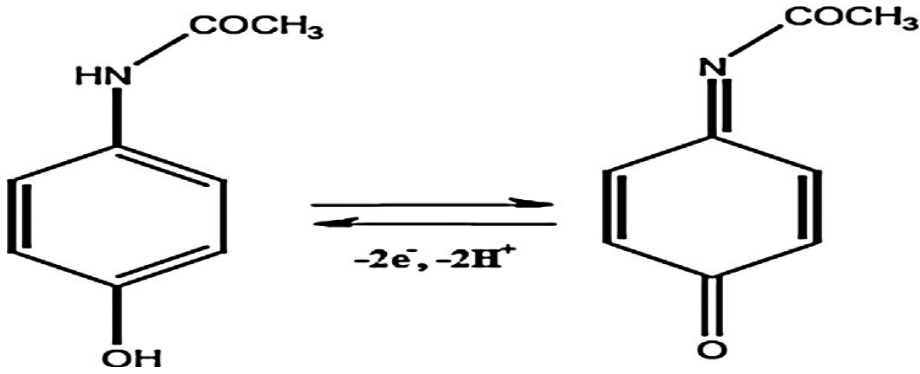
Şekil 4.1. b) $7.8 \times 10^{-7} \text{M}$ ACT'in poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 8.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50mV/s

0.1 M pH' ı 8.0 olan PBS'de, poly (3-furoik asit) ve çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilen GCE yüzeyinde ACT' in dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.1.b'de verilmiştir.

Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in elektrokimyasal cevabı büyük oranda artma göstermiştir. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in elektrokimyasal cevabı büyük oranda artma göstermiştir. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/ GCE yüzeyinde yükseltgenme $E_{pa} = +0.432 \text{ V}$ civarında gerçekleşirken, indirgenme ise $E_{pc} = +0.403 \text{ V}$ olarak ortaya çıkmıştır. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT için pik potansiyelleri arasındaki fark, $\Delta E_p = 29 \text{ mV}$ olarak hesaplanmıştır. Bu da, Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE ile modifiye edilen elektrodun ACT' in elektron transfer hızını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca modifiye elektrot yüzeyinde pik akımının arttığı görülmektedir. Akım

cevabındaki büyük artış, polimer filmin elektroda geniş yüzey alanı sağlamasından ve elektron transfer prosesindeki tersinirliğin önemli ölçüde düzelmesinden dolayı gözlenmiştir (Wang ve ark., 2001; Niu ve ark., 2005; Selveraju ve ark., 2003).

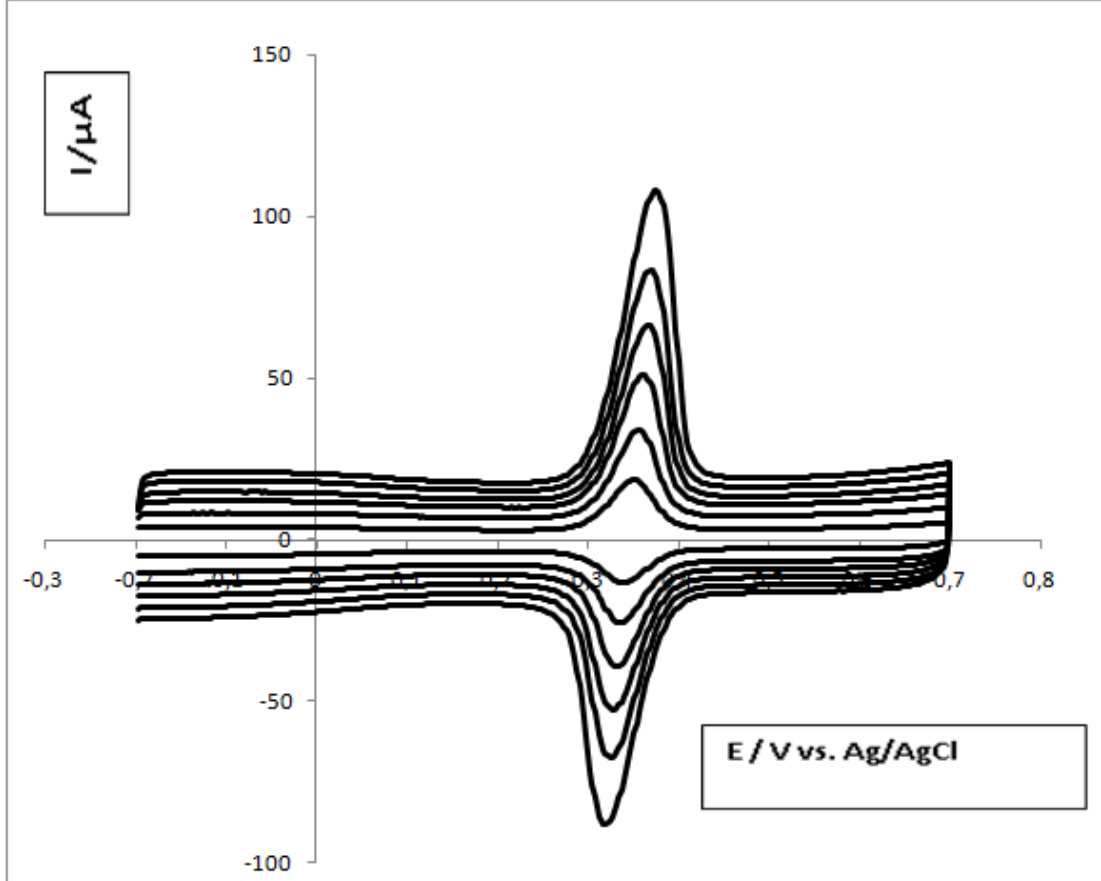
Şekil 4.1.b’de görüldüğü gibi, 0.1 M PBS’ de pH 8.0’da Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde sadece bir redoks çifti gözlenmiştir. 0.1 M PBS’ de pH 8.0’ da, Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT’ in yükseltgenmesinin 0.432 V’ de, indirgenme potansiyelinin ise 0.403 V’ de gerçekleştiği gözlenmiştir. Pik potansiyelleri arasındaki fark 29mV olarak hesaplanmıştır. Bu durum, pH 8.0’ da ACT’ in sadece $2e^-$ ile tersinir olarak yükseltgendiğini göstermiştir. 0.1 M PBS ve pH 8.0’ da önerilen ACT reaksiyonu tasarımı Çizelge 4.1.’de verilmiştir.



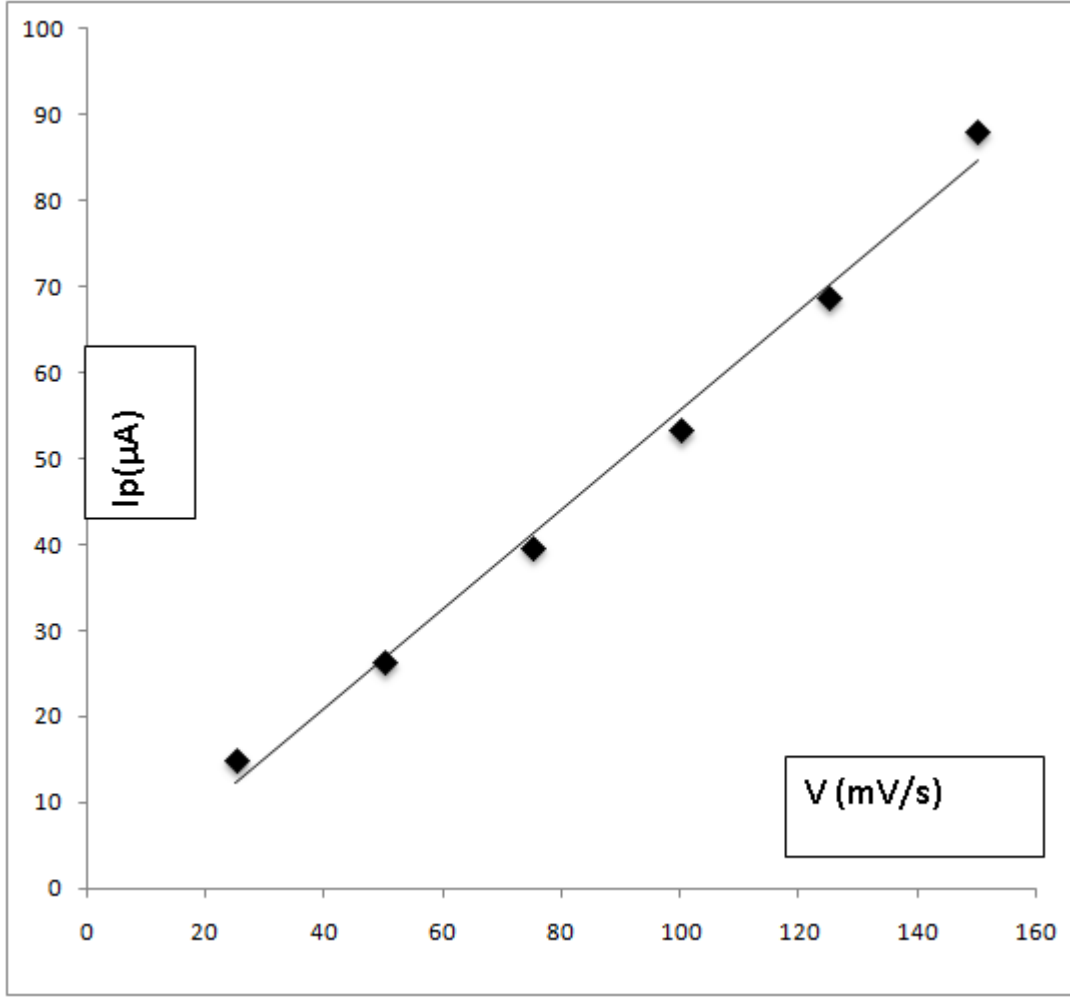
Çizelge 4.1.0.1 M PBS ve pH 8.0’ da poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE yüzeyinde önerilen Asetaminophen(ACT)reaksiyonu

4.1.2. Tarama hızının ACT’ in pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

Tarama hızının, Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT’ inelektrokimyasal davranışına etkisi Şekil 4.2.’ de verilmiştir. Pik akımının 50-150 mV/s arasındaki tarama hızı ile doğru orantılı olarak arttığı Şekil 4.3.’ te de gösterilmiştir. Tarama hızının artması ile ACT’ in pik potansiyelinde herhangi bir değişme olmadığı gözlenmiştir. Aynı zamanda, $\log I_p$ ’ nin $\log v$ ’ ye karşı grafiğinin eğimi > 0.5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, elektrot prosesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermiştir.



Şekil4.2. 0.1 M PBS ve pH 8.0'da 7.8×10^{-7} MACT' inpoly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 125 mV/s, 150 mV/s. Denge zamanı: 5 s

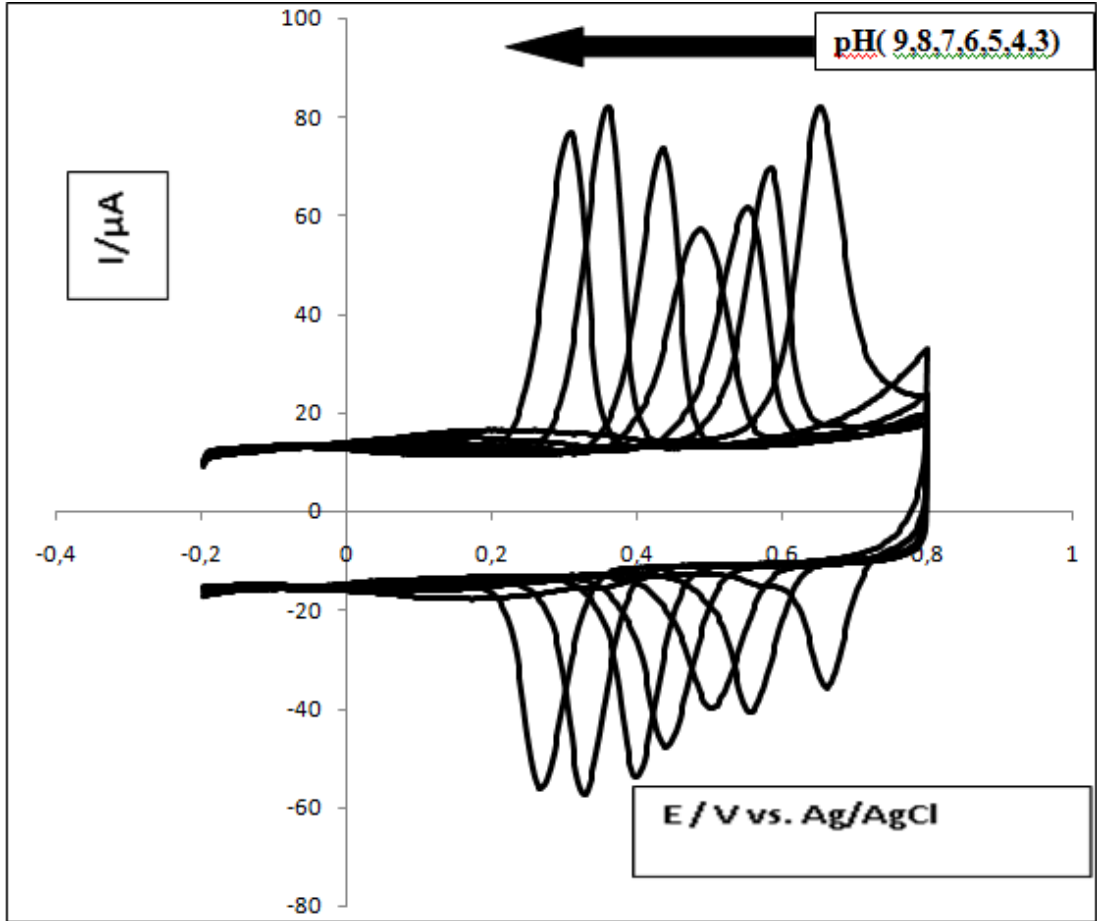


Şekil 4.3. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in pik akımına tarama hızının etkisi

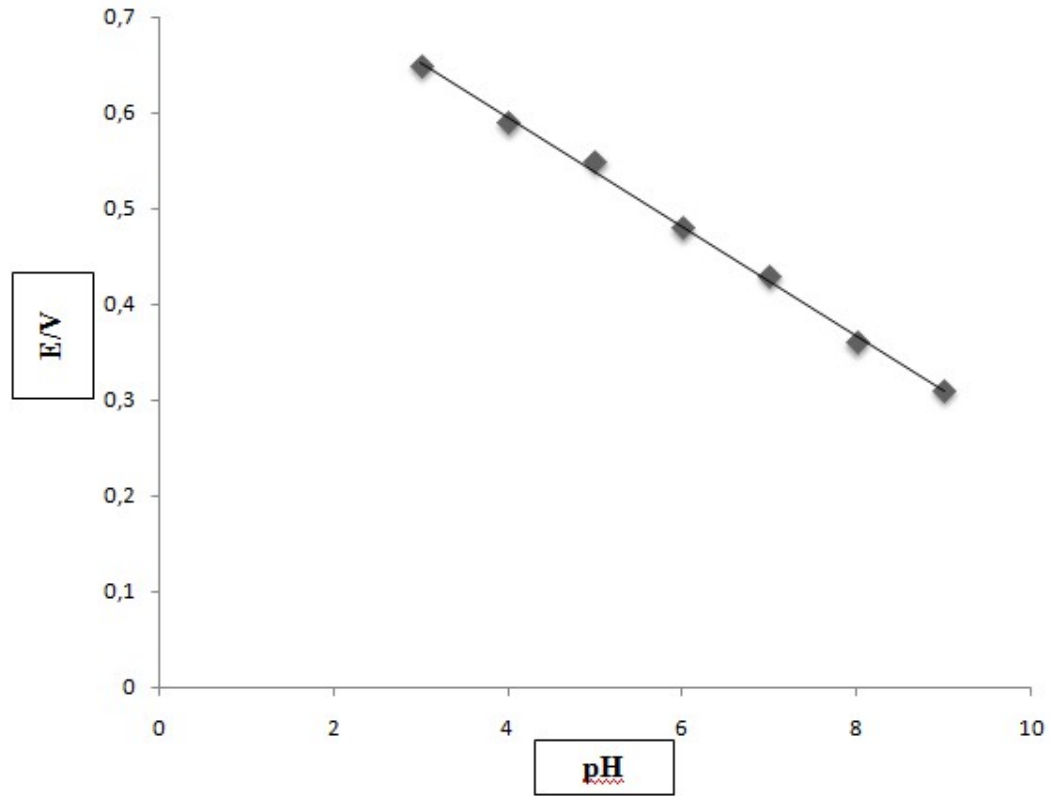
4.1.3. pH' nm ACT' in pik potansiyeline etkisi

Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in pik potansiyeline pH etkisi 0.1 M PBS tamponunda incelendi. PBS'nin pH değeri ve ACT' in yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki Şekil 4.5.' te verilmiştir. Çözeltinin pH' ı arttıkça ACT' in pik potansiyelinin negatif yöne doğru kaydığı Şekil 4.4.' te verilen dönüşümlü voltamogramlardagösterilmiştir. Bu durum, ACT' in redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme sırasında proton transferi içerdiğini göstermektedir. Şekil 4.5.' in eğimi yaklaşık 58.1mV/pH'dır. Bu durum reaksiyonlarda elektron ve proton oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. Elektrot

reaksiyonunda, elektron sayısı ve proton sayısı eşit olacağından, toplam elektrot reaksiyonundaki hidrojen iyonlarının sayısı 2 olmaktadır.



Şekil 4.4.Poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE yüzeyinde 7.8×10^{-7} M ACT'infarklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları. Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit PBS. pH' ları: 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0; 4,0 ;3,0

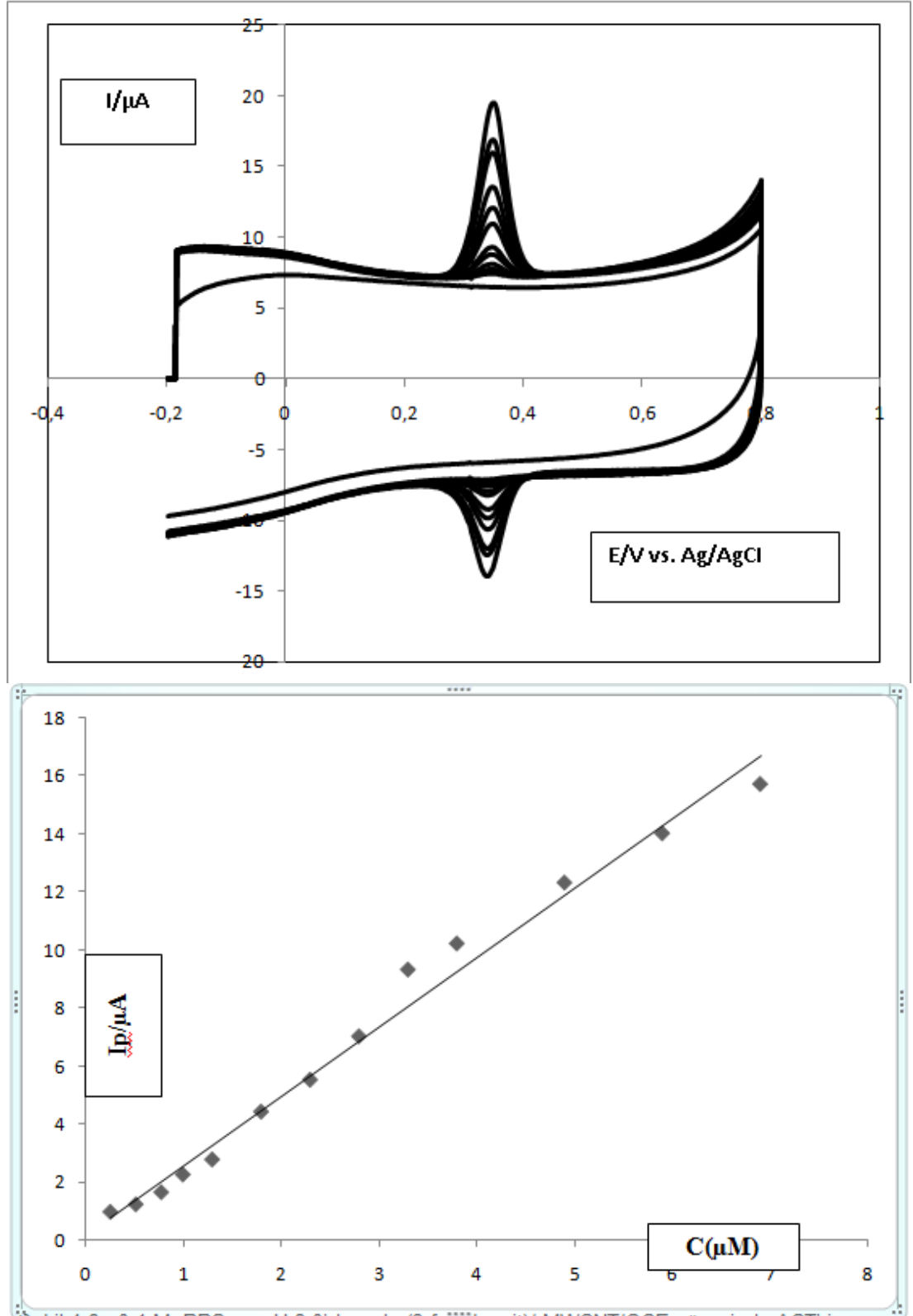


Şekil 4.5. Poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in pik potansiyeline pH etkisi

4.1.4. Poly (3-furoik asit)/ /MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in saptanması

Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in saptanması dönüşümlü voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. 0.1 M PBS vepH8.0'da, poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in, farklı konsantrasyonlarının dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE' de ACT' in anodik pik akımı $5.2 \times 10^{-9} \text{ M} \sim 1.19 \times 10^{-7} \text{ M}$ aralığında doğrusaldır. Şekil 4.6.' da elde edilen kalibrasyon grafiği için, korelasyon katsayısı 0.9994. ACT' in saptama limiti $1.95 \times 10^{-9} \text{ M}$ dir. Bu durum, poly (3-furoik asit) ve çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilen GCE' nin tekrarlanabilirliğinin mükemmel olduğunu göstermiştir.

$5.2 \times 10^{-9} \text{ M}$ ACT' in pH 8.0, 0.1 M PBS içine ACT eklenerek konsantrasyonları verilmiştir. Artan konsantrasyonlara karşı okunan pik akımlarıyla çizilen Şekil 4.6.' dakikalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.6. 0.1 M PBS ve pH 8.0'da poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.
 ACT konsantrasyonları; $5.2 \times 10^{-9}\text{M}$, $1.04 \times 10^{-8}\text{M}$, $1.56 \times 10^{-8}\text{M}$, $2.08 \times 10^{-8}\text{M}$,
 $2.60 \times 10^{-8}\text{M}$, $3.63 \times 10^{-8}\text{M}$, $4.67 \times 10^{-8}\text{M}$, $5.70 \times 10^{-8}\text{M}$, $6.74 \times 10^{-8}\text{M}$, $7.77 \times 10^{-8}\text{M}$,
 $9.83 \times 10^{-8}\text{M}$, $1.19 \times 10^{-7}\text{M}$. Taramahızı 50 Mv/s Denge 5 s

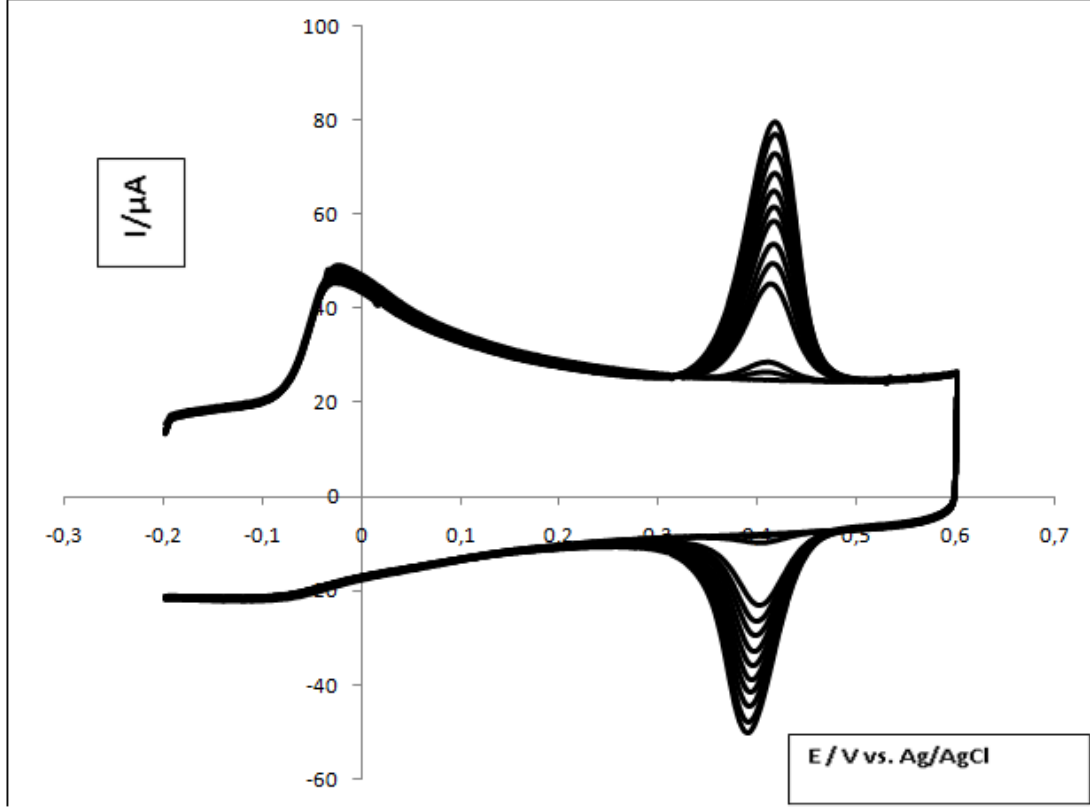
4.1.5. ACT' nin AA varlığında poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması

Bilindiği gibi AA ve ACT benzer elektrokimyasal davranış göstererek birbirine yakın potansiyelde yükseltgenir. Böylece AA, ACT' in saptanmasını bozar (Fang ve ark., 1999; Kumar ve ark., 2006). Bu nedenle AA varlığında, ACT' in duyarlı bir şekilde saptanması oldukça önemlidir.

2.9×10^{-5} M AA ve 7.8×10^{-7} M ACT karışımının pH 8.0, 0.1 M PBS' de poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Yalın elektrot AA ve ACT karışımının yükseltgenme piklerini ayıramamıştır. Çünkü AA ve ACT' in yükseltgenme ürünleri yalın elektrot yüzeyini bozmuştur. Yalın elektrot yüzeyindeki bu iki madde, yavaş bir elektron transferi gerçekleştirmiştir ve bu yüzden aşırı bir potansiyelde bir arada yükseltgenerek birbirlerinin ayrılmasına girişim yapmışlardır.

AA ve ACT' in bir arada olduğu çözelti ortamında poly (3-furoik asit) yüzeyinde çalışıldığında farklı iki maddeye ait farklı iki yükseltgenme piki elde edilmiştir.

4.1.6. Sabit AA varlığında ACT'inpoly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması

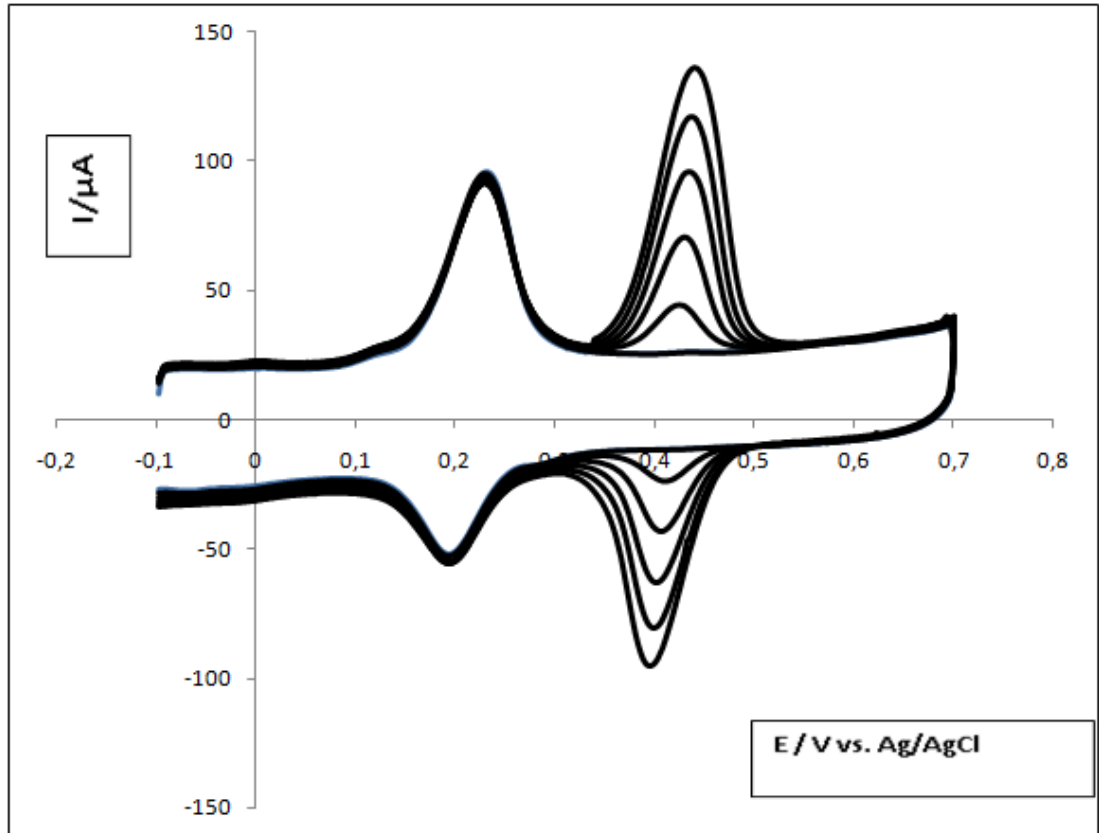


Şekil 4.7. 0.1 M PBS ve pH 8.0'da poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde 2.9×10^{-5} M sabit AA konsantrasyonuna karşı ACT' nin artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. ACT konsantrasyonları; 7.8×10^{-7} M, 1.3×10^{-6} M, 1.8×10^{-6} M, 2.33×10^{-6} M, 2.85×10^{-6} M, 3.37×10^{-6} M, 3.88×10^{-6} M, 4.40×10^{-6} M, 4.92×10^{-6} M, 5.43×10^{-6} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge : 5 s

Şekil 4.7.' de pH 8.0, 0.1 M PBS içindeki 2.9×10^{-5} M sabit konsantrasyondaki AA varlığında, ACT' in 7.8×10^{-7} M' dan başlayarak artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Bu voltamogramlara baktığımızda AA' nın ACT konsantrasyonundan fazla olduğu ortamda dahi sabit konsantrasyondaki AA varlığında artan ACT konsantrasyonlarına karşı, bu iki madde poly (3-furoik asit)/MWCNT ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde girişim ve bozucu etki yapmamaktadır. Ayrıca AA' nın elektrokimyasal davranışının oldukça kararlı olduğu da yine her basamakta ACT konsantrasyonu artırılmasına rağmen pik akımının düşüş göstermemesinden de anlaşılmaktadır.

4.1.7. Sabit DA varlığında ACT'inpoly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması

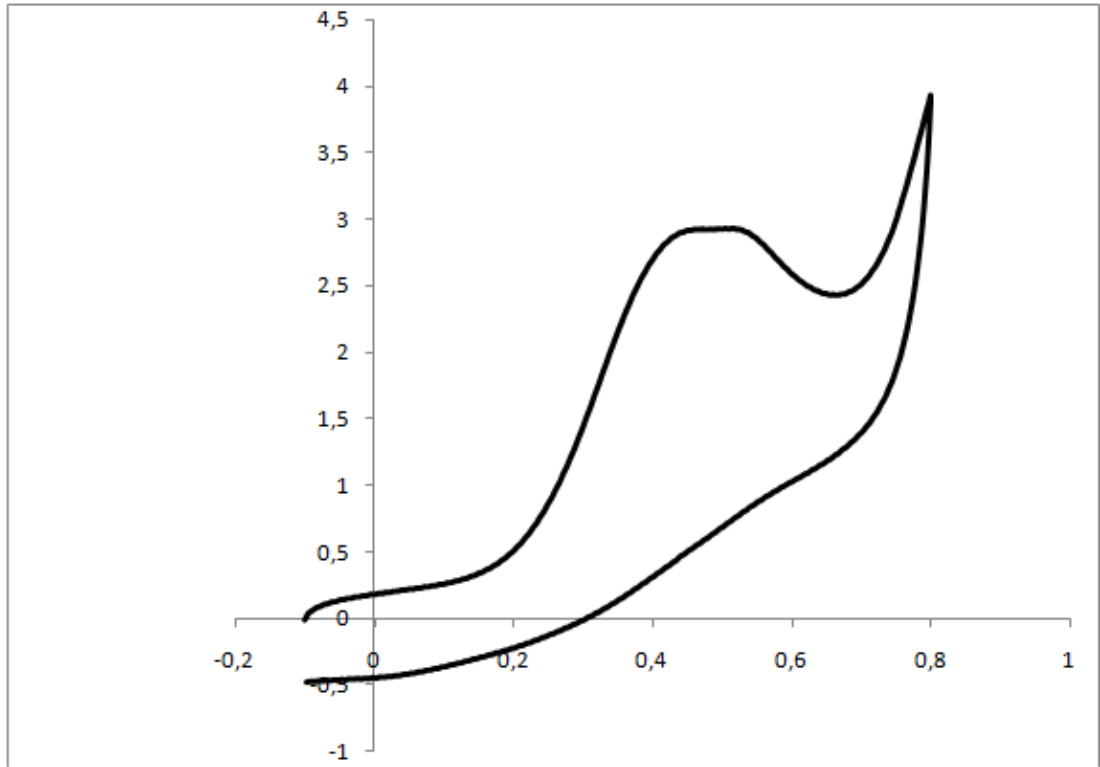
Şekil 4.8.' de poly (3-furoik asit)/MWCNT ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde, sabit DA konsantrasyonunda ACT' in artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Burada görüldüğü gibi sabit DA konsantrasyonlarında ACT' in artan konsantrasyonlarında ACT ve DA' ya ait yükseltgenme piklerinde herhangi bir bozucu etki yoktur. Modifiye edilmiş GCE kullanılarak bu maddelerin saptanması kolaylıkla yapılmaktadır.



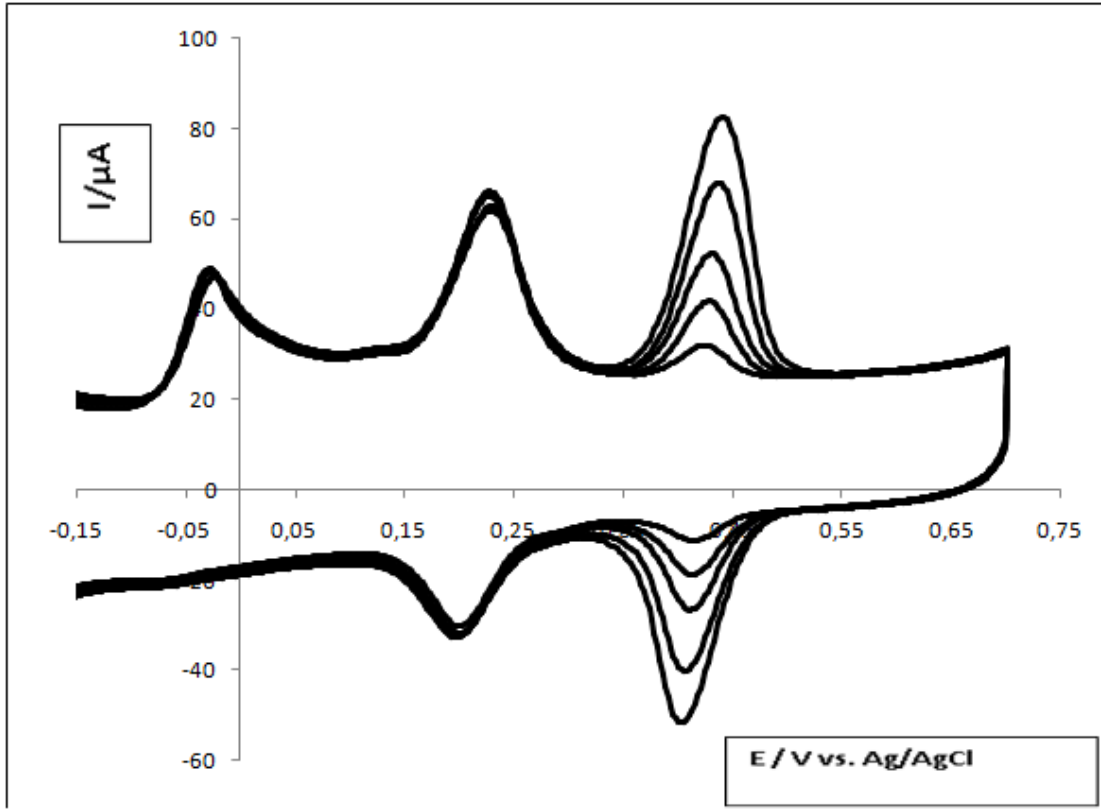
Şekil 4.8. 0.1 M PBS ve pH 8.0'da poly (3-furoik asit)/MWCNT/ GCE yüzeyinde 8.4×10^{-7} M sabit DA konsantrasyonuna karşı ACT' nin artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. ACT konsantrasyonları; 2.6×10^{-7} M, 5.2×10^{-7} M, 7.8×10^{-7} M, 1.04×10^{-6} M, 1.3×10^{-6} M., Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s

4.1.8. Sabit AA ve DA konsantrasyonu varlığında ACT' in yalın ve poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde saptanması

Şekil 4.9.' da poly (3-furoik asit)/MWCNT ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde, sabit AA ve DA konsantrasyonunda ACT' in artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Burada görüldüğü gibi sabit AA ve DA konsantrasyonlarında ACT' in artan konsantrasyonlarında AA ve DA' ya ait yükseltgenme piklerinde herhangi bir bozucu etki yoktur. Modifiye edilmiş GCE kullanılarak bu maddelerin saptanması kolaylıkla yapılmaktadır.



Şekil 4.9. a)Yalın GCE yüzeyinde AA,DA,ACT dönüşümlü voltamogramları. pH 8.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV



Şekil 4.9. **b)** Poly (3-furoik asit)/ MWCNT/GCE yüzeyinde 3.4×10^{-5} M AA ve 5.6×10^{-7} M DA sabit konsantrasyonunda ACT' in artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları. pH 8.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV
ACT konsantrasyonları; 2.6×10^{-7} M, 5.2×10^{-7} M, 7.8×10^{-7} M, 1.04×10^{-6} M, 1.29×10^{-6} M

4.1.9. ACT Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE ‘un gerçek numunelerde analitik uygulaması

Geliştirilen bu yöntem ilaç örneklerinde asetaminofenin tayin edilmesine uygulandı. Örnekler standart katma yöntemine göre analiz edildi. İlaç örnekleri, 0.1 M PBS ile seyreltikten sonra dönüşümlü voltametri ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.’de verilmiştir. Önerilen yöntemle ile elde edilen değerler, literatür verileri ile karşılaştırıldığında önerilen yöntemin mükemmel olduğunu göstermektedir. Önerilen yöntem ile, ilaç örneğinde ACT için elde edilen ortalama geri kazanım değeri %98.4 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2.Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE ile ilaç örneklerinin analizi (n= 6)

	Eklene/µM	Bulunan/µM	Geri kazanım, %	RSD, %
ACT	5.0	4.92 ± 0.11	98.4	2.20

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, çeşitli modifiye elektrotlar hazırlanarak, ağrı kesici etki sağlayan Asetaminophen gibi biyolojik moleküllerin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve bu maddelerin biyolojik sıvılarda saptanmasını zorlaştıran AA ve DA gibi girişimci moleküller varlığında saptanmasına uygulanmıştır. Ayrıca bu modifiye elektrotlar, AA ve DA'nın elektrokimyasal davranışlarının incelenmesine de uygulanmıştır.

Camsı karbon elektrotlar, asetaminofen'in dönüşümlü voltametri kullanılarak elektropolimerizasyonu ile modifiye edilerek hazırlanmıştır. Modifiye elektrotlar, bu biyolojik moleküllerin yükseltgenmesine mükemmel bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Elde edilen modifiye elektrotlar aynı zamanda bu moleküllerin elektron transfer hızlarını da artırmıştır.

Yalın elektrotlar ile karşılaştırıldığında, modifiye edilmiş yüzeyde çalışıldığında, asetaminofen, askorbik asit ve dopamin elektrokimyasal reaksiyonunda elektrokatalitik bir etki sağlayarak bu maddelerin yükseltgenmelerinin gerçekleştiği pik potansiyellerini negatif yönde kaydırmış, yalın elektrotta oluşan aşırı potansiyeldeki yükseltgenmeleri önlemiştir. Böylece aynı biyolojik ortamda farklı konsantrasyonlarda bulunan benzer elektrokimyasal özelliklere sahip bu maddelerin ayrı ayrı saptanmasına olanak sağlamıştır.

Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE sistemi, ilaç örneklerindeki ACT' in saptanmasına uygulandı. Elde edilen sonuçlar hem ilaç örneklerindeki doz ile uyumlu hem de İngiliz (Pharmacopeia, 2000) ve Çin standart ilaç analiz (Pharmacopeia of China, 1995) yöntemleriyle karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.

Geliştirilen poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE sistemi ilaç örneklerinde ACT'in tayin edilmesinde uygulanmıştır. Önerilen yöntem ile elde edilen değerler, literatür verileri ile karşılaştırıldığında önerilen yöntemin mükemmel olduğunu

göstermektedir. Yöntemin basitliği, yüksek kararlılığı ve elektrodun uzun süre tekrarlanabilir sonuçlar vermesinden dolayı, poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE sistemi ilaç örneklerinde ACT'in tayini için rahatlıkla kullanılabilir.

5.2. Öneriler

Öneri olarak; bu tür polimer modifiye elektrotların iletkenliklerinin artırılması ve daha küçük akımları okumasını sağlamak amacıyla başka türler ile desteklenmesi yeni araştırma konusu olacaktır. Hazırlanan modifiye elektrotların iletkenliklerinin ne ölçüde değiştiğini incelemek için bir impedans ölçer cihazın kullanılması gerekir. Laboratuvarımızda impedans ölçer olmadığı için hangi elektrotun ne derecede iletkenliğin arttığını saptama olanağımız olmamıştır. Ancak bu önemli özellik bir sonraki araştırma konusu olmalıdır. Ayrıca bu tür ilaçların analizi için iletkenliği daha fazla olan karbon nanotüp modifiye elektrot sistemi kullanılarak da incelenebilir.

KAYNAKLAR

- KUTLUAY BAYTAK,A. Doktora tez izleme komite raporu.,2013. Parasetamolün modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla saptanması.
- TOPTAMUR,N. Bitirme ödevi.2013.Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot kullanılarak asetaminofenin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve voltametrik olarak tayini.
- DAĞDEVİREN S. Yüksek lisans tezi. Elektrokimyasal sensörlerin analitik uygulamaları.,2011.Askorbik asit ve ürik asit varlığında dopaminin karbon nanotüp temelli voltametrik sensörlerle tayini
- KUTLUAY BAYTAK,A. Elektrokimyasal sensörlerin analitik uygulamaları.,2009. Dopamin, serotonin, ürik asit ve askorbik asitin modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla saptanması.
- SUN, W., LI, Y., YANG, M., LI, J., and JIAO, K., 2008. Application of carbon ionic liquid electrode for the electrooxidative determination of catechol., *Sensors and Actuators B*, 133:387-92.
- ASLANOGLU, M., ABBASOGLU, S., KARABULUT, S., and KUTLUAY, A., 2007. Electrochemical Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using a Poly(3-Acetylthiophene) Modified Glassy Carbon Electrode., *Acta Chim. Slov.*, 54: 834-839.
- HSIEH, M. M., and CHANG, H. T., 2005. Discontinuous Electrolyte Systems for Improved Detection of Biologically Active Amines and Acids by Capillary Electrophoresis with Laser Induced Native Fluorescence Detection. *Electrophoresis*, 26:187-95.
- ZHANG, W., HE, L., GU, Y., LIU, X., and JIANG, S., 2003. Effect of Ionic Liquids as Mobile Phase Additives on Retention of Catecholamines in Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. *Anal. Lett.*, 36:827-38.
- ANDERSON, R. F., and HARRİS, T. A., 2003. Dopamin And Uric Acid Act As Antioxidants in Repair of DNA Radicals: Implications in Parkinson's Disease. *Free Radical Resin*, 37:1131-1136
- FANG, C., TANG, X., and ZHOU, X., 1999. Preparation of Poly (Malachite Green) Modified Electrode and the Determination of Dopamine and Ascorbic Acid. *Anal. Sci.*, 15: 41-6.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Meltem ESKİ
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Şanlıurfa/1988
Telefon : 534 541 3762
e-mail : meltensuslu@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	Davut Zeki Akpınar ,Merkez,Ő.Urfa	2005
Üniversite :	Harran Üniversitesi,Merkez,Ő.Urfa	2011
Yüksek Lisans :	Harran Üniversitesi,Merkez,Ő.Urfa	2013

UZMANLIK ALANI

Analitik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

ÖZET

Bu çalışmada, camsı karbon elektrotlar poly (3-furoik asit) ve çok duvarlı karbon nanotüp ile asetaminofen' in 0.05 M LiClO₄ destek elektroliti içeren çözeltisinde pH 8.0, 0.1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri kullanılarak modifiye edildi. Poly (3-furoik asit)/MWCNT ile modifiye edilen camsı karbon

elektrot asetaminofen, askorbik asit ve dopaminin yükseltgenmesinde mükemmel bir elektrokatalitik etki gösterdi. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE' de asetaminofen'in yükseltgenmesinde yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Poly (3-furoik asit)/MWCNT ile modifiye edilen camsı karbon elektrot ACT 'in elektron transfer hızını da önemli ölçüde arttırdı. Yalın camsı karbon elektrot ile modifiye edilen elektrotlar karşılaştırıldığında ACT, DA, AA' in yükseltgenme pik potansiyellerinde katodik yönde ciddi bir kayma ortaya çıktı ve akım cevabında artış kaydedildi. Poly (3-furoik asit)/MWCNT/GCE yüzeyinde ACT' in pik akımı $9.6 \times 10^{-7} \text{ M} \sim 7.02 \times 10^{-6} \text{ M}$ konsantrasyon aralığında doğru orantılı olarak artmaktadır Bu modifiye elektrot sistemleri, ilaç örneklerine de başarıyla uygulandı. Modifiye elektrotlar, mükemmel bir hassasiyet ve kararlılığa sahiptir. Sonuçlar açıkça gösteriyor ki, önerilen metodlar, güvenilir, tekrarlanabilir ve hızlıdır.

SUMMARY

In this study , glassy carbon electrodes, poly (3 - furoic acid) and acetaminophen with multi-walled carbon nanotube of supporting electrolyte containing 0.05 M LiClO₄ solution pH 8.0, 0.1 M KCl solution was modified by using a cyclic voltammetry . Poly (3 - furoic acid) modified glassy carbon electrodes with acetaminophen , ascorbic acid and dopamine in the electrocatalytic oxidation of a

great effect. Poly (3 - furoic acid) / GCE in the oxidation of a asetaminofen'in high electrocatalytic activity. Poly (3 - furoic acid) modified glassy carbon electrodes with ACT of the electron transfer rate significantly increased . Glassy carbon electrode compared to electrodes with lean modified ACT , AC 's oxidation peak appeared in a major shift in cathodic potentials and the current response was increased . Poly (3 - furoic acid) / ACT GCE surface of peak current of $\sim 7.02 \times 10^{-6}$ M 9.6×10^{-7} M increasing in direct proportion to a concentration of the modified electrode systems, drug was successfully used in Examples . Modified electrodes , an excellent accuracy and stability. The results clearly show that the proposed methods are reliable, reproducible and fast.