

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN ANALİTİK UYGULAMALARI

Ayşegül KUTLUAY BAYTAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2009**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN ANALİTİK UYGULAMALARI

Ayşegül KUTLUAY BAYTAK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2009**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞİMGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Kimyasal Sensör Kavramı.....	5
2.2. Modifiye Elektrotlar.....	6
2.2.1. İletken polimerler.....	6
2.2.2. Elektrot kaplaması.....	9
2.2.3. Elektrokimyasal polimerleştirme.....	10
2.3. Voltametri.....	10
2.3.1. Dönüşümlü voltametri.....	13
2.3.2. Kare dalga voltametri.....	15
2.3.3. Voltametrizde hücre kurulumu ve elektrotlar.....	16
2.4. Saptama Sınırının Hesaplanması.....	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen camsı karbon elektrodun (GCE) hazırlanması.....	18
3.2.2. Poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen camsı karbon elektrodun (GCE) hazırlanması.....	21
3.2.3. Modifiye edilen GCE' lerin Saklanması.....	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	24
4.1. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE Yüzeyinde AA ve UA varlığında DA Tayini.....	24
4.1.1. Dopamin' in yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları	24
4.1.2. Tarama hızının DA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi	26
4.1.3. pH' nın DA' nın pik potansiyeline etkisi.....	27
4.1.4. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın saptanması.....	29
4.1.5. Askorbik asitin yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları	31
4.1.6. Tarama hızının AA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi.....	33
4.1.7. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA' nın saptanması.....	34
4.1.8. Urik asidin yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları.....	35
4.1.9. Tarama hızının UA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi.....	37
4.1.10. pH' nın UA' nın pik potansiyeline etkisi.....	38
4.1.11. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde UA' nın saptanması.....	38
4.1.12. DA' nın AA varlığında yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması.....	39
4.1.13. Sabit AA varlığında DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması.....	42
4.1.14. AA ve DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde eşzamanlı olarak saptanması.....	44

4.1.15. DA' nın AA ve UA varlığında yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması.....	45
4.1.16. Sabit AA ve UA konsantrasyonu varlığında DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması.....	46
4.1.17. AA, DA ve UA' nın poly (3- amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde eşzamanlı olarak saptanması.....	47
4.1.18. Poly (3- amino-1,2,4- triazol)/ GCE' nin gerçek numunelerde analitik uygulaması.....	48
4.2. Poly (3-aminopiridin)/ GCE Yüzeyinde Serotonin Varlığında DA Tayini.....	51
4.2.1. Dopamin' in yalın GCE ve poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları.....	51
4.2.2. Tarama hızının DA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi	52
4.2.3. pH' nın DA' nın pik potansiyeline etkisi.....	54
4.2.4. Poly (3- aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın saptanması.....	56
4.2.5. Serotoninin yalın GCE ve poly (3- aminopiridin)/ GCE yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışları.....	58
4.2.6. Tarama hızının 5- HT' nin pik potansiyeli ve pik akımına etkisi.....	60
4.2.7. pH' nın 5- HT' nin pik potansiyeline etkisi.....	61
4.2.8. Poly (3- aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin saptanması.....	63
4.2.9. DA' nın 5- HT varlığında yalın GCE ve poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde saptanması.....	64
4.2.10. Sabit 5-HT varlığında DA' nın poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde saptanması.....	65
4.2.11. Poly (3-aminopiridin)/ GCE' nin gerçek numunelerde analitik uygulaması.....	66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	68
5.1. Sonuçlar.....	68
5.2. Öneriler.....	70
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	75
ÖZET.....	76
SUMMARY.....	77

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN ANALİTİK UYGULAMALARI

Ayşegül KUTLUAY BAYTAK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2009, Sayfa:77

Bu çalışmada, poly (3-amino-1,2,4-triazol) ve poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotlar kullanılarak ilaç, kan ve idrar örneklerinde bulunan dopamin, serotonin, ürik asit ve askorbik asitin hızlı, güvenilir ve duyarlı bir şekilde saptanması için elektroanalitik yöntemler geliştirilmiştir. Poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot, 3-aminopiridin' in 0.05 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elektropolimerizasyonu ile dönüşümlü voltametri kullanılarak hazırlanmıştır. Poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot da, 3-amino-1,2,4-triazol' ün, pH 7.2, 0.2 M KCl çözeltisinde elektropolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. pH' ı 4.0 olan 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde, poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE, dopamin, askorbik asit ve ürik asitin yükseltgenmesinde mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Poly (3-aminopiridin)/ GCE ise pH 4.0, 0.1 M PBS' de dopaminin ve serotoninin yükseltgenmesinde mükemmel bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Ayrıca bu modifiye elektrotlar, türlerin yükseltgenme pik potansiyellerinde katodik yönde önemli bir kayma ve anodik pik akım cevaplarında büyük bir artış göstermiştir. Modifiye elektrot sistemleri ilaç, kan ve idrar örneklerine de başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar, önerilen yöntemlerin güvenilir, tekrarlanabilir ve hızlı olduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER; Elektrokimyasal sensör, 3-aminopiridin, 3-amino-1,2,4-triazol, dopamin ve serotonin

ABSTRACT

Msc.Thesis

ANALYTICAL APPLICATIONS OF ELECTROCHEMICAL SENSORS

Ayşegül KUTLUAY BAYTAK

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ASLANOGLU
Year: 2009 , Page:77

In this study, electroanalytical methods were developed for rapid, reliable and sensitive determination of dopamine, serotonin, uric acid and ascorbic acid in pharmaceuticals, blood and urine samples using poly (3-aminopyridine) modified glassy carbon electrode and poly (3-amino-1,2,4-triazole) modified glassy carbon electrode. The poly (3-aminopyridine) modified glassy carbon electrode was prepared by the electropolymerization of 3-aminopyridine in acetonitrile solution containing 0.05 M LiClO₄ using cyclic voltammetry. The poly (3-amino-1,2,4-triazole) modified glassy carbon electrode was also prepared by the electropolymerization of 3-amino-1,2,4-triazole in pH 7.2, 0.2 M KCl solution. The poly (3-amino-1,2,4-triazole) modified electrode exhibited an excellent catalytic activity towards the oxidations of dopamine, ascorbic acid and uric acid, the poly (3-aminopyridine) modified electrode also exhibited an excellent catalytic effect towards the oxidation of dopamine and serotonin. In addition, the modified electrodes, showed a remarkable shift of the oxidation potentials of species in the cathodic direction and a drastic enhancement of the anodic peak current response. The modified electrode system has successfully been applied to the pharmaceutical formulations, blood and urine samples. The results showed that the proposed methods are reliable, reproducible and rapid.

KEYWORDS: Electrochemical sensor, 3-aminopyridine, 3-amino-1,2,4-triazole, dopamine and serotonin

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her safhasında desteğini esirgemeyen ve bilgi birikimlerini benimle paylaşan çok değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet ASLANOĞLU' na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Aynı çalışma ortamını paylaştığım laboratuvar arkadaşlarım Sayın Serpil KESEROĞLU' na ve Sultan GÖKTAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman destekleyen ve yanımda olan çok kıymetli annem Yüksel KUTLUAY' a, babam Mahmut KUTLUAY' a, eşim Ahmet BAYTAK' a ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	12
Şekil 2.2. Bir dönüşümlü voltamogram.....	13
Şekil 2.3. Tersinir bir reaksiyon için bir kare dalga voltamogramı.....	15
Şekil 3.1. 0.01 M 3-amino-1,2,4-triazol' ün pH 7.2, 0.2 M KCl destek elektroliti içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5s. Tarama hızı: 100 mV/s...	19
Şekil 3.2. Poly (3- amino-1,2,4-triazol)/ GCE' nin pH' ı 4.0 olan 0.1 M PBS içinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5s. Tarama hızı: 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 mV/s.....	20
Şekil 3.3. 0.01 M 3- aminopiridin' in 0.05 M LiClO ₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde -1.5 V ile +2.5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 100 mV/s.....	22
Şekil 3.4. Poly (3-aminopiridin)/ GCE' nin pH 4.0, 0.1 M PBS içinde aktifleştirme sonunda elde edilen dönüşümlü voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. tarama hızı: 50 mV/s.....	23
Şekil 4.1. 1.5x10 ⁻⁵ M DA' nın yalnız GCE (a) ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	24
Şekil 4.2. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 1.5x10 ⁻⁵ M DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ 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: 5s.	26
Şekil 4.3. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik akımına tarama hızının etkisi.....	27
Şekil 4.4. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 1.5x10 ⁻⁵ M DA' nın farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları. Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit PBS. pH' ları: 9.0; 8.0; 7.2; 6.0; 5.0; 4.0.....	28
Şekil 4.5. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik potansiyeline pH etkisi.....	29
Şekil 4.6. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 1.5x10 ⁻⁵ M DA' ya ait kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential : 20 mV. Amplitude: 25 mV.....	30
Şekil 4.7. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın artan konsantrasyonlarına karşı kare dalga voltametri ile alınan pik akımları grafiği. DA konsantrasyonları: 3.0x10 ⁻⁶ M, 6.0x10 ⁻⁶ M, 9.0x10 ⁻⁶ M, 1.2x10 ⁻⁵ M, 1.5x10 ⁻⁵ M, 1.8x10 ⁻⁵ M. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV.....	31
Şekil 4.8. 5.0x10 ⁻⁵ M AA' nın yalnız GCE (a) ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	32
Şekil 4.9. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 5.0 x10 ⁻⁵ M AA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ 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: 5s..	33
Şekil 4.10. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA' nın artan konsantrasyonlarına karşı kare dalga voltametri ile alınan pik akımları grafiği. AA konsantrasyonları: 2.5x10 ⁻⁵ M, 5.0x10 ⁻⁵ M, 7.5x10 ⁻⁵ M, 1.0x10 ⁻⁴ M, 1.25x10 ⁻⁴ M 1.5x10 ⁻⁴ M. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential 20 mV. Amplitude:25 mV.....	34
Şekil 4.11. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 5.0x10 ⁻⁵ M AA' ya ait kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV	35
Şekil 4.12. 7.5x10 ⁻⁵ M UA' nın yalnız GCE (a) ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	36

Şekil 4.13. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 7.5×10^{-5} M UA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/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: 5s.....	37
Şekil 4.14. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 7.5×10^{-5} M UA' nın kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV.....	39
Şekil 4.15. 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA' nın Yalın GCE (a), poly (3-amino-1,2,4-triazol) / GCE (b) yüzeyinde dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	40
Şekil 4.16. 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA karışımının poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE'de kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential:20mV, amplitude: 25 mV.....	41
Şekil 4.17. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 5.0×10^{-5} M sabit AA konsantrasyonuna karşı DA' nın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. DA konsantrasyonları: 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s.....	42
Şekil 4.18. 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' de farklı tarama hızlarına ait 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. pH 4.0 Destek elektrolit: 0.1 M PBS.....	43
Şekil 4.19. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA ve DA' nın artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları. AA konsantrasyonları: 2.5×10^{-5} M, 5.0×10^{-5} M, 7.5×10^{-5} M, 1.0×10^{-4} M, 1.3×10^{-4} M DA konsantrasyonları; 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV.....	44
Şekil 4.20. 5.0×10^{-5} M AA , 1.5×10^{-6} M DA ve 7.5×10^{-5} M UA' nın yalın GCE (a), Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeyinde dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	45
Şekil 4.21. Poly (3- amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 5.0×10^{-5} M AA ve 7.5×10^{-5} M UA sabit konsantrasyonunda DA' nın artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları. pH 4.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Frekans 10 Hz. Step potential:20 mV. Amplitude: 25 mV. DA konsantrasyonları: 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M.....	47
Şekil 4.22. Poly (3- amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA, DA ve UA' nın eşzamanlı artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları. pH 4.0 Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential:20 mV. Amplitude: 25 mV.....	48
Şekil 4.23. 1.5×10^{-5} M DA' nın yalın GCE (b) ve poly (3-aminopiridin)/GCE (c) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları.(a) modifiye elektrodun background voltamogramıdır. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	51
Şekil 4.24. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 1.5×10^{-5} M DA' nın poly (3-aminopiridin)/ 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 (f) 175 mV/ s (g) 200 mV/ s (h) 225 mV/ s (I) 250 mV/ s. Denge zamanı: 5 s.....	53
Şekil 4.25. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik akımına tarama hızının etkisi	54
Şekil 4.26. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 1.5×10^{-5} M DA' nın farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları. Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH' ları: 8.0; 7.2; 6.0; 5.0; 4.0.....	55
Şekil 4.27. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik potansiyeline pH etkisi.....	56
Şekil 4.28. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.....	57

Şekil 4.29. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın artan konsantrasyonlarına karşı dönüşümlü voltametri ile alınan pik akımları grafiği. DA konsantrasyonları; 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M, 1.8×10^{-5} M, 2.1×10^{-5} M, 2.4×10^{-5} M, 2.7×10^{-5} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s.....	58
Şekil 4.30. 2.1×10^{-5} M 5-HT' nin yalın GCE (a) ve poly (3-aminopiridin)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	59
Şekil 4.31. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 2.1×10^{-5} M 5- HT' nin poly (3-aminopiridin)/ 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 (f) 175 mV/s (g) 200 mV/ s (h) 225 mV/ s (I) 250 mV/ s. Denge zamanı: 5 s.....	60
Şekil 4.32. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin pik akımına tarama hızının etkisi.	61
Şekil 4.33. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 2.1×10^{-5} M 5- HT' nin farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH' ları: 8.0; 7.2; 6.0; 5.0; 4.0.....	62
Şekil 4.34. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin pik potansiyeline pH etkisi.....	63
Şekil 4.35. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. 5- HT konsantrasyonları: 1.5×10^{-6} M, 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s.....	64
Şekil 4.36. 2.9×10^{-6} M 5- HT ve 1.5×10^{-6} M DA' nın yalın GCE (a), Poly (3-aminopiridin) / GCE (b) yüzeyinde dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s.....	65
Şekil 4.37. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5.0×10^{-5} M sabit 5-HT konsantrasyonuna karşı DA' nın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. DA' nın pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol) \ GCE' de önerilen reaksiyonu	25
Çizelge 4.2. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE sisteminin DA iğnelere uygulanması.....	49
Çizelge 4.3. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE sisteminin idrar numunelerine uygulanması	50
Çizelge 4.4. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE sisteminde 1.0×10^{-4} M UA' nın saptanmasında diğer muhtemel girişimcilerin pik akımları üzerindeki etkileri.....	50
Çizelge 4.5. DA' nın pH 4.0' da poly (3-aminopiridin) \ GCE' de önerilen reaksiyonu....	52
Çizelge 4.6. 5-HT' nin pH 4.0' da poly (3-aminopiridin) \ GCE' de önerilen reaksiyonu	62
Çizelge 4.7. Poly (3-aminopiridin)/ GCE ile kan örneklerinin analizi.....	67

SİMGELER DİZİNİ

GCE	Karbon Cam Elektrot
DA	Dopamin
5-HT	Serotonin
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
AA	Askorbik Asit
UA	Ürik Asit

1. GİRİŞ

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.

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

Serotonin [5- Hydroxytryptamine] ya da (5- HT) beyinde çokça salgılanan ve sıcaklık ayarlaması, depresyon, endokrin düzenlenmesi, karaciğer yenilenmesi, kas kontraksiyonu gibi çeşitli farmakolojik, fiziksel ve biyolojik olaylarda çok önemli bir rol oynayan bir monoamin bileşik ve nörotransmitter maddedir. Ayrıca serotonin diğer monoamin moleküller ile duygusal sinir sisteminde de önemli bir rol oynar.

Canlı sistemlerdeki girişimci türlerin varlığı canlılar üzerinde yapılan çalışmalarda dopamin ve serotoninin eş zamanlı olarak saptanmasında karşılaşılan başlıca problemdir. Biyolojik sistemlerde dopamin ve serotonin birarada bulunduğundan dopamin ve serotoninin eş zamanlı olarak saptanması önemlidir. Bu amaçla, fluorometri, HPLC, elektrokimyasal metodlar, kulometri, kapiler elektroforez, TLC, voltametri, kütle ve fluorescent spektroskopisi gibi çok sayıda

metod dopamin ve serotonin konsantrasyonunun diğer girişimci türler varlığında eş zamanlı olarak saptanması için kullanılmaktadır.

Askorbik Asit ve Ürik Asit gibi biyolojik maddelerin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu gerçek numunelerde, elektrokimyasal metodlar ile dopaminin saptanmasında büyük bir engelle karşılaşılmaktadır. Çünkü yalın elektrotlarda askorbik asit, dopaminin yükseltgendiği potansiyelde girişim yapmaktadır.

Ürik Asit, pürin metabolizmasının son oksidasyon ürünüdür. Ürik asit konsantrasyonundaki önemli değişimler gut, hiperurisemi ve Lesh_Nyhan sendromu gibi ciddi hastalıklara yol açar. Bundan dolayı insan kanındaki veya diğer örneklerdeki ürik asitin doğru saptanması birçok hastalığın teşhisinde önemli bir belirteçtir. Bu yüzden birçok araştırmacı ürik asitin saptanması için doğru, duyarlı ve basit bir yöntem geliştirmeye yönelmişlerdir. Kimyasal modifiye elektrotların kullanımı bu problem için umut verici bir yaklaşımdır.

Basit ve kolay yenilenebilen yüzeyler hazırlamak için çalışma elektrodu olarak yaygın bir şekilde karbon elektrot kullanılmaktadır. Karbon genel olarak kullanılan elektrot materyallerinin aksine biyolojik dokularla daha çok uyumlu olma eğilimi göstermektedir. Lazer aktivasyonu, sıcaklık muamelesi, çeşitli seçici membranlar, polimer filmler gibi elektrot yüzeyinin modifikasyonunu içeren karbon temelli elektrotların seçiciliğini iyileştirmek için çeşitli yollar izlenmektedir. Çünkü özellikle polimer modifiye elektrotlar apayrı avantajlar sağlar ki; bunlar yüksek katalitik etki, iyi kararlılık, tekrarlanabilirlik, yüksek hassasiyet, kolay hazırlanabilme ve geniş potansiyel aralığında çalışma imkanlarıdır. Bununla birlikte çeşitli tipteki modifikasyonlar, kendilerine özgü avantajlar ve sınırlamalar getirmektedir. Bu yüzden halen kararlılığı geliştirme, basit ve yeterli bir sensörle serotonin ve askorbik asit varlığında dopaminin yüksek hassasiyet ve seçicilikle karakterizasyonunu içeren istekler yönünde çaba harcanmakta ve bu doğrultuda çalışmalar yapılmaktadır.

Başta dopamin olmak üzere canlı organizmada sinir iletimini sağlayan bu maddelerin konsantrasyonlarındaki artma veya azalma geri dönüşü olmayan şizofreni ve parkinson gibi hastalıklara yol açtığından dolayı, bu tür ilaçların doğru ve hassas bir yöntemle saptanması hem bilimsel hem de tıbbi açıdan önemlidir. Bu çalışmada, camsı karbon elektrotları, çeşitli maddelerin elektropolimerizasyonu ile modifiye edilerek yeni elektrokimyasal sensörler elde edilmiştir. Elde edilen bu sensörler, normal elektrotlarla saptanması oldukça güç olan sinir iletimini sağlayan klinik açıdan büyük önemi olan bu moleküllerin hem elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için kullanılmış hem de sinirsel iletimi sağlayan bu moleküllerin doğru, duyarlı, tekrarlanabilir ve hızlı bir şekilde saptanmasına uygulanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Sinir iletimini sağlayan katekolaminlerin saptanması ve ölçülmesi duyuşal sinir sistemi aktivitesinin değerlendirilmesine ve birçok hastalığın teşhisini kolaylaştırmaya olanak verir (Fotopoulou ve ark., 2002). Dopamine (DA) ve norepinephrine (NE) gibi merkezi sinir sisteminde iletimi sağlayan biyokimyasal maddelerin konsantrasyonlarındaki ani değişmeler yaşamı etkiler. Özellikle, dopamin konsantrasyonundaki azalma veya artma, DNA' daki tahribatın önlenemediği şizofreni ve parkinson gibi hastalıklara yol açar (Anderson ve ark., 2003; Wightman ve ark., 1988; Dayton ve ark., 1980; Raj ve ark., 2003; Wang ve ark., 2001). Bu nedenle bir çok bilim insanı biyokimyasal açıdan önemli olan ve sinir iletimini sağlayan bu tür moleküllerin saptanması üzerine yoğunlaşmıştır (Zen ve ark., 2004; Zhao ve ark., 2001; Jin ve ark., 2004; Zhao ve ark.; 2002; Zhu ve ark., 1999). Bu tür moleküllerin saptanması için genel olarak, HPLC (Waarmann ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2003; Li ve ark., 2003), florometri (Yang ve ark., 1998; Salem, 1999; Zhu ve ark., 2003) ve spektrofotometrik (Nagaraja ve ark., 2001) yöntemlerle kullanılmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal olarak aktif olmasından dolayı, sinir iletimini sağlayan moleküllerin tayini elektrokimyasal yöntemlerle de gerçekleştirilebilir. Ancak, askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA) bu tür moleküller ile birlikte bulunduğunda tayini bozar (Fang ve ark., 1999; Kumar ve ark., 2005). Özellikle AA, bu tür ilaçlara benzer elektrokimyasal davranış göstererek birbirlerine yakın potansiyellerde yükseltgenirler (Zhao ve ark., 2002; Zen ve ark., 2004). Bu nedenle normal bir elektrot ile bu tür ilaçların tayinini yapmak mümkün değildir.

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 çözümüleme 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 gelişimlerdeki 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

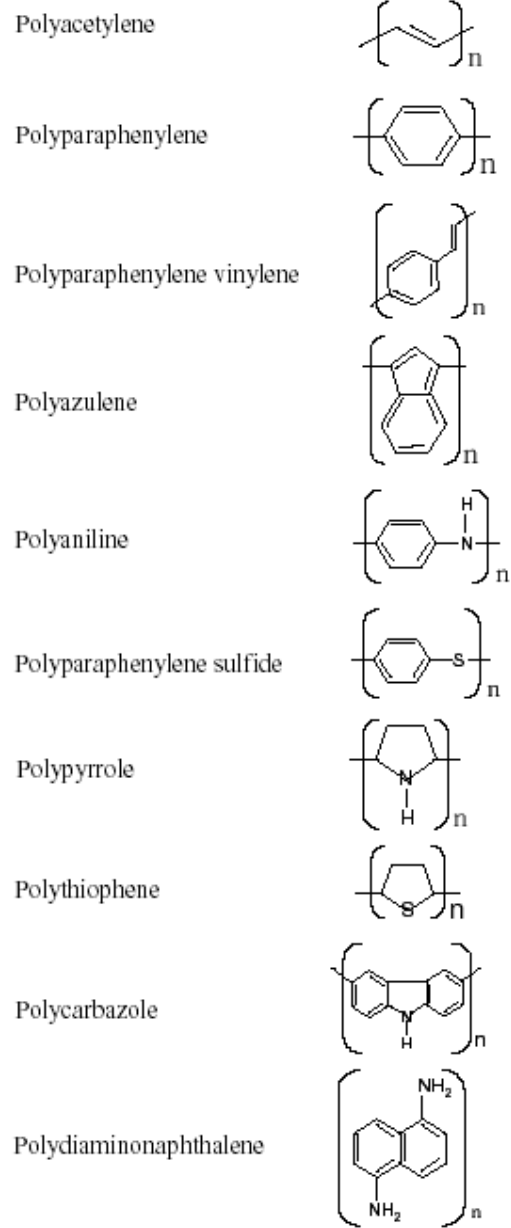
Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden veya dışarıdan bir etkiyle tutunur. Elektrot yüzeyindeki bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi mevcut olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot 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, elektronötrallitenin korunması için karşıt iyonlar katılmaktadır. Zira, filmin elektronötrallitesinin 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 doygun 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.) değiştirerek morfolojik değişimlerin aydınlatılması ve böylece polimer tabakasının özelliklerine varılması amaçlanmalıdır. En çok bilinen bazı iletken polimerlerin isimleri ve kimyasal yapı formülleri verilmiştir.



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.

2.3. Voltametri

Bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlarda, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi ile analiz 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

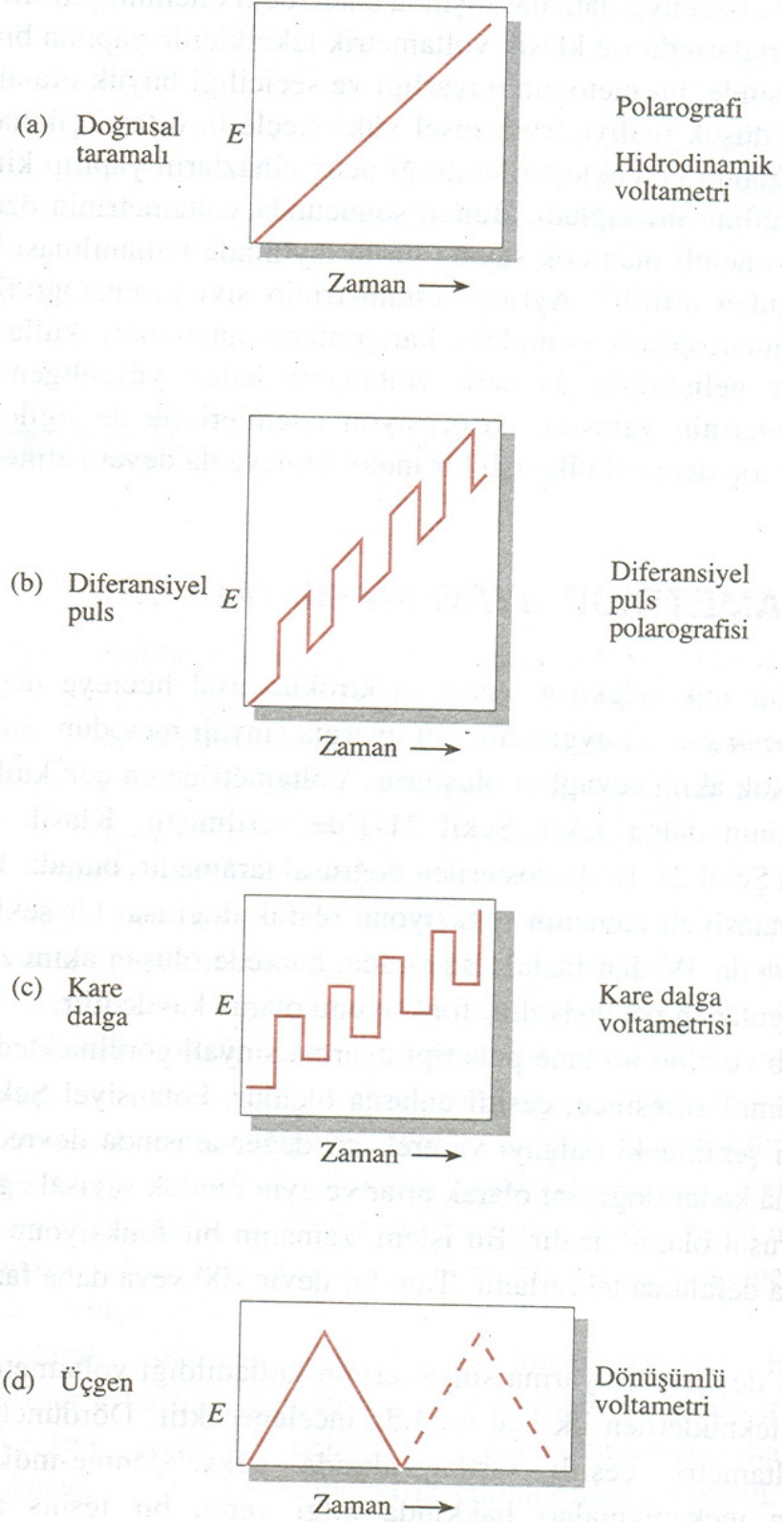
veya daha küçük olan mikroelektrotlardır. Voltametri, kimyacılar tarafından, çeşitli ortamlarda meydana gelen (a) yükseltgenme - indirgenme olaylarının incelenmesi (b) yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının incelenmesi ve (c) kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi temel çalışmalar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Voltametri, 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 2.1.' de bu sinyallerin en basiti, çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal olarak değiştiği 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 voltametrimin 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 E^0 ise standart elektrot potansiyelidir.

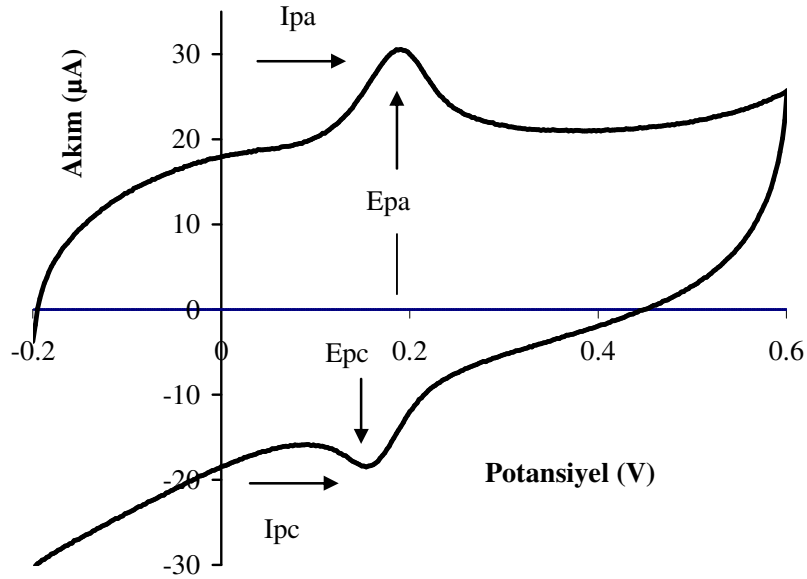


Şekil 2.1. Voltametricte kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

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 2.1d' 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 2.2.' 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 2.2. 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 yöndekine 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 2.2. 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.

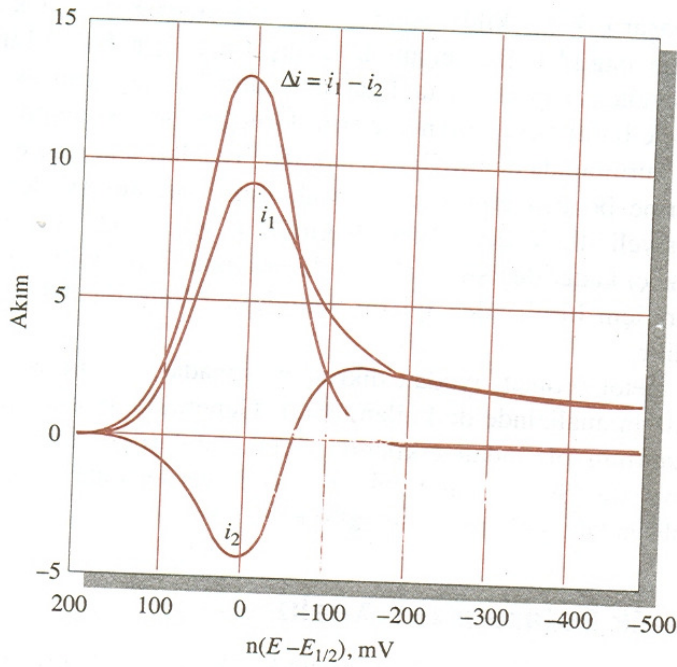
Nicel bilgi için, Randles-Sevcik eşitliği kullanılır. 25 °C'da bu eşitlik aşağıda verilmiştir:

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

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

2.3.2. Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı olan bir puls voltametri tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms' den daha kısa bir sürede elde edilir. Şekil 2.1c' de kare dalga voltametrisinde Şekil 2.1b' deki puls'un Şekil 2.1a 'daki basamak sinyali üzerine binmesiyle elde edilen uyarma sinyali görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın uzunluğu ve puls periyoduda eşittir. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı (ΔE_s) genellikle 10 mV civarındadır. Puls büyüklüğü $2E_{sw}$ ise, genellikle 50 mV' dur. Sistemin bu şartlar altında çalıştırılması 200 Hz'lik puls frekansına karşılık gelir ve bu durumda 1V' luk bir tarama 0.5 s' de yapılır.



Şekil 2.3. Tersinir bir reaksiyon için bir kare dalga voltamogramı

Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak kadar büyüktür. Böylece Şekil 2.3.' te gösterilen ileri puls bir katodik akımı (i_1) geri puls da bir anodik akımı (i_2) gösterir. Genellikle, kare dalga voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı, I, grafiğe geçirilir. Bu fark derişimle doğru orantılıdır. Pik potansiyeli de yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir. Ölçüm son derece hızlı

olduğundan birkaç voltametik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak mümkündür.

2.3.3. Voltametrde hücre kurulumu ve elektrotlar

Voltametik 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. Voltametrde, elektrotlar voltamogram alınırken, statik ve karıştırılmayan bir çözeltide bulunur.

Çalışma elektrotları genellikle, camısı karbon, altın ve platinden yapılır. Elektrotlar, genellikle 1 mm ile 3 mm çapında imal edilir. Dönüşümlü voltametik 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, doymun 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

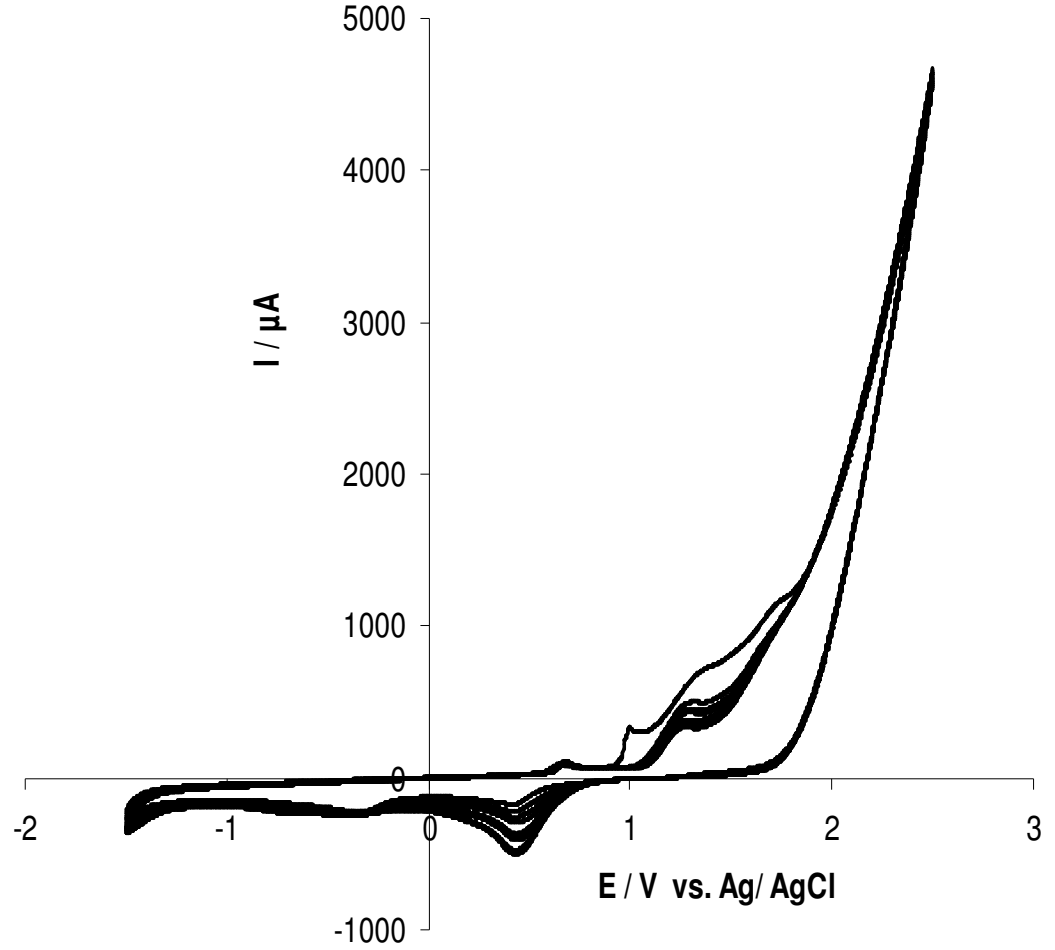
Dopamin, serotonin, askorbik asit, ürik asit, 3-amino-1,2,4-triazol, 3-aminopiridin, Fluka (Almanya) firmasından alındı. Potasyum klorür, LiClO₄, asetonitril ise, Merck (Almanya) firmasından alındı. Bunların dışındaki diğer bütün kimyasallar da, Merck (Almanya) ve Fluka (Almanya) firmalarından alındı. Dopamin ve Dopamin Fresenius ampul ilaçları çeşitli eczanelerden satın alındı. Kullanılan kan örnekleri Şanlıurfa Devlet Hastanesi'nden temin edildi. Dopamin, serotonin, askorbik asit, ve ürik asit çözeltileri pH 4.0, 0.1 M fosfat tamponunda (PBS) hazırlandı. 3-amino-1,2,4-triazol, pH 7.2, 0.2 M KCl çözeltisi kullanılarak hazırlandı. 3-aminopiridin ise 0.05 M LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde hazırlandı. Deneylerde bidestile su kullanıldı. Ayrıca hücrede bulunan çözeltiden her defasında saf azot gazı geçirildi. Voltametrik deneyler (Software paket 4.9) Eco-Chemie Autolab PGSTAT 12 potentiostat/ galvanostat (Utrecht, The Netherlands) kullanılarak yapıldı. Camısı 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. Poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen camısı karbon elektrodun (GCE) hazırlanması

Elektrokimyasal modifikasyondan önce, yalın camısı karbon elektrot (GCE), bir temizleme pedinde 0.05µm boyutundaki alümina ile temizlendi. Saf su ile yıkandıktan sonra 1:1 HNO₃ ve aseton çözeltisine daldırıldı. Sonra tekrar 10 dakika suda bekletildi. Elektrot temizlendikten sonra, pH'ı 4.0 olan PBS içinde -0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri uygulanıp 5 defa tarama yapılarak GCE aktifleştirildi. Daha sonra GCE, 0.01 M 3-amino-1,2,4-triazol'ün pH 7.2, 0.2 M KCl çözeltisine daldırıldı ve -1.5 V ile +2.5 V arasında dönüşümlü voltametri ile 25 tarama yapıldı. Modifiye edilen elektrot oda şartlarında 20 dk bekletildikten sonra

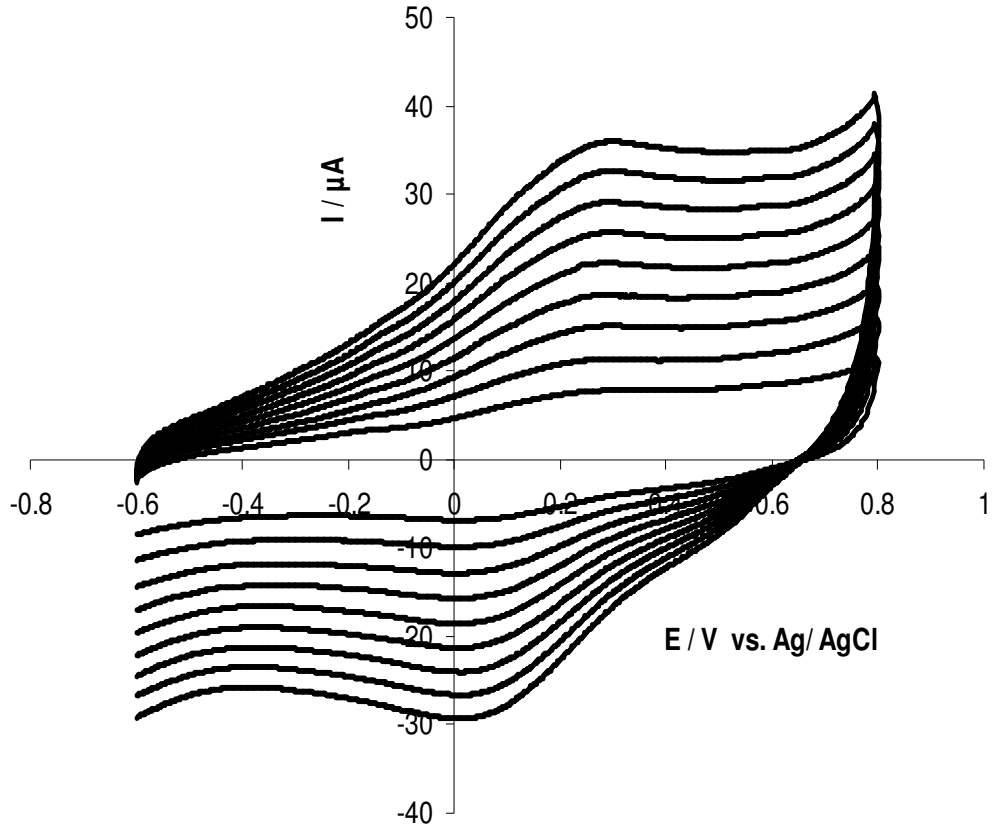
bidestile su ile yıkandı. Sonra bu modifiye GCE, pH' ı 4.0 olan 0.1 M PBS' de 100 mV/sn' de - 0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri ile elektroaktif hale getirildi. pH 7.2, 0.2 M KCl çözeltisinde, 0.01 M 3- amino-1,2,4-triazol' ün -1.5 V ile +2.5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.1.' de verilmiştir.



Şekil 3.1. 0.01 M 3- amino-1,2,4- triazol' ün pH 7.2, 0.2 M KCl destek elektroliti içeren çözeltideki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 100 mV/ s

Şekil 3.1.' de görüldüğü gibi, 3-amino-1,2,4-triazol 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-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' nin pH' ı 4.0 olan 0.1 M PBS içinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5s. Tarama hızı: 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 mV/s

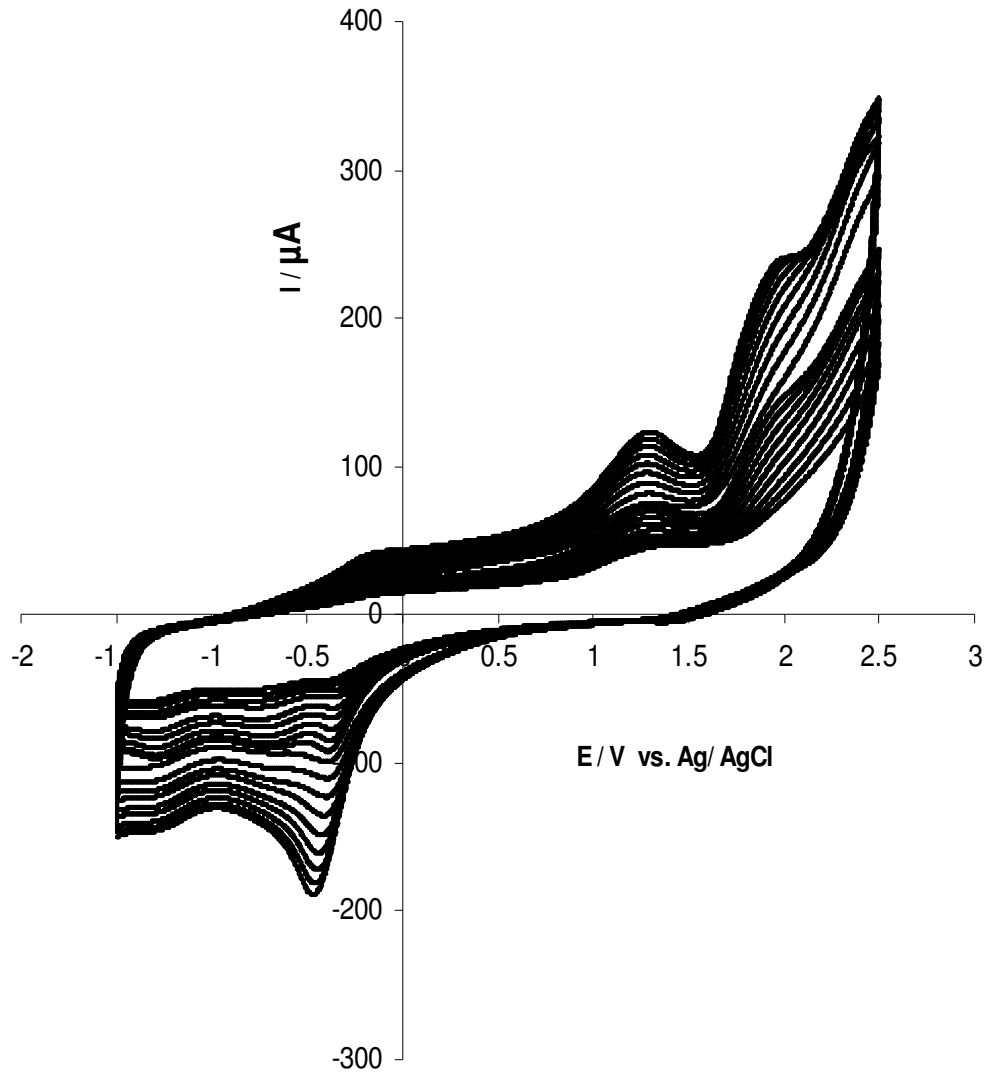
Şekil 3.2.' de 3-amino-1,2,4-triazol ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki 50 ile 250 mV/ s aralığındaki farklı tarama hızlarına ait dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Burada fosfat tamponu içindeki modifiye elektrodun akımı, tarama hızıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu olay yüzey

kontrollü bir prosesi işaret ederek, yüzeyde bir polimer film tabakasının varlığını kanıtlamıştır.

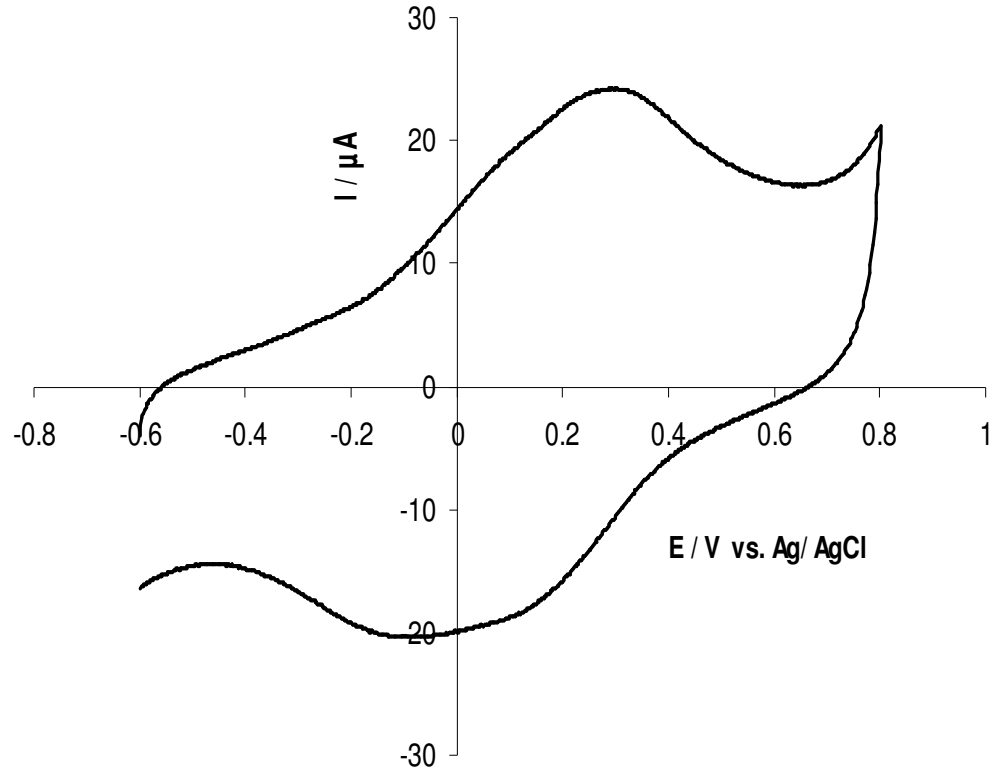
3.2.2. Poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen camı karbon elektrodun (GCE) hazırlanması

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 çözeltisine daldırıldı. Sonra tekrar 10 dakika suda bekletildi. Elektrot temizlendikten sonra, pH' ı 4.0 olan PBS içinde -0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri uygulanıp 5 defa tarama yapılarak GCE aktifleştirildi. Daha sonra GCE, 0.01 M 3-aminopiridin' in, 0.05 M LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisine daldırıldı ve -1.5 V ile +2.5 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 4.0 olan 0.1 M PBS' de 100 mV/sn' de - 0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltametri ile elektroaktif hale getirildi. 0.05 M LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde 0.01 M 3-aminopiridin' in, -1.5 V ile +2.5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.3.' te verilmiştir.

Şekil 3.4.' te ise 3-aminopiridin ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun pH 4.0, 0.1 M PBS içinde aktifleştirildikten sonra tarama hızının 50 mV/s ve potansiyel aralığının -0.6 V ile 0.8 V olduğu bir dönüşümlü voltamogram gösterilmiştir. Fosfat tamponu içindeki poly (3-aminopiridin) GCE akımı, tarama hızıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu olay adsorbsiyon kontrollü bir prosesi göstererek, yüzeyde bir polimer film tabakasının varlığını kanıtlamıştır.



Şekil 3.3. 0.01 M 3- aminopiridin' in 0.05 M LiClO₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilisinde -1.5 V ile +2.5 V aralığındaki dönüşümlü voltamogramları. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 100 mV/s



Şekil 3.4. Poly (3-aminopiridin)/ GCE' nin pH 4.0, 0.1 M PBS içinde aktiveleme sonunda elde edilen dönüşümlü voltamogramı. Denge zamanı: 5s. Tarama hızı: 50 mV/s

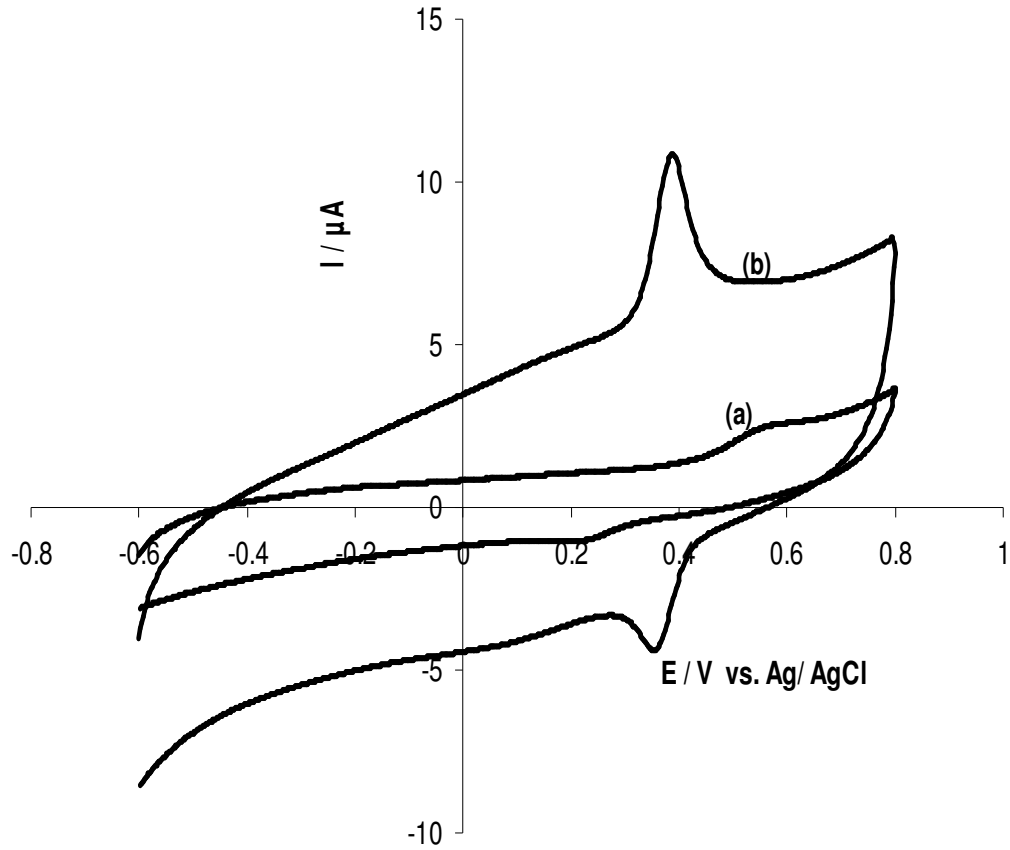
3.2.3. Modifiye edilen GCE' lerin saklanması

Bu çalışmada, hazırlanan bu poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE ve poly (3-aminopiridin)/ 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- amino-1,2,4 triazol)/ GCE Yüzeyinde AA ve UA varlığında DA Tayini

4.1.1. Dopamin' in yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları

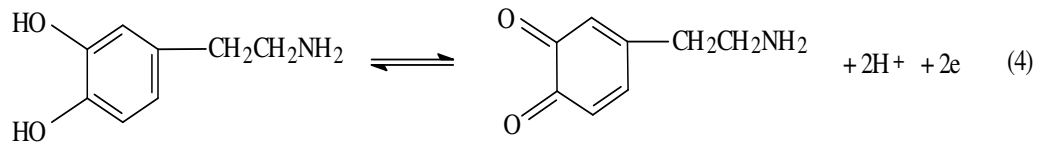


Şekil 4.1. 1.5×10^{-5} M DA' nın yalın GCE (a) ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s

0.1 M pH' ı 4.0 olan PBS' de, yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen GCE yüzeyinde DA' nın dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.1.' de verilmiştir.

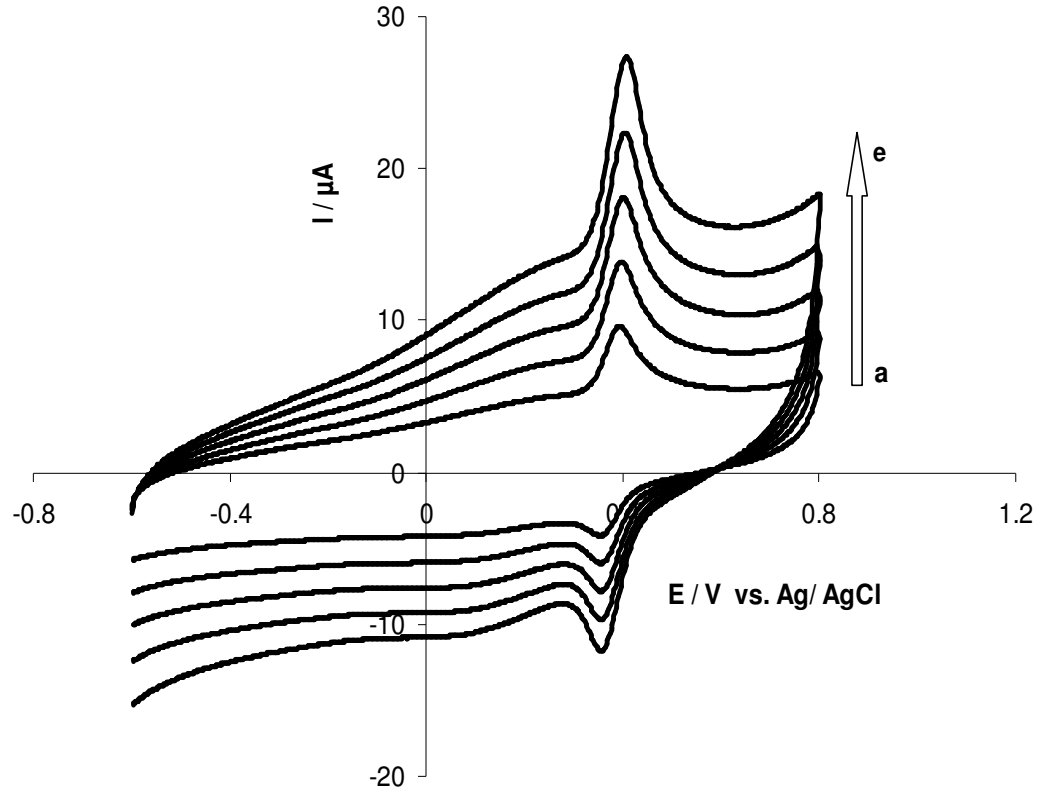
Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın elektrokimyasal cevabı büyük oranda artma göstermiştir. Yalın GCE yüzeyinde, DA 0.574 V civarında bir yükseltgenme piki verirken, indirgenme piki 0.213 V civarında gerçekleşmiştir. Pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p) 360 mV civarındadır. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde ise, yükseltgenme $E_{pa} = +0.390$ V civarında gerçekleşirken, indirgenme ise $E_{pc} = +0.360$ V olarak ortaya çıkmıştır. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA için pik potansiyelleri arasındaki fark, $\Delta E_p = 30$ mV olarak hesaplanmıştır. Bu da, poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen elektrodun DA' nın elektron transfer hızını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca modifiye elektrot yüzeyinde pik akımının da 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.' de görüldüğü gibi, 0.1 M PBS' de pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde sadece bir redoks çifti gözlenmiştir. 0.1 M PBS' de pH 4.0' da, poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın yükseltgenmesinin 0.390 V' de, indirgenme potansiyelinin ise 0.360 V' de gerçekleştiği gözlenmiştir. Pik potansiyelleri arasındaki fark 30 mV olarak hesaplanmıştır. Bu durum, pH 4.0' da DA' nın sadece dopaminequinone oluşturmak üzere sadece $2e^-$ ile tersinir olarak yükseltgendiğini göstermiştir. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da önerilen DA reaksiyonu tasarımı Çizelge 4.1.' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 0.1 PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde önerilen Dopamin (DA) reaksiyonu

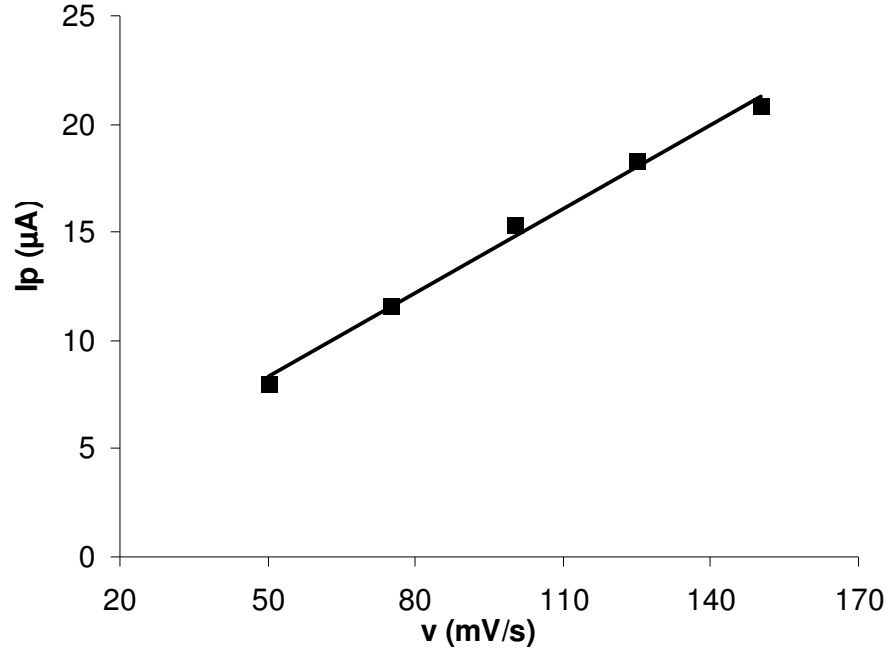


4.1.2. Tarama hızının DA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

Tarama hızının, poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın elektrokimyasal 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 DA' nın 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.



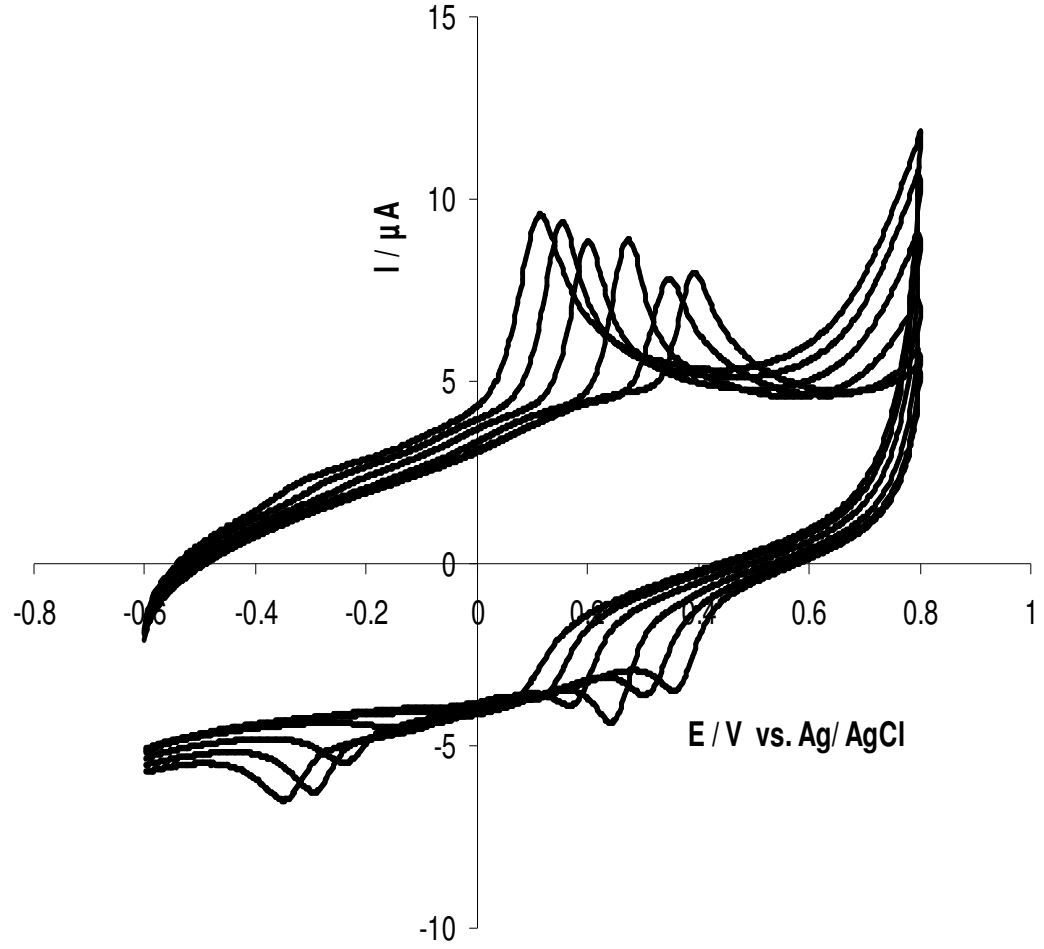
Şekil 4.2. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 1.5×10^{-5} M DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: (a) 50 mV/s (b) 75 mV/s (c) 100 mV/s (d) 125 mV/s (e) 150 mV/s. Denge zamanı: 5 s



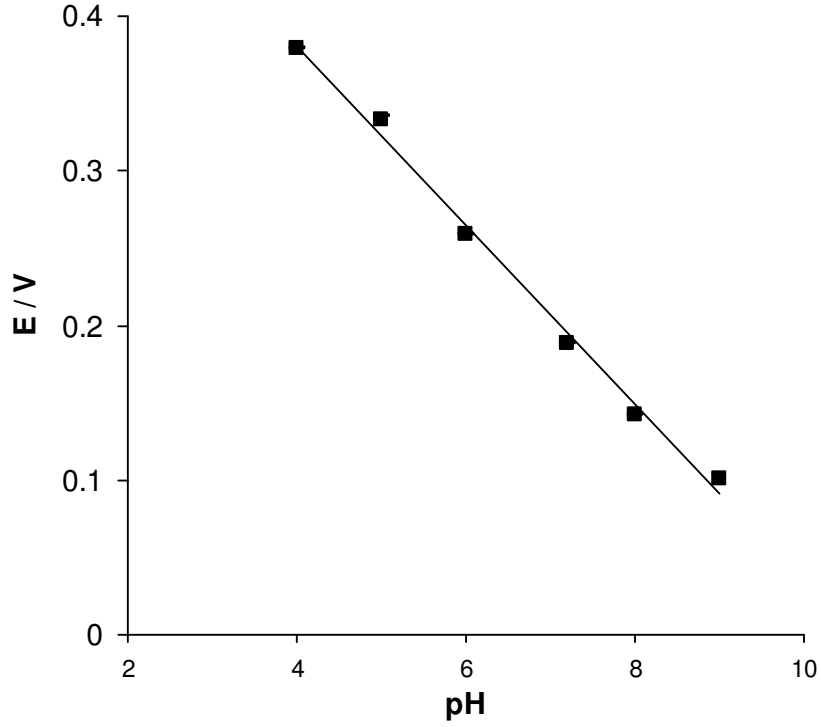
Şekil 4.3. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik akımına tarama hızının etkisi

4.1.3. pH' nın DA' nın pik potansiyeline etkisi

Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik potansiyeline pH etkisi 0.1 M PBS tamponunda incelendi. PBS' nin pH değeri ve DA' nın yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki Şekil 4.5.' te verilmiştir. Çözeltinin pH' ı artıkça DA' nın pik potansiyelinin negatif yöne doğru kaydığı Şekil 4.4.' te verilen dönüşümlü voltamogramlarda gösterilmiştir. Bu durum, DA' nın redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme sırasında proton transferi içerdiğini göstermektedir. Şekil 4.5.' in eğimi yaklaşık 58.1 mV/ 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-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 1.5×10^{-5} M DA' nın farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları. Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit PBS. pH' ları: 9.0; 8.0; 7.2; 6.0; 5.0; 4.0

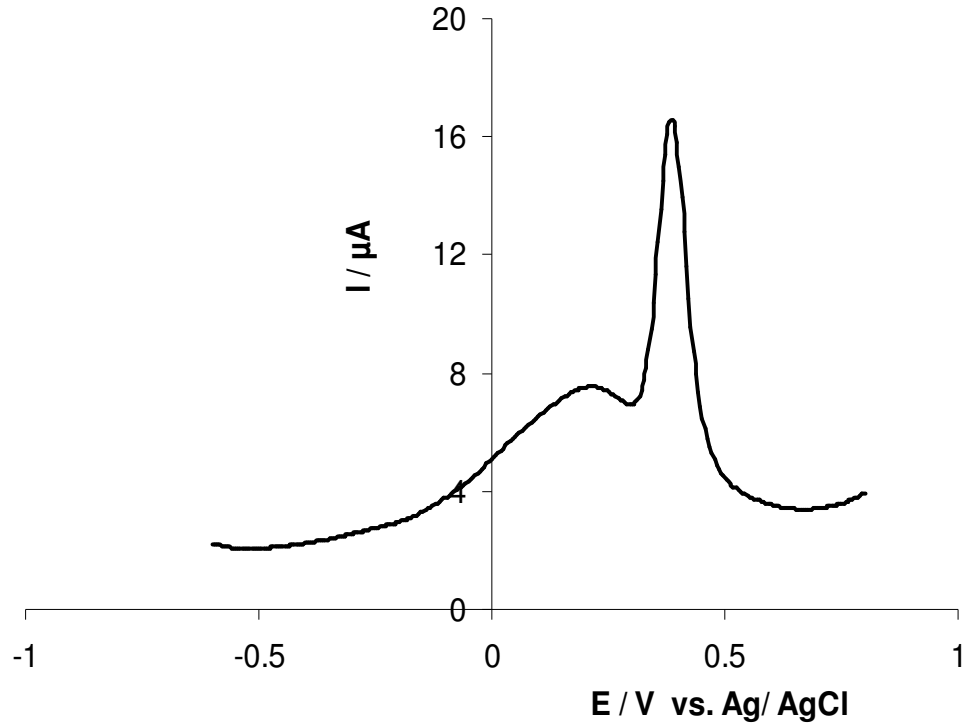


Şekil 4.5. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik potansiyeline pH etkisi

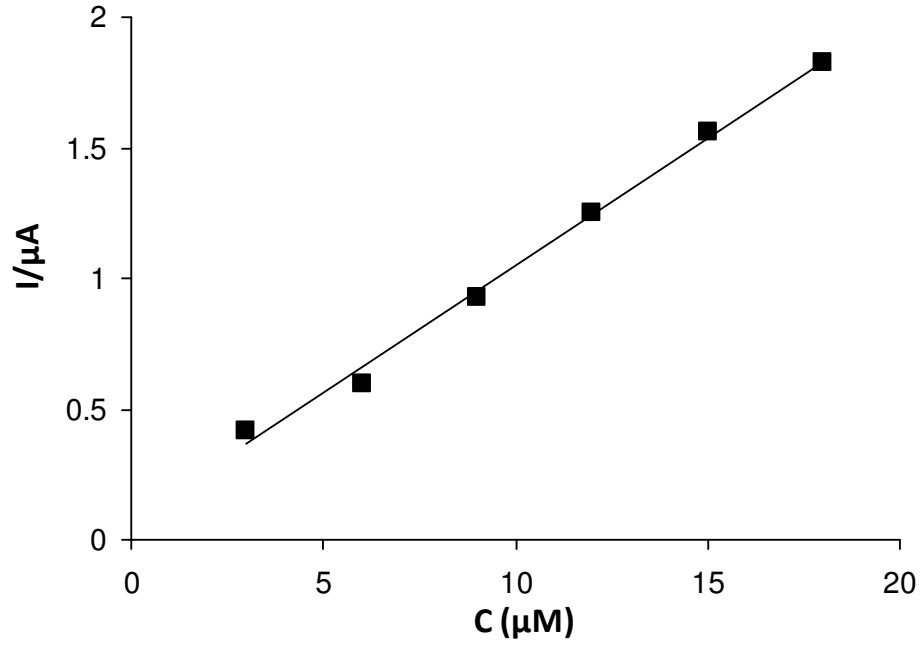
4.1.4. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın saptanması

Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın saptanması kare dalga voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da, poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın, farklı konsantrasyonlarının kare dalga voltamogramları alınmıştır. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' de DA' nın anodik pik akımı 1.0×10^{-6} M ~ 1.0×10^{-4} M aralığında doğrusaldır. Şekil 4.7.' de elde edilen kalibrasyon grafiği için, korelasyon katsayısı 0.9994 olan $I_{pa} (\mu A) = 0.07331 + 0.0976C (\mu M)$ kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. DA' nın saptama limiti 3.8×10^{-8} M' dir. 1.5×10^{-5} M DA için, 10 taramanın bağıl standart sapması (RSD %) % 2.3' tür. Bu durum, poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen GCE' nin tekrarlanabilirliğinin mükemmel olduğunu göstermiştir.

Şekil 4.6.' da 1.5×10^{-5} M DA' nın pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki bir kare dalga voltamogramı verilmiştir. Bu şekilde sürekli artan konsantrasyonlarda DA ortama eklenerek DA konsantrasyonuna karşı okunan pik akımlarıyla çizilen Şekil 4.7.' deki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.6. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 1.5×10^{-5} M DA' ya ait kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV

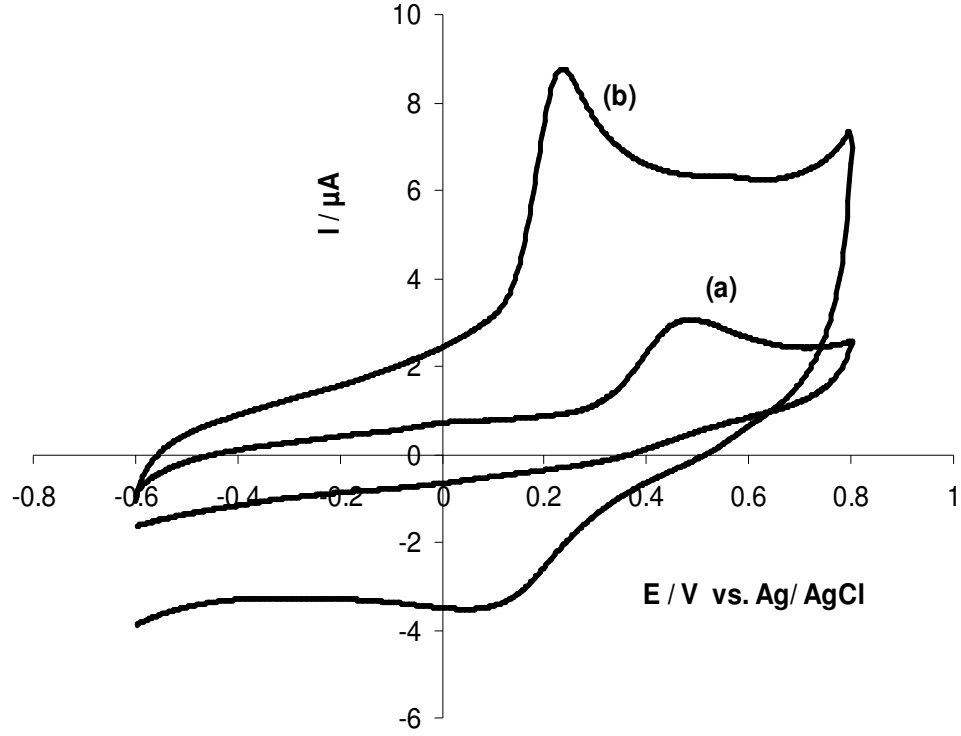


Şekil 4.7. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın artan konsantrasyonlarına karşı kare dalga voltametri ile alınan pik akımları grafiği . DA konsantrasyonları: 3.0×10^{-6} M, 6.0×10^{-6} M, 9.0×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M, 1.8×10^{-5} M. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV

4.1.5. Askorbik asitin yalın GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları

Şekil 4.8.' de pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki askorbik asitin yalın ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. 5.0×10^{-5} M askorbik asit yalın GCE yüzeyinde 0.490 V civarında geniş, yayvan bir yükseltgenme piki vermiştir. Ancak poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde hem pik akımında hem pik potansiyelinde ciddi bir fark olduğu gözlenmektedir. Modifiye edilmiş GCE yüzeyinde askorbik asit 0.210 V civarında keskin iyi saptanabilen bir yükseltgenme piki vermiştir. Ayrıca poly (3-amino-1,2,4-triazol) / GCE ile elde edilen voltamograma (b) baktığımızda pik akımı da yalın elektrotla elde edilen voltamogramdaki (a) pik akımından daha büyüktür. Akım cevabındaki

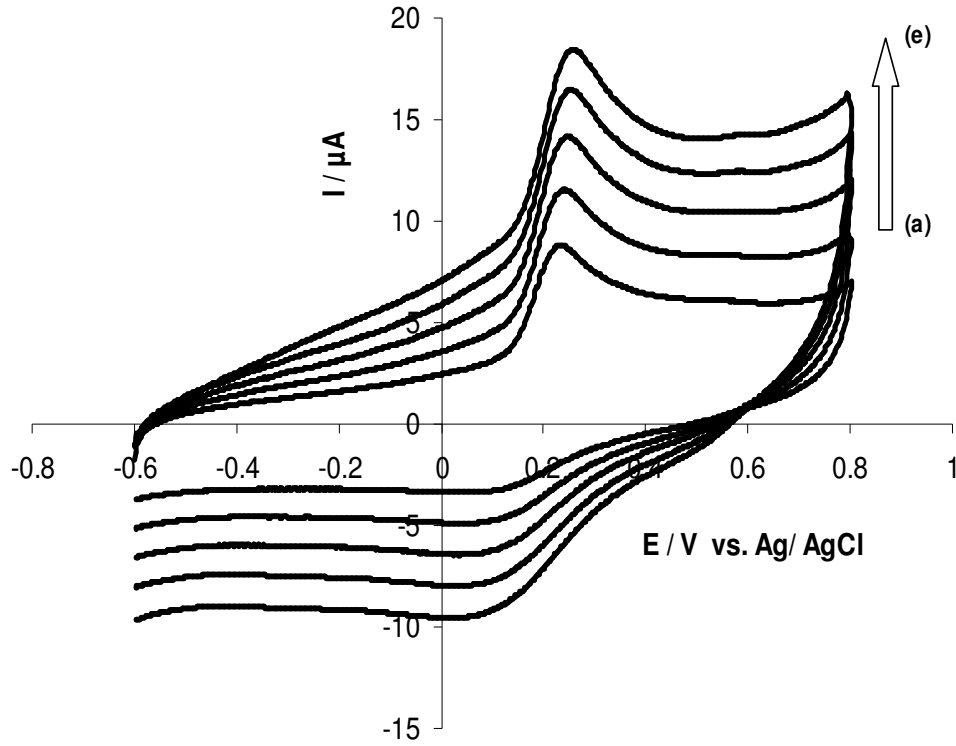
büyük artış, polimer filmin elektrotta geniş yüzey alanı sağlamasından ve elektron transfer prosesinin önemli ölçüde düzelmesinden dolayı gözlenmiştir (Wang ve ark., 2001; Niu ve ark., 2005; Selveraju ve ark., 2003)



Şekil 4.8. 5.0×10^{-5} M AA' nın yalın GCE (a) ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s

4.1.6. Tarama hızının AA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

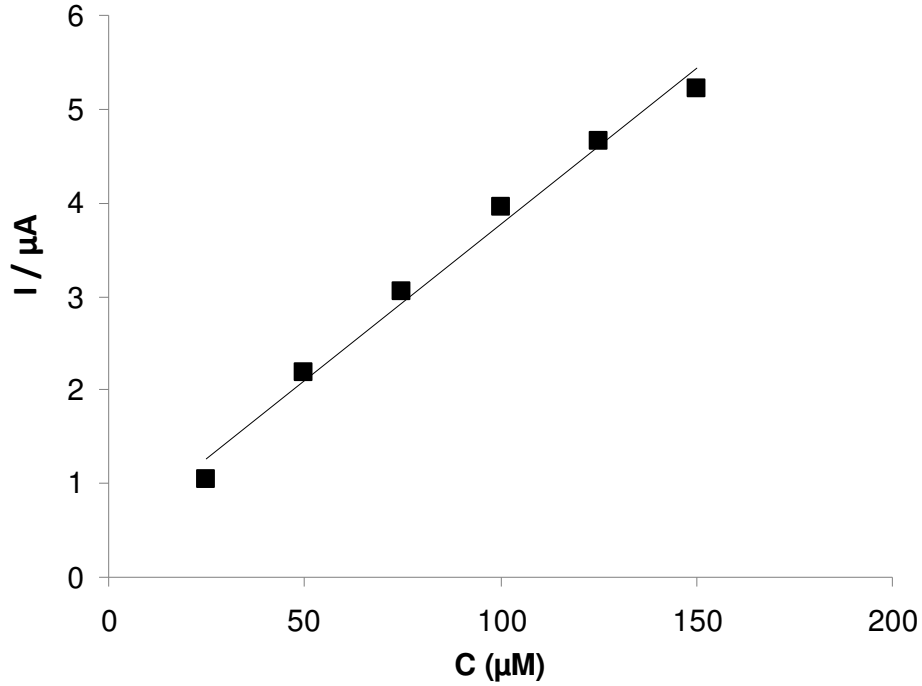
Şekil 4.9.' da pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki 5.0×10^{-5} M askorbik asitin poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Pik akımının 50-150 mV/ s arasındaki tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Tarama hızının artması AA' nın az da olsa yüksek potansiyele kaymasına neden olmuştur. Bu olay AA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde difüzyon kontrollü bir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirdiğini gösterir.



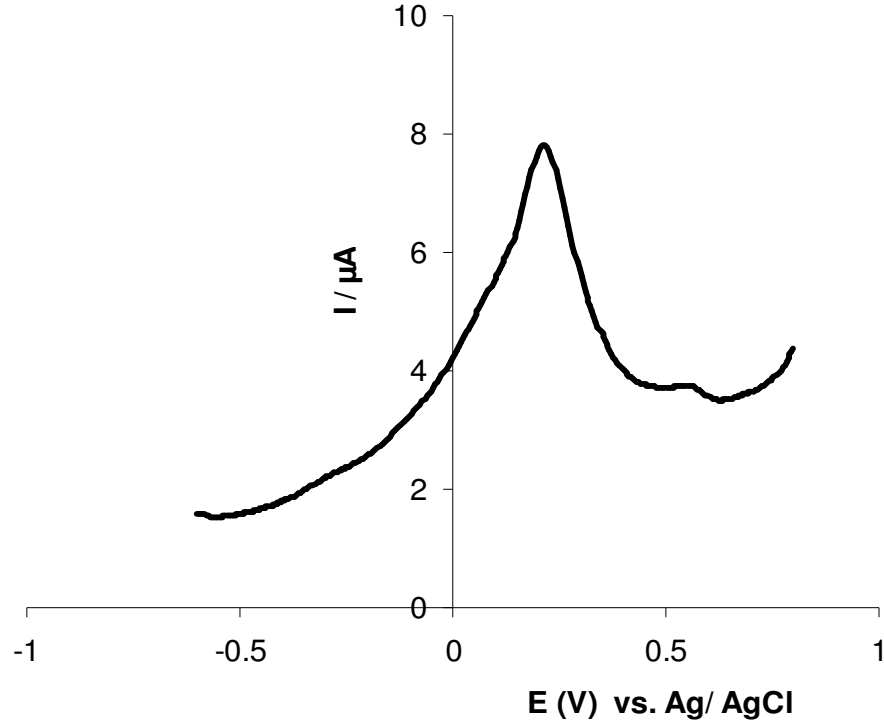
Şekil 4.9. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 5.0×10^{-5} M AA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: (a) 50 mV/s (b) 75 mV/s (c) 100 mV/s (d) 125 mV/s (e) 150 mV/s Denge zamanı: 5 s

4.1.7. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA' nın saptanması

Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA' nın saptanması kare dalga voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da, poly (3-amino-1,2,4 triazol)/ GCE yüzeyinde AA' nın, farklı konsantrasyonlarının kare dalga voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.10.' da elde edilen kalibrasyon grafiği için, $I_p (\mu A) = 0.4366 + 0.0976C (\mu M)$ kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' de AA' nın anodik pik akımı $1.0 \times 10^{-5} M \sim 1.5 \times 10^{-4} M$ aralığında doğrusal olduğu saptanmıştır. $5.0 \times 10^{-5} M$ AA için, 10 taramanın bağlı standart sapması (RSD %) % 3.5' tir. Bu durum, poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen GCE' nin tekrarlanabilirliğinin mükemmel olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA' nın artan konsantrasyonlarına karşı kare dalga voltametri ile alınan pik akımları grafiği . AA konsantrasyonları: $2.5 \times 10^{-5} M$, $5.0 \times 10^{-5} M$, $7.5 \times 10^{-5} M$, $1.0 \times 10^{-4} M$, $1.25 \times 10^{-4} M$, $1.5 \times 10^{-4} M$. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV

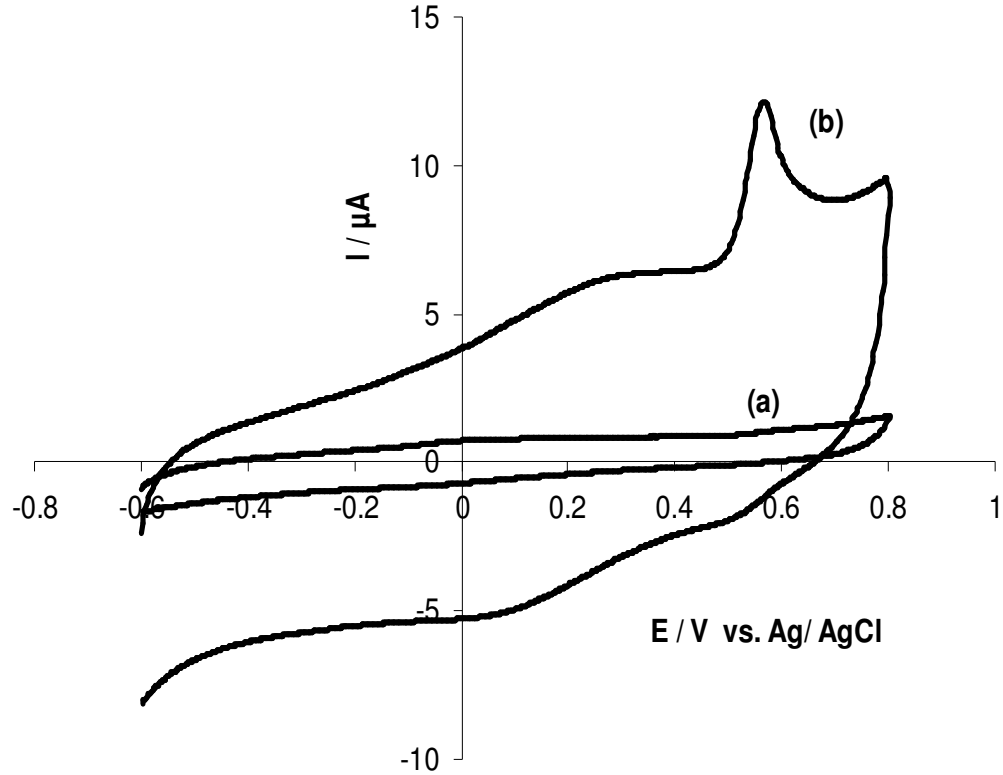


Şekil 4.11. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 5.0×10^{-5} M AA' ya ait kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV

Şekil 4.11.' de 5.0×10^{-5} M AA' nın pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki bir kare dalga voltamogramı verilmiştir. Bu şekilde sürekli artan konsantrasyonlarda AA ortama eklenerek DA konsantrasyonuna karşı okunan pik akımlarıyla çizilen Şekil 4.10.' daki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

4.1.8. Ürik asitin yalnız GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları

Şekil 4.12.' de pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki ürik asitin yalnız ve poly (3-amino-1,2,4-triazole)/ GCE yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.



Şekil 4.12. 7.5×10^{-5} M UA' nın yalın GCE (a) ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s

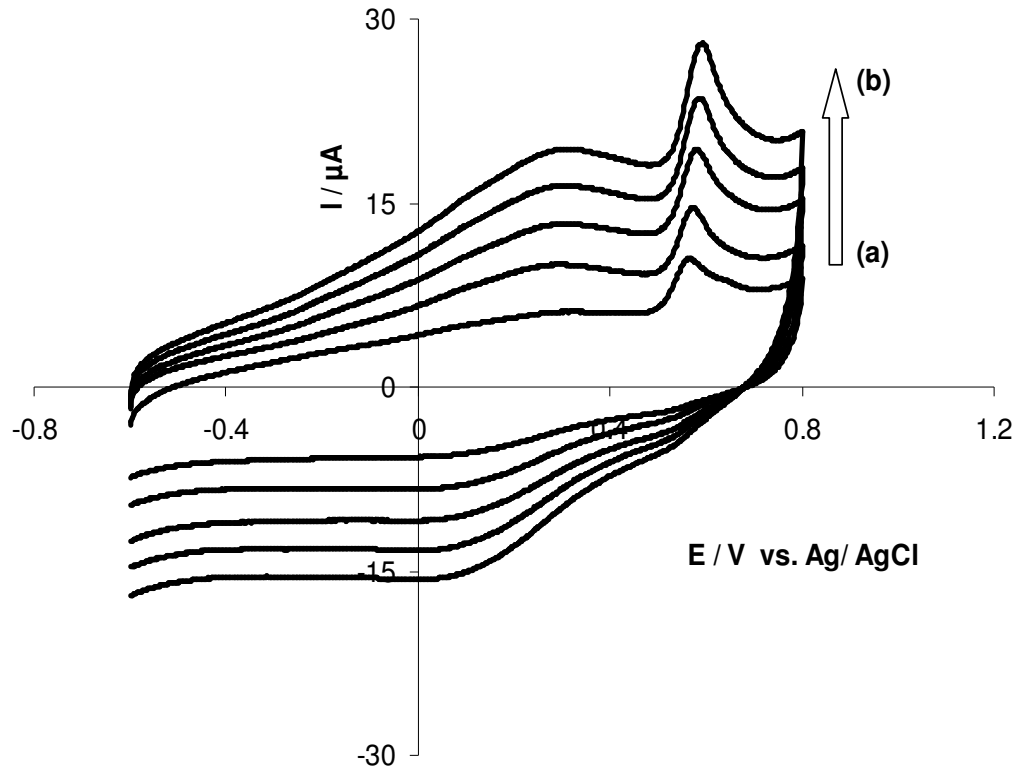
Şekil 4.12.' de (a) voltamogramına baktığımızda yalın GCE' de UA 0.680 V civarında bir yükseltgenme piki vermiştir. Bu voltametrik cevap yüzeyin bozulması sebebiyle yavaş bir elektron transferine bağlı olarak oldukça geniştir.

UA yükseltgenmesi GCE ve metal elektrotlarda tersinmez iken kaplanmış bir elektrotta yarı-tersinirdir. UA' nın yükseltgenmesi su molekülleri tarafından kuşatılan kararsız diimin türlerini meydana getiren $2e^-$ lu, $2H^+$ lu bir proses olduğu literatürde belirtilmiştir. Daha sonra bu ürün imin alkole ve sonuçta UA 4,5 diol dönüşür. UA 4,5 diol bileşiği kararsızdır. Ve çözeltinin pH' sına bağlı olarak çeşitli ürünler oluştururlar. Bununla beraber 4.12.' de görüldüğü gibi (b) poly (3-amino-1, 2,4-triazol) ile modifiye edilmiş GCE' de UA' nın yükseltgenmesi için keskin ve daha iyi tanımlayıcı bir yükseltgenme piki elde edildi. Bu da gösteriyor ki polimerli

GCE' de UA' nın elektrokimyasal yanıtı büyük ölçüde artmaktadır. Burada anodik pik akımı 0.560 V' a kaymıştır. Polimer kaplanmış modifiye elektrot ve UA arasında elektrokatalitik bir reaksiyon gerçekleşmiştir. Bu da UA' nın modifiye elektrotta daha kolay yükseltgenmesine olanak tanımıştır. Bu polimer kaplı elektrot e^- transfer hızını arttırmak için bir destekleyici gibi davranarak yükseltgenme pikini negatif yöne kaydırmıştır ve yalın elektrotta UA' nın aşırı potansiyelini azaltmıştır.

4.1.9. Tarama hızının UA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

Şekil 4.13.' de dönüşümlü voltametri kullanılarak poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' de UA' nın elektrokimyasal özelliği üzerine tarama hızının etkilerini göstermektedir..



Şekil 4.13. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 7.5×10^{-5} M UA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ 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

Burada anodik pik akımı I_{pa} 50 ile 150 mV/s aralığındaki tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Yükseltgenme pik potansiyeli tarama hızı ile pozitif olarak artmaktadır. Sonuçlar gösteriyor ki polimer kaplı GCE' de UA' nın yükseltgenmesi difüzyon kontrollü bir işlemdir.

4.1.10. pH' nın UA' nın pik potansiyeline etkisi

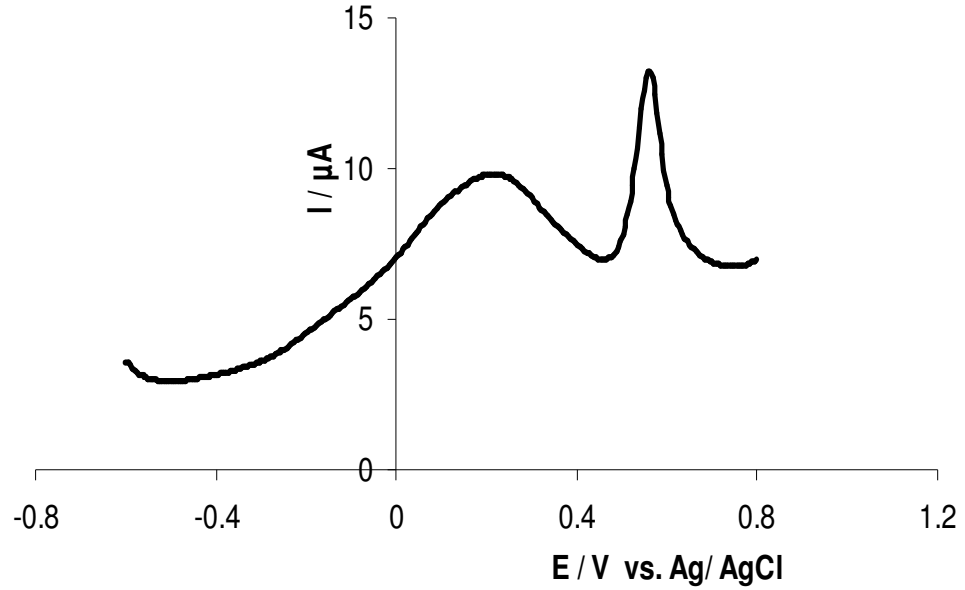
UA' nın pik potansiyeli üzerine çeşitli pH' lardaki fosfat tampon çözeltilerinin etkileri de incelendi. pH' nın UA' nın pik potansiyeline etkisini incelemek için değişik pH' lardaki PBS çözeltileri kullanıldı.

UA' nın yükseltgenme pik potansiyeli pH artışı ile negatif yöne kaymaktadır. Bu da gösteriyor ki, UA' nın redoks çifti yükseltgenme- indirgenme işlemlerinde hidrojen iyonlarının transferini içermektedir. pH' nın pik potansiyeline karşı elde edilen grafiğin eğimi 59,7 mV/ pH' dır ki bu da elektrokimyasal işlemler esnasında transfer edilen elektron ve protonların sayılarının eşit olduğunu gösterir.

4.1.11. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde UA' nın saptanması

Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde UA' nın saptanması kare dalga voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da, poly (3-amino-1, 2,4 triazol)/ GCE yüzeyinde UA' nın, farklı konsantrasyonlarının kare dalga voltamogramları alınmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği için, $I_{pa} (\mu A) = 0.5868 + 0.0896C (\mu M)$ kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' de UA' nın anodik pik akımı $1.25 \times 10^{-5} M \sim 1.75 \times 10^{-4} M$ aralığında doğrusaldır. $7.5 \times 10^{-5} M$ UA için, 10 taramanın bağıl standart sapması (RSD %) %2.88' dir. Bu durum, poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen GCE' nin tekrarlanabilirliğinin çok iyi olduğunu göstermiştir.

Şekil 4.14.' de $7.5 \times 10^{-5} M$ UA için elde edilen bir kare dalga voltamogramı verilmiştir.



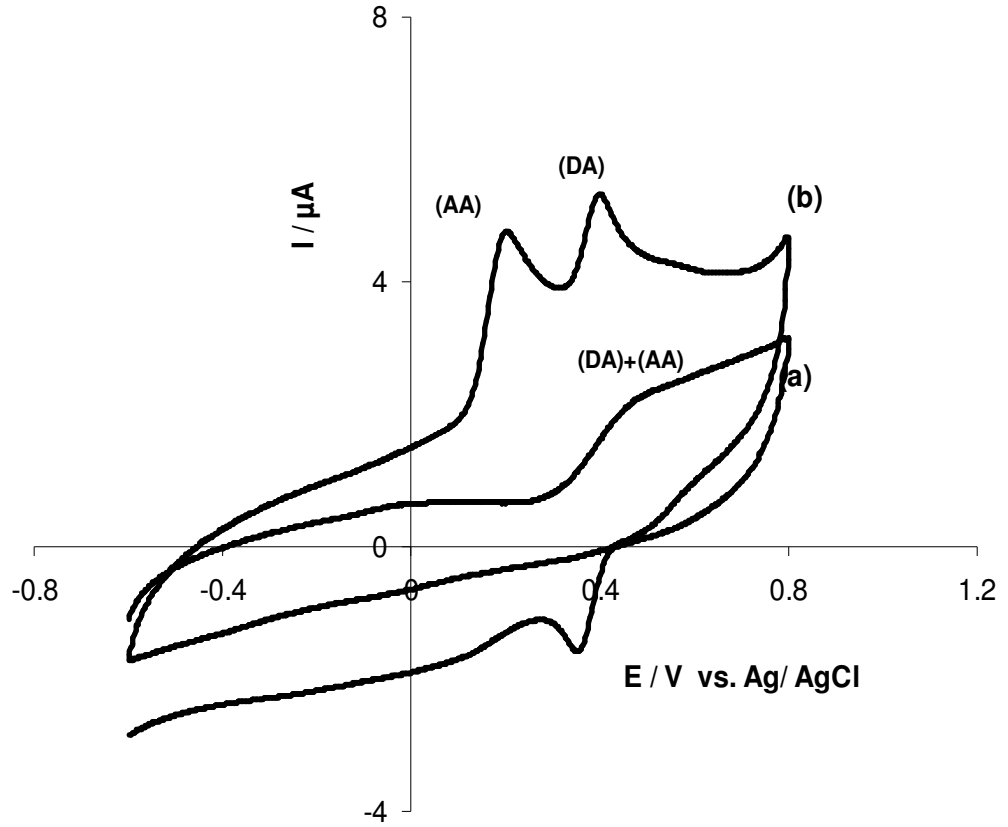
Şekil 4.14. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 7.5×10^{-5} M UA' nın kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV

4.1.12. DA' nın AA varlığında yalnız GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması

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

Şekil 4.15.' te 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA karışımının pH 4.0, 0.1 M PBS' de yalnız GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. (a) voltamogramına bakıldığında yalnız elektrot yüzeyinde, AA ve DA karışımının elektrokimyasal reaksiyonu çalışılmıştır. Ancak bu voltammograma bakıldığında, ortamda farklı iki madde olmasına rağmen yüksek potansiyelde geniş, yayvan ve tek bir pik görülmektedir. Yani yalnız elektrot AA ve DA karışımının yükseltgenme piklerini ayıramamıştır. Çünkü AA ve DA' nın

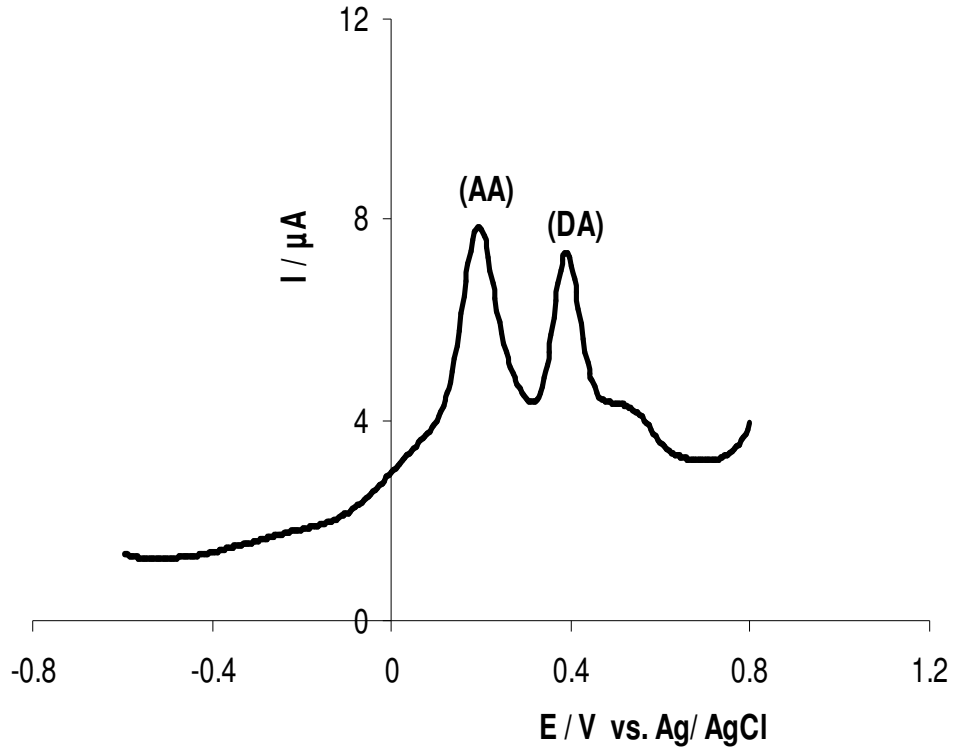
yükseltgenme ürünleri yalın elektrot yüzeyini bozmuştur. Yalın elektrot yüzeyindeki bu iki madde, yavaş bir elektron transferi gerçekleştirmiştir ve bu yüzden aşırı bir potansiyelde bir arada yükseltgenerek birbirlerinin ayrılmasına girişim yapmışlardır. AA ve DA' nın bir arada olduğu çözelti ortamında poly (3-amino-1,2,4-triazol) yüzeyinde çalışıldığında (a) voltamogramının aksine, farklı iki maddeye ait farklı iki yükseltgenme piki (b) voltamogramında görüldüğü gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.15. 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA' nın Yalın GCE (a), Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE (b) yüzeyinde dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s

Bu modifiye edilmiş yüzeyde çalışıldığında poly (3-amino-1,2,4-triazol), askorbik asit ve dopaminin elektrokimyasal reaksiyonunda elektrokatalitik bir etki sağlayarak

bu iki maddenin yükseltgenmelerinin gerçekleştiği pik potansiyellerini negatif yönde kaydırmış, yalın elektrotta oluşan aşırı potansiyeldeki yükseltgenmeleri önlemiştir. Böylece bu elektrokatalitik etki sayesinde daha hızlı bir elektron transferi gerçekleşmiştir. AA' nın pik potansiyelinin çözeltinin pH' ına bağlı olduğu bilinmektedir (Fei ve ark., 2005). Bu durum, poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' nin AA ve DA' nın yükseltgenme pik potansiyellerini kolaylıkla ayırt edebildiğini göstermiştir.

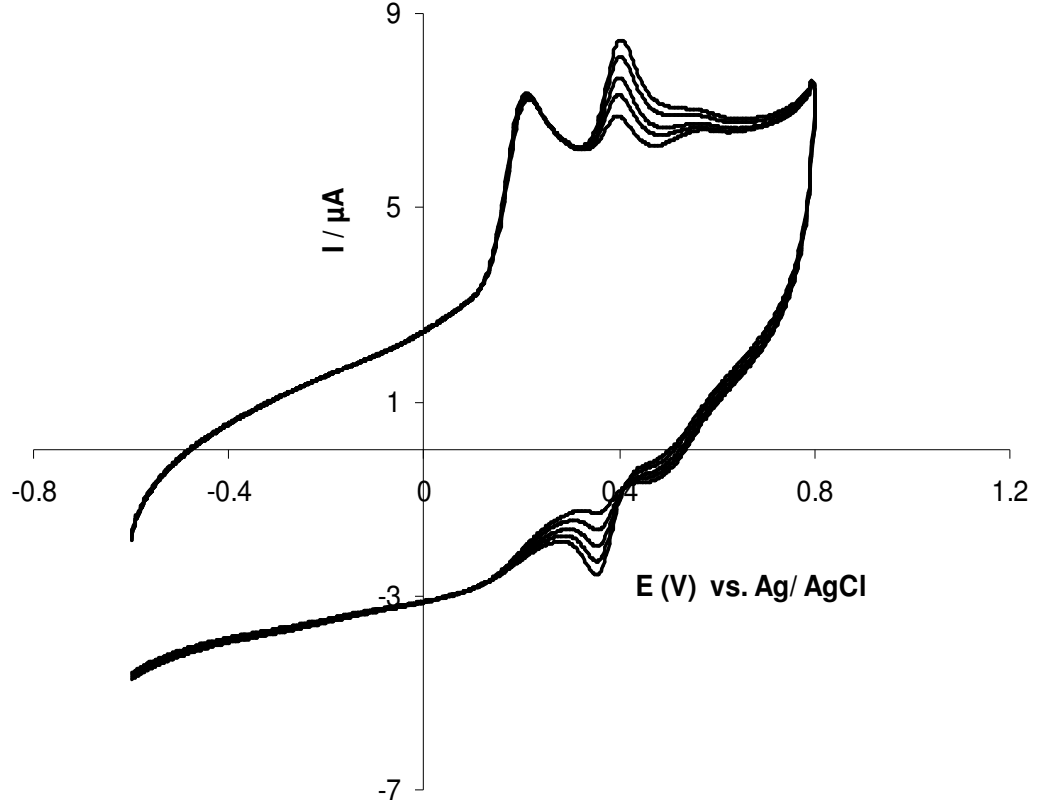


Şekil 4.16. 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA karışımının poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' de kare dalga voltamogramı. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV

Şekil 4.16.' da 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA karışımının pH 4, 0.1 M PBS' de poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde kare dalga voltamogramı verilmiştir. Görüldüğü üzere, askorbik asit ve dopamin karışımı poly (3-amino-

1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeyinde kare dalga voltametrisi tekniğiyle de oldukça başarılı bir sonuç vermiş, askorbik asit ve dopamine ait farklı iki potansiyelde iki keskin pik elde edilmiştir.

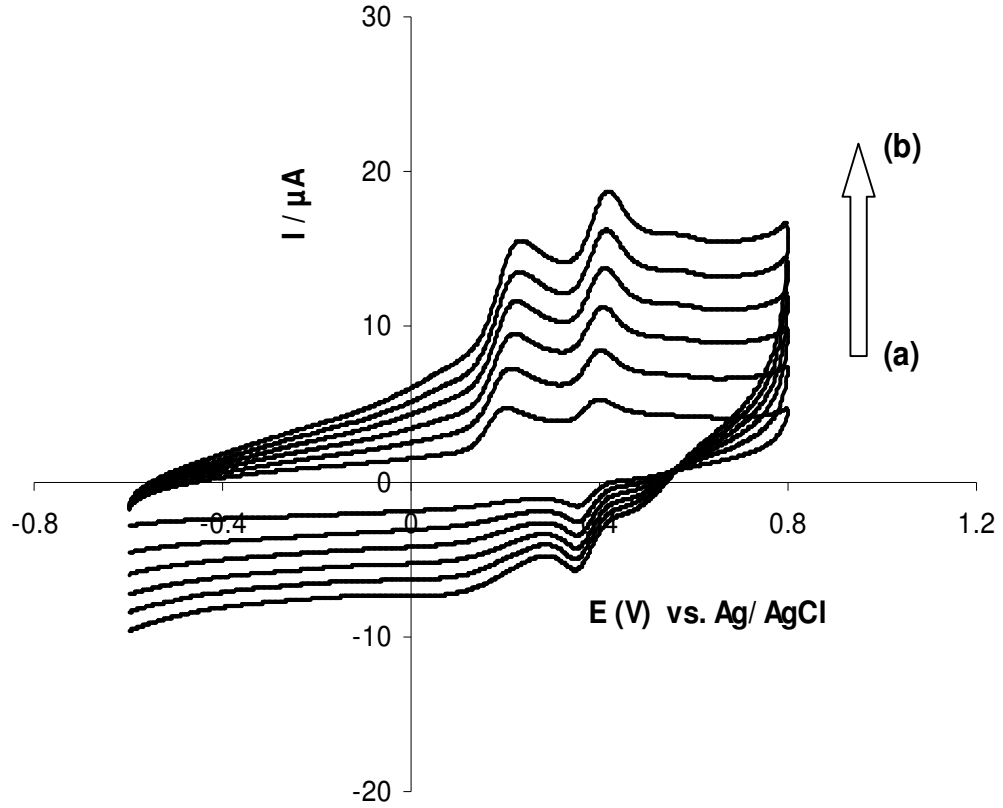
4.1.13. Sabit AA varlığında DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması



Şekil 4.17. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 5.0×10^{-5} M sabit AA konsantrasyonuna karşı DA' nın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. DA konsantrasyonları; 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s

Şekil 4.17.' de pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki 5.0×10^{-5} M sabit konsantrasyondaki AA varlığında, DA' nın 2.9×10^{-6} M' dan başlayarak artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Bu

voltamogramlara baktığımızda AA' nın DA konsantrasyonundan 50 kat fazla olduğu ortamda dahi sabit konsantrasyondaki AA varlığında artan DA konsantrasyonlarına karşı, bu iki madde poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde girişim ve bozucu etki yapmamaktadır. Ayrıca AA' nın elektrokimyasal davranışının oldukça kararlı olduğu da yine her basamakta DA konsantrasyonu artırılmasına rağmen pik akımının düşüş göstermemesinden de anlaşılmaktadır.



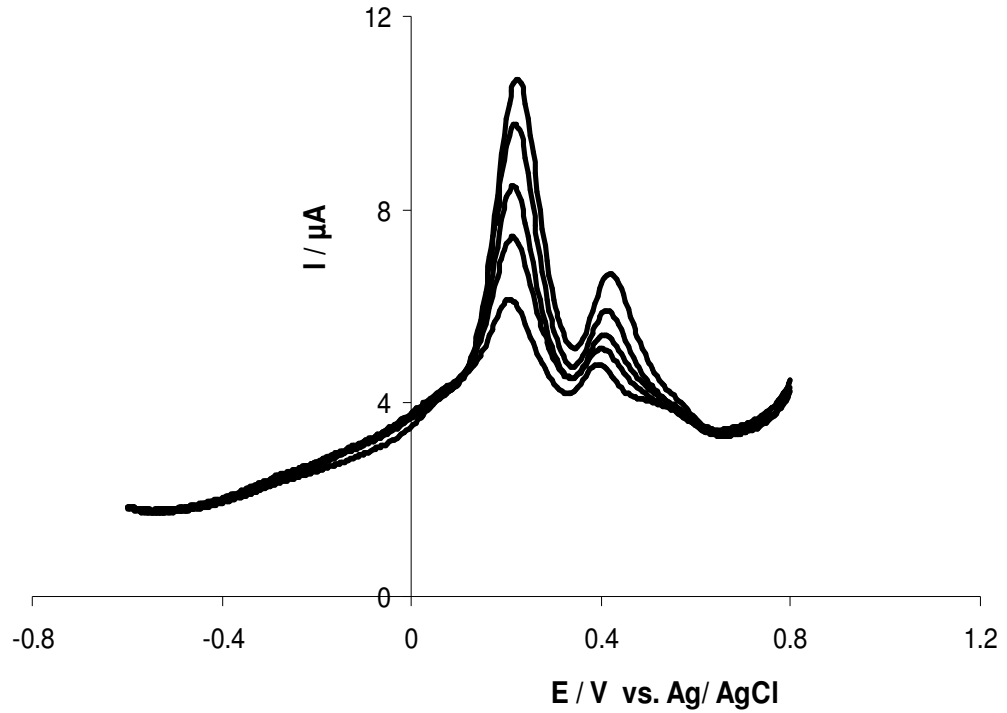
Şekil 4.18. 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' de farklı tarama hızlarına ait dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: (a) 50 mV/s (b) 75 mV/s (c) 100 mV/s (d) 125 mV/s (e) 150 mV/s. Denge zamanı: 5 s. pH 4.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS

Şekil 4.18.' de de poly (3-amino-1,2,4 triazol) ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde, AA ve DA karışımı içeren pH 4.0, 0.1 M PBS çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. 50- 150 mV/ s tarama hızı

aralığında AA ve DA maddelerinin yükseltgenme piklerinde herhangi bir girişim gözlenmemiştir. Tarama hızının artmasıyla bu iki maddenin pik akımlarında artış gözlenmiştir.

4.1.14. AA ve DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde eşzamanlı olarak saptanması

Şekil 4.19.' da poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde, AA ve DA' nın eşzamanlı olarak artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları verilmiştir.

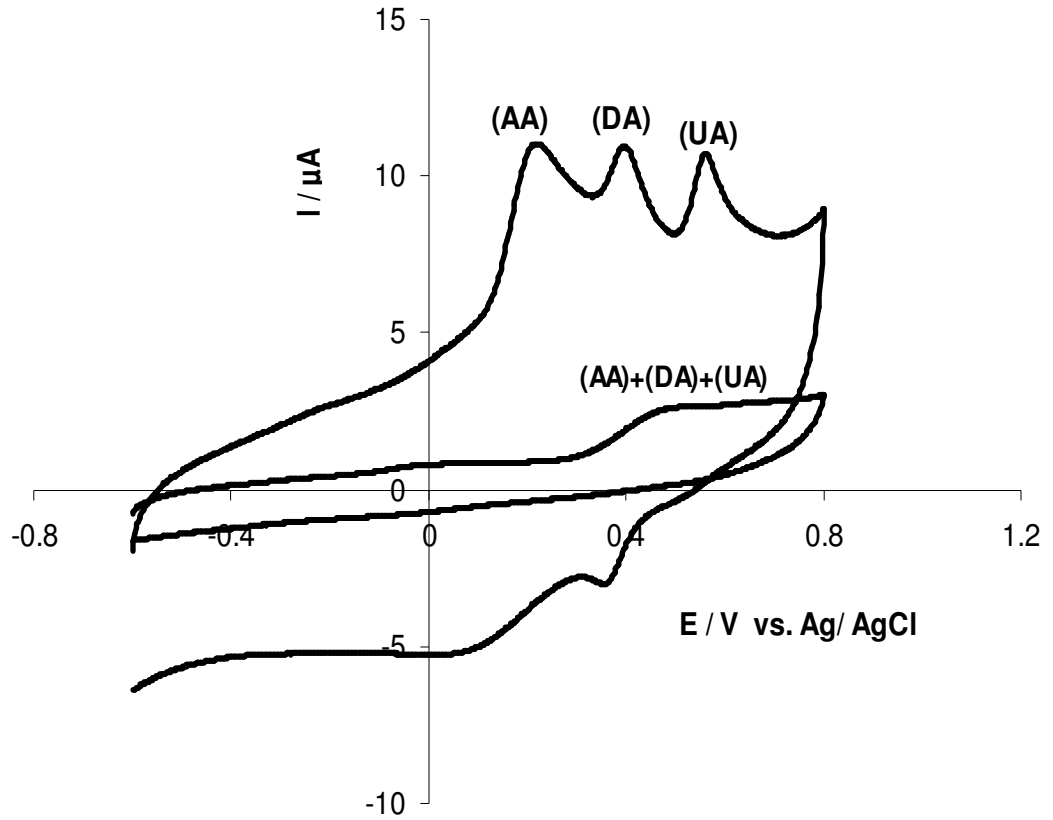


Şekil 4.19. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA ve DA' nın artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları.
AA konsantrasyonları: 2.5×10^{-5} M, 5.0×10^{-5} M, 7.5×10^{-5} M, 1.0×10^{-4} M, 1.3×10^{-4} M
DA konsantrasyonları: 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M
Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV

Burada AA ve DA karışımının eşzamanlı artırılan konsantrasyonlarına karşın elde edilen voltamogramlarda AA ve DA' nın konsantrasyonlarının

artmasıyla pik akımları da doğru orantılı olarak artmakta, DA ve AA saptanmasında herhangi bir girişim gözlenmemektedir. Bu da amaca uygun olarak, poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde, dönüşümlü ve kare dalga voltametri teknikleriyle bu elektrokimyasal özellikleri birbirine benzeyen farklı iki maddenin ister AA konsantrasyonu sabit, DA artan konsantrasyonda olsun, isterse de her ikisi eşzamanlı artan konsantrasyonda olsun saptanmasına olanak sağlar.

4.1.15. DA' nın AA ve UA varlığında yalnız GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması



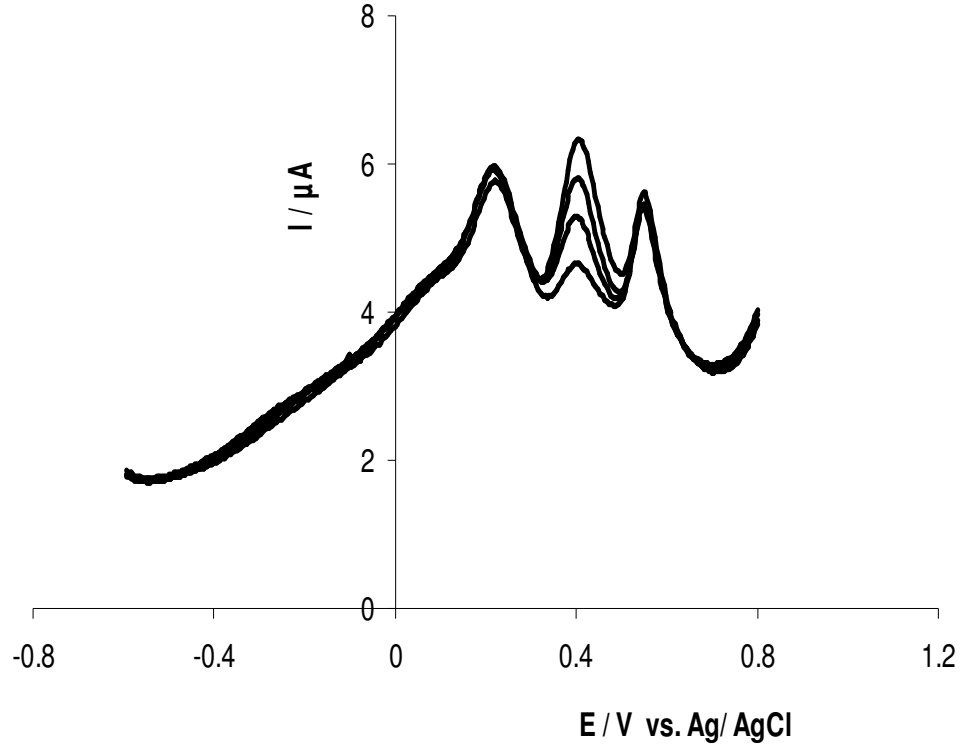
Şekil 4.20. 5.0×10^{-5} M AA ve 1.5×10^{-6} M DA ve 7.5×10^{-5} M UA' nın yalnız GCE , poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde dönüşümlü voltamogramları.
Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s

Şekil 4.20.' de 5.0×10^{-5} M AA, 7.5×10^{-5} M UA ve 1.5×10^{-6} M DA karışımının pH 4.0, 0.1 M PBS' de yalnız GCE ve poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE

yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Yalın GCE elektrot yüzeyinde şekildeki voltamogramda da görüldüğü gibi ortamda AA, DA ve UA gibi üç farklı madde bulunmasına rağmen 0.580 V' den daha büyük bir potansiyelde geniş, yayvan ve tek bir pik elde edilmiştir. Yalın GCE yüzeyinde bu üç madde birbirine yakın aşırı bir potansiyelde yükseltgenerek, birbirlerinin ayrılmasına mani olmuş ve birbirlerine girişim yaparak tek pik vermişlerdir. Bu da yalın elektrot yüzeyinde bu üç maddenin aynı anda saptanmasını imkansızlaştırmıştır. Oysa AA, DA ve UA' nın aynı ortamda eş zamanlı olarak saptanması hem elektrokimyacılar hem de biyokimyacılar açısından oldukça önemlidir. Çünkü gerçek numunelerde bu maddeler saptanmak istenirse bu üç madde değişik konsantrasyonlarda bir arada bulunacaklarından, saptamayı olanaksız hale getirmektedirler. Bu amaç doğrultusunda modifiye ettiğimiz GCE hedeflerimize uygun olarak bize yalın elektrodun aksine birçok avantaj sağlamaktadır. Modifiye elektroda ait voltamograma baktığımızda ortamda bulunan üç farklı maddeye ait olan üç yükseltgenme piki görülmektedir. Bu modifiye edilmiş yüzeyde çalışıldığında poly (3-amino-1,2,4-triazol), askorbik asit, dopamin ve ürik asitin elektrokimyasal reaksiyonunda elektrokatalitik bir etki sağlayarak bu üç maddenin elektrokimyasal yükseltgenmelerinin gerçekleştiği pik potansiyellerini negatif yönde kaydırmış, yalın elektrotta oluşan aşırı potansiyeldeki yükseltgenmeleri önlemiştir. Böylece bu elektrokatalitik etki sayesinde daha hızlı bir elektron transferi gerçekleşerek ayrılma daha da iyi sağlanmıştır. Bu da modifiye edilen GCE' nin sağladığı çok önemli bir avantajdır.

4.1.16. Sabit AA ve UA konsantrasyonu varlığında DA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde saptanması

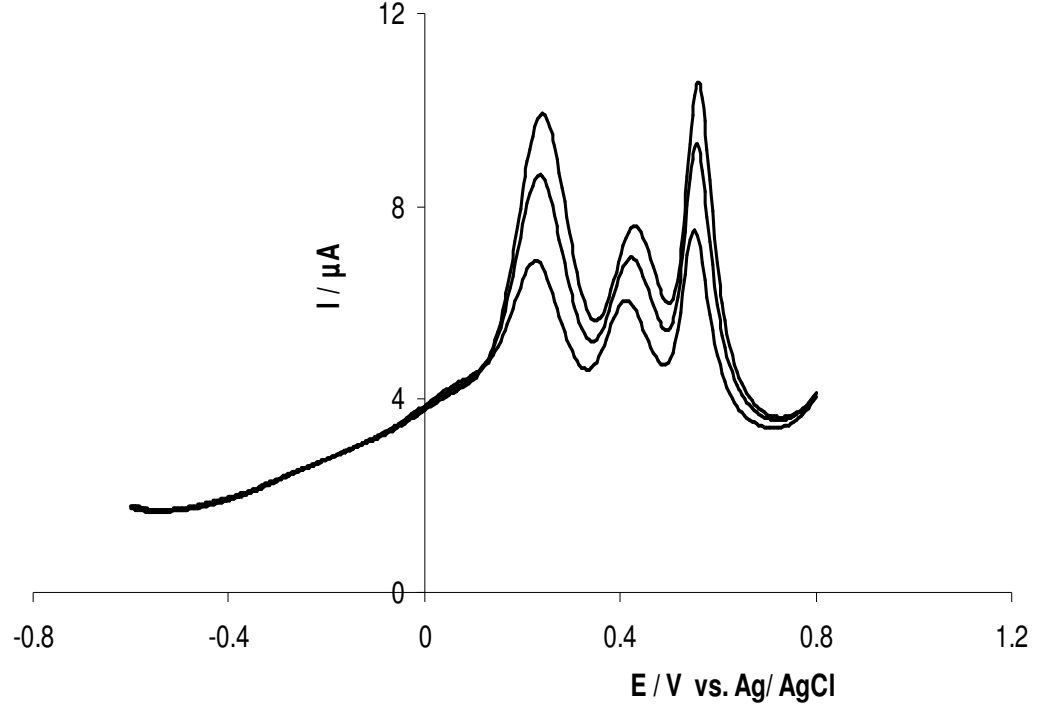
Şekil 4.21.' de poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde, sabit AA ve UA konsantrasyonunda DA' nın artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları verilmiştir. Burada görüldüğü gibi sabit AA ve UA konsantrasyonlarında DA' nın artan konsantrasyonlarında AA ve UA' ya ait yükseltgenme piklerinde herhangi bir bozucu etki yoktur. Modifiye edilmiş GCE kullanılarak bu maddelerin saptanması kolaylıkla yapılmaktadır.



Şekil 4.21. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde 5.0×10^{-5} M AA ve 7.5×10^{-5} M UA sabit konsantrasyonunda DA' nın artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları. pH 4.0. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential: 20 mV. Amplitude: 25 mV DA konsantrasyonları; 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M

4.1.17. AA, DA ve UA' nın poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde eşzamanlı olarak saptanması

Şekil 4.22.' de poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilmiş GCE kullanılarak AA, DA ve UA karışımının kare dalga voltametri kullanılarak eşzamanlı olarak saptanması görülmektedir. Burada da, modifiye elektrotların sağladığı avantajdan yararlanarak, elektrokimyasal özelliği birbirine benzeyen üç maddenin aynı ortamda eşzamanlı olarak saptanabileceğini ispatlamıştır. Bu metal yada yalın camı karbon elektrot yüzeyinde yapılmış olsaydı, yükseltgenme ürünleri aşırı ve aynı bir potansiyelde pik vererek girişim yapacaktı ancak modifiye elektrot bu olumsuzluğu gidererek eşzamanlı saptamaya da olanak sağlamıştır. Bu da elektrotun ve kullanılan tekniğin ne kadar mükemmel olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde AA, DA ve UA' nın eşzamanlı artan konsantrasyonlarına ait kare dalga voltamogramları. pH 4.0. Destek elektrolit : 0.1 M PBS. Denge zamanı: 5 s. Frekans: 10 Hz. Step potential:20 mV. Amplitude: 25 mV
 DA konsantrasyonları; 2.9×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.5×10^{-5} M
 AA konsantrasyonları; 2.5×10^{-5} M, 7.5×10^{-5} M, 1.3×10^{-4} M
 UA konsantrasyonları; 5.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-4} M, 1.5×10^{-4} M

4.1.18. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE' nin gerçek numunelerde analitik uygulaması

Önerilen yöntem ilaç örneklerinde DA' nın saptanmasına uygulandı. İlaç örnekleri 0.1 M PBS ile seyreltildi. DA içeren iğneler standart katma yöntemi ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.' de verilmiştir. Buna göre, elde edilen sonuçlar hem ilaç örneklerindeki doz ile uyum halinde ve hem de İngiliz (British Pharmacopeia, 2000) ve Çin standart ilaç analiz (Pharmacopeia of China,

1995) yöntemleriyle karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. Önerilen yöntem ile, iki farklı ilaç örneğinde 6 farklı ölçüm için ortalama geri kazanım sırasıyla 96.5 ± 0.15 ve 97.0 ± 0.18 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, ayrıca daha önce bildirilen spektrofotometrik yöntem değerleri (ortalama geri kazanım %97.9) (El-kammos, 1987) ve İngiliz standart susuz titrimetrik yöntem (ortalama geri kazanım %98.0) değerleri ile uyum halindedir. Ayrıca, önerilen yöntem ile elde edilen sonuçlar aynı zamanda ortalama geri kazanımı %104.5 olan Çin standart ilaç analiz yöntemiyle de karşılaştırılabilir. Önerilen yöntem ile elde edilen ortalama %1.86'lık bağıl standart sapma (RSD) aynı zamanda daha önce literatürde DA tayini için kullanılan başka modifiye elektrotlar ile elde edilen %2.96 (Zhang ve ark., 2003) ve %2.60'lık (Zhao ve ark., 2001) bağıl standart sapma (RSD) değerleri ile de karşılaştırıldığında, önerilen yöntemin DA'nın saptanmasında kullanılabileceği görülmektedir. Önerilen yöntemin geçerliliği aynı zamanda Şanlıurfa Devlet Hastanesi'nden alınan kan örneklerinde DA'nın geri kazanımına uygulanarak tescil edildi. Üç adet kan örneğinin ortalama geri kazanımı %2.05'lik RSD ile %98.2 olarak olmuştur. Bu sonuçlar, önerilen yöntemin ilaç ve kan örneklerinde DA'nın saptanmasına kolaylıkla uygulanabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.2. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE sisteminin DA iğnelere uygulanması

	İçerik ($\times 10^{-3}$ mg/ml)	Bulunan ($\times 10^{-3}$ mg/ml)	Geri kazanım%	RSD%
Örnek 1	10	9.65 ± 0.15	96.5	1.96
Örnek 2	10	9.70 ± 0.18	97.0	1.74

DA iğneleri 0.1 M PBS, pH 4.0 ile seyreltilmiştir.

Elde edilen sonuçlar 6 farklı ölçümün ortalamasıdır.

Önerilen metod insan idrar örneklerindeki ürik asitin saptanması içinde uygulandı.

İdrar örnekleri filtre edildikten sonra pH 4.0, 0.1 M PBS ile 50 kat seyreltildi ve standart ekleme metodu kullanılarak, kare dalga voltametri ile analiz edildi.

Sonuçlar, Çizelge 4.3.' te verilmiştir. Geri kazanımlar %100' ün biraz altındadır ki bu da muhtemelen idrarda bulunan glukoz, oksalat, purine, sistein gibi diğer girişimci maddelerden kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.4.' te bu maddelerin UA' nın seçimliliğine etkisi de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE sisteminin idrar numunelerine uygulanması

	İçerik (μM)	Eklenen (μM)	Bulunan (μM)	Geri kazanım%
Örnek 1	45.5	50	93.4	97.8
Örnek 2	46.4	50	94.9	98.4
Örnek 3	52.2	50	97.1	95.0

İdrar örnekleri filtre edildikten sonra 50 kat 0.1 M PBS, pH 4.0 ile seyreltilmiştir. Elde edilen sonuçlar 6 farklı ölçümün ortalamasıdır.

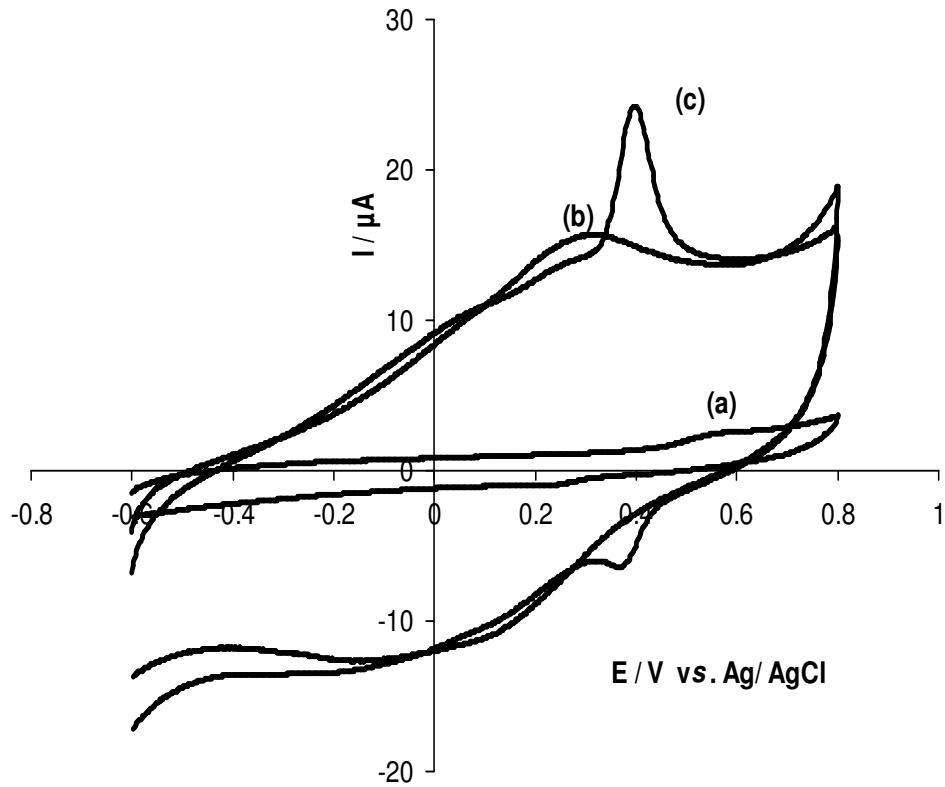
Çizelge 4.4. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE sisteminde 1.0×10^{-4} M UA' nın saptanmasında diğer muhtemel girişimcilerin pik akımları üzerindeki etkileri n=5

Muhtemel girişimci (1.0×10^{-3} M)	Ip değişimi %
Glukoz	-1.2
Purin	-2.0
Oksalat	+1.5
Sistin	+2.5
Ure	0
Adenin	0
Tyrosin	0

4.2. Poly (3-aminopiridin)/ GCE Yüzeyinde Serotonin Varlığında DA Tayini

4.2.1. Dopamin' in yalın GCE ve poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeylerindeki voltametrik davranışları

0.1 M pH'ı 4.0 olan PBS' de, yalın GCE ve poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen GCE yüzeyinde DA' nın dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.23.' te verilmiştir.

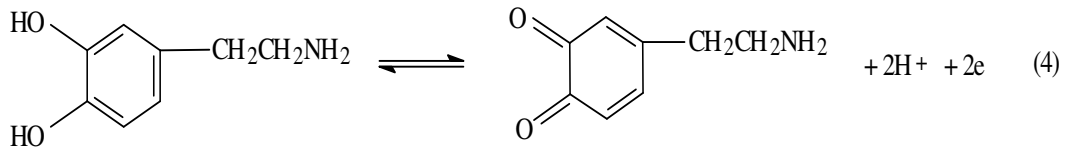


Şekil 4.23. 1.5×10^{-5} M DA' nın yalın GCE (a) ve poly (3-aminopiridin)/ GCE (c) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları.(b) modifiye elektrodun background voltamogramıdır. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s

Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın elektrokimyasal cevabı büyük oranda artma göstermiştir. Yalın GCE yüzeyinde, DA 0.580 V civarında bir

yükseltgenme piki verirken, indirgenme piki 0.215 V civarında gerçekleşmiştir. Pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE_p) 365 mV civarındadır. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde ise, yükseltgenme $E_{pa} = +0.400$ V civarında gerçekleşirken, indirgenme ise $E_{pc} = +0.370$ V olarak ortaya çıkmıştır. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA için pik potansiyelleri arasındaki fark, $\Delta E_p=30$ mV olarak hesaplanmıştır. Bu da, poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen elektrodun DA' nın elektron transfer hızını artırdığını göstermiştir. Ayrıca modifiye elektrot yüzeyinde pik akımının da 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; Siveraju ve ark., 2003). Şekil 4.23.' te görüldüğü gibi, 0.1 M PBS' de pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde sadece bir redoks çifti gözlenmiştir. 0.1 M PBS' de pH 4.0' da, poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın yükseltgenmesi 0.400 V, indirgenme potansiyeli ise 0.370 V olarak gözlenmiştir. Pik potansiyelleri arasındaki fark 30 mV olarak hesaplanmıştır. Bu durum, pH 4.0' da DA' nın sadece dopaminequinone oluşturmak üzere sadece $2e^-$ ile tersinir olarak yükseltgendüğünü göstermiştir. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da önerilen DA reaksiyonu tasarım Çizelge 4.5.' te verilmiştir.

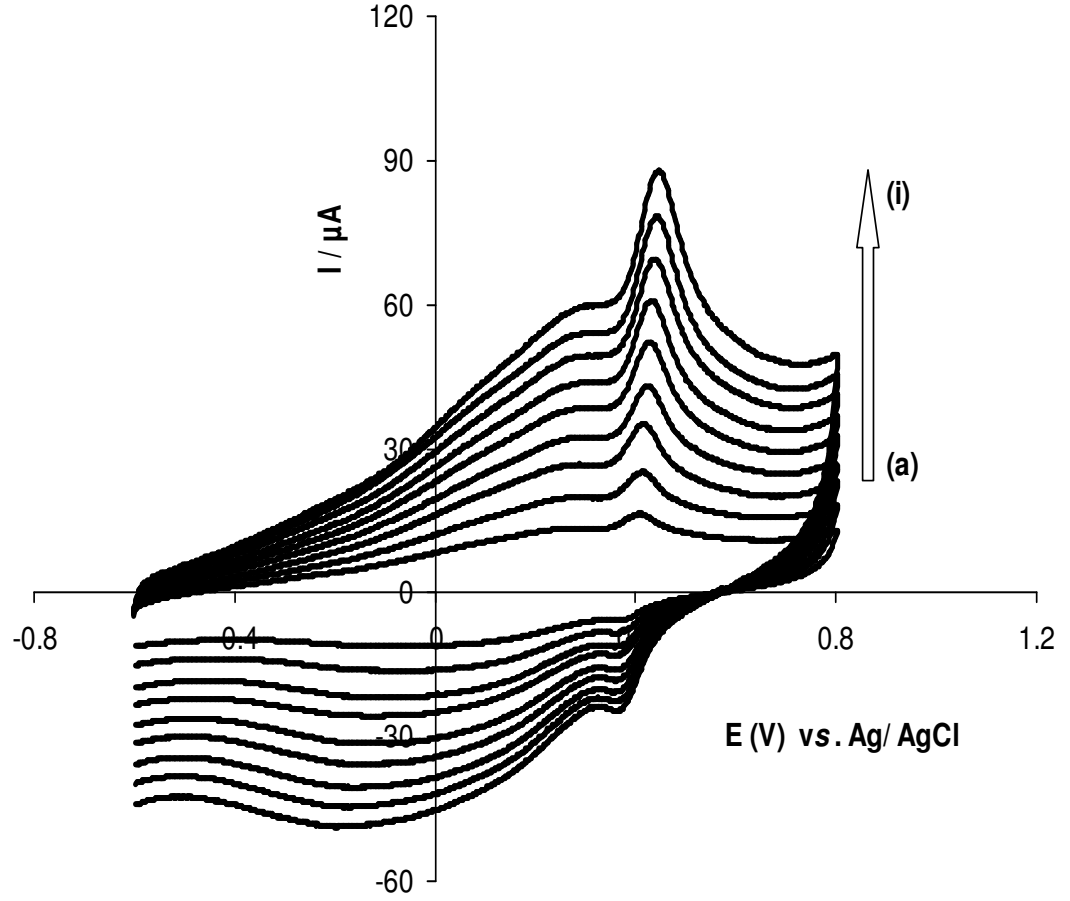
Çizelge 4.5. 0.1 PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde önerilen Dopamin (DA) reaksiyonu



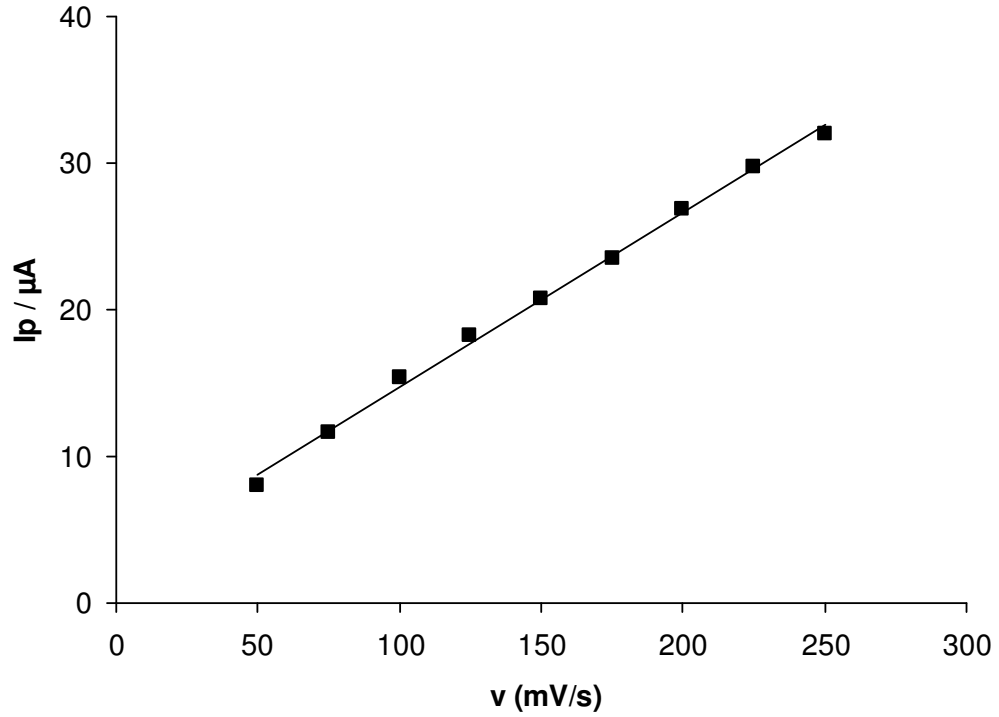
4.2.2. Tarama hızının DA' nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

Tarama hızının, poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın elektrokimyasal davranışına etkisi Şekil 4.24.' te verilmiştir. Pik akımının 50-250 mV/s arasındaki tarama hızı ile doğru orantılı olarak arttığı Şekil 4.25.' te de gösterilmiştir. Tarama hızının artması ile DA' nın 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.



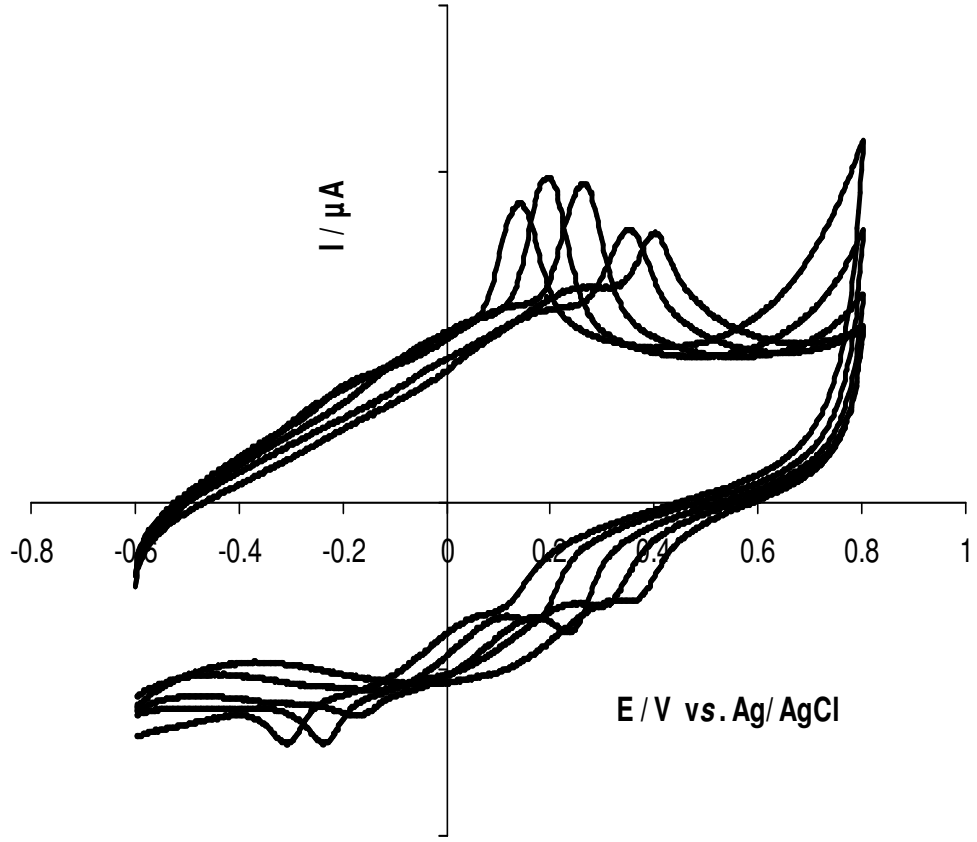
Şekil 4.24. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 1.5×10^{-5} M DA' nın poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: (a) 50 mV/s (b) 75 mV/s (c) 100 mV/s (d) 125 mV/s (e) 150 mV/s (f) 175 mV/ s (g) 200 mV/ s (h) 225 mV/ s (i) 250 mV/ s. Denge zamanı: 5 s



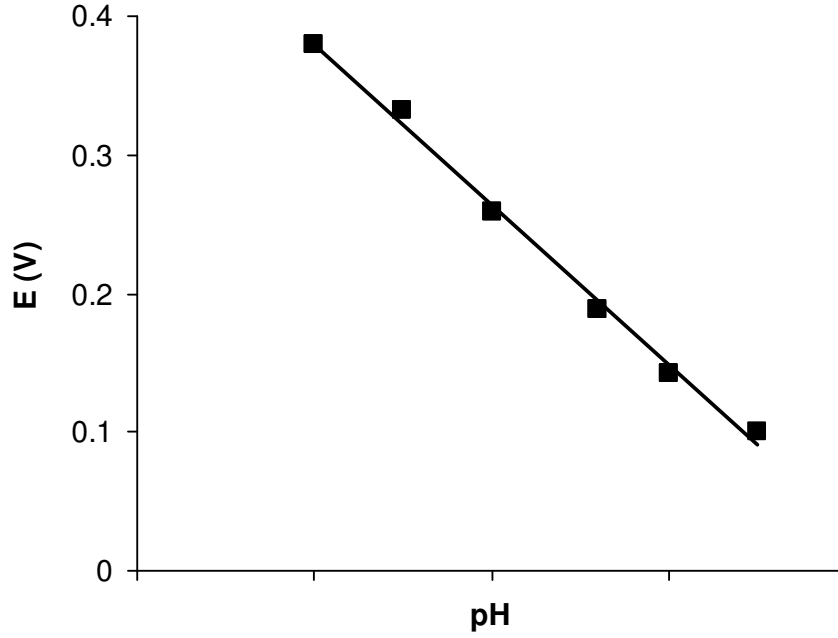
Şekil 4.25. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik akımına tarama hızının etkisi

4.2.3. pH' nın DA' nın pik potansiyeline etkisi

Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik potansiyeline pH etkisi 0.1 M PBS tamponunda incelendi. PBS' nin pH değeri ve DA' nın yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki Şekil 4.27.' de verilmiştir. Çözeltinin pH' ı arttıkça DA' nın pik potansiyelinin negatif yöne doğru kaydığı Şekil 4.26.' da verilen voltamogramlarda gösterilmiştir. Bu durum, DA' nın redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme sırasında proton transferi içerdiğini göstermektedir. Şekil 4.27.' nin eğimi yaklaşık 57.8 mV/ 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 olduğu anlaşılmaktadır.



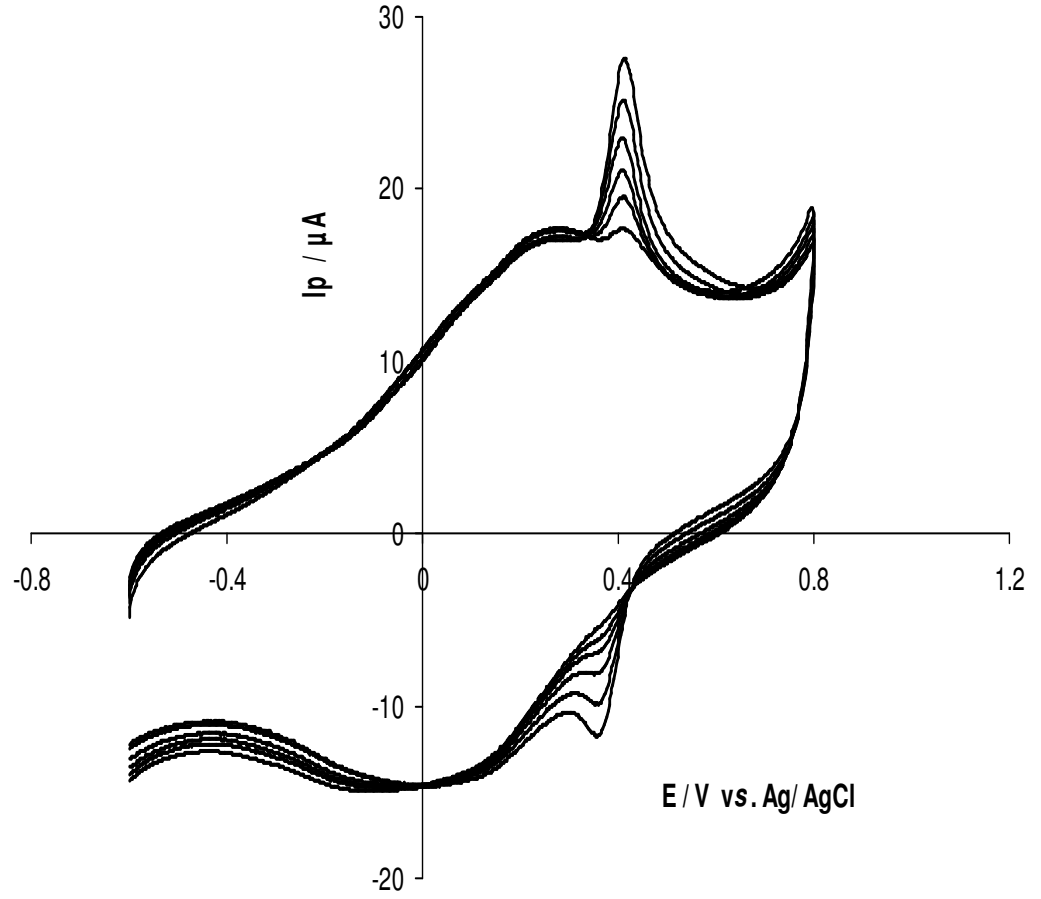
Şekil 4.26. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 1.5×10^{-5} M DA' nın farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH' ları: 8.0; 7.2; 6.0; 5.0; 4.0



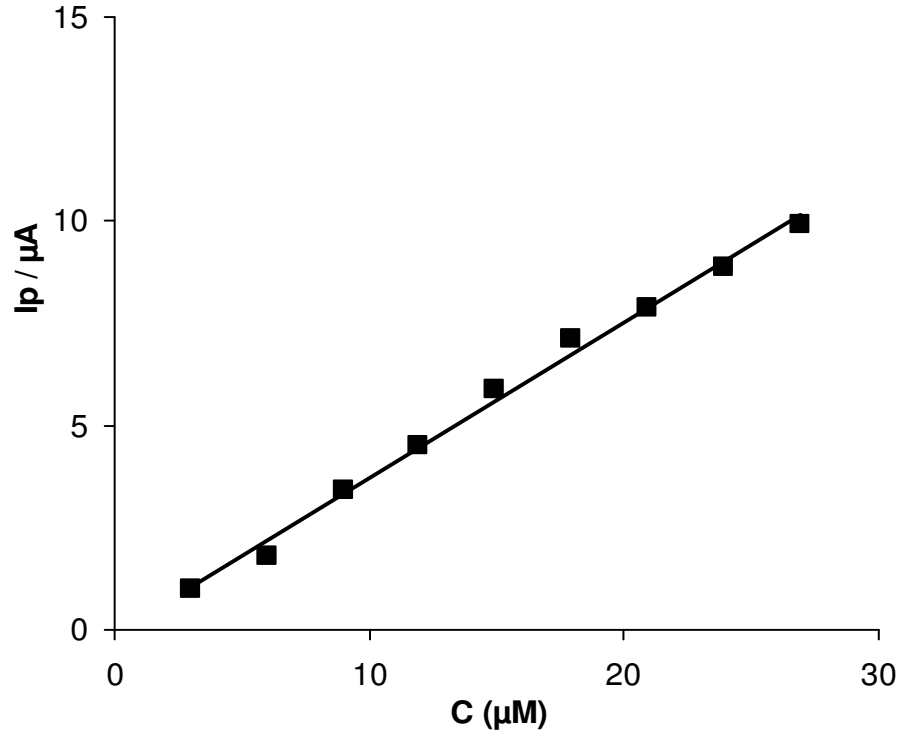
Şekil 4.27. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik potansiyeline pH etkisi

4.2.4. Poly (3- aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın saptanması

Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın saptanması dönüşümlü voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.28.' de 0.1 M PBS ve pH 4.0' da, poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın, farklı konsantrasyonlarının dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Poly (3-aminopiridin)/ GCE' de DA' nın anodik pik akımı $1.5 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ aralığında doğrusaldır. Şekil 4.29.' da elde edilen kalibrasyon grafiği için, korelasyon katsayısı 0.9992 olan $I_{pa} (\mu\text{A}) = 0.0830 + 0.0375C (\mu\text{M})$ kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. DA' nın saptama limiti $3.2 \times 10^{-8} \text{ M}$ ' dir. $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ DA için, 10 taramanın bağıl standart sapması (RSD %) % 4.3' tür. Bu durum, poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen GCE' nin tekrarlanabilirliğinin mükemmel olduğunu göstermiştir.



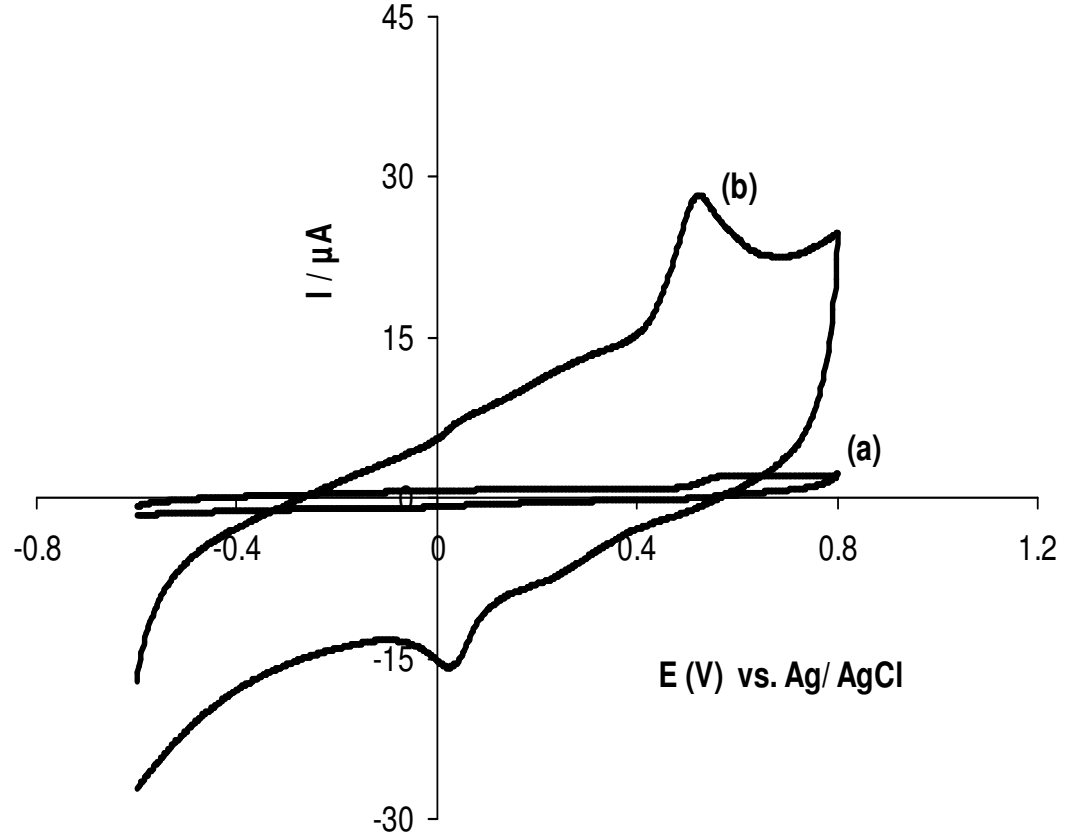
Şekil 4.28. 0.1 M PBS ve pH 4.0'da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.
DA konsantrasyonları; 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M, 1.8×10^{-5} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s



Şekil 4.29. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde DA' nın artan konsantrasyonlarına karşı dönüşümlü voltametri ile alınan pik akımları grafiği. DA konsantrasyonları: 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M, 1.5×10^{-5} M, 1.8×10^{-5} M, 2.1×10^{-5} M, 2.4×10^{-5} M, 2.7×10^{-5} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s

4.2.5. Serotoninin yalnız GCE ve poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışları

Şekil 4.30.' da serotoninin pH 4.0, 0.1 M PBS içinde yalnız GCE ve poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri kullanılarak gösterilmiştir. Yalnız GCE' ye ait voltammograma (a) baktığımızda serotonin 0.590 V civarındaki aşırı bir potansiyelde düşük bir pik akımı vererek yükseltgenirken, poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilmiş GCE' de 0.532 V' de keskin, belirgin, iyi saptanabilen bir yükseltgenme piki vermiştir.

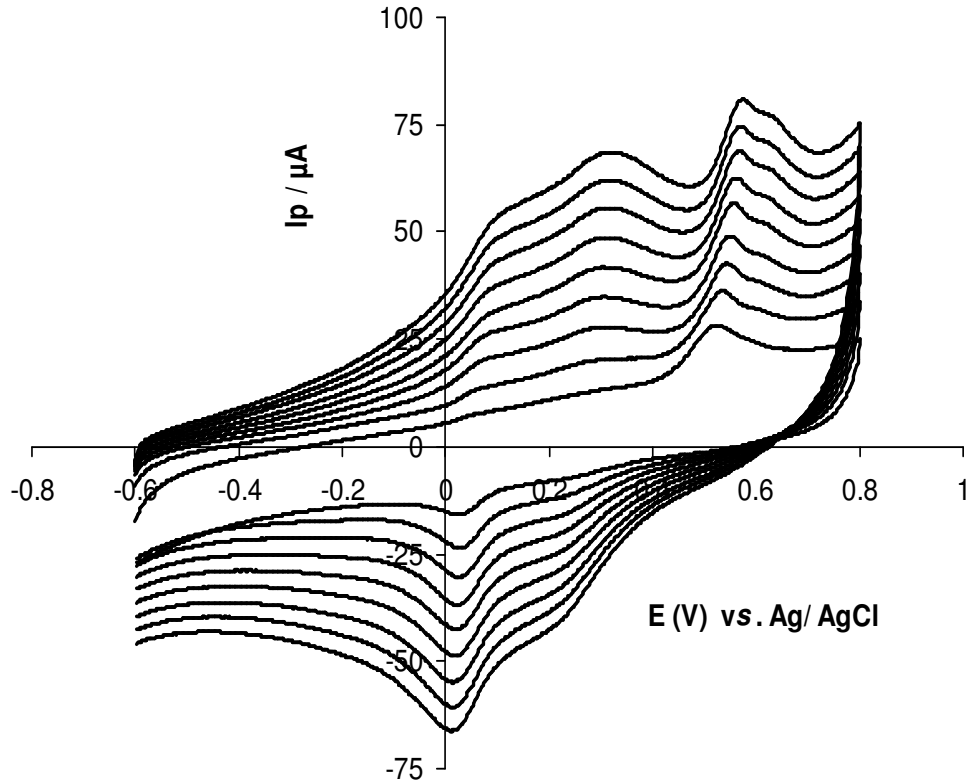


Şekil 4.30. 2.1×10^{-5} M 5-HT' nin yalın GCE (a) ve poly (3-aminopiridin)/ GCE (b) yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s

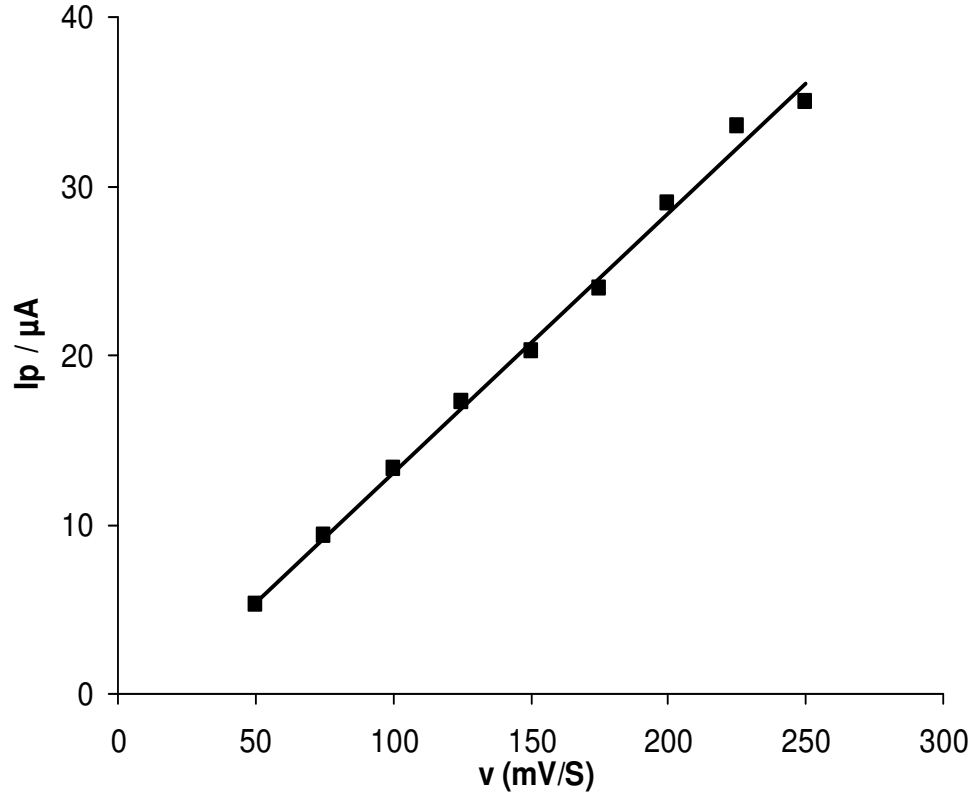
Yalın camsı karbon elektrot ile karşılaştırıldığında, poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen GCE yüzeyinde serotonin için akım cevabının belirgin olarak arttığı görülmektedir. Akım cevabındaki büyük artış, polimer filmin elektrota geniş yüzey alanı sağlamasından ve elektron transfer prosesindeki tersinirliğin önemli ölçüde düzelmesinden dolayı gözlenmiştir (Wang ve ark., 2001; Niu ve ark., 2005; Selveraju ve ark., 2003).

4.2.6. Tarama hızının 5- HT' nin pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

Tarama hızının, poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5-HT' nin elektrokimyasal davranışına etkisi Şekil 4.31.' de verilmiştir. Pik akımının 50-250 mV/s arasındaki tarama hızı ile doğru orantılı olarak arttığı Şekil 4.32.' de de gösterilmiştir. Tarama hızının artması ile 5-HT' nin pik potansiyelinde herhangi bir değişmeye neden 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.



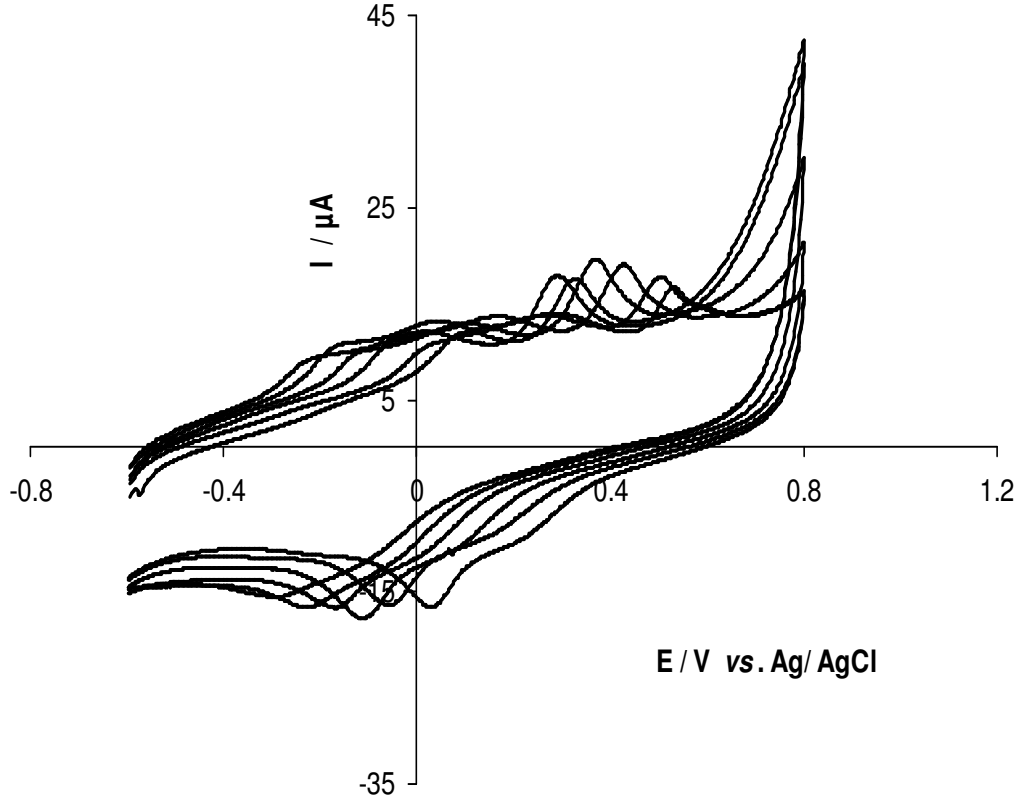
Şekil 4.31. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da 2.1×10^{-5} M 5- HT' nin poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızları: (a) 50 mV/s (b) 75 mV/s (c) 100 mV/s (d) 125 mV/s (e) 150 mV/s (f) 175 mV/ s (g) 200 mV/ s (h) 225 mV/ s (i) 250 mV/ s. Denge zamanı: 5 s



Şekil 4.32. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin pik akımına tarama hızının etkisi

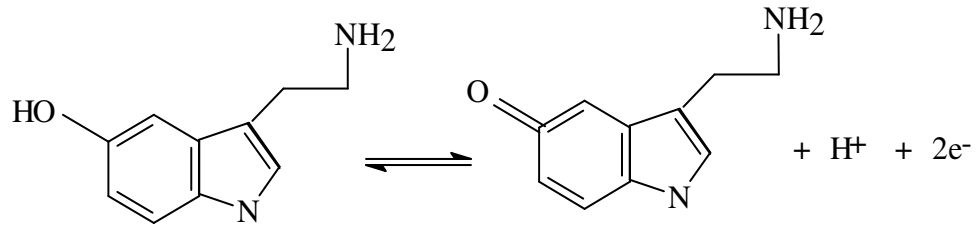
4.2.7. pH' nın 5- HT' nin pik potansiyeline etkisi

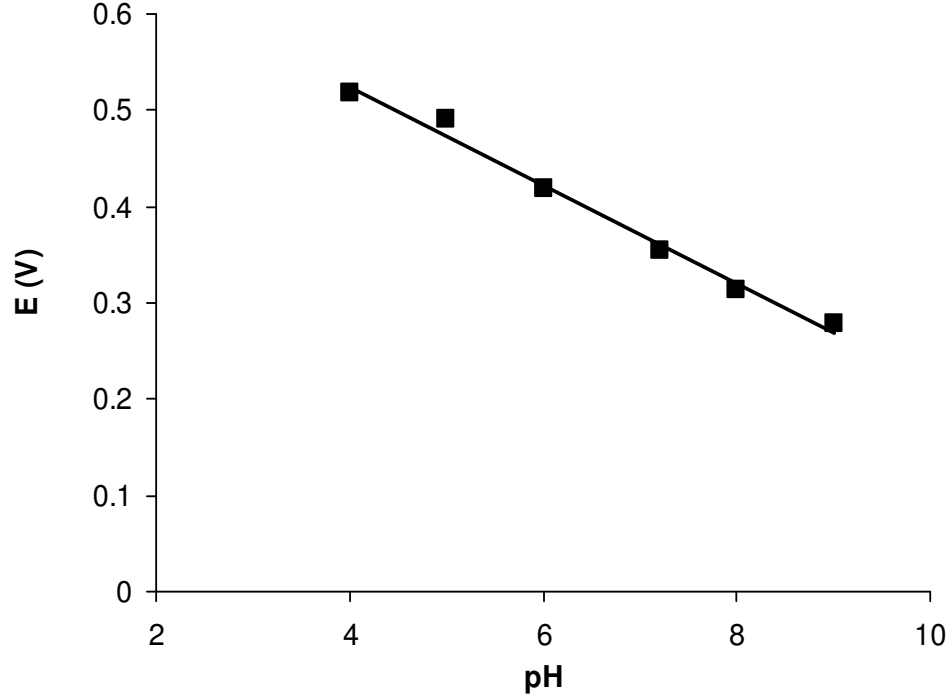
Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin pik potansiyeline pH etkisi 0.1 M PBS tamponunda incelendi. PBS' nin pH değeri ve 5- HT' nin yükseltgenme pik potansiyeli arasındaki ilişki Şekil 4.34.' te verilmiştir. Çözeltinin pH' ı arttıkça serotoninin pik potansiyeli Şekil 4.33.' te görüldüğü gibi negatif potansiyellere doğru kaymıştır. Bu durum, serotoninin yükseltgenme sırasında proton transferi içerdiğini göstermektedir. Şekil 4.34.' ün eğimi yaklaşık 44.0 mV/ pH' dır. Bu durum reaksiyonlarda elektron ve proton oranının 2:1 olduğunu göstermektedir. Bu durumda, reaksiyondaki proton sayısı 1 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.6.' da pH 4.0' da 5-HT için önerilen elektrokimyasal reaksiyon verilmiştir.



Şekil 4.33. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 2.1×10^{-5} M 5- HT' nin farklı pH' lardaki dönüşümlü voltamogramları Denge süresi: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/ s. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH' ları: 8.0; 7.2; 6.0; 5.0; 4.0

Çizelge 4.6. 0.1 PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde önerilen Serotonin (5- HT) reaksiyonu

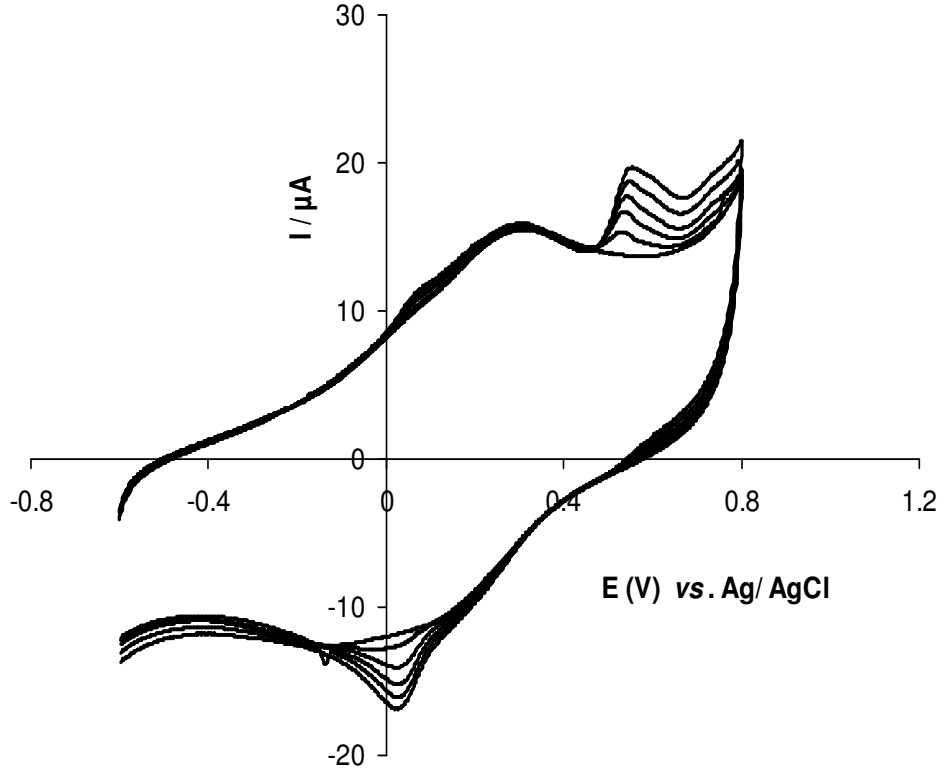




Şekil 4.34. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin pik potansiyeline pH etkisi

4.2.8. Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin saptanması

Poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin saptanması dönüşümlü voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.35.' te 0.1 M PBS ve pH 4.0' da, poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin, farklı konsantrasyonlarının dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Serotonin için anodik pik akımının 1.0×10^{-6} M~ 1.5×10^{-5} M aralığında doğrusal olduğu saptandı. Elde edilen kalibrasyon grafiği için, korelasyon katsayısı 0.9976 olan $I_{pa} (\mu A) = 0.65519 + 1.32015 C (\mu M)$ kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Serotonin için saptama limiti 1.37×10^{-7} M olarak hesaplanmıştır.

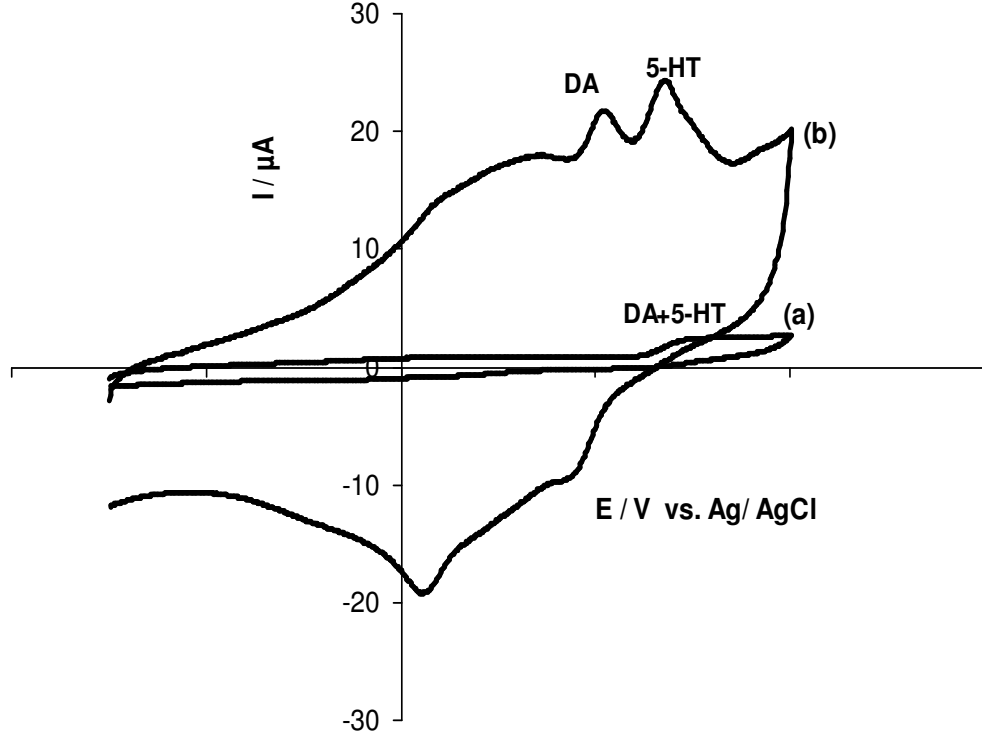


Şekil 4.35. 0.1 M PBS ve pH 4.0'da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5- HT' nin artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.
5- HT konsantrasyonları; 1.5×10^{-6} M, 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5}
Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s

4.2.9. DA' nın 5- HT varlığında yalnız GCE ve poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde saptanması

Serotonin, DA ile birlikte bulunduğu için, serotonin saptanırken daima DA ile birlikte saptanır (Selveraju ve ark., 2003; Lema ve ark., 1991; Cheng ve ark., 1996; Yoshitake ve ark., 2006; Bielavska ve ark., 2000; Hsieh ve ark., 2005; Baranowska ve ark., 2003). Bu nedenle poly(3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde bu iki maddenin birlikte saptanmasına çalışıldı. Şekil 4.36.' da yalnız elektrot (a) ile sadece geniş bir yükseltgenme piki gözlenirken, poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde (b) ise, iki adet keskin voltametrik pik gözlenmiştir. Bu durum, poly (3-aminopiridin)

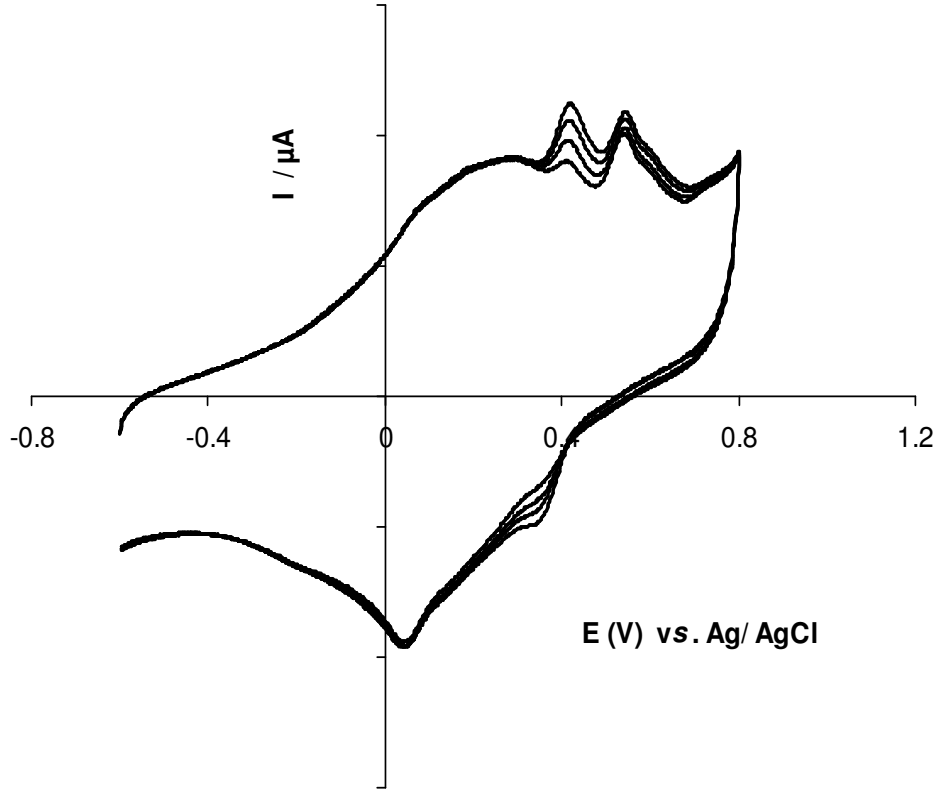
/GCE sisteminin, serotonin ve DA karışımının analizi için mükemmel bir sensör olduğu gerçeğini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.36 . 2.9×10^{-6} M 5- HT ve 1.5×10^{-6} M DA' nın yalın GCE (a), poly (3-aminopiridin) / GCE (b) yüzeyinde dönüşümlü voltamogramları. Destek elektrolit: 0.1 M PBS. pH 4.0. Denge zamanı: 5 s. Tarama hızı: 50 mV/s

4.2.10. Sabit 5-HT varlığında DA' nın poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde saptanması

Şekil 4.37.' de pH 4.0, 0.1 M PBS içindeki 5.0×10^{-6} M sabit konsantrasyondaki 5-HT varlığında, DA' nın 2.9×10^{-6} M' dan başlayarak artan DA konsantrasyonu için elde edilen pik akımları konsantrasyon ile doğru orantılı olarak artmıştır. Sabit 5-HT varlığında artan DA konsantrasyonlarına karşı, bu iki madde poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilmiş GCE yüzeyinde girişim ve bozucu etki yapmamaktadır. Ayrıca 5-HT' nin elektrokimyasal davranışının oldukça kararlı olduğu da yine her basamakta DA konsantrasyonu arttırılmasına rağmen pik akımının düşüş göstermemesinden de anlaşılmaktadır.



Şekil 4.37. 0.1 M PBS ve pH 4.0' da poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde 5.0×10^{-5} M sabit 5-HT konsantrasyonuna karşı DA' nın artan konsantrasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar. DA konsantrasyonları; 2.9×10^{-6} M, 5.8×10^{-6} M, 8.7×10^{-6} M, 1.2×10^{-5} M. Tarama hızı: 50 mV/ s. Denge zamanı: 5 s

4.2.11. Poly (3-aminopiridin)/ GCE' nin gerçek numunelerde analitik uygulaması

Geliştirilen bu yöntem kan örneklerinde serotonin ve DA' nın tayin edilmesine uygulandı. Örnekler standart katma yöntemine göre analiz edildi. Kan serum örnekleri, 0.1 M PBS ile seyreltildikten sonra dönüşümlü voltametri ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Önerilen yöntemle elde edilen değerler, literatür verileri ile karşılaştırıldığında önerilen yöntemin mükemmel olduğunu göstermektedir. Önerilen yöntem ile, kan örneğinde serotonin ve DA için elde edilen ortalama geri kazanım değerleri sırasıyla %97.8 ve %97.5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, ayrıca altın nano-parçacıkları ile modifiye edilen

bir elektrot (Goyal ve ark., 2007) ile elde edilen ve serotonin ve DA geri kazanımları sırasıyla %101.4 ~ %104.6 ve %97.0 ~ %101.4 arasında olan değerler ile karşılaştırıldığında, önerilen yöntemin kan örneklerinde serotoninin saptanmasına kolaylıkla uygulanabileceğini göstermiştir. Yöntemin basitliği, yüksek kararlılığı ve elektrodun uzun süre tekrarlanabilir sonuçlar vermesinden dolayı, poly (3-amino piridin)/ GCE sistemi kan örneklerinde serotoninin ve DA' nın birlikte tayini için rahatlıkla kullanılabilir.

Çizelge 4.7. Poly (3-aminopiridin)/ GCE ile kan örneklerinin analizi (n = 6)

	Eklene/μM	Bulunan/μM	Geri kazanım, %	RSD, %
DA	5.0	4.89 ± 0.11	97.8	2.30
Serotonin	2.0	1.95± 0.05	97.5	3.10

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, çeşitli modifiye elektrotlar hazırlanarak, sinir iletimini sağlayan Dopamin ve Serotonin gibi biyolojik moleküllerin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve bu maddelerin biyolojik sıvılarda saptanmasını zorlaştıran AA ve UA gibi girişimci moleküller varlığında saptanmasına uygulanmıştır. Ayrıca bu modifiye elektrotlar, AA ve UA' nın elektrokimyasal davranışlarının incelenmesine de uygulanmıştır.

Camsı karbon elektrotlar, 3-aminopiridin ve 3-amino-1,2,4-triazol' ün 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, poly (3-amino-1,2,4-triazol), askorbik asit, dopamin ve ürik asitin 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.

Serotonin, DA ile birlikte bulunduğundan, serotonin saptanırken daima DA ile birlikte saptanır (Selveraju ve ark., 2003; Lema ve ark., 1991; Cheng ve ark., 1996; Yoshitake ve ark., 2006; Bielavska ve ark., 2000; Hsieh ve ark., 2005; Baranowska ve ark., 2003). Bu nedenle poly (3-aminopiridin)/ GCE yüzeyinde bu iki maddenin birlikte saptanmasına çalışıldı. Yalın elektrotta bu iki maddenin eş zamanlı olarak saptanması mümkün olmazken, poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen camsı karbon elektrot, bu iki maddeyi kusursuz bir şekilde ayırmıştır. Bu da

poly (3-aminopiridin)/ GCE sisteminin serotonin ve DA karışımının analizi için mükemmel bir sensör olduğu gerçeğini ortaya koymuştur.

Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE sistemi, ilaç örneklerindeki DA' nın 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. Önerilen yöntem ile, iki farklı ilaç örneğinde 6 farklı ölçüm için ortalama geri kazanım sırasıyla 96.5 ± 0.15 ve 97.0 ± 0.18 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, ayrıca daha önce bildirilen spektrofotometrik yöntem değerleri (ortalama geri kazanım 97.9) (El-kammos, 1987) ve İngiliz standart susuz titrimetrik yöntem (ortalama geri kazanım 98.0) değerleri ile uyum halindedir. Ayrıca, önerilen yöntem ile elde edilen sonuçlar aynı zamanda ortalama geri kazanımı 104.5 olan Çin standart ilaç analiz yöntemiyle de karşılaştırılabilir. Önerilen yöntem ile elde edilen ortalama 1.86 ' lık bağıl standart sapma (RSD) aynı zamanda daha önce literatürde DA tayini için kullanılan başka modifiye elektrotlar ile elde edilen 2.96 (Zhang ve ark., 2003) ve 2.60 ' lık (Zhao ve ark., 2001) bağıl standart sapma (RSD) değerleri ile de karşılaştırıldığında, önerilen yöntemin DA' nın saptanmasında kullanılabileceği görülmektedir. Önerilen yöntemin geçerliliği aynı zamanda Şanlıurfa Devlet Hastanesi' nden alınan kan örneklerinde DA' nın geri kazanımına uygulanarak tescil edildi. Üç adet kan örneğinin ortalama geri kazanımı 2.05 ' lik RSD ile 98.2 olarak olmuştur. Bu sonuçlar, önerilen yöntemin ilaç ve kan örneklerinde DA' nın saptanmasına kolaylıkla uygulanabileceğini göstermiştir. Ayrıca önerilen metod insan idrar örneklerindeki ürik asitin saptanması içinde başarıyla uygulanmıştır.

Geliştirilen poly (3-aminopiridin) sistemi kan örneklerinde serotonin ve DA' nın eş zamanlı olarak tayin edilmesine uygulanmıştır. Önerilen yöntem ile elde edilen değerler, literatür verileri ile karşılaştırıldığında önerilen yöntemin mükemmel olduğunu göstermektedir. Önerilen yöntem ile, kan örneğinde serotonin ve DA için elde edilen ortalama geri kazanım değerleri sırasıyla 97.8 ve 97.5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, ayrıca altın nano-parçacıkları ile modifiye edilen bir elektrot (Goyal ve ark., 2007) ile elde edilen ve serotonin ve DA geri kazanımları

sırasıyla %101.4 ~ %104.6 ve %97.0 ~ %101.4 arasında olan değerler ile karşılaştırıldığında, önerilen yöntemin kan örneklerinde serotoninin saptanmasına kolaylıkla uygulanabileceğini göstermiştir. Yöntemin basitliği, yüksek kararlılığı ve elektrodun uzun süre tekrarlanabilir sonuçlar vermesinden dolayı, poly (3-amino piridin)/ GCE sistemi kan örneklerinde serotoninin ve DA' nın birlikte 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

- ANDERSON, R. F., and HARRIS, 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.
- ASLANOGLU, M., ABBASOGLU, S., KARABULUT, S., and KUTLUAY, A., 2007. Electrochemical Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using a Poly(3-Acetylthiophene) Modified Glassy Carbon Electrode., *Acta Chim. Slov.*, 54: 834-839.
- BARANOWSKA, I., and ZYDRON, M., 2000. Quantitative Structure Retention Relationship (QSSR) of Biogenic Amine Neurotransmitter and their Metabolites on RP-18 Plates in Thin-layer Chromatography. *J. Plan. Chromatogr. Modern TLC.*, 16:102-6,
- BIELAVSKA, M., and KASSA, J., 2000. Simultaneous Determination of Dopamine, Serotonin and their Metabolites in Rat Brain by HPLC Method with Coulometric detection. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 65:1677-82.
- CHENG, F. C., SHIH, Y., LIANG Y. J., YANG, L. L., and YANG, C. S., 1996. New Dual Electrochemical Detector for Microbore Liquid Chromatography Determination of Dopamine and Serotonin in rat Striatum Dialysates. *J. Chromatogr. B: Biomed. Appl.*, 682: 195-200.
- CIOLKOWSKI, E. L., MANESS, K. M., CHAILL, P. S., WHIGHTMAN R. M., EVANS, D. H., FOSSET, B., and AMATORE, C., 1994. Disproportionation During Electrooxidation of Catecholamines at Carbon Fiber Microelectrodes. *Anal. Chem.*, 66: 3611-17.
- DAYTON, M. A., BROWN, J. C., STUTTS, K. J. and WIGHTMAN, R. M., 1980. Faradaic Electrochemistry at Microvoltametric Electrodes. *Analitic Chem.*, 52:946-950.
- EL-KOMMAS, M. E., 1987. Spectrophotometric Assay of Dopamine Hydrochloride Injection Using Thiosemicarbazide. *J. Pharm. Belg.*, 42:371-76.
- FANG, C., TANG, X., and ZHOU, X., 1999. Preparation of Poly (Malachite Green) Modified Electrode and the Determination of Dopamine and Ascorbic Acid. *Anal. Sci.*, 15: 41-6.
- FEI, J., WU, K., YI, L., and LI, J., 2005. Low Potential Amperometric Determination of Ascorbic Acid at a Single-Wall Carbon Nanotubes-Dihexadecyl Hydrogen Phosphate Composite Film Modified Electrode. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26:1403-9.
- FOTOPOULOU, M. A., and IOANNOU, P. C., 2002. Post-Column Terbium Complexation and Sensitized Fluorescence detection for the Determination of Norepinephrine, Epinephrine and Dopamine Using High-Performance Liquid Chromatography. *Anal.Chim. Acta*, 462:179-85.
- GOYAL, R. N., GUPTA, V. K., OYAMA, M., and BACHHETI, N., 2007. Gold Nanoparticles Modified Indium Tin Oxide Electrode for the Simultaneous Determination of Dopamine and Serotonin: Application in Pharmaceutical Formulations and Biological Fluids. *Talanta*, 72:976-83.

- GU, H., XU, Y., PENG, W., LI, G., and CHEN, H. Y., 2004. A Novel Method for Separating the Anodic Voltammetric Peaks of Dopamine and Ascorbic Acid. *Microchim. Acta*, 146:223-7.
- HAWLEY, M. D., TATAWAWADI, S. V., PIEKARSKI, S., and ADAMS, R. N., 1967. Electrochemical Studies of the Oxidation Pathways of Catecholamines. *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 447-50.
- HSIEH, M. M., and CHANG, H. T., 2005. 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.
- JIN, G. P., LIN, X. Q., and GONG, J. M., 2004. Novel Choline and Acetylcholine Modified Glassy Carbon Electrodes for Simultaneous Determination of Dopamine, Serotonin and Ascorbic Acid. *J. Electroanal. Chem.*, 569:135-42.
- KUMAR, S. S., MATHIYARASU, J., PHANI, K. L., JAIN, Y. K., and YEGNARAMAN, V., 2005. Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid Using Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Modified Electrodes. *Electroanal.*, 17:2281-86.
- KUMAR, S. S., MATHIYARASU, J., PHANI, K. L. N., and YEGNARAMAN, V., 2006. Simultaneous Determination of Dopamine and Ascorbic Acid on Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Modified Glassy Carbon Electrode. *J. Sol. State Electrochem.*, 10:905-13.
- LEMA, M., OTERO, J., and MARCO, J., 1991. 2-Parameter Mobile Phase Optimization for the Simultaneous High Performance Liquid-Chromatographic Determination of Dopamine, Serotonin and Related Compounds in Microdissected Rat-Brain Nuclei. *J. Chromatogr.*, 547:113–20.
- LI, C. X., ZENG, Y. L., LIU, Y. J., and TANG, C. R., 2006. Simultaneous Electrochemical Determination of Uric Acid and Ascorbic Acid on a Glassy Carbon Electrode Modified with Cobalt(III) Tetrakisphenylporphyrin. *Anal. Sci.*, 22:393-7.
- LIN, H., GAN, T., and WU, K., 2008. Sensitive and Rapid Determination of Catechol in Tea Samples Using Mesoporous Al-doped Silica Modified Electrode. *Food Chem.*, In pres.
- NAGARAJA, P., VASANTHA, R. A., and SUNITHA, K. R., 2001. A Sensitive and Selective Spectrophotometric Estimation of Catechol Derivatives in Pharmaceutical Preparations. *Talanta*, 55:1039-46.
- NIU, L. M., LUO, H. Q., and LI, N. B., 2005. Electrochemical Behaviour of Epinephrine at a Penicillamine Self-Assembled Gold Electrode and Its Analytical Applications. *Microchim. Acta*, 150:87-93.
- OHNUKI, Y., OHSAKA, T., MATSUDA, H., and OYAMA, N., 1983. Permselectivity of Films Prepared by Electrochemical Oxidation of Phenol and Amino-Aromatic Compounds. *J. Electroanal. Chem.*, 158:55-67.
- OWENS, J. L., MARSH, H. A., and DRYHURST, G., 1978. Electrochemical Oxidation of Uric Acid and Xantine: An Investigation by Cyclic Voltammetry, Double Potential Step Chronoamperometry and Thin Layer Spectroelectrochemistry. *J. Electroanal. Chem.*, 91:231-47.

- RAJ, C. R., KITAMURA, F., and OHSAKA, T., 2002. Square Wave Voltammetric Sensing of Uric Acid Using the Self-Assembly of Mercaptobenzimidazole. *Analyst*, 9:1155-58.
- RAJ, C. R., OKAJIMA, T., and OHSAKA, T., 2003. Gold Nanoparticle Arrays for the Voltammetric Sensing of Dopamine. *J. Electroanal. Chem.*, 543:127-33.
- ROY, P. R., OKAJIMA, T., and OHSAKA, T., 2003. Simultaneous Electroanalysis of Dopamine and Ascorbic Acid Using Poly (N,N-Dimethylaniline)-Modified Electrodes. *Bioelectrochem.*, 59:11-9.
- ROY, P.R., OKAJIMA, T., and OHSAKA, T., 2004. Simultaneous Electrochemical Detection of Uric Acid and Ascorbic Acid at a Poly(N,N-dimethylaniline) Film-Coated GC Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 561: 75-82.
- SALEM, F. B., 1993. Spectrophotometric and Fluorometric Determination of Catecholamines. *Anal. Lett.* 26:281-94.
- SELVARAJU, T., and RAMARAJ, R., 2003. Simultaneous Determination of Dopamine and Serotonin in the Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly(O-phenylenediamine) Modified Electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 33:759-62.
- SELVARAJU, T., and RAMARAJ, R., 2003. Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Serotonin at Poly(phenosafranin) Modified Electrode. *Electrochem. Commun.*, 5:667-72.
- SUN, Y. X., YE, B. X., ZHANG, W. M., and ZHOU, X. Y., 1998. Simultaneous Determination of Dopamine and Ascorbic Acid at Poly(neutral red) Modified Electrode. *Anal. Chim. Acta*, 363:75-80.
- SUN, W., LI, Y., YANG, M., LI, J., and JIAO, K., 2008. Application of carbon ionic liquid electrode for the electrooxidative determination of catechol., *Sensors and Actuators B*, 133:387-92.
- WANG, Q., JIANG, N., and LI, N. Q., 2001. Electrocatalytic Response of Dopamine at a Thiolactic Acid Self- Assembled Gold Electrode. *Microchem. J.*, 68:77-85.
- WANG, H. S., LI, T. H., JIA, W. L., and XU, H. Y., 2006. Highly Selective and Sensitive Determination of Dopamine Using a Nafion/Carbon Nanotubes Coated Poly(3-Methylthiophene) Modified Electrode. *Biosens. Bioelectron.*, 22:664-69.
- WANG, Q., DONG, D., and LI, N. Q., 2001. Electrochemical Response of Dopamine at a Penicillamine Self-Assembled Gold Electrode. *Bioelectrochemistry*, 54:169-75.
- WIGHTMAN, R. M., MAY, L. J., and MICHAEL, A. C., 1988. Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. *Anal. Chem.*, 60:769A-79A.
- YOSHITAKE, T., KEHR, J., TODOROKI, K., NOHTA, H., and YAMAGUCHI M., 2006. Derivatization Chemistries for Determination of Serotonin, Norepinephrine and Dopamine in Brain Microdialysis Samples by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Biomed. Chromatogr.*, 20:267-81.
- ZEN, J. M., HSU, C. T., HSU, Y. L., SUE, J. W., and CONTE, E. D., 2004. Voltammetric Peak Separation of Dopamine from Uric Acid in the

- Presence of Ascorbic Acid at Greater than Ambient Solution Temperature, *Anal. Chem.*, 76: 4251-55.
- ZEN, J. M., ILANGOVA, G., and JOU, J. J., 1999. Square-Wave Voltammetric Determination and ac Impedance Study of Dopamine on Preanodized Perfluorosulfonated Ionomer-Coated Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.*, 71:2797-805.
- ZHANG, L., and LIN, X. Q., 2001. Covalent Modification of Glassy Carbon Electrode with Glutamic Acid for Simultaneous Determination of Uric Acid and Ascorbic Acid. *Analyst*, 126:367-70.
- ZHANG, W., HE, L., GU, Y., LIU, X., and JIANG, S., 2003. Effect of Ionic Liquids as Mobile Phase Additives on Retention of Catecholamines in Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. *Anal. Lett.*, 36:827-38.
- ZHANG, Y., JIN, G., WANG, Y., and YANG, Z., 2003. Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid Using Poly(acridine red) Modified Glassy Carbon Electrode. *Sensors*, 3:443-50.
- ZHAO, H., ZHANG, Y. Z., and YUAN, Z. B., 2001. Study On The Electrochemical Behavior of Dopamine with Poly(Sulfosalicylic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *Anal. Chim. Acta*, 441:117-22.
- ZHAO, H., ZHANG, Y., and YUAN, Z., 2001. Electrochemical Determination of Dopamine Using a Poly(2- Picolinic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *Analyst*, 126:358-60.
- ZHAO, Y., BAI, J., WANG, L., XUHONG, E., HUANG, P., WANG, H., and ZHANG, L., 2006. Simultaneous Electrochemical Determination of Uric Acid and Ascorbic Acid Using L-Cysteine Self-Assembled Gold Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1:363-71.

ÖZGEÇMİŞ

26 Ağustos 1984 tarihinde Şanlıurfa' da doğdu. İlköğrenimini Şanlıurfa' da Vatan İlköğretim Okulu' nda tamamladı. 1995-2002 yılları arasında Şanlıurfa Anadolu Lisesi' nde ortaöğrenimini tamamladı. 2002 yılı Haziran ayında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nü kazandı ve 2006 Haziran ayında fakülte ve bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Harran Üniversitesi Kimya Bölümü' nde açılan araştırma görevlisi sınavını kazanarak Analitik Kimya Anabilim Dalı' nda göreve başladı. 2008 yılında Amerika Birleşik Devletleri Pennsylvania State University' de altı ay misafir araştırmacı olarak çalışmalarını sürdürdü. Yüksek lisans çalışmalarına halen Harran Üniversitesi Kimya Bölümü' nde devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışmada, camısı karbon elektrotlar poly (3-aminopiridin) ile 3-amino piridin' in 0.05 M LiClO₄ destek elektroliti içeren çözeltisinde ve poly (3-amino-1,2,4-triazol) ise 3-amino-1,2,4-triazol' ün pH 7.2, 0.1 M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri kullanılarak modifiye edildi. Poly (3-amino-1,2,4-triazol) ile modifiye edilen camısı karbon elektrot dopamin, askorbik asit ve ürik asitin yükseltgenmesinde mükemmel bir elektrokatalitik etki gösterdi. Poly (3-aminopiridin)/ GCE' de dopamin ve serotoninin yükseltgenmesinde yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilen camısı karbon elektrot DA ve 5-HT' nin elektron transfer hızını da önemli ölçüde arttırdı. Yalın camısı karbon elektrot ile modifiye edilen elektrotlar karşılaştırıldığında DA, AA, UA ve 5-HT' nin yükseltgenme pik potansiyellerinde katodik yönde ciddi bir kayma ortaya çıktı ve akım cevabında artış kaydedildi. Poly (3-amino-1,2,4-triazol)/ GCE yüzeyinde DA' nın pik akımı 1.0 x10⁻⁶ M -1.0 x10⁻⁴ M konsantrasyon aralığında doğru orantılı olarak artmaktadır ve DA' nın saptama limiti 3.8 x10⁻⁸ M' dir. Poly (3-aminopiridin) ile modifiye edilmiş GCE' de ise DA' nın pik akımı 1.5 x10⁻⁶ M -1.8 x10⁻⁴ M konsantrasyon aralığında doğru orantılı olarak artmaktadır ve DA' nın saptama sınırı ise 3.2 x10⁻⁸ M' dir. Bu modifiye elektrot sistemleri, ilaç, insan kan ve idrar 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 (GCE) were modified with poly (3-aminopyridine) using the electropolymerization of 3-aminopyridine in acetonitrile solution containing 0.05 M LiClO₄ as a supporting electrolyte and poly (3-amino-1,2,4-triazole) using the electropolymerization of 3-amino-1,2,4-triazole in 0.1 M KCl at pH 7.2 solution by cyclic voltammetry. The poly (3-amino-1,2,4-triazole) modified electrode showed an excellent electrocatalytic effect on the oxidation of dopamine (DA), ascorbic acid (AA) and uric acid(UA). The poly (3-aminopyridine) modified glassy carbon electrode also showed an excellent electrocatalytic activity on the oxidation of dopamine and serotonin. The poly (3-aminopyridine) modified electrode also accelerated the rate of electron transfer reaction of DA and 5-HT. Compared with a bare GCE, the modified electrodes exhibit a remarkable shift of the oxidation potential of DA, AA, UA and 5-HT in the cathodic direction and a marked enhancement of their current responses. The poly (3-amino-1,2,4-triazole) modified GCE was utilized for determination of DA in the presence of AA and UA in 0.1M PBS at pH 4.0. The peak current increased linearly with the concentration of DA in the range of 1.0×10^{-6} M - 1.0×10^{-4} M with a detection limit of 3.8×10^{-8} M. The peak current also increased linearly the concentration of DA in the range of 1.5×10^{-6} M - 1.8×10^{-4} M with a detection limit of 3.2×10^{-8} M using the poly (3-aminopyridine)/GCE. The modified electrode systems have successfully been applied to the pharmaceutical formulations and body fluids. The modified electrodes have excellent stability and sensitivity. The experimental results clearly indicate that the proposed methods are reliable, reproducible and rapid.