

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

**DOPAMİN SEÇİCİ SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI
VE BAZI ANALİTİK PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Mehmet Mutluhan MUTLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
TEMMUZ 2010**

Tezin Başlığı: Dopamin Seçici Sensörlerin Hazırlanması ve Bazı Analitik Parametrelerin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: **Mehmet Mutluhan MUTLU**

Sınav Tarihi: 13.07.2010

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Satılmış KAYA

Prof. Dr. Ergun EKİNCİ

Doç. Dr. Gamze ERDOĞDU (Danışman)

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Dopamin Seçici Sensörlerin Hazırlanması ve Bazı Analitik Parametrelerin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mehmet Mutluhan MUTLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
Dopamin Seçici Sensörlerin Hazırlanması
Ve Bazı Analitik Parametrelerin İncelenmesi

Mehmet Mutluhan MUTLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xii+61 sayfa

2010

Danışman: Doç. Dr. Gamze ERDOĞDU

Bu çalışmada, poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit), poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) ve poli (difenilamin-4-sülfonik asit) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotlar kullanılarak, askorbik asit varlığında dopaminin, hızlı, güvenilir ve duyarlı bir şekilde saptanması için çeşitli sensörler geliştirilmiştir. Bu polimerler 0.1 M KCl çözeltisinde çevrimli voltametri tekniğiyle hazırlandı. Farklı kalınlıklarda hazırlanmış polimerik elektrotlar üzerinde dopamin ve askorbik asidin voltametrik davranışları çeşitli destek elektrolit tür ve pH'larda incelendi. pH 7 değerinde negatif yüklü sülfonik asit polimerlerinin 1 mM askorbik aside yanıt vermediği, dopamin için ise daha yüksek bir pik akımı verdiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, modifiye edilmiş elektrotların aynı zamanda askorbik asit varlığında bile dopaminin saptanmasına uygulanabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit), poli (difenilamin-4-sülfonik asit), poli (*m*-amino sülfonik asit), dopamin, askorbik asit

ABSTRACT

MS. C. Thesis

Preparation of Dopamine Selective Sensors and Investigation of
Some Analytical Parameters

Mehmet Mutluhan MUTLU

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

xii+61 page

2010

Advisor: Assoc.Prof. Dr. Gamze ERDOĞDU

In this study, various sensors have been developed for rapid, reliable and sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using poly (*p*-aminobenzene sulfonic acid), poly (*m*-aminobenzene sulfonic acid) and poly (diphenylamine-4-sulfonic acid) modified glassy carbon electrodes. These polymers were prepared by cyclic voltammetry technique in 0.1 M KCl solution. The voltammetric behaviors of dopamine and ascorbic acid on polymeric electrodes prepared at different thicknesses were examined at various supporting electrolyte and pH values. At pH 7.0, while there was no response of negatively charged sulfonic acid polymers to ascorbic acid at 1mM concentration, it caused a higher peak current for dopamine at the same concentration (i.e., 1mM). The results obtained indicated that modified electrodes could also be applied for the determination of dopamine in the presence of ascorbic acid.

Keywords: Poly (*p*-aminobenzene sulphonic acid), poly (diphenylamine-4-sulphonic acid), poly (*m*-aminobenzene sulphonic acid), dopamine, ascorbic acid.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gamze ERDOĞDU' ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezin deneysel aşamasında ve yazılımlarında bana yardımcı olan sevgili arkadaşım İnönü Üniversitesi Fizikokimya Anabilim Dalından Arş. Grv. Sezen KURŞUN'a,

Tezin deneysel aşamasında bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Şevket YAĞCI'ya,

Tezin yazılımlarında bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Harran Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalından Arş. Grv. Mustafa DURGUN ve Harran Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilim Dalından Arş. Grv. Dr. Baki TÜRKKAN'a

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince benden desteklerini esirgemeyen değerli AİLEM'e ve özellikle Anneme teşekkürü bir borç bilirim.

Mehmet Mutluhan MUTLU

“2008-48 nolu proje kapsamında bu çalışmayı destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.”

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SEMBOL VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Elektrokimyasal Teknikler.....	3
2.1.1. Voltametik Teknikler.....	4
2.1.1.1. Çevrimli Voltametri.....	7
2.1.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi.....	9
2.2. Voltametik Hücre Kurulumu.....	11
2.3. Çalışma Elektrotları.....	13
2.4. Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenen Bileşikler.....	14
2.4.1. Dopaminin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi.....	14
2.4.2. Askorbik Asidin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi.....	15
2.5. İletken Polimerler.....	16
2.6. Modifiye Elektrotlar.....	19
2.7. En Küçük Tayin Sınırının Belirlenmesi.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler.....	21
3.1.1. Kimyasal Maddeler.....	23
3.2. Elektrotlar.....	23
3.2.1. Elektrotların Temizliği.....	23
3.2.2. Çalışma Elektrodunun Elektrokimyasal olarak Temizlenmesi.....	24
3.2.3. Elektrotların Modifiye Edilmesi.....	25
3.2.3.1. Poli (p-aminobenzen sülfonik asit) filmleri.....	25
3.2.3.2. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit) filmleri.....	26
3.2.3.3. Poli (m-aminobenzen sülfonik asit) filmleri.....	26
3.3. Modifiye Elektrotların Saklanması.....	27
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	28
4.1. Dopamin ve Askorbik Asit Karışımının Çevrimli Voltametik Analizi.....	28
4.2. Dopamin-Askorbik Asit Karışımının Diferansiyel Puls Voltametrisi ile Analizi.....	30
4.3. Poli (p-aminobenzen sülfonik asit) Elektrodu.....	32
4.3.1. Dopamin ve Askorbik Asidin poli (p-aminobenzen sülfonik asit) Üzerindeki Voltametik Analizi.....	32

4.3.2. Dopamin Yanıtı Üzerine Elektrolit Tür Etkisi.....	34
4.3.3. Dopamin Yanıtı Üzerine pH etkisi.....	36
4.3.4. Dopamin Tayini.....	37
4.3.5. Analitik Uygulamalar.....	39
4.4. Poli (difenilamin-4-Sülfonik asit) Elektrodu.....	39
4.4.1. Dopamin ve Askorbik Asidin Poli (difenilamin-4-Sülfonik asit) Üzerindeki Voltametik Analizi.....	39
4.4.2. Dopamin Yanıtı Üzerine Elektrolit Tür Etkisi.....	42
4.4.3. Dopamin Yanıtlarına pH Etkisi.....	44
4.4.4. Dopamin Tayini.....	45
4.4.5. Analitik Uygulamalar.....	47
4.5. Poli (m-aminobenzensülfonik asit) Elektrodu.....	47
4.5.1. Dopamin ve Askorbik Asidin poli (m-aminobenzen sülfonik asit) Üzerindeki Diferansiyel Puls Voltametik Analizi.....	47
4.5.2. Dopamin Yanıtı Üzerine Elektrolit Tür Etkisi.....	50
4.5.3. Dopamin Yanıtlarına pH Etkisi.....	52
4.5.4. Dopamin Tayini.....	53
4.5.5. Analitik Uygulamaları.....	55
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	56
6. KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Genel olarak kullanılan bazı elektroanalitik yöntemler.....	3
Şekil 2.2. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	6
Şekil 2.3. Çevrimli voltametri de tersinir bir sistem için akım-potansiyel eğrisi.....	7
Şekil 2.4. Diferansiyel puls voltametri si için sinyal grafikleri.....	11
Şekil 2.5. Dopamin in elektrokimyasal olarak yükseltgenme mekanizması.....	15
Şekil 2.6. Askorbik asidin yükseltgenme mekanizması.....	16
Şekil 2.7. Polimer filmle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi.....	19
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan enstrümantal sistem.....	21
Şekil 3.2. Voltametrik hücre ve montajı.....	22
Şekil 3.3.Çalışma elektrodunun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elektrokimyasal temizlenmesi.Tarama hızı: 50 mV/s.....	24
Şekil 3.4. 100 mM KCl içerisindeki 5 mM p-aminobenzen sülfonik asidin GCE üzerindeki çevrimli voltamogramı, tarama hızı: 50 mV/s, 14 çevrim.....	25
Şekil 3.5. 0,1 M KCl içerisindeki 1 mM difenilamin-4-sülfonik asidin GCE üzerindeki çevrimli voltomogramı, tarama hızı: 50 mV/sn.....	26
Şekil 3.6. 0,1 M KCl içerisindeki 5 mM m-aminobenzen sülfonik asidin GCE üzerindeki çevrimli voltomogramı, tarama hızı: 50 mV/sn.....	27
Şekil 4.1. A) 1 mM dopamin B) 1 mM askorbik asidin ve C) 1 mM dopamin+ 1 mM askorbik asit karışımının GC elektrottaki çevrimli voltamogramı. Destek elektrolit: 0,1 M PBS tamponu (pH 7.0).....	29
Şekil 4.2. A) 1 mM dopaminin B) 1 mM askorbik asidin C) 1mM dopamin + 1mM askorbik asidin GC elektrottaki diferansiyel puls voltamogramı Destek elektrolit: 0,1 M PBS (pH 7.0).....	31
Şekil 4.3. A) 1 mM dopamin ve B) 5 mM askorbik asit karışımının diferansiyel puls voltamogramı. Destek elektrolit: 0,1 M PBS tamponu (pH 7.0).....	32
Şekil 4.4. Poli (p-aminobenzensülfonik asit) /GCE yüzeyinde 8, 10, 12 ve 14 çevrim ile edilen filmlerin 1 mM dopamine ve 1 mM askorbik asit içeren karışıma davranışı. 0,1 M PBS (pH 7.0).....	33
Şekil 4.5. Poli (p-aminobenzensülfonik asit) elektrodu üzerinde 1mM dopamin ve 1 mM askorbik asit karışımının voltametrik analizi üzerine elektrolit etkisi. A) 0,1M NaNO ₃ B) 0,1M NaCl C) 0,1M Na ₂ SO ₄ D) 0,1M NaClO ₄ E) PBS (pH 7.0).....	35

Şekil 4.6. 1 mM dopaminin Pik akımı ve Pik Potansiyeli üzerine pH'nın etkisi.....	36
Şekil 4.7. 1 mM dopamin PBS tamponundaki pH'a göre davranışı a) pH= 2 b) pH= 3 c) pH=5, d) pH= 7, e) pH= 9 ve f) pH= 11.....	37
Şekil 4.8. Poli (p-aminobenzen sülfonik asit)/GCE da DA' nın artan konsantrasyonda diferansiyel puls voltogramları ve kalibrasyon grafiği. Dopamin konsantrasyonları (μM) : 0, 5.0, 9.9, 14.8, 19.6, 24.4, 29.1, 33.8, 38.5, 43.1, 47.6 ve 52.1. 0,1 M PBS (pH=7).....	38
Şekil 4.9. A) 1 mM dopamin ve B) 5 mM askorbik asit karışımının poli (difenilamin-4-sülfonik asit) elektrodu üzerindeki voltamogramı. Destek elektrolit: 100 mM PBS tamponu (pH 7.0).....	40
Şekil 4.10. 0,1 M PBS pH 7.0 'de poli (difenilamin-4-sülfonik asit) /GCE yüzeyinde 10, 14,ve 16 çevrim ile elde edilen filmlerin 1 mM dopamine ve 1 mM askorbik asit içeren karışıma davranışı.....	41
Şekil 4.11. Çeşitli film kalınlıklarda poli (difenilamin-4-sülfonik asit) elektrodunda 1 mM dopaminin voltamogramı a) 8, b) 10, c) 12, d) 14, e) 16, f) 18. PBS tamponu (pH=7).....	42
Şekil 4.12. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit) yüzeyinde A) PBS (pH 7.0) B) 0,1 M Na_2SO_4 C) 0,1M NaClO_4 D) 0,1 M NaNO_3 E) 0,1 M NaCl destek elektrolitleri ile hazırlanan 1 mM dopaminin voltamogramı.....	43
Şekil 4.13. a) pH 2, b) pH 3, c) pH 5, d) pH 7, e), pH 9, f) pH 11'de hazırlanan 1 mM dopamin ve askorbik asit içeren çözeltilerinin poli (difenilamin-4-sülfonik asit)/GCE yüzeyinde DPV yanıtları.....	44
Şekil 4.14. 1 mM dopaminin Pik akımı ve Pik Potansiyeli üzerine pH'nın etkisi.....	45
Şekil 4.15. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit)/GCE da DA' nın artan konsantrasyonda diferansiyel puls voltogramları ve kalibrasyon grafiği. Dopamin konsantrasyonları (μM) 0-47,6 μM PBS (pH=7).....	46
Şekil 4.16. A) 1 mM dopamin ve B) 5 mM askorbik asit çözeltisinin diferansiyel puls voltamogramı. Destek elektrolit: 0,1 M PBS tamponu (pH 7.0).....	48
Şekil 4.17. 0,1 M PBS pH 7.0 'de poli (m-aminobenzen-4-sülfonik asit) /GCE yüzeyinde 6, 10,ve 14 çevrim ile elde edilen filmlerin 1 mM dopamine ve 1 mM askorbik asit içeren karışıma davranışı.....	49

Şekil 4.18. Çeşitli film kalınlıklarda poli (m-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunda 1 mM dopaminin voltamogramı a) 6, b) 8, c) 10, d) 12, e) 14, f) 16. PBS tamponu (pH=7).....	50
Şekil 4.19. Poli (m-aminobenzen sülfonik asit) yüzeyinde A) 0,1 M PBS (pH 7.0) B) 0,1 M Na ₂ SO ₄ C) 0,1M NaClO ₄ D) 0,1 M NaNO ₃ E) 0,1 M NaCl destek elektrolitleri ile hazırlanan 1 mM dopaminin voltamogramı.....	51
Şekil 4.20. a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 d) pH 9 ve e) pH 11' de hazırlanan 1 mM dopamin ve askorbik asit içeren çözeltilerinin poli (m-aminobenzensülfonik asit)/GCE yüzeyinde DPV yanıtları.....	52
Şekil 4.21. 1 mM dopaminin Pik akımı ve Pik Potansiyeli üzerine pH'nın etkisi.....	53
Şekil 4.22. Poli (m-aminobenzen sülfonik asit)/GCE da DA' nın artan konsantrasyonda diferansiyel puls voltogramları. Dopamin konsantrasyonları (µM) : 0; 4,97; 9,92; 14,80; 19,6; 24,4; 29,1; 33,8; 38,5; 43,1; 47,6; 52,1; 56,6. 0,1 M PBS (pH=7).....	54

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Poli (<i>p</i> -aminobenzen sülfonik asit) elektrodunun dopamin örneklerine uygulanması.....	39
Tablo 4.2. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit) elektrodunun dopamin örneklerine uygulanması.....	47
Tablo 4.3. Poli (<i>m</i> -aminobenzen sülfonik asit) elektrodunun dopamin örneklerine uygulanması.....	55

SEMBOL VE KISALTMALAR

DKE	: Doygun Kalomel Elektrot
E°	: Standart Elektrot Potansiyeli
$E_{1/2}$: Yarı Dalga Potansiyeli
\dot{I}_p	: Pik Akımı
A	: Elektrot Yüzey Alanı
D	: Difüzyon Katsayısı
C	: Konsantrasyon
v	: Tarama Hızı
DC	: Doğru Akım
ASV	: Anodik Sıyırma Voltametri
CSV	: Katodik Sıyırma Voltametri
ADSV	: Adsorpsiyon Sıyırma Voltametri
GC	: Camsı Karbon Elektrot
PBS	: Fosfat Tampon Çözeltisi
DA	: Dopamin
DPV	: Difeansiyel Puls Voltametri

1. GİRİŞ

Bir katekolamin olan dopamin beyin omurilik sıvısında nörotransmitter madde görevini görür. Bu maddenin kısa zamanda en duyarlı tekniklerle analiz edilmesi biyolojik, farmakolojik ve fizyolojik açıdan oldukça önem taşımaktadır [1]. Dopamin seviyesindeki eksikliğin Parkinson hastalığına [2], fazlalığının ise Şizofrenik rahatsızlığa neden olduğu yer almaktadır [3]. Bu hastalıkların hem teşhisi ve hem de tedavisi açısından, dopamin seviyesinin doğru, duyarlı ve hızlı bir şekilde ölçülmesi klinik kimya için son derece önemlidir.

Dopamin tayininde kullanılan başlıca yöntemler, florimetrik, kromatografik, spektrofotometrik ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Dopamin, kromofor grup içermeyen monoamin bir nörotransmitter maddedir. Dolayısıyla florimetrik ve spektrofotometrik metotlarla tayini sınırlı düzeydedir. Kromatografik metot diğer yöntemlerden popüler olmasına karşın, interferantların varlığı bu metot için önemli bir dezavantajdır. Ayrıca kromatografik metotla dopamin tayini yine elektrokimyasal dedektörün kullanımı halinde mümkündür. Alternatif olarak, daha seçici, duyarlı, ucuz ve diğer yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hazırlanabilir olma gibi avantajları sebebiyle, elektrokimyasal yöntem son zamanlarda daha fazla ilgi çekmektedir.

Elektrokimyasal yöntemlerle dopamin tayininde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi elektroaktif askorbik asidin varlığıdır. Zira askorbik asit; beyin omurilik sıvısında dopamin ile birlikte bulunur ve pik potansiyelleri birbirine yakın olduğundan, dopamin ölçümü için oldukça önemli bir problem oluşturur. Bu problemin yenilebilmesi için, ya dopamin ya da askorbik asit için pik potansiyellerinin ayrılabilirdiği gibi elektrokatalitik özellikteki yapılara ya da elektroaktif askorbik asiti bloke ederken dopamin geçişine izin veren seçici permselektif kaplama materyallerine ihtiyaç duyulur.

Elektroanalitik kimya uygulamaları açısından çeşitli polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların kullanımı; aşırı potansiyelin düşürülmesi, reaksiyon hızının artırılması, duyarlılık ve seçiciliğin iyileştirilmesi gibi pek çok avantaj sağlamaktadır [4-7].

Daha önceki çalışmalarda, poli(3-metiltiyofen), polipirol ve polianilin gibi elektrokatalitik özellikteki yapılarda dopamin ve askorbik asit için pik potansiyellerinin ayrılabilirdiği elektrokatalitik çalışmalar yapılmıştır [8, 9]. Ayrıca dopamin, askorbik asit ve ürik asit gibi analitler birbirinin varlığında, poli(3-(3-pridil/akrilik asit) [10],

poli(vinil alkol) [11], karbon-PVC komposit [12], poli(*p*-toluen sülfonik asit) [13] ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) [14] gibi elektrotlar kullanılarak ayrılmıştır. Bu amaçla kullanılan elektrotların genel özelliği, elektrokataliz yetenekleri sayesinde, analitlere ait pik konumlarının değiştirilerek tayinlerin yapılmasına imkan sağlamasıdır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, elektrokimyasal yöntemle hazırlanmış olan polimerik filmlerin askorbik asit yanında dopamine karşı önemli bir permselektivite özelliği gösterdikleri tespit edilmiştir [15-17].

Literatürde, şu ana kadar elektrokimyasal yöntemle dopamin ölçümü askorbik asit ile birlikte daha çok elektrokatalitik çalışmalara yöneliktir. Oysa son yıllarda yüksek konsantrasyonda askorbik asit interferantı yanında dopaminin tayini permselektif membranlar sayesinde seçimli olarak yapılabilmektedir. Bu tez çalışmasında, mevcut sensörlere göre, düşük maliyetli, kolay hazırlanabilir, seçiciliği, duyarlılığı, doğrusallığı ve de kararlılığı yüksek sülfonik asit türevli dopamin sensörlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen filmlerin askorbik asit varlığında dopamine karşı seçimli davranışı incelenerek, çalışılan polimerik filmler için dopamin yanıtını etkileyen parametreler (film kalınlığı, polimerizasyon potansiyeli, monomer ve destek elektrolit tür ve pH'sı vb.) optimize edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrokimyasal Teknikler

Kimyasal türlerin yapısı, özellikleri ve miktarlar hakkında bilgi edinmek için çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Genel olarak kullanılan bazı elektroanalitik yöntemler

2.1.1. Voltametrik Teknikler

Voltametri, bir hücreye potansiyel uygulanarak, hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve bu sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir. Çeşitli sinyal dalga şekillerine göre bazı voltametrik tekniklerin isimlendirilmesi Şekil 2.1’de verilmiştir.

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge geriliminden farklı bir gerilim uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur, yani akım geçer. Voltametri yönteminde hücreye alanı çok küçük olan bir çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücrede çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot (iki elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu) arasındaki akım ölçülür. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Voltametrde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodun ve çözücünün ve elektrolitin türüne bağlıdır. Hücrede kullanılan karşılaştırma elektrodu doygun kalomel elektrot (DKE) ve çalışma elektrodu Pt ise, sulu bazik ortamda çok yüksek pozitif gerilim değerlerine gidilmez. Çünkü 0.65 V’den daha pozitif gerilim değerlerinde su yükseltgenerek O₂ açığa çıkar ve devreden çok şiddetli bir akım geçer. Bu akım, çok küçük derişimlerde olan ve daha pozitif gerilim değerlerinde yükseltgenebilecek bir türün neden olabileceği akımı örter. Bu akımı suyun yükseltgenmesinden dolayı oluşan akımdan ayırmak mümkün olmadığından, bu elektroaktif maddenin elektrokimyasal davranışına ilişkin herhangi bir yorum yapılamaz [18].

Çalışma elektrodu olarak Pt yerine Hg elektrot kullanıldığında bu sınır daha da daralır ve +0.25 V’a düşer. Çünkü bu gerilim değerinde elektrot malzemesi olan cıvanın yükseltgenmesi başlar. Bazı ortamlarda ise anodik sınırın hangi gerilim değerinde başlayacağını, ortama iletkenliği artırmak için eklenen ve destek elektroliti adı verilen tuzun anyonunun yükseltgenme potansiyeli belirler.

Negatif gerilim sınırını ise çözücünün ya da destek elektrolit kationunun indirgenme potansiyeli belirler. Pt elektrotta -0.45 V’ta, Hg elektrotta ise asidik ortamda -1.80 V’ ta, bazik ortamda -2.30 V’ ta suyun indirgenerek H₂ gazı oluşturması sonucu

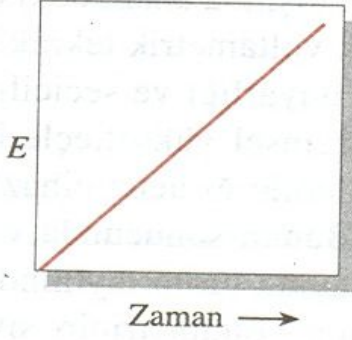
şiddetli bir akım geçer. Bazı organik çözücüler suya göre daha güç indirgenir ya da daha güç yükseltgenirler. Bazı çözücülerde ise hem indirgenme sınırı, hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek gerilim değerlerinde çıkar. Böylece susuz çözücülerin kullanılması, uygun bir elektrot malzemesi ve destek elektrolit seçilerek çalışabilen voltametik gerilim sınırları hem anodik hem de katodik yönde daha büyük potansiyel değerlerine kaydırılabilir.

Nernst eşitliği voltametrimin temeli olup tersinir bir reaksiyon için kullanılabilir. Bu eşitlikte, “Ox” yükseltgenmiş ve “Red” indirgenmiş türleri ifade etmektedir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad (2.1)$$

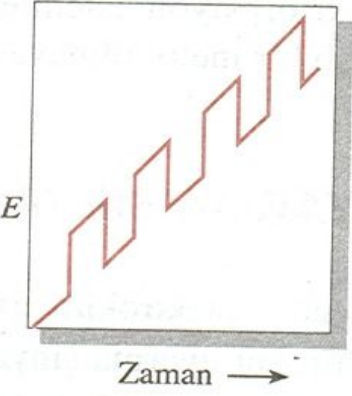
Burada R, molar gaz sabiti; T, mutlak sıcaklık; n, elektron sayısı; F, faraday sabiti; E, uygulanan potansiyel ve E^0 ise standart elektrot potansiyelidir.

(a) Doğrusal taramalı



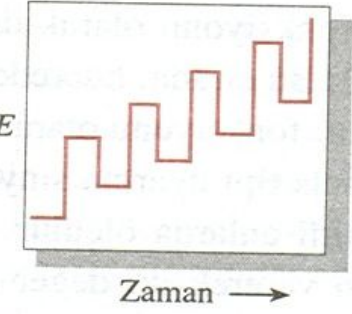
Polarografi
Hidrodinamik voltametri

(b) Diferansiyel puls



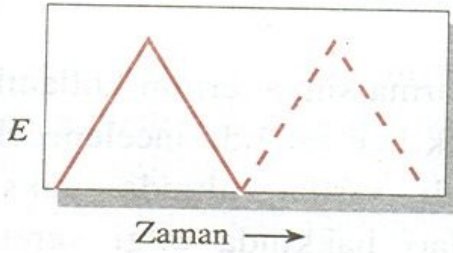
Diferansiyel puls polarografisi

(c) Kare dalga



Kare dalga voltametri

(d) Üçgen



Dönüşümlü voltametri

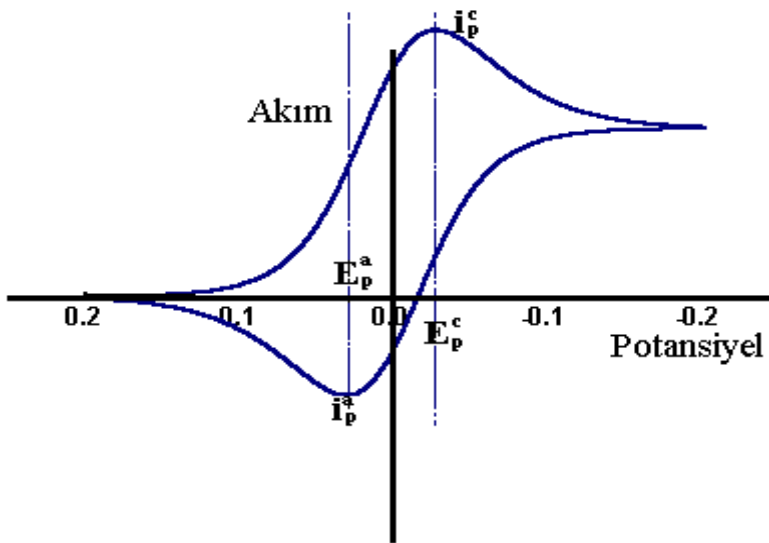
Şekil 2.2. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

Voltametri, kimyacılar tarafından çeşitli ortamlarda meydana gelen, yükseltgenme- indirgenme olaylarının incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olaylarının incelenmesi ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi temel çalışmalar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.1.1.1. Çevrimli Voltametri

Çevrimli Voltametri (CV), en yaygın kullanılan elektroanalitik tekniktir. Nicel amaçlarla kullanımı nadir olmakla birlikte, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını yakalamada çok yaygın olarak uygulanmaktadır. Çevrimli voltametri, durgun bir elektrot potansiyelini doğrusal olarak değiştirerek akım-potansiyel ilişkisini inceleyen ve elektrot tepkimelerinin aydınlatılmasında başta gelen yöntemlerden biridir.

Potansiyel önce belli bir değere kadar artırılır. Genellikle aynı hızda başlangıç potansiyel noktasına getirilir. Çevrimli voltametride ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları da aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama bir kez yapılabildiği gibi, çevrim birçok kez de tekrarlanabilir. Şekil 2.3.'de bu yöntem ile uygulanan gerilim programı ve elde edilen akım-gerilim eğrisine birer örnek görülmektedir.



Şekil 2.3. Çevrimli voltametride tersinir bir sistem için akım-potansiyel eğrisi.

Çevrimli voltametri de ileri yöndeki gerilim taraması sırasında pik gözleendiği gibi gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde de bazen pik gözlenir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında bir elektro indirgenme olmuşsa, geri yöndeki pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesinden ötürü oluşur. Tersinir bir olayda geri yöndeki pik potansiyeli $E_{1/2}$ değerine,

$$E_p = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n} \quad (2.2)$$

eşitliği ile bağlıdır.

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik gerilimi, $E_{p(a)}$, ile katodik pik gerilimi, $E_{p(c)}$, arasında $(0.059/n)$ V' luk bir gerilim farkı olmalıdır. Burada n, yarı reaksiyonda kullanılan elektron sayısıdır ve bu iki pik geriliminin orta noktası, incelenen redoks çiftinin formal gerilimine (E^0) eşittir. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kimyasal olarak kararlı ise anodik pik akımı, $i_{p(a)}$, katodik pik akımına, $i_{p(c)}$, eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı bir biçimde tüketildiği durumlarda geri pik tamamen kaybolur.

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

$$i_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

Burada, i_p , pik akımı, A, elektrot yüzey alanı, D, difüzyon katsayısı, C, konsantrasyon ve v ise tarama hızıdır. Çevrimli voltametri konsantrasyon, elektrot yüzey alanı ve tarama hızı biliniyorsa, difüzyon katsayısının hesaplanması için uygun bir yoldur [19].

Çevrimli voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile gidip gitmediğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrıık gerilimlerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle DE değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde de ileri yöndeki pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik gerilimi tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerinde ise, pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak artar, ancak belli bir tarama hızından sonra tarama hızının karekökü ile orantılı olan artış tersinmez sistemlerdeki artış gibi olur. Ara değerlerdeki tarama hızları uygulandığında pik alanındaki artış için karekök ilişkisi geçerli olmaz [18].

Çevrimli voltametri de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir. CV' de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir.

2.1.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi

Diferansiyel puls teknikleri birçok sıvı ve dokulardaki elektroaktif türlerin iz miktarlarının tayininde geniş olarak kullanılmaktadır.

Puls teknikleri bir sabit veya değişen DC (doğru akım) sinyali üzerine bir kare dalganın çakıştırılması ile oluşan bir uyarıcı sinyalin uygulandığı tekniklerdir [20]. Puls polarografisi Barker tarafından 1960'larda geliştirilmiş olup, enstrümentasyonun ticari hale gelmesi 1970'lerde sözkonusu olmuştur. En yaygın olarak kullanılan puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametrisi olup, yavaşça yükselen bir DC sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının çakıştırılması ile oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı çıktı olarak kaydedilmektedir. Her bir analite ait pik potansiyeli (E_p), yarı-dalga potansiyeline ($E_{1/2}$) bağlı olarak,

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E / 2 \quad (2.4)$$

eşitliğinden hesaplanabilir.

Burada; ΔE , puls genliğidir. Puls genliğinin ve potansiyelin iyi seçilmesiyle duyarlılık ve rezolüsyon artırılabilir. Birçok durumlarda 50 mV'luk bir potansiyel farkı ile pikler birbirinden ayırt edilebilir. Tersinmez redoks sistemlerinde daha düşük ve daha geniş akımlar (duyarlılık ve rezolüsyon daha zayıf) elde edilmektedir.

Diferansiyel puls tekniğinde ölçülen akım aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\Delta I = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E P / RT \pi^{1/2} t^{1/2} (1+P)^2 \quad (2.5)$$

D difüzyon katsayısı (m^2/s), A elektrot yüzey alanı (m^2), c derişim (mol/m^3), t zaman (s), z elektron sayısı, T mutlak sıcaklık (K). Buradaki P parametresi,

$$P = zF \exp (E - E_{1/2}) / RT \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

ΔI 'nin maksimum değeri $P=1$ iken E olup, puls uygulaması ile akım ölçümü arasında geçen süre, katodik tersinir bir reaksiyon için:

$$E_p = E_{1/2} + \Delta E / 2 \quad (2.7)$$

dir.

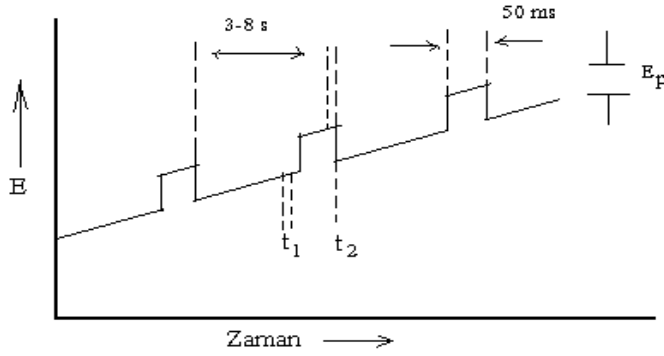
Reaksiyon tersinir değilse ilişki çok daha karmaşık olup, pik akımı:

$$\Delta I_p = z^2 F^2 A D^{1/2} c \Delta E / 4 RT \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (2.8)$$

ile verilir. Bu ilişki ve pik genişlikleri hakkındaki diğer ilişkiler, yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın 100 mV veya daha az olduğu her ikisi de 1 elektron transferli tersinir iki olayı herhangi bir diferansiyel puls tekniği ile ayırmanın mümkün olmadığını göstermektedir. Zira, böyle bir olay için pik yarı yüksekliğindeki genişliğin minimum değeri 90 mV'dan fazladır. Ancak, z'nin artması ile pikler daha yüksek ve daha dar olurlar. Gerek artık akımın, gerek difüzyon sınır akımının ölçüldüğü gerilimlerde, pulstan önce ve pulsun sonunda ölçülen akımlar arasındaki fark çok azdır ve bu nedenle diferansiyel puls voltametri ve polarografi tekniklerinde, bu gerilimlerde fazla bir akım ölçülmez. Bu tür bir akım ölçümünde en büyük fark

voltametik ve polarografik dalganın $E_{1/2}$ değerinde ortaya çıktığı için DI bu gerilimde bir maksimum değere ulaşır.

Diferansiyel puls tekniğinin avantajı, akımın örneklendiği noktalarda (t_1 ve t_2) kapasitif akımın minimum olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup, 10^{-7} - 10^{-8} M derişimlerin tayinine imkan vermektedir. Şekil 2.4’de diferansiyel puls voltametrisi için sinyal yanıtları verilmiştir [18].



Şekil 2.4. Diferansiyel puls voltametrisi için sinyal grafikleri

2.2.Voltametik Hücre Kurulumu

Genel voltametik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreler, 5-50 ml çözelti ile çalışılabilecek Şekilde yapılmıştır. Teflondan yapılmış kapağa elektrotlar takılır ve ince boru yardımıyla zeltiden N_2 veya Ar gazı geçirilir. Hücre yüzeyde soğurum yapmayan camdan imal edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün gerektirdiği ölçümlerde hücrenin dış kısmında suyun dolaşmasına olanak veren özel hücreler kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal hücreler iki elektrotlu ve üç elektrotlu olmak üzere sınıflandırılabilir. İki elektrotlu hücrelerde bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu bulunur. Eğer karşılaştırma elektrodu uygun yapılmışsa potansiyeli, kendi üzerinden byk bir akım geçişiyle değişmez. Ancak bazı durumlarda çalışma elektrodunun potansiyeli özellikle çözelti direncinden dolayı değişmektedir. Bu nedenle direnci düşük çözeltinin kullanılmaması veya iki elektrodun birbirine çok yakın yerleştirilmesi gereklidir.

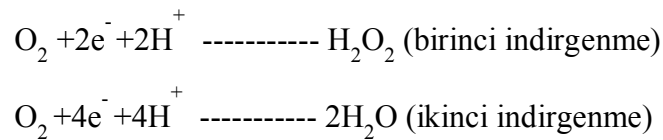
Bu problemlerin ortadan kaldırılması için üç elektrotlu hücreler gelişmiştir. Üç elektrotlu sistemin asıl avantajı ise akımın referans elektrot üzerinden geçmemesidir.

Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrot bulunur. Ek bir devreyle potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilir, fakat hücre akımı çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında ölçülür.

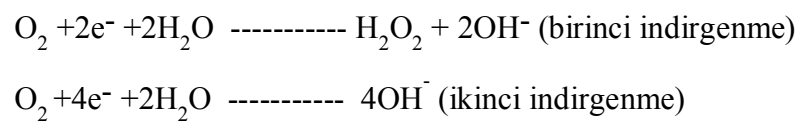
Elektrokimyasal hücredeki katot ile anot arasındaki potansiyel farkı elektriksel bir alan oluşturur. İyonlar bu alanın etkisiyle karşıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederler ve böylece migrasyon veya elektriksel göç adı verilen bir olayla kütle aktarımı olur. İyonların elektriksel alandaki hareket hızları, iyonun yüküne, büyüklüğüne, çalışılan ortamdaki yönlenme biçimine ve alan şiddetine bağlıdır [18].

Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında maddenin elektrot yüzeyine aktarımı üç yolla olur. Bu kütle aktarımı yolları, elektriksel göç (migrasyon), difüzyon ve karıştırılma olarak adlandırılır. Deneysel koşullara bağlı olarak bu olaylardan birisi veya birkaçı kütle aktarımına katkıda bulunabilir.

Hücrede elektrotta tüketilen elektroaktif maddenin ara yüzeyde azalan derişimini artırmak üzere, çözültiden madde aktarımı difüzyon adımı alır. Difüzyonla kütle aktarımının hızı, ara yüzeyle çözültinin iç kesimleri arasındaki derişim farkına ve elektroaktif madde ile çözücünün türlerine bağlıdır. Her maddeye özgü ve birimi cm^2/s olan ve difüzyon hızını belirten bir difüzyon katsayısı, D , vardır. Çözültinin karıştırıldığı durumlarda elektrot ara yüzeyine ayrıca karıştırılma veya (zorlanılmış) yolu ile de madde aktarılır. Çözültide çözülmüş halde bulunan oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Normal şartlarda hava ile dengede olan bir çözültideki oksijen konsantrasyonu 2.10^{-4} M dir. Bu konsantrasyondaki oksijen oldukça belirgin bir pik verir. Çalışma elektrodu üzerinde asidik ve bazik ortamlarda aşağıdaki reaksiyonları meydana getirir. Asidik çözültide:



Nötral veya bazik çözültide:



2.3. Çalışma Elektrotları

Çalışma veya yardımcı elektrot olarak en yaygın şekilde kullanılan materyaller; Pt, Au, Hg, Cu, ve grafitir. Bu elektrotlardan civa hariç diğer elektrotlar Teflon veya Kel-F gibi inert çubuk içine preslenmek suretiyle disk haline getirilirler. Civa karşıt elektrot olarak civa havuzu şeklinde kullanılırken, çalışma elektrodu olarak civa havuzu da dahil olmak üzere çok çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. En yaygın şekli ise polarografideki civa damla elektrodudur. Voltametrik çalışmalarda daha çok askıda civa damla elektrodu kullanılır. Civa elektrodunun diğer bir kullanım şekli ise civayı bir katı elektrot yüzeyine ince bir film halinde oturtmaktır. Bu amaçla altın amalgam oluşturduğu için uygun değildir. Bu nedenle platin, fakat daha ziyade karbon tercih edilir. Tercih edilen karbon elektrot türleri, parafinle doyurulmuş grafit elektrot veya camsı karbon elektrottur. Katı elektrotlar olarak platin ve altından başka gümüş, palladyum, rodyum ve iridyum da kullanılmaktadır. Bunlar çubuk, tel veya yaprak şeklinde kullanılır. Bütün katı elektrotların hidrojen aşırı gerilimi, hidrojenin civa elektrottaki aşırı geriliminden daha küçük olup, bu elektrotların su ve protik çözümlerdeki kullanılabilir potansiyelleri civanınkinden yaklaşık 1 Volt daha düşüktür.

Anodik bölgede ise bu materyaller, civadan daha zor yükseltgendiğinden kullanılabilir potansiyeli civanınkinden yaklaşık 1 Volt daha yüksektir. Katı metal elektrotlar düşünüldüğü kadar inert olmayabilirler ve elektrot yüzeylerinin hazırlanması hiç de basit bir işlem değildir. Bütün soy metaller yüzeylerinde hidrojen adsorbe ederler. Altın, platinden daha az adsorbe ederken, paladyum hidrojeni metal içine absorbe eder. Bu nedenle paladyum protik çözümlerde katot olarak kullanılmamalıdır.

Katı elektrot yüzeylerinin tekrarlanabilir bir şekilde hazırlanması, özellikle ölçümlerin yüzey alanına bağlı olduğu denge dışı (nonequilibrium) tekniklerde çok önemlidir. Düzlem elektrotlar, önce gittikçe incelen aşındırıcılarla (elmas, alümina, silisyum karbür gibi) zımparalanarak yüzeyleri düzgün ve parlak hale getirilir ve sonra da tercihen bir ultrasonik banyoda yüzey yıkanır. Bu aşamadan sonra tekrarlanabilirliği artırmak üzere başka işlemler de yapılır: (kromik - sülfürik asit veya sıcak nitrik asit) veya elektrokimyasal yollarla yüzey oksidasyonu ve ardından elektrodun hidrojen iyonunun veya çözümlerin indirgendiği potansiyelden daha negatif bir potansiyelde indirgenmesi. Bu işlem genellikle sulu çalışmalar için tercih edilmelidir. Karbon hem sulu, hem de susuz çözümler için hem yükseltgenme, hem de indirgenme işlemleri için kullanılabilir bir elektrot malzemesidir. Elektriksel iletkenliği olan karbon türü grafitir.

Diğer bir karbon elektrot türü ise karbon pastası olup, toz halindeki grafitin Nujol ile pasta halinde hazırlanıp, bir tüp içine sıkıştırılmasıyla elde edilir. Son zamanlarda ise camsı karbon ve pirolitik grafit daha az poröz yüzeylere sahip olmaları nedeniyle tercih edilen karbon türleri olmaktadır.

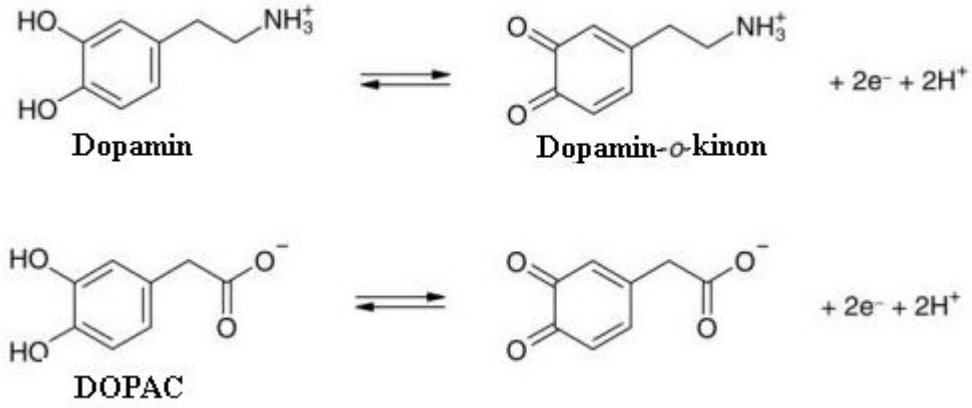
Son zamanlarda, voltametri ölçümleri "ultra mikroelettrotlar" diye tanımlanan çok küçük elektrotlarla yapılmaktadır. Bu tip elektrot, 10 mm veya daha az çapta grafit bir fiberden ibarettir. Elektrotlar, genellikle 1 mm ile 3 mm çapında imal edilir. Dönüşümlü voltametrik deneyleri yüksek tarama hızlarında 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 ultra mikroelettrotlar kullanılabilir. Bu elektrotlar ile çok az hacimdeki örneklerin elektrokimyasal ölçümleri yapılabilmektedir [18].

2.4. Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenen Bileşikler

2.4.1. Dopaminin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi

Dopamin gibi katekolaminler beyin dokularında, birer nörotransmitter madde görevini görürler. Merkezi sinir sisteminde iletimi sağlayan bu biyokimyasal maddelerin konsantrasyonlarındaki ani değişimler yaşamı etkiler. Özellikle, dopamin konsantrasyonundaki azalma veya artma, DNA' daki tahribatın önlenemediği Şizofreni ve Parkinson gibi hastalıklara yol açar [21-23]. Bu nedenle biyokimyasal açıdan önemli olan ve sinir iletimini sağlayan bu tür moleküllerin saptanması üzerine yoğunlaşmıştır [24-26]. Bu tür moleküllerin saptanması için genel olarak HPLC [27], florometri ve spektrometrik [28] yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal olarak aktif olmasından dolayı, sinir iletimini sağlayan moleküllerin tayini elektrokimyasal yöntemlerle de gerçekleştirilebilir. Farmakolojik örneklerde katekolaminlerin elektrokimyasal davranışları camsı karbon elektrotlarda diferansiyel puls polarografisi ile incelenmiştir. Yine bu maddelerin, Au ve Pt elektrotların dönen disk elektrodu olarak kullanılması sonucu tayinleri mümkün olmuştur. Çeşitli idrar ve plazma örneklerinde ve beyinde flow injection tekniği ile katekolaminlerin nicel analizleri elektrokimyasal olarak yapılmıştır [18]. Ancak askorbik asit ve ürik asit bu tür moleküllerle birlikte bulunduğu zaman tayini bozar [29,30]. Özellikle askorbik asit, bu ilaçlarla benzer elektrokimyasal davranış göstererek birbirine yakın potansiyellerde yükseltgenirler [31].

Bu nedenle normal bir elektrot ile bu tür ilaçların tayinini yapmak mümkün değildir. Şekil'2.5'de dopaminin elektrokimyasal olarak yükseltgenme mekanizması görülmektedir.



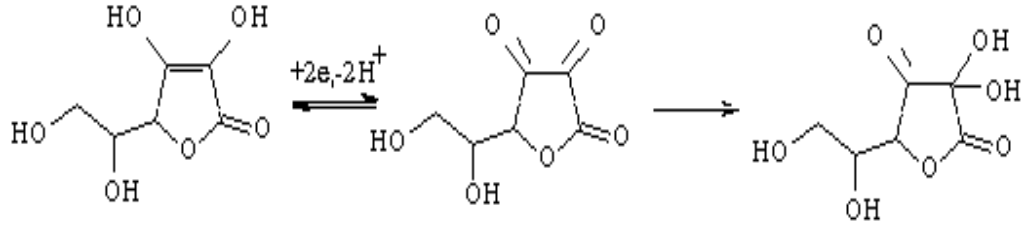
Şekil 2.5. Dopaminin elektrokimyasal olarak yükseltgenme mekanizması

Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotlar kavramı elektroanalitik kimya alanındaki heyecan verici gelişmelerden biridir. Polimer modifiye elektrotlar en yaygın kullanılan yöntemdir. Polimer modifiye elektrotlar, duyarlılık ve seçimliliklerinden 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 elektrot hatasından kaynaklanan akım cevabındaki belirsizliğin en düşük düzeye inmesinden dolayı daha çok tercih edilmektedir [32].

2.4.2. Askorbik Asidin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenmesi

Askorbik asit (C vitamini), biyolojik ve endüstriyel açıdan önem taşıyan bir maddedir. Özellikle gıda ve farmakolojik endüstrilerinde çok kullanılan bu maddenin analizinin en kısa zamanda ve en duyarlı tekniklerle yapılması önem taşımaktadır. Proteinlerin trikloroasetik asit ile çöktürülmesi, plazma analizlerinde oldukça gereklidir. Askorbik asit ($pK_a=4.10$), katekolaminlerden daha düşük potansiyelerde (0.6 V) yükseltgenmektedir. Şekil 2.6'de görüldüğü gibi askorbik asit $2e^-$ ve $2H^+$ vererek dehidroaskorbik aside dönüşür. Oluşan bu dehidroaskorbik asit oldukça kararsızdır.



Şekil 2.6. Askorbik asidin yükseltgenme mekanizması

Askorbik asidin yükseltgenmek suretiyle dehidroaskorbik aside dönüşmesi tersinir olarak gerçekleşir. İnsan plazması ve idrar örneklerindeki askorbik asit flow injection tekniği ile analiz edilmiştir. Pt elektrot yüzeyi kovalent bağlı ferrosen ile kaplanıp, Pt elektroda kıyasla 150 mV daha negatif askorbik asit tayini yapılmıştır. Son yıllarda modifiye elektrotlar sayesinde askorbik asit daha düşük potansiyelerde yükseltgenmiş ve bunun tayini diğer elektroaktif maddelerin girişimlerinden kurtarılmıştır [18].

2.5. İletken Polimerler

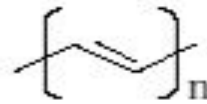
Uygun elektron alıcılar veya elektron vericilerle yük transferinin sağlandığı konjuge sistemler veya bir başka deyişle; kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler iletken polimerler olarak tanımlanmaktadır. Yük taşınma şeklinin farklı olmasıyla redoks polimerlerinden ayrılırlar. İlk iletken polimer keşfedildiğinden beri, yüksek iletken halka yapısı, iletken-yarı iletken-metal bölgelerini kapsayan, dönüşümlü doping/de-doping gibi eşsiz özellikleri yüzünden iletken polimerler büyük ilgi çekmiştir. Eşsiz özellikler sadece teknolojiye gelecek vaat eden uygulamalarda değil, aynı zamanda malzeme biliminde de önemli bir yer tutar. Bugüne kadar iletken polimerlerin potansiyel uygulamaları, elektronik aletleri, elektromanyetik interferans kalkanını, mikrodalga absorbans malzemelerini, şarj edilebilir pilleri, elektrokromik aygıtları, sensörleri ve yapay kasları içerir [26].

Polimerlerde elektriksel iletkenlik iki başlık altında incelenir; iyonik iletkenlik ve elektronik iletkenlik. Yalıtkan karakterdeki polimere iyonik iletkenlik kazandırmak

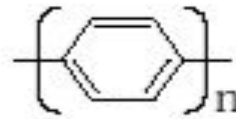
için 2 temel yaklaşım kullanılabilir. Yalıtkan polimerin içerisine iletkenlik sağlayıcı grafit, metal tozları gibi parçacıkların katılması (kompozit hazırlanması), diğeri ise polimer içerisinde bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmaktır. Her iki yaklaşımda sözü edilen yöntemlerle hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeydedir.

Bir polimerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincir boyunca konjuge çift bağlar bulunduran polimerler sağlar. Ancak bu tür konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliğinin artırılması için doping işleminden geçirilmesi gerekir. Doping işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektron alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Bu iletkenlik metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır. En çok bilinen bazı iletken polimerlerin isimleri ve yapı formülleri aşağıda verilmiştir.

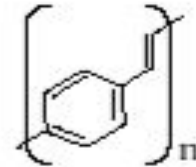
Polyacetylene



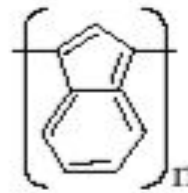
Polyparaphenylene



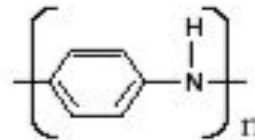
Polyparaphenylene vinylene



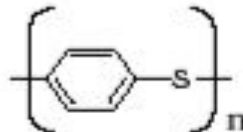
Polyazulene



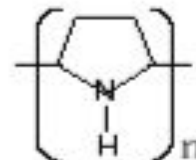
Polyaniline



Polyparaphenylene sulfide



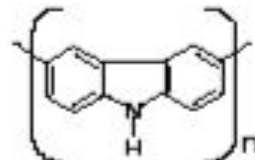
Polypyrrole



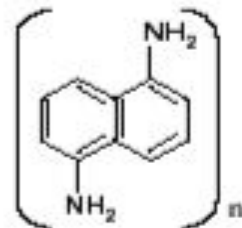
Polythiophene



Polycarbazole



Polydiaminonaphthalene



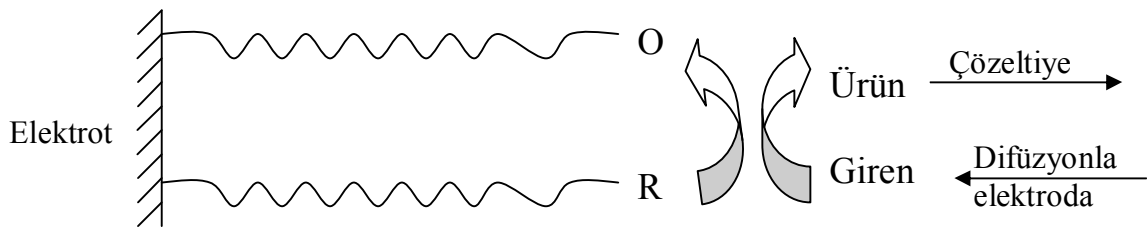
2.6. Modifiye Elektrotlar

Voltametricde kullanılan elektrotların sınırlı olması nedeniyle elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek çalışma koşulları geliştirilmiştir.

Analitik kimyada istenilen sonuca, en az işleme, en kısa zamanda ve istenen hassasiyetle ulaşmak amaçlanır. Bu çerçevede polimerik maddeyi analiz basamağına uygulamak amacıyla pek çok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır.

Polimerin içine hapsedilen iyon veya molekülle, ilave özellikler kazandırılmakta ya da kullanım amacına göre olumsuz özellikler azaltılmaktadır. Buna modifikasyon denir.

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasallar maddeler kendiliğinden veya dışarıdan bir etkiyle tutunur. Elektrot yüzeyindeki bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebilecekleri gibi mevcut olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik 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 yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır.



Şekil 2.7. Polimer filmle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi

Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligantlar, kompleksler veya metal oksitleri kullanılır. Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer film elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerin elektrokimyasal reaktif merkezleri içeriyor olmasıdır. Kimyasal modifiye elektrotların faradaik reaksiyonları

tek molekül, çoklu molekül, iyon veya polimerik film ile kaplanan ve iletken veya yarı iletken bir materyalden yapılan bir elektrot, yüzeydeki kimyasal filmin optik kimyasal veya elektrokimyasal özelliklerini gösterebilir (Şekil 2.7). Kimyasal modifiye elektrotlar deneysel çalışmanın temeli olan yük transferi reaksiyonlarını içeren voltametrik yöntemle çalışılabilir [19].

2.7. En Küçük Tayin Sınırının Belirlenmesi

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 sinyale (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.

$$\text{Yani; } S_m = S_{bl} + 3s_{bl} \quad (2.9)$$

S_m , gözlenebilme sınırı sinyali

$$\text{konsantrasyona dönüşümü, } C_m = (S_m - S_{bl}) / m \quad (2.10)$$

(m = kalibrasyon grafiği eğimi) ile en küçük tayin sınırı hesaplanır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Ölçümde Kullanılan Aygıt ve Gereçler

Voltametri deneylerinde BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) *100BW* elektrokimyasal analizör kullanılmıştır. Bu analizör bir kişisel bilgisayara bağlanmış olup aygıtın kontrolü, veri depolaması ve işlenmesi bilgisayara yüklenmiş ve MS-Windows altında çalışan bir yazılım vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.

Bilgisayar program menüsü 28 farklı elektrokimyasal tekniğin seçilmesine ve bunların genel veya spesifik parametrelerinin çok hızlı bir şekilde değiştirilmesine imkan tanımaktadır. Analizör ayrıca elektrokimyasal hücre çözeltisinden gaz geçirilmesine veya çözeltinin karıştırılmasına yine kontrol yazılımı vasıtasıyla imkan tanımaktadır.

Deneylerde kullanılan enstrümantal sistem şekil 3.1’de gösterilmiştir



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan enstrümantal sistem

Çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücre, aynı firmanın C2 hücre kafesi (cell stand) içine yerleştirilmiş, böylece, Faraday kafesi ödevini gören bu kafes sayesinde hücre dış elektrik ve manyetik etkilerden yalıtılmıştır.

Her deneyden önce pH metrenin kalibrasyonu sırasıyla pH=7 (Merck 4939) ve pH=4 (Merck 9475) tampon çözeltileriyle yapılmıştır.

pH ölçümleri ve kullanılan referans elektrot periyodik olarak hiç kullanılmamış bir referans elektroda karşı Orion marka 601 A model iyon analizör ile ölçülerek kontrol edilmiştir.

Elektrotların tam olarak temizlenmesi ve çözeltilerin hazırlanması esnasında Bandelin Sonorex marka RK 100 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Kimyasal maddelerin tartımı için Mono Blok marka, AB204-S Model terazi kullanılmıştır.

Çalışmalarımızda özel olarak yaptırılmış, yaklaşık 15 mL hacimli pyrex cam hücreler kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Voltametrik hücre ve montajı

A: Yardımcı Elektrot

W: Çalışma Elektrot

R: Referans Elektrot

Gerek hücrelerin, gerekse diğer cam malzemelerin kurutulması için Nüve marka EN 400 Model etüv kullanılmıştır.

Çözeltiler ve seyreltme işlemleri için kullanılmış olan saf su Millipore Milli-Q su sisteminden elde edilmiştir.

3.1.1. Kimyasal Maddeler

p-aminobenzen sulfonik asit ve askorbik asit Aldrich mark idi.

m-aminobenzen sulfonik asit, difenilamin-4-sulfonik asit KCl, Na₂SO₄, NaClO₄, NaNO₃, PBS, NaCl, KCl ve Na₂HPO₄ Merck marka idi.

Analit olarak kullanılan dopamine hidroklorür (C₈H₁₁NO₂.HCl) Alfa-Aesar marka idi.

KH₂PO₄ Carlo Erba marka idi.

Dopamin ve Dopamin Fresenius ampul ilaçları çeşitli eczanelerden satın alındı.

3.2. Elektrotlar

Yardımcı elektrot olarak spiral disk şeklinde hazırlanmış platin elektrot, referans elektrot olarak 3 M KCl içindeki Ag/AgCl elektrodu (CHI111) ve çalışma elektrodu olarak ise camsı karbon elektrot (CHI104) kullanılmıştır.

3.2.1. Elektrotların Temizliği

Referans elektrotlar distile su ile yıkanmış ve sürekli olarak 3 M KCl çözeltisi içinde saklanmıştır.

Yardımcı elektrot olarak kullanılan platin elektrotların temizliği, zaman zaman çıplak ateşte ısıtılarak veya 3 M HNO₃ çözeltisi içinde ultrasonik banyoda 2-3 dakika tutularak, daha sonra ise distile su ile yıkanarak yapılmıştır.

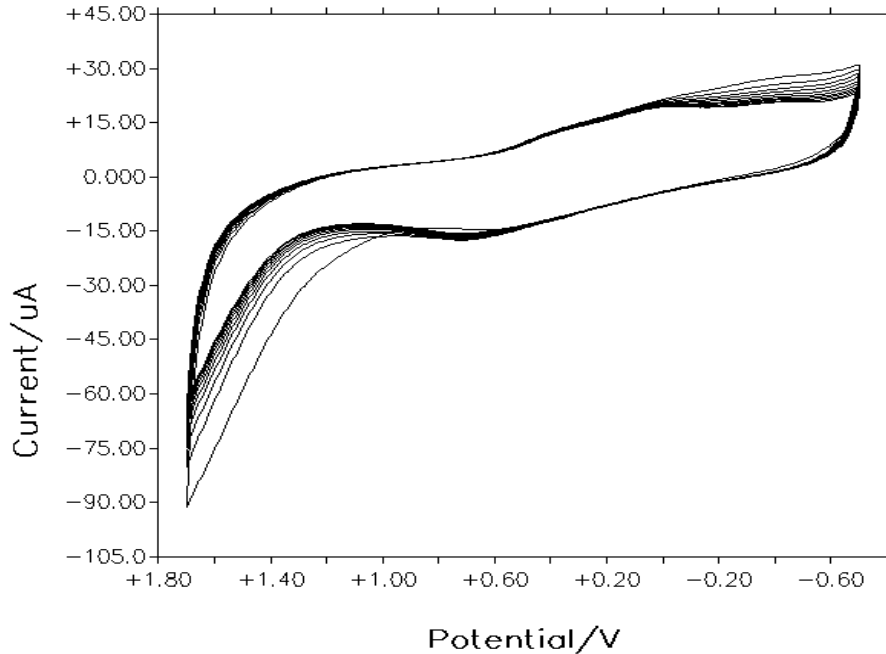
Çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon elektrotların temizliği için önce zımpara disk ıslatılıp, üzerinde "8" çizdirilecek şekilde fazla bastırılmadan 1-2 dakika hareket ettirilmiş, daha sonra elektrot 90⁰ döndürülerek aynı işlem tekrarlanmıştır. Zımparalanan elektrotlar distile su içinde ultrasonik banyoda tutulduktan sonra distile su ile yıkanmıştır.

Zımpara disk üzerinde yapılan işlemlerin aynısı naylon disk (BAS, MF-2058) üzerinde gittikçe azalan derişimlerde (15 mM, 3 mM ve 1 mM) sulu elmas pastası damlatılarak yapılmış, distile su ile yıkanıp ultrasonik banyoda 2-3 dakika tutulmuş ve tekrar distile su ile yıkanmıştır [18].

Aynı işlemler bu kez de kadife disk (BAS, MF-1040) üzerinde birkaç damla sulu alümina pastası damlatılarak tekrarlanmış ve son olarak aseton ile yıkanmıştır. Elektrotların temiz olup olmadıklarına stereo mikroskop ile bakılarak karar verilmiştir. Temiz olmadığı anlaşılan elektrotlar için yukarıda belirtilen işlem basamakları tekrarlanmıştır.

3.2.2. Çalışma Elektrodunun Elektrokimyasal Olarak Temizlenmesi

Elektrokimyasal modifikasyondan önce, çıplak camsı karbon elektrot (GCE), kadife temizleme pedinde $0.05 \mu\text{m}$ boyutundaki alümina ile temizlenmiştir. Elektrot saf su ile yıkandıktan sonra sırasıyla; 1:1 HNO_3 ve saf su çözeltisine ve etil alkol çözeltisine daldırılmış ve tekrar 10 dakika distile suda bekletilmiştir. Elektrot temizlendikten sonra $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde -700 ile $+1700 \text{ mV}$ arasında dönüşümlü voltametri uygulanıp 20 defa tarama yapılarak çıplak camsı karbon elektrot elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Çalışma elektrodun elektrokimyasal temizleme yapılırken alınan voltamogram aşağıdaki gibidir. Alınan voltamogramda da hiçbir elektroaktif maddenin GC elektrot yüzeyde yükseltgenerek kalmadığı Şekil 3.3' de görülmektedir.

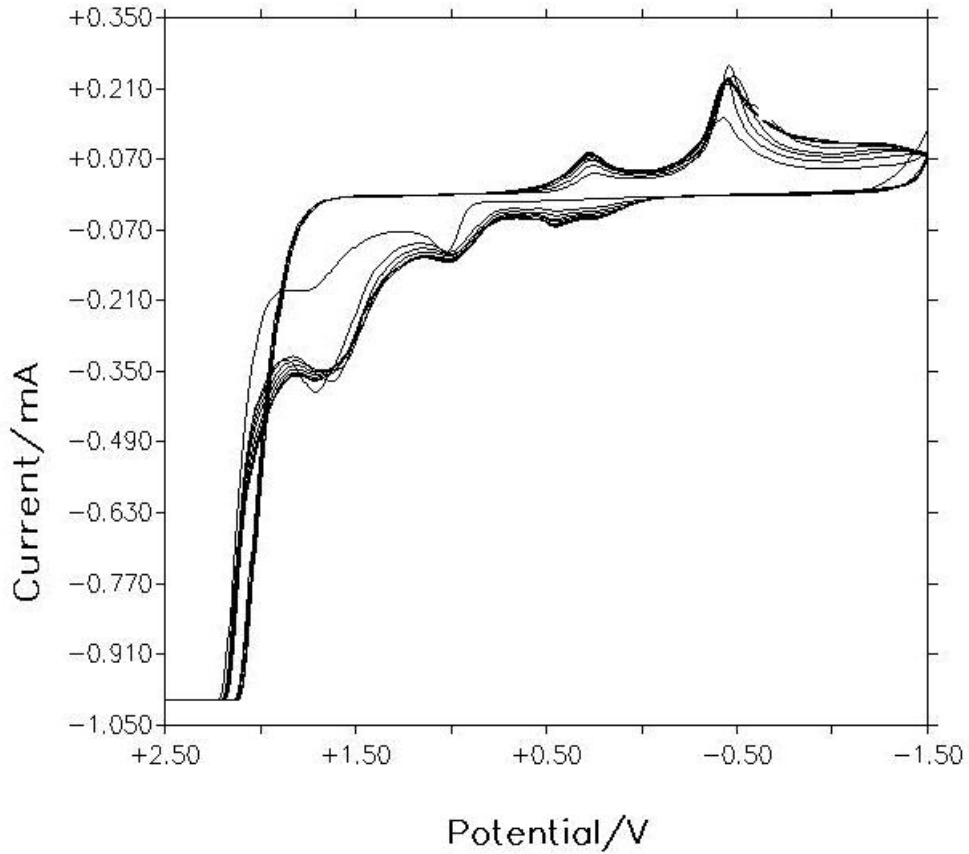


Şekil 3.3. Çalışma elektrodunun $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde elektrokimyasal temizlenmesi. Tarama hızı: 50 mV/s

3.2.3. Elektrotların Modifiye Edilmesi

3.2.3.1. Poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) filmleri

p-aminobenzen sülfonik asit derişiminin 5 mM olduğu, 100 mM 10 ml KCl içerisinden polimerizasyon öncesi 10 dakika azot gazı geçirilerek, GC elektrot üzerinde çevrimli voltametri (CV) tekniği ile farklı çevrimlerde film kalınlıkları elde edilmiştir. Bu filmlerden 14 çevrimlik olanların uygun olduğuna karar verilmiştir. *p*-Aminobenzen sülfonik asit için çevrimli voltametri şekil 3.4’de gösterilmiştir.

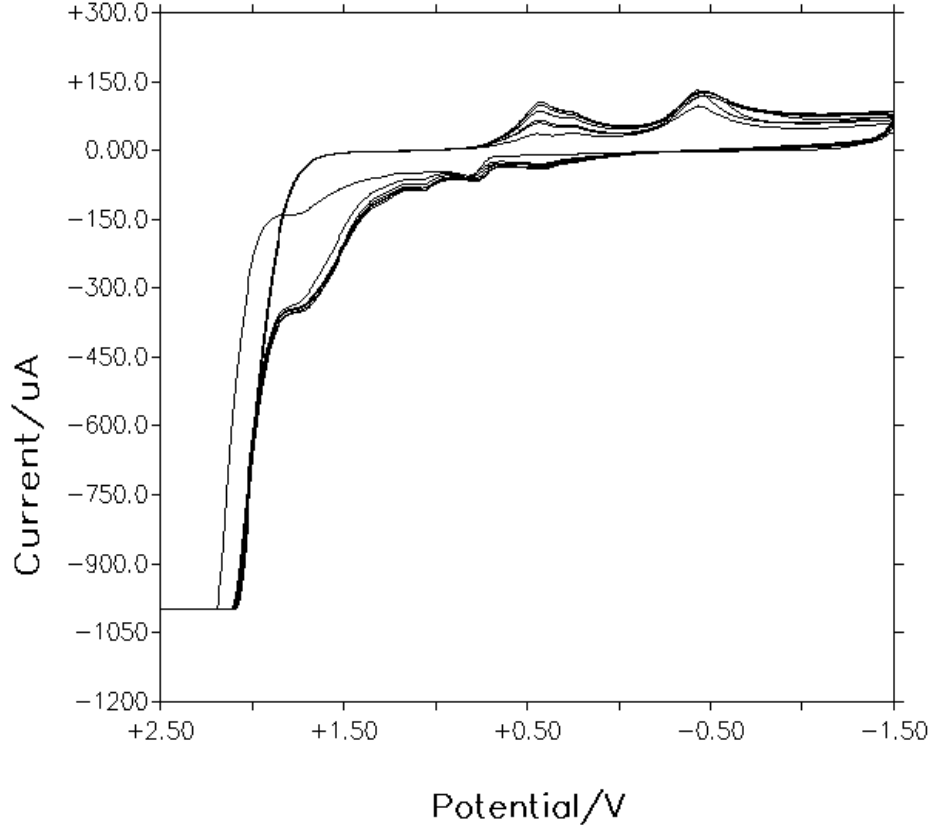


şekil 3.4. 0,1 M KCl içerisindeki 5 mM *p*-aminobenzen sülfonik asidin GCE zerindeki çevrimli voltamogramı, tarama hızı: 50 mV/s, 14 çevrim

şekil 3.4’de hem anodik hem de katodik pikler görülmektedir. evrim sayısı arttıca GC elektrot üzerinde yapışkan mavimsi polimer oluştuğu gözlenmiştir. Modifiye edilen elektrot distile suya daldırılmış ve havada kurutulduğunda daha kararlı bir davranış sergilediği saptanmıştır. *p*-aminobenzen sülfonik asidin polimerleşme mekanizması literatürde yer almaktadır [33].

3.2.3.2. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit) filmleri

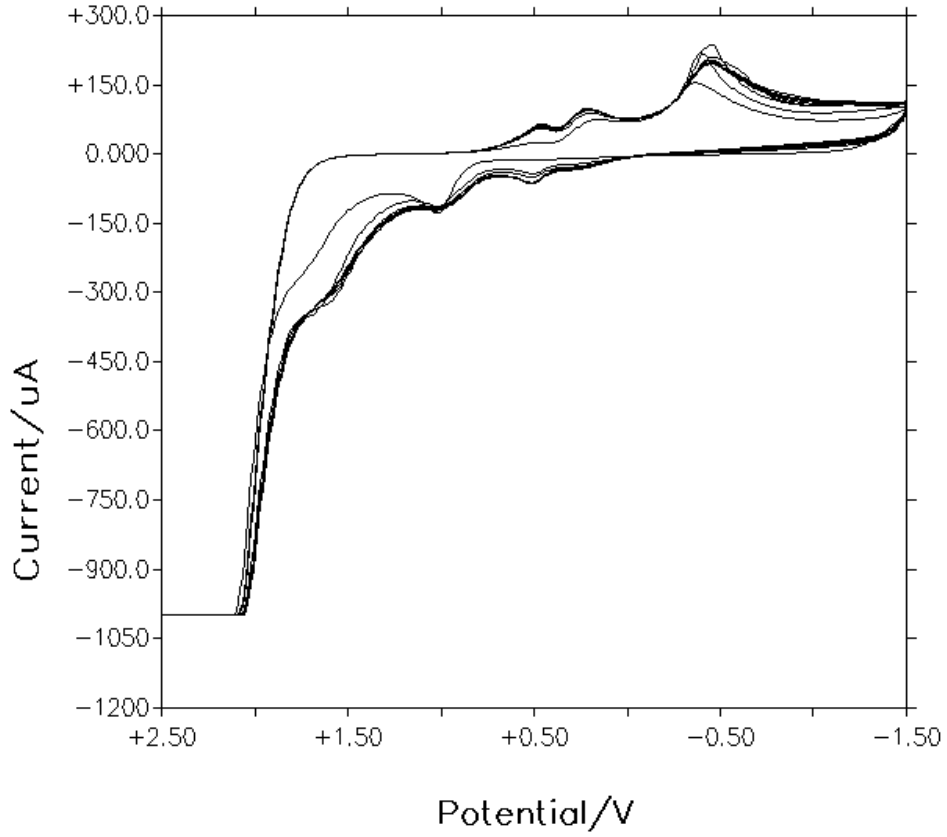
Difenilamin-4-sülfonik asit derişiminin 1 mM olduğu, 100 mM 10 ml KCl içerisinden polimerizasyon öncesi 10 dakika azot gazı geçirilerek, GC elektrot üzerinde CV tekniği ile farklı çevrimlerde film kalınlıkları elde edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. 0,1 M KCl içerisindeki 1 mM difenilamin-4-sülfonik asidin GCE üzerindeki çevrimli voltomogramı, tarama hızı: 50 mV/sn

3.2.3.3. Poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) filmleri

m-aminobenzen sülfonik asit derişiminin 5 mM olduğu, 100 mM 10ml KCl içerisinden polimerizasyon öncesi 10 dakika azot gazı geçirilerek, GC elektrot üzerinde CV tekniği ile farklı çevrimlerde film kalınlıkları elde edilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. 0,1 M KCl içerisindeki 5 mM m-aminobenzen sülfonik asidin GCE üzerindeki çevrimli voltamogramı, tarama hızı: 50 mV/sn

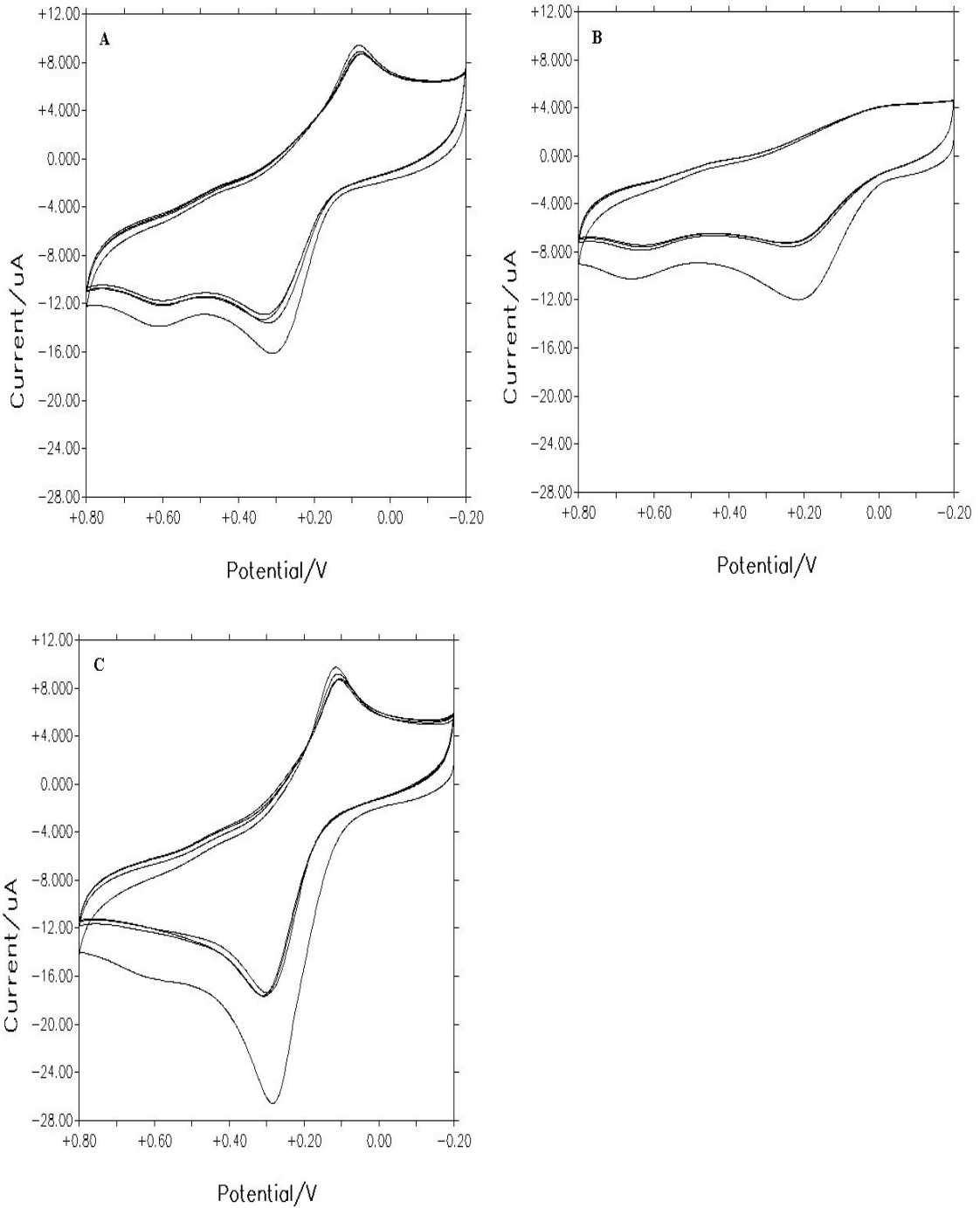
3.3. Modifiye Elektrotların Saklanması

Tekrarlanabilir akımlar elde etmek için, modifiye edilen elektrotların çok dikkatli kullanılması gerekmektedir. Diferansiyel puls voltametrisi ile 0.1 M PBS içinde yaklaşık 10-15 voltamogram alındığında kullanılmış bir elektrot ile tekrar taze bir zemin voltamogramı elde edilmiştir. Ayrıca, modifiye elektrot kullanılmadığı zaman 0.1 M PBS içinde muhafaza edilmiş ve tekrar kullanıldığında, bir hafta sonra pik akımlarında sadece % 5-8 civarında bir düşme olduğu gözlenmiş ve hazırlanan modifiye elektrotların kararlı, tekrarlanabilir ve aynı elektrotla tekrar tekrar çalışma yapılabileceği anlaşılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Dopamin ve Askorbik Asit Karışımının evrimli Voltametrik Analizi

Dopamin ve askorbik asit karışımının çevrimli voltametri tekniği (CV) ile alınan voltamogramlarında dopamin ve askorbik aside ait ıplak GC elektrotta tek bir pik gözlenmektedir (Şekil 4.1 C). Dopamin ve askorbik asit karışımının ıplak Pt [34] ve Au [35] elektrotlarında da tek bir pikin gözlendiği bilinmektedir. Oysa, dopamin ve askorbik asidin her biri için tek tek CV voltamogramları incelendiğinde, bunların ıplak GC elektrot üzerinde yükseltgenme piki verdikleri gözlenmiştir. Dopamin-askorbik asit karışımın ıplak GC elektrotta alınan voltamogramlarında bir tek pikin gözlenmesi, bu iki analite ait piklerin st üste çakışmış oldukları, GC elektrot ile bunların kolaylıkla ayırt edilemeyeceği sonucuna varılmıştır [8].

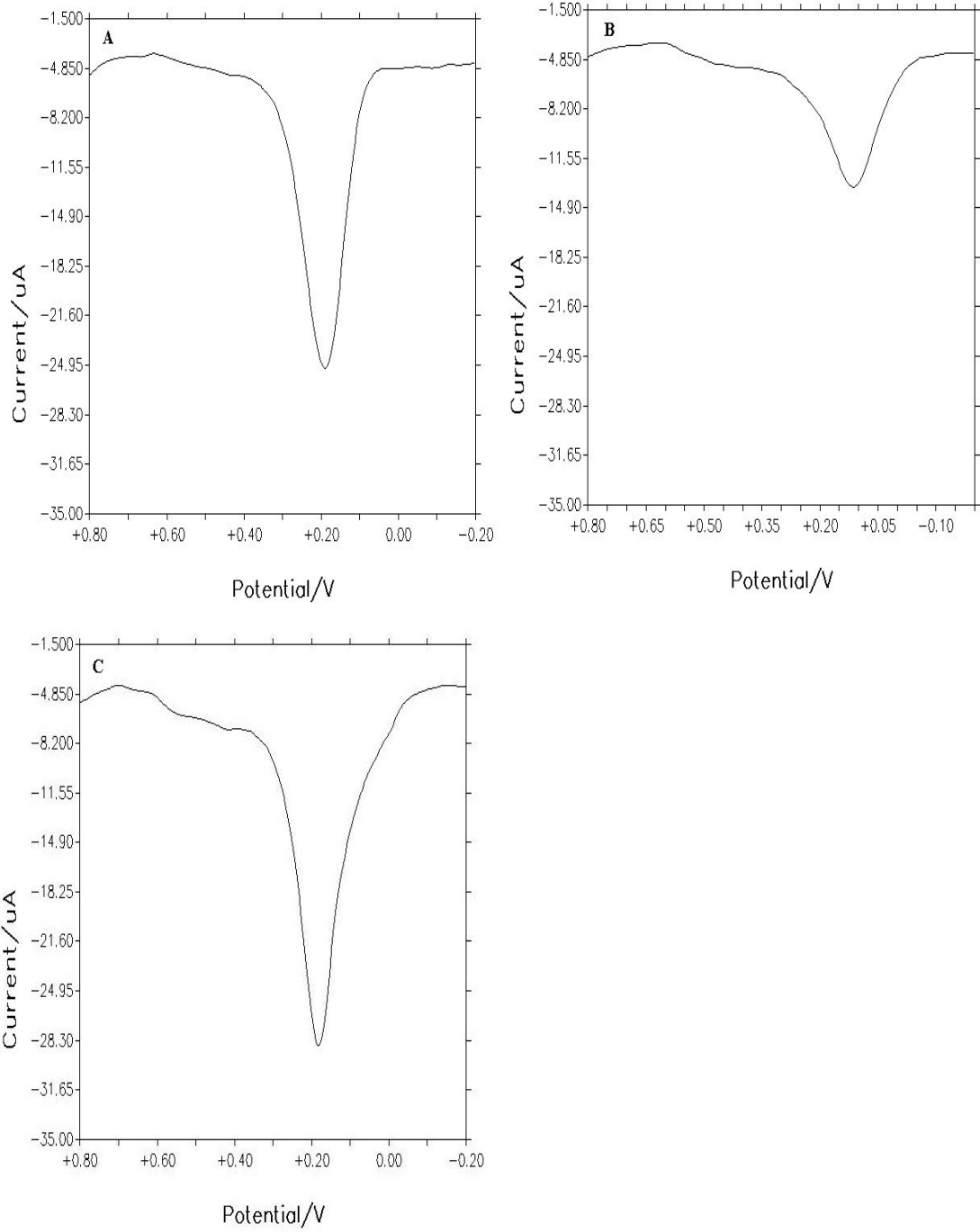


Şekil 4.1. A) 1 mM dopamin B) 1 mM askorbik asidin ve C) 1 mM dopamin+ 1 mM askorbik asit karışımının GC elektrottaki çevrimli voltamogramı. Destek elektrolit: 0,1 M PBS tamponu (pH 7.0)

Çevrimli voltamogramlardan da görüldüğü gibi dopamin hem yükseltgenme hem de indirgenme olmak üzere iki pik vermektedir. Bu da dopaminin yarı tersinir bir reaksiyon sergilediğini göstermektedir. Askorbik asit ise yükseltgenmek suretiyle dehidroaskorbik aside dönüşmektedir. Bu reaksiyon ise sadece yükseltgenme pik akımının gözlenmesi nedeniyle yarı tersinir bir reaksiyon sergilemektedir.

4.2. Dopamin-Askorbik Asit Karışımının Diferansiyel Puls Voltametri ile Analizi

Daha önce çevrimli voltamogramları incelenen dopamin ve askorbik asidin tek tek alınan voltamogramlarında birbirlerine yakın potansiyellerde yükseltgenme piki verdikleri gözlenmiştir. Ancak dopamin askorbik asit ikili karışımının diferansiyel puls voltametri ile alınan voltamogramlarında, yine GC elektrotta tek bir pikin gözleendiği, yükseltgenme pik potansiyellerinin çakıştığı gözlenmiştir. Diferansiyel puls voltamogramlarında dopaminin askorbik aside kıyasla daha yüksek potansiyellerde yükseltgenme piki verdiği anlaşıldı. (Şekil 4.2).

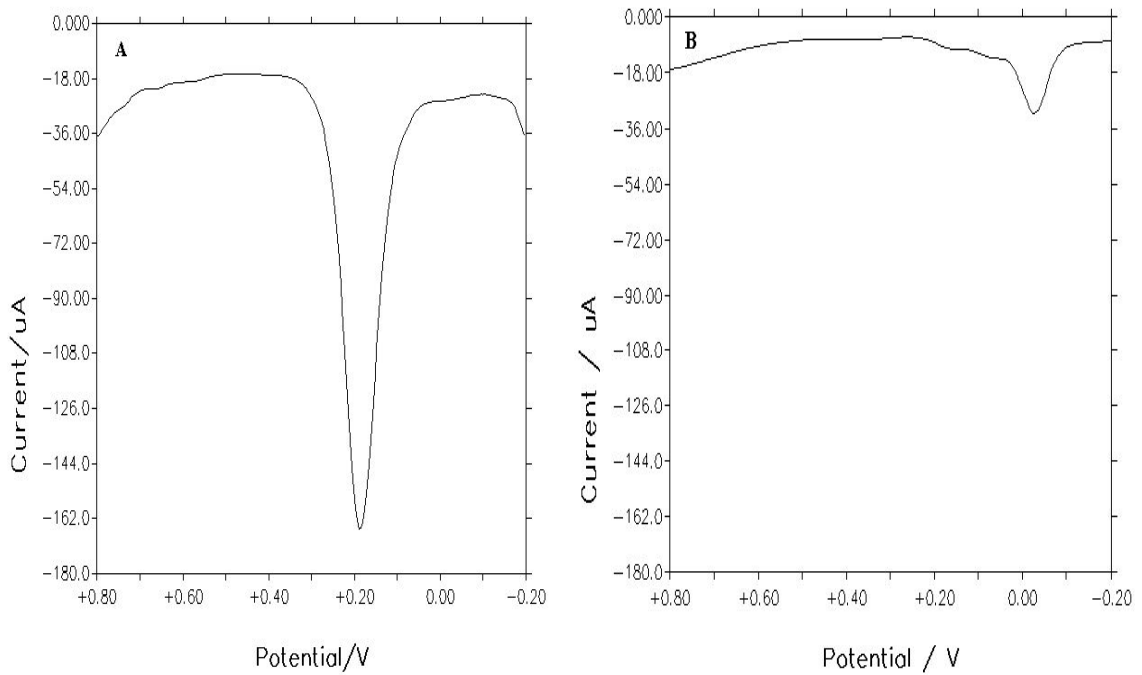


Şekil 4.2. A) 1 mM dopaminin B) 1 mM askorbik asidin C) 1mM dopamin + 1mM askorbik asidin GC elektrottaki diferansiyel puls voltamogramı. Destek elektrolit: 0,1 M PBS (pH 7.0)

4.3. Poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) Elektrodu

4.3.1. Dopamin ve Askorbik Asidin poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) Üzerindeki Diferansiyel Puls Voltametrik Analizi

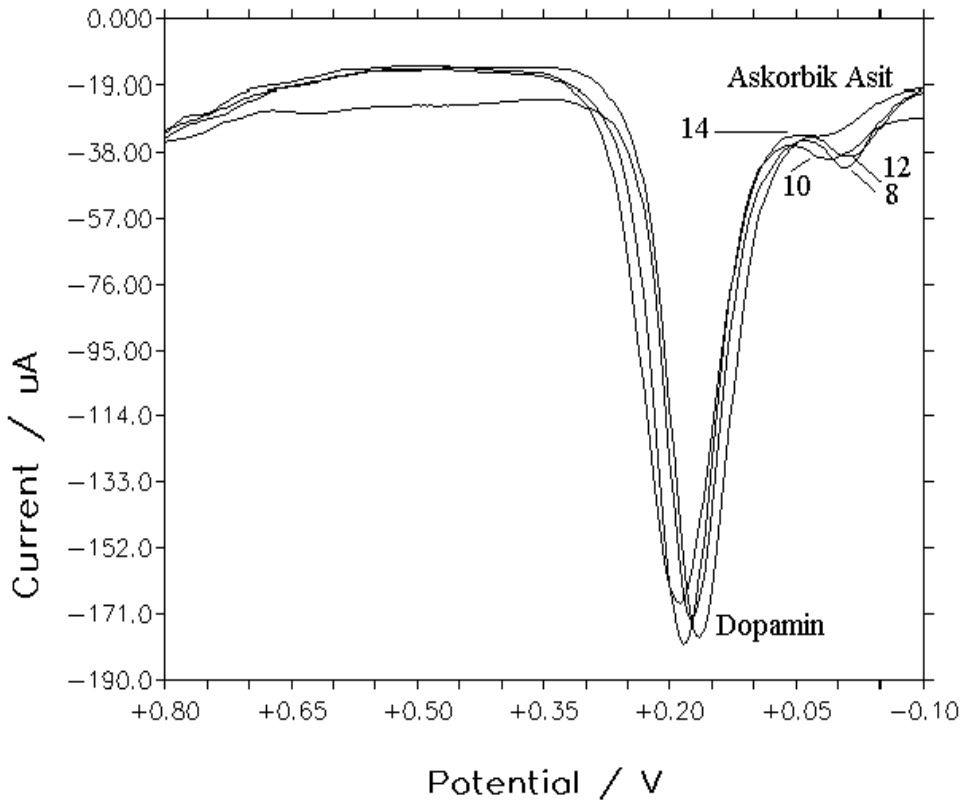
Şekil 4.3’de dopamin ve askorbik asidin poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) elektrotlar üzerinde alınan voltamogramlarında dopaminin yaklaşık 200 mV potansiyelde, askorbik asidin ise yaklaşık -28 mV potansiyelde yükseltgendiği pik görülmektedir.



Şekil 4.3. A) 1 mM dopamin ve B) 5 mM askorbik asit karışımının diferansiyel puls voltamogramı. Destek elektrolit: 0,1 M PBS tamponu (pH 7.0)

Dopamin-askorbik asit ikili karışımının polimer elektrot ile alınan voltamogramlarında her iki analite ait birer yükseltgenme piki gözlenmektedir. Bu da polimer elektrot ile GC elektroda kıyasla her iki analitin birbirinden farklı potansiyelerde ayrılabilmesini göstermektedir. Polimer elektrodun elektrokataliz etkisi nedeniyle dopamin ve askorbik asidi farklı potansiyelerde yükselttiğinin göstergesidir.

Ancak çeşitli film kalınlıklarında voltamogramlar incelendiğinde film kalınlığı artarken askorbik asit pikindeki azalma dopamine kıyasla daha fazladır. 8-18 çevrimlerdeki voltamogramlar incelenmiş ve bu elektrotlarda 14 çevrim ve daha sonrasında askorbik aside ait pik akımında büyük bir azalma olmuştur. Bu da filmin hem elektrokataliz özelliği taşıdığı hem de film kalınlığının artmasıyla daha büyük moleküler hacme sahip askorbik asidin geçişine engel olduğunu yani perselektif bir davranış sergilediğini düşündürmektedir. Dopamin ve askorbik asit pikleri arasında da yaklaşık 200 mV'luk bir potansiyel farkı olması askorbik asidin dopamin tayininde önemli bir girişim yapmadığı sonucunu ortaya çıkarmıştır.



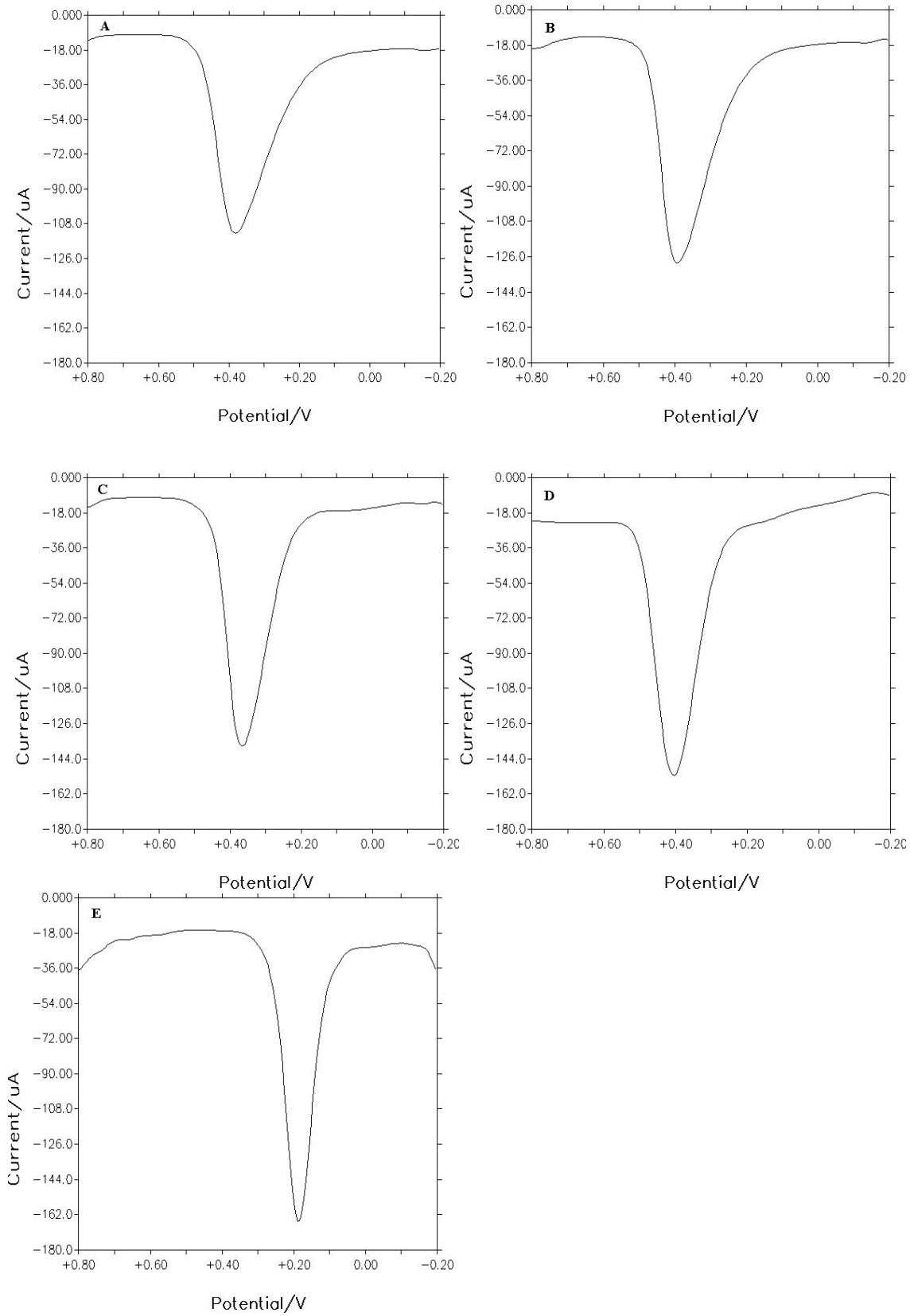
Şekil 4.4. Poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) /GCE yüzeyinde 8, 10, 12 ve 14 çevrim ile elde edilen filmlerin 1 mM dopamine ve 1 mM askorbik asit içeren karışıma davranışı. 0,1 M PBS (pH 7.0)

14 çevrimden daha kalın filmlerde ise filmlerin dayanıklılığının (çözünme ve silinip dökülme), homojenliğinin (yüzeyde çatlaklar meydana gelmesi) azalması görüldüğünden daha kalın filmlerin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda 14 çevrimlik filmler kullanılmıştır (Şekil 4.4).

4.3.2. Dopamin Yanıtı Üzerine Elektrolit Türü Etkisi

Dopaminin voltametrik davranışına etki edebilecek parametrelerden olan destek elektrolit türü önemli bir rol oynamaktadır.

Uygun destek elektrolit çözeltisi, hücreye daldırılan elektrotlar arasında iletken bir ortam oluşturur. Bu temel amaçtan başka, destek elektrolit meydana gelen polimer içerisinde dop olur. Destek elektrolitinin seçimi, onun çözünürlüğüne, ayrışma derecesine ve nükleofilik karakterine bağlıdır. [36]. Bu amaçla, Na_2SO_4 , PBS (pH 7.0), NaNO_3 , NaClO_4 ve NaCl elektrolitlerinde dopamin-askorbik asit ikili karışımının voltamogramları alındı. PBS tamponunda pH 7.0' de voltamogram alınırken, diğer elektrolit türlerinin doğal pH' larında voltamogramlar alınmıştır.

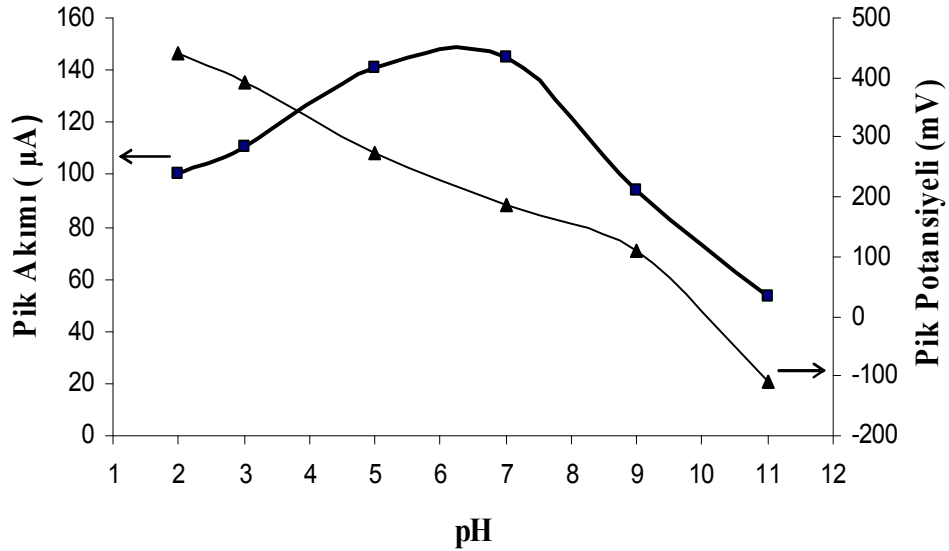


Şekil 4.5. Poli (p-aminobenzenesülfonik asit) elektrodu üzerinde 1mM dopamin ve 1 mM askorbik asit karışımının voltametrik analizi üzerine elektrolit etkisi. A) 0,1M NaNO₃ B) 0,1M NaCl C) 0,1M Na₂SO₄ D) 0,1M NaClO₄ E) PBS (pH 7.0)

Şekil 4.5’de dopamin yanıtının PBS (pH 7.0) de diğer elektrolit türlerine kıyasla daha iyi olduğu gözlenmiştir.

4.3.3. Dopamin Yanıtı Üzerine pH etkisi

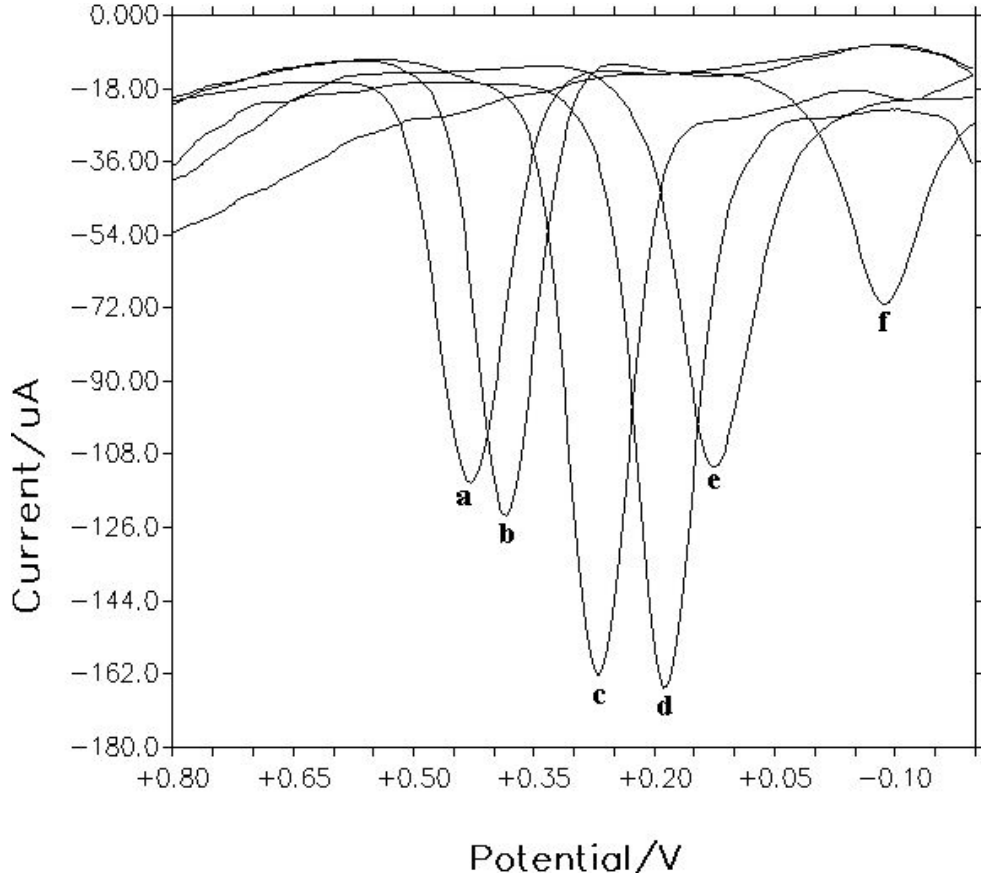
Poli (p-aminobenzen sülfonik asit) filmi elektronca zengin azot atomu ve elektron yoğunluğu yüksek sülfonik gruplarını içermektedir. Bu nedenle poli (p-aminobenzen sülfonik asit) filmi negatif yüklüdür [33]. Dopaminin PBS tamponunda pH’a göre nasıl bir davranış sergilediğini gözleyebilmek için pH=2-11 aralığında potansiyel-akım ilişkileri grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.6. 1 mM dopaminin Pik akımı ve Pik Potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

Şekil 4.6 dopamin için pH arttıkça pik potansiyelleri daha düşük potansiyellere kaymaktadır. Dopamin için pH= 7'ye kadar pik akımlarında artış, ancak pH=7'den sonra ise pik akımlarında düşme gözlenmiştir.

1 mM dopaminin PBS tamponunda pH=2-11 aralığında alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.7'de görülmektedir.

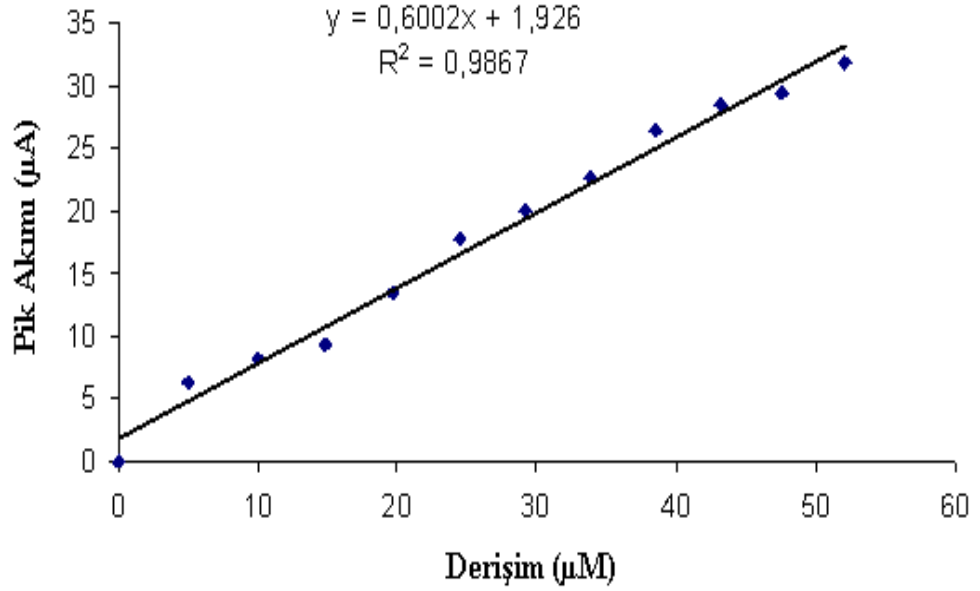
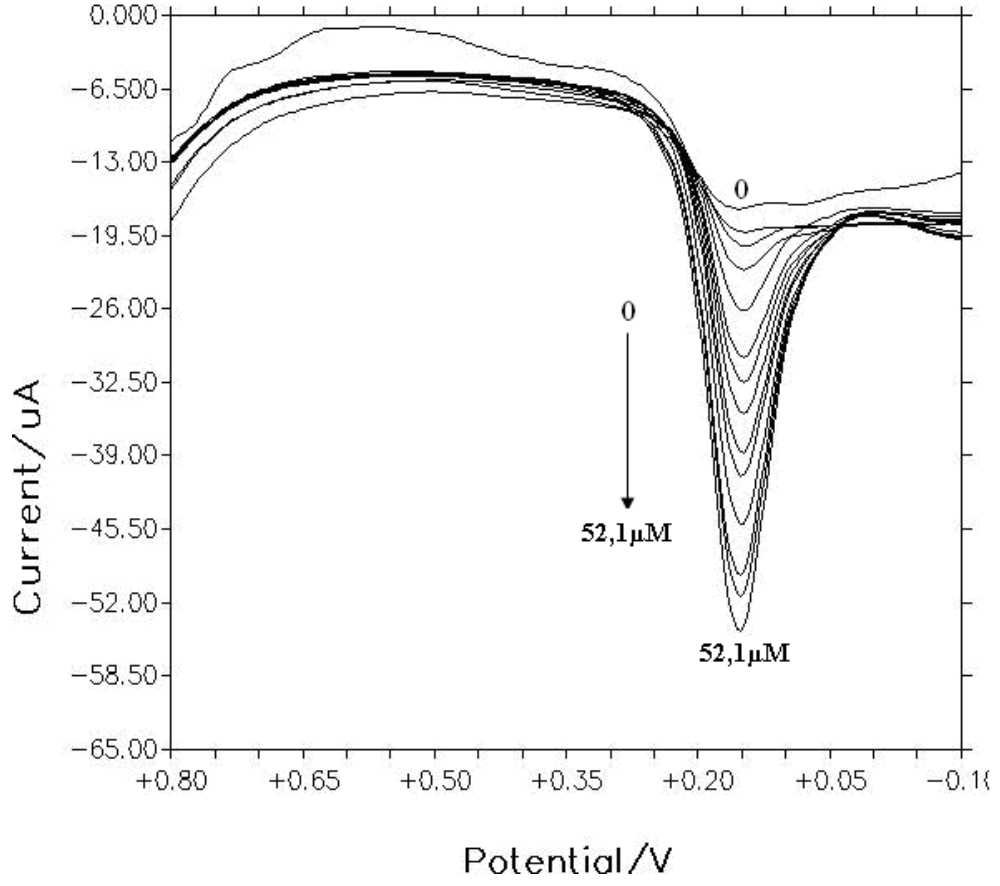


Şekil 4.7. 1 mM dopamin PBS tamponundaki pH'a göre davranışı a) pH= 2 b) pH= 3 c) pH=5, d) pH= 7, e) pH= 9 ve f) pH= 11

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi pH arttıkça yükseltgenme pik potansiyelleri daha düşük potansiyellere kaymaktadır. Yükseltgenme pik akımı değerinin ise pH=7 en yüksek değer olduğu görülmektedir. Aynı zamanda fizyolojik pH olan pH 7.0 değerinde maksimum yanıt alınması gerçek örneklerle çalışma açısından umut vericidir.

4.3.4. Dopamin Tayini

Poli (p-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunda DA'nın belirlenmesi diferansiyel puls voltammetrisi kullanılarak yapıldı. Poli (p-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunda DA'nın farklı konsantrasyonlarının diferansiyel puls voltammogramları pH'ı 7 olan 0,1 M PBS de Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, DA'nın anodik pik akımlarının 5 µM - 52,1 µM konsantrasyon aralığında doğrusal olduğunu göstermiştir. Dopamine için kalibrasyon eşitliği $I_{pa} (\mu A) = 0.6002x + 1,926$ C(µM) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, DA'nı saptama limiti 0,02 µM olarak belirlendi.



Şekil 4.8. Poli (p-aminobenzen sülfonik asit)/GCE da DA' nın artan konsantrasyonda diferansiyel puls voltogramları ve kalibrasyon grafiği. Dopamin konsantrasyonları (µM) : 0, 5.0, 9.9, 14.8, 19.6, 24.4, 29.1, 33.8, 38.5, 43.1, 47.6 ve 52.1. 0,1 M PBS (pH=7)

4.3.5. Analitik Uygulamalar

Analitik açıdan uygulanabilirliğini saptamak amacıyla, Dopmin (40 mg/mL dopamin hidroklorür) ve Dopamin Fresenius (40 mg/mL dopamin hidroklorür) olarak bilinen ilaç numunesi önerilen yöntem kullanılarak analiz edildi. İlaç numuneleri 0.1M PBS ile seyreltildi ve her örnek 5 kez tekrarlandı. Poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) kullanılarak elde edilen sonuçlar ilaç örneklerinde önerilen dozlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar önerilen yöntemin vücut sıvısı ve tıbbi ilaçlarda dopaminin belirlenmesinde kolaylıkla kullanılabilineceğini gösterdi.

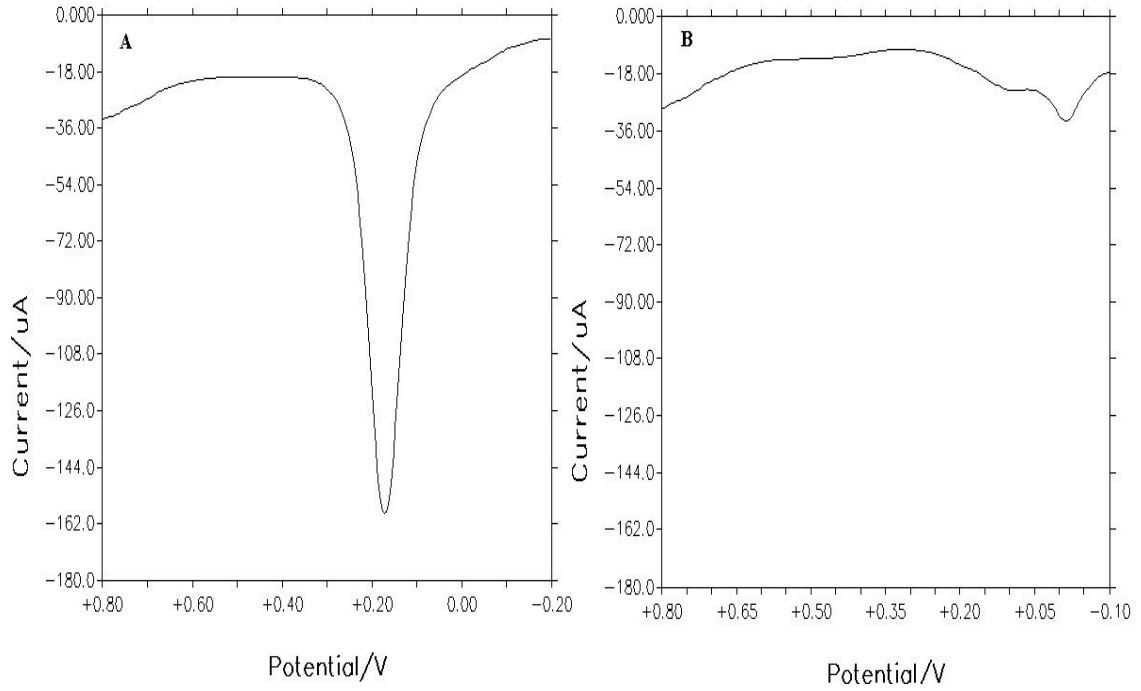
Tablo 4.1. Poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunun dopamin örneklerine uygulanması

İlaç	İçerik (mM)	Bulunan (mM)
Dopmin	1	0,965±0,15
Dopmin Fresenius	1	0,970±0,18

4.4. Poli (difenilamin-4-Sülfonik asit) Elektrodu

4.4.1. Dopamin ve Askorbik Asidin poli (difenilamin-4-Sülfonik asit) Üzerindeki Diferansiyel Puls Voltametrik Analizi

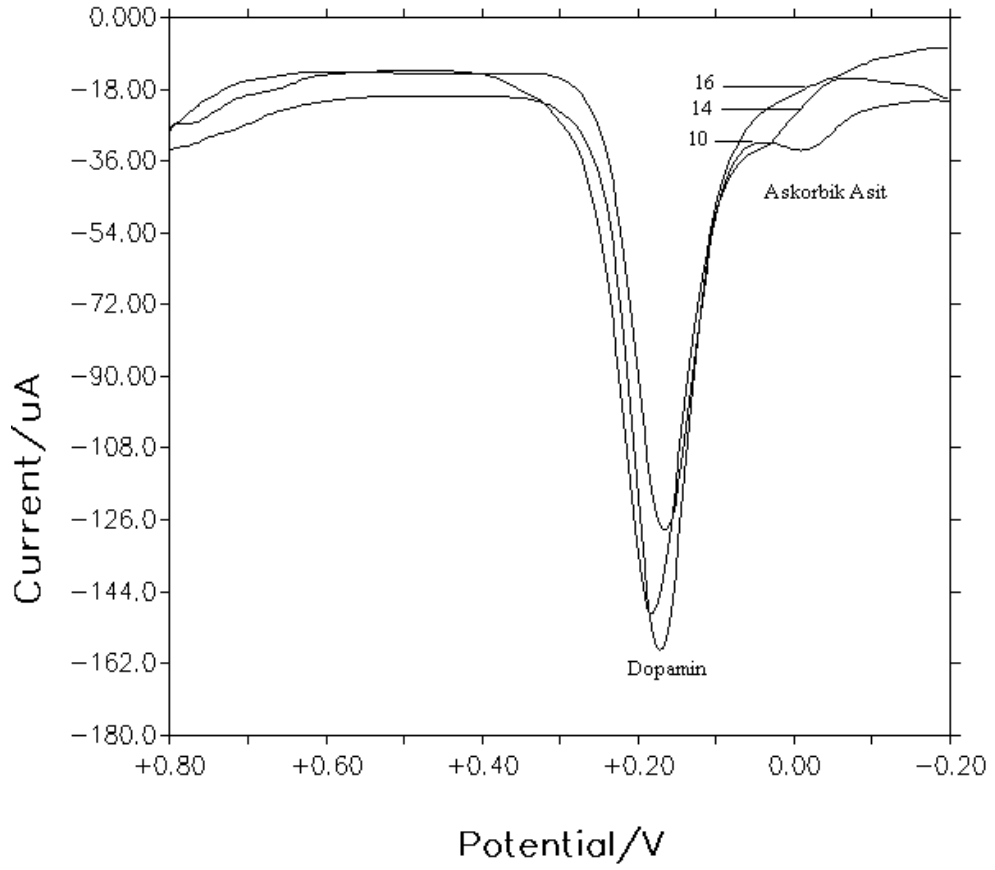
Şekil 4.9’de dopaminin ve askorbik asidin polimer elektrotlar üzerinde alınan voltamogramlarında dopamin yaklaşık 190 mV potansiyelde, askorbik asit ise yaklaşık -12 mV potansiyelde yükseltgenme piki vermektedir.



Şekil 4.9. A) 1 mM dopamin ve B) 5 mM askorbik asit karışımının poli (difenilamin-4-sülfonik asit) elektrodu üzerindeki voltamogramı. Destek elektrolit: 100 mM PBS tamponu (pH 7.0)

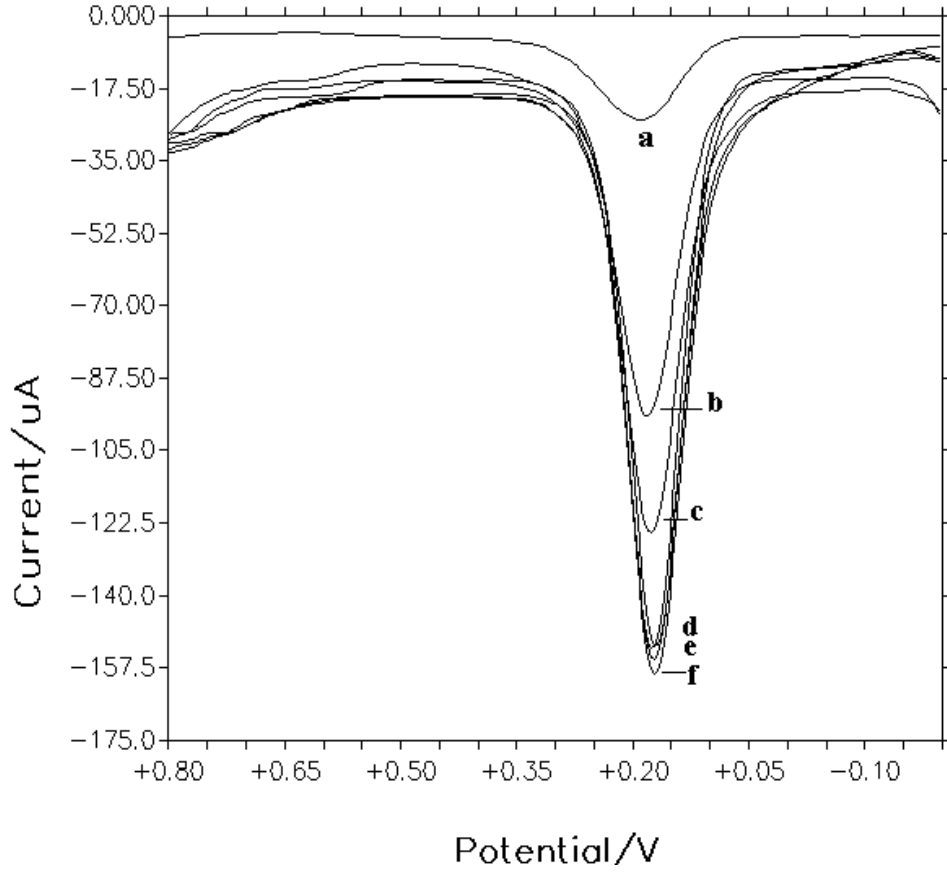
Dopamin-askorbik asit ikili karışımının poli (difenilamin-4-sülfonik asit) elektrot ile alınan voltamogramlarında her iki analite ait birer yükseltgenme piki gözlenmektedir. Bu da polimer elektrot ile her iki analitin birbirinden farklı potansiyelerde ayrılabilmesini göstermektedir. Polimer elektrodun elektrokataliz etkisi nedeniyle dopamin ve askorbik asidi farklı potansiyelerde yükseltgediğinin göstergesidir.

Ancak çeşitli film kalınlıklarında voltamogramlar incelendiğinde film kalınlığı artarken askorbik asit pikindeki azalma dopamine kıyasla daha fazladır. 6-20 çevrimlerdeki voltamogramlar incelenmiş ve bu elektrotlarda 16 çevrim ve daha sonrasında 1 mM derişimdeki askorbik aside ait pik görülemeyecek kadar azalmıştır. Bu da filmin hem elektrokataliz özelliği taşıdığı hem de film kalınlığının artmasıyla daha büyük moleküler hacme sahip askorbik asidin geçişine engel olduğunu yani perselektif bir davranış sergilediğini düşündürmektedir. Dopamin ve askorbik asit pikleri arasında da yaklaşık 200 mV'luk bir potansiyel farkı olması askorbik asidin dopamin tayininde önemli bir girişim yapmadığı sonucunu ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.10. 0,1 M PBS pH 7.0 'de poli (difenilamin-4-sülfonik asit) /GCE yüzeyinde 10, 14,ve 16 çevrim ile elde edilen filmlerin 1 mM dopamine ve 1 mM askorbik asit içeren karışıma davranışı

16 çevrimden daha kalın filmlerde ise filmlerin dayanıklılığının (çözünme ve silinip dökülme), homojenliğinin (yüzeyde çatlaklar meydana gelmesi) azalması görüldüğünden daha kalın filmlerin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda 16 çevrimlik filmler kullanılmıştır (Şekil 4.10).

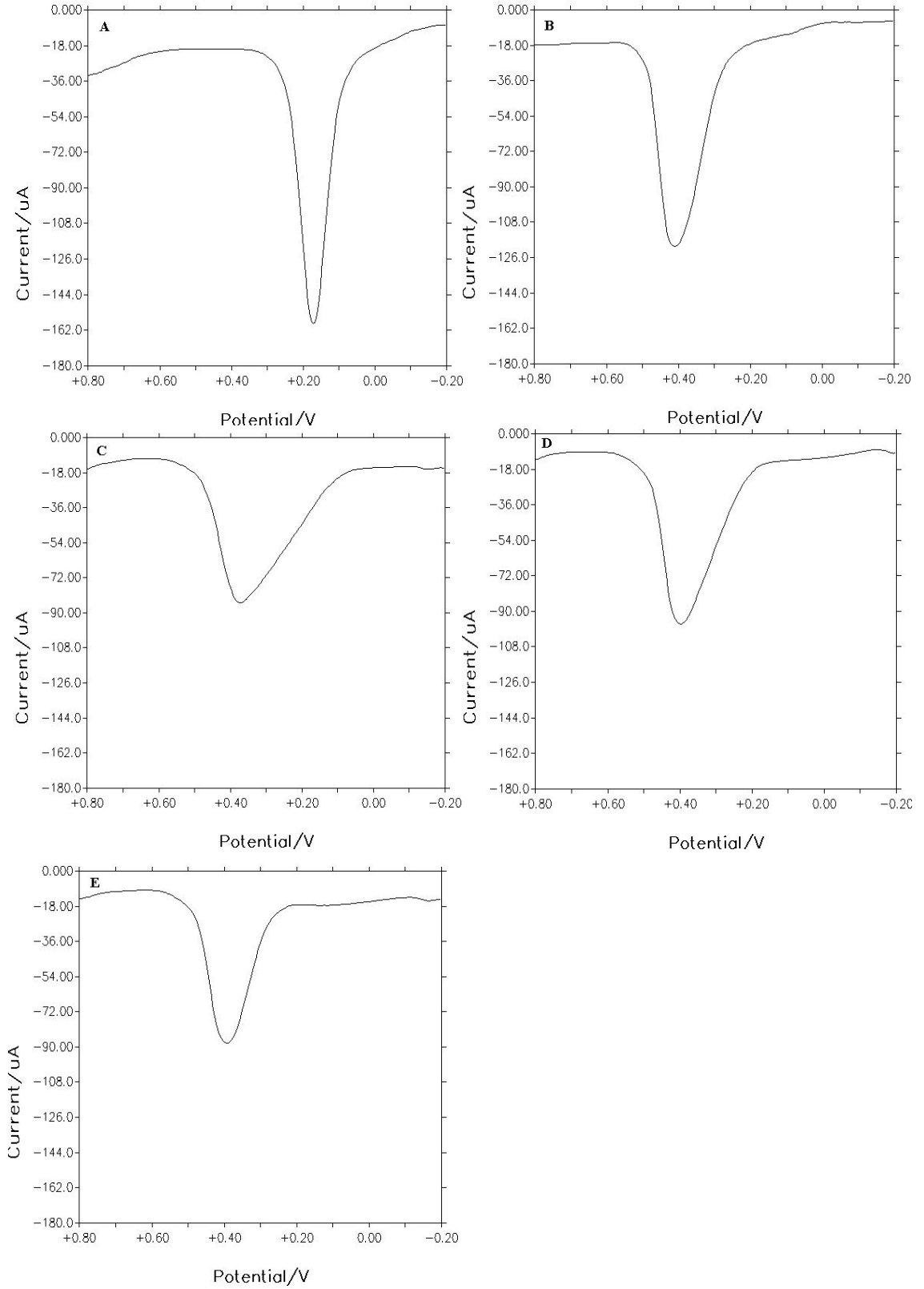


Şekil 4.11. Çeşitli film kalınlıklarda poli (difenilamin-4-sülfonik asit) elektrodunda 1 mM dopaminin voltamogramı a) 8, b) 10, c) 12, d) 14, e) 16, f) 18. PBS tamponu (pH=7)

Şekil 4.11’de 18 çevrim sonucunda elde edilen dopamin yanıtları diğer film kalınlıklarına göre daha iyi gibi görünse de tekrarlanabilir dopamin yanıtları elde edilemediği saptanmıştır. Bu nedenle bu polimer elektrodu için 16 çevrimlik film kalınlığı tercih edilmiştir.

4.4.2. Dopamin Yanıtı Üzerine Elektrolit Tür Etkisi

Destek elektrolitinin dopamin yanıtları üzerindeki etkisi araştırılmak üzere, Na_2SO_4 , PBS (pH 7), NaNO_3 , NaClO_4 ve NaCl ’ de 1 mM dopamin ve 1 mM askorbik asit olacak şekilde karışım çözeltileri hazırlandı.

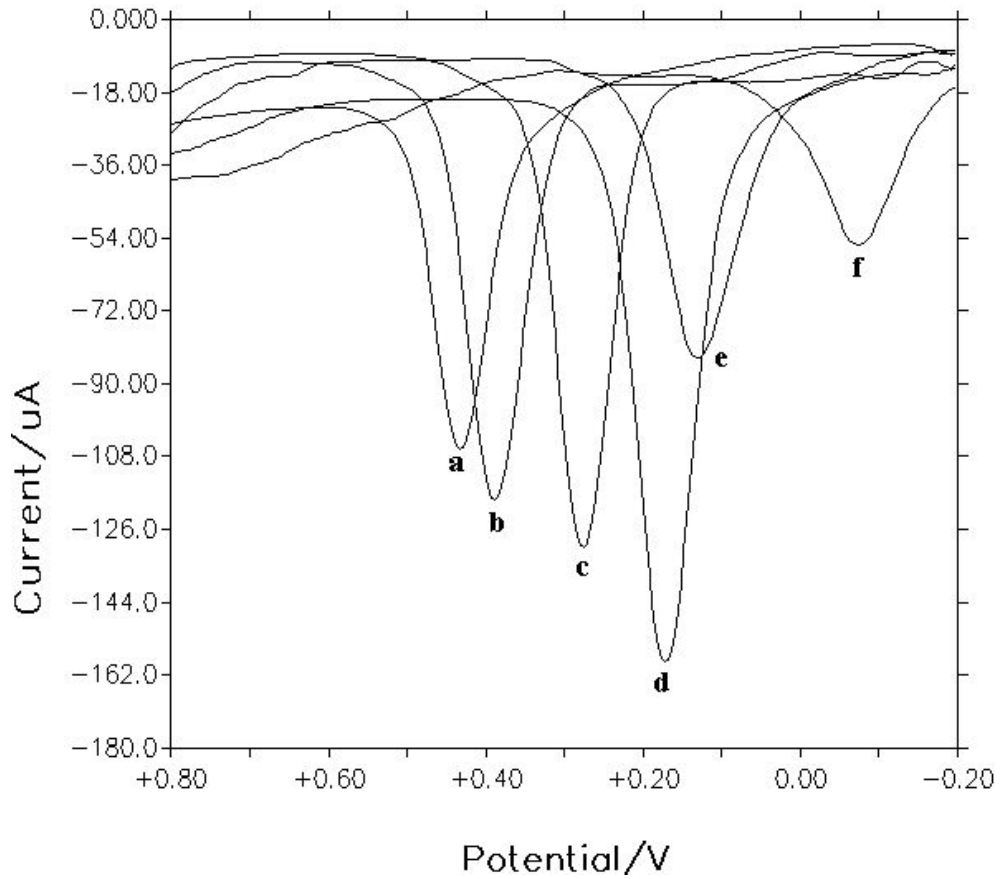


Şekil 4.12. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit) yüzeyinde A) PBS (pH 7.0) B) 0,1 M Na₂SO₄ C) 0,1M NaClO₄ D) 0,1 M NaNO₃ E) 0,1 M NaCl destek elektrolitleri ile hazırlanan 1 mM dopaminin voltamogramı.

Destek elektrolitinin seçimi, onun çözünürlüğüne, ayrışma derecesine ve nükleofilik karakterine bağlıdır. Bu amaçla, PBS (pH 7.0) tamponu, doğal pH'larında Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaClO_4 ve NaCl elektrolitlerinde dopamin için voltamogram alındı.

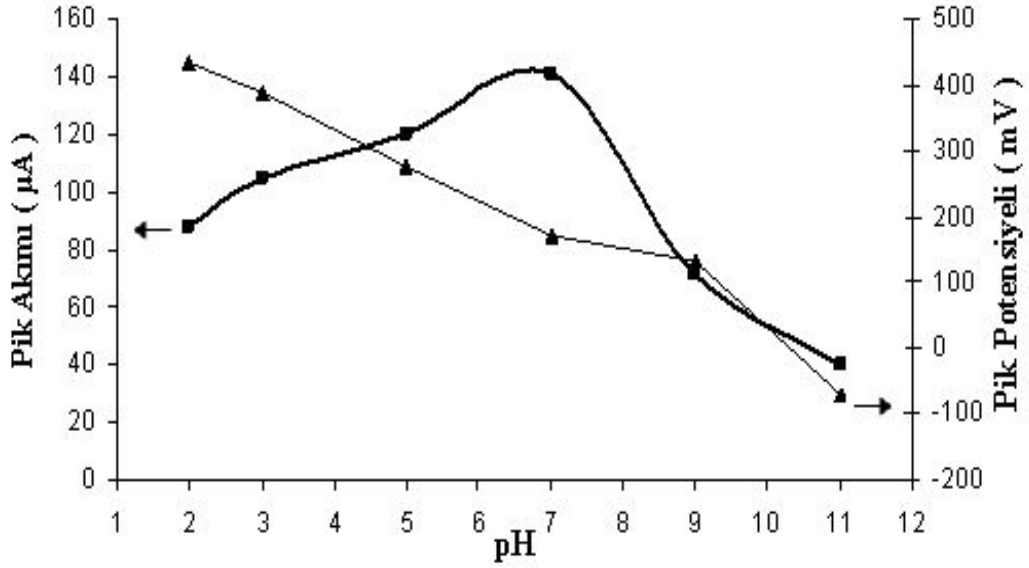
4.4.3. Dopamin Yanıtlarına pH Etkisi

Poli (difenilamin sülfonik asit) filmi elektronca zengin azot atomu ve elektron yoğunluğu yüksek sülfonik gruplarını içermektedir. Bu nedenle poli (difenilamin-4-sülfonik asit) filmi negatif yüklüdür. Dopaminin PBS tamponunda pH'a göre nasıl bir davranış sergilediği gözleyebilmek için pH=2-11 aralığında dopamin için alınan voltamogramlar Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. a) pH 2, b) pH 3, c) pH 5, d) pH 7, e), pH 9, f) pH 11'de hazırlanan 1 mM dopamin ve askorbik asit içeren çözeltilerinin poli (difenilamin-4-sülfonik asit)/GCE yüzeyinde DPV yanıtları

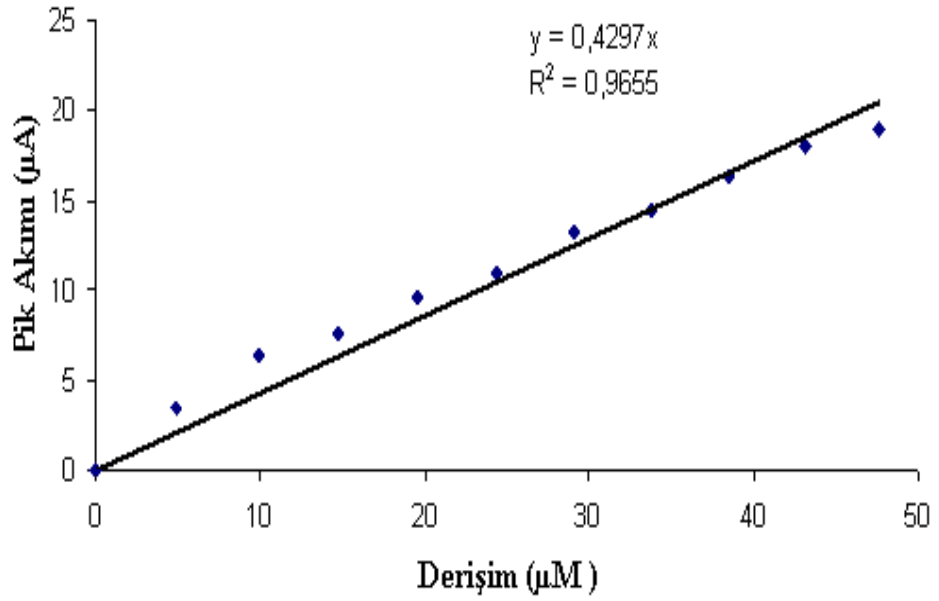
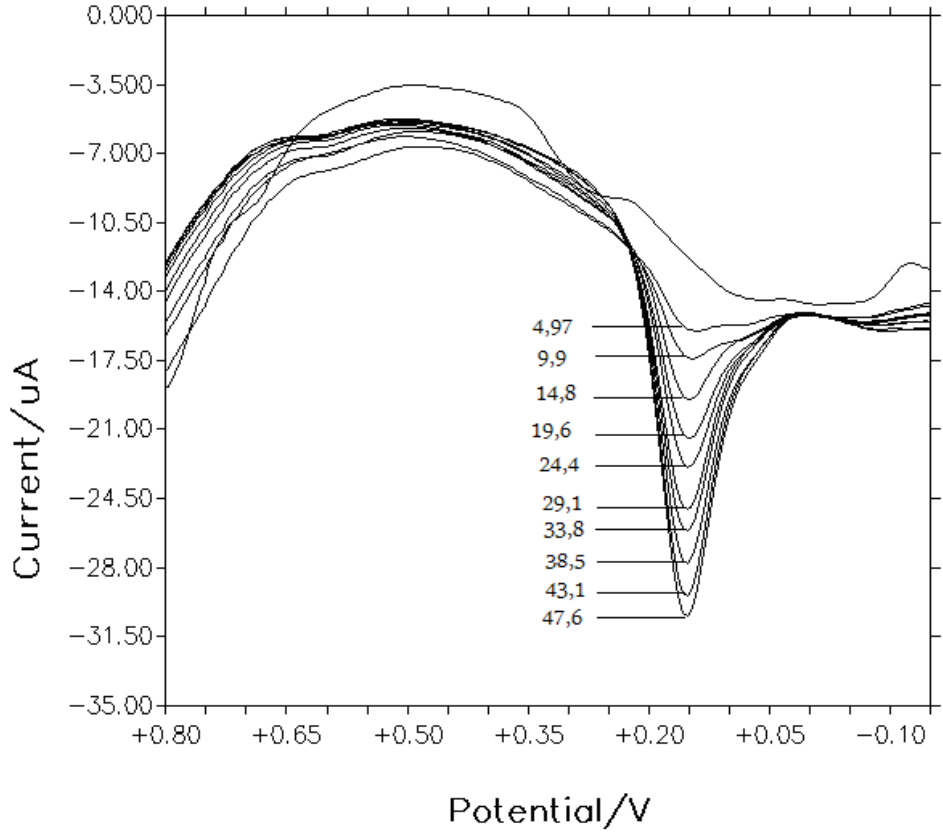
pH arttıkça poli (difenilamin-4-sülfonik asit) kaplı camı karbon elektrot üzerindeki dopamin yanıtlarının potansiyelleri negatif potansiyele doğru kaymaktadır. Dopamin için elde edilen yükseltgenme pik akımları pH' a karşı grafiğe geçirildiğinde PBS tamponunda pH=7 de en yüksek pik akımının elde edildiği saptanmıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. 1 mM dopaminin Pik akımı ve Pik Potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

4.4.4. Dopamin Tayini

Poli (difenilamin4-sülfonik asit) elektrodunda DA'nın belirlenmesi diferansiyel puls voltametri kullanılarak yapıldı. Poli (difenilamin4-sülfonik asit) elektrodunda DA'nın farklı konsantrasyonlarının diferansiyel puls voltamogramları pH'ı 7 olan 0.1 M PBS de Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, DA'nın anodik pik akımlarının 4,97 – 47,6 µM konsantrasyon aralığında doğrusal olduğunu göstermiştir. Dopamin için kalibrasyon eşitliği $I_{pa} (\mu A) = 0.4297x+0,0002 C(\mu M)$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, DA'nı saptama limiti 0,04 µM olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit)/GCE da DA' nın artan konsantrasyonda diferansiyel puls voltogramları ve kalibrasyon grafiği. Dopamin konsantrasyonları (µM) 0-47,6 µM PBS (pH=7)

4.4.5. Analitik uygulamalar

Analitik açıdan uygulanabilirliğini saptamak amacıyla, Dopmin (40 mg/mL dopamin hidroklorür) ve Dopmin Fresenius (40 mg/mL dopamin hidroklorür) olarak bilinen ilaç numuneleri önerilen yöntem kullanılarak analiz edildi. İlaç numuneleri 0.1M PBS ile seyreltildi ve her örnek 5 kez tekrarlandı. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit) kullanılarak elde edilen sonuçlar ilaç örneklerinde önerilen dozlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar önerilen yöntemin vücut sıvısı ve tıbbi ilaçlarda dopaminin belirlenmesinde kolaylıkla kullanılabilineceğini gösterdi.

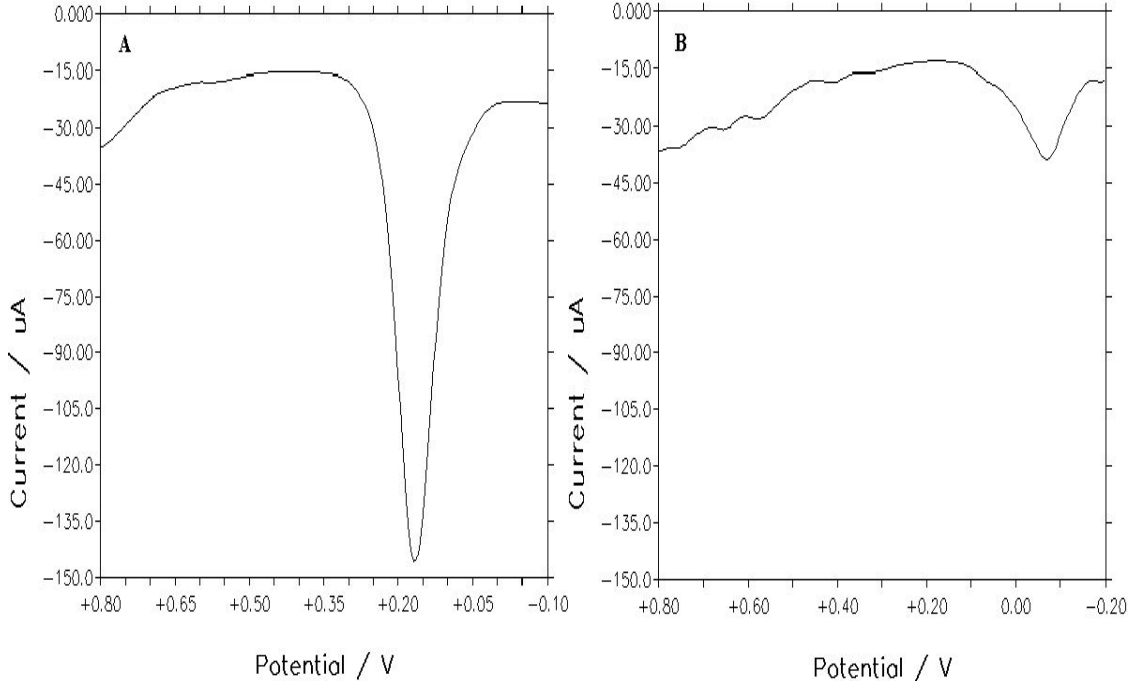
Tablo 4.2. Poli (difenilamin-4-sülfonik asit) elektrodunun dopamin örneklerine uygulanması

İlaç	İçerik (mM)	Bulunan (mM)
Dopmin	1	0,975±0,14
Dopmin Fresenius	1	0,971±0,21

4.5. Poli (*m*-aminobenzensülfonik asit) Elektrodu

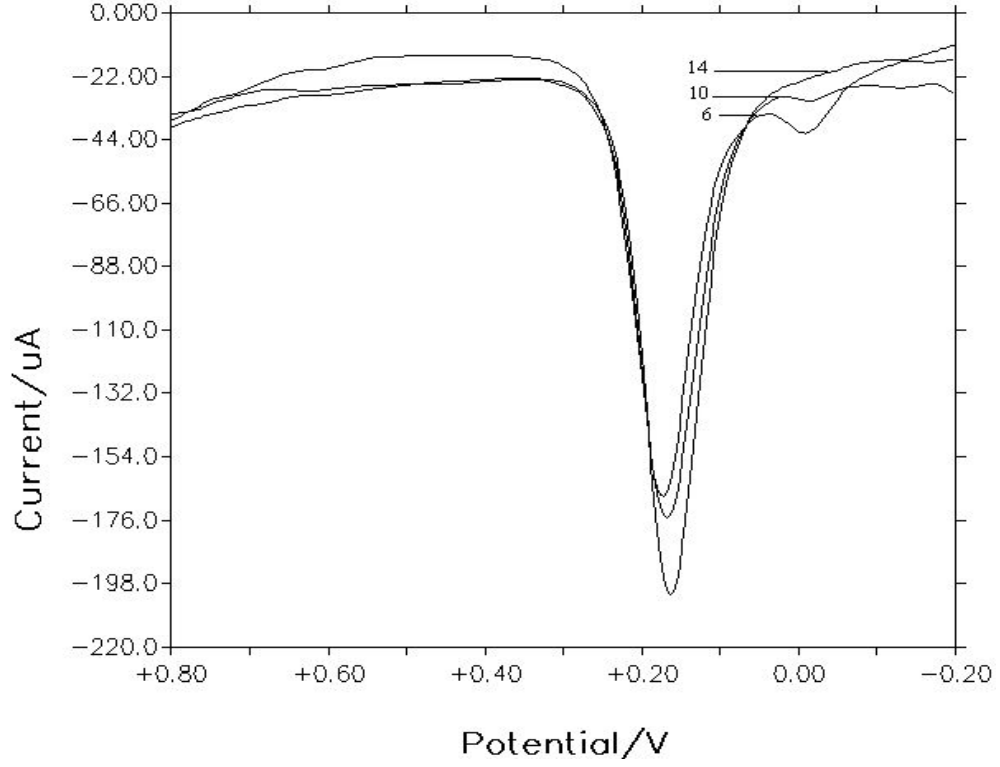
4.5.1. Dopamin ve Askorbik Asidin poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) Üzerindeki Diferansiyel Puls Voltametrik Analizi

Şekil 4.16'da dopaminin ve askorbik asidin polimer elektrotlar üzerinde alınan voltamogramlarında, dopamini yaklaşık 200 mV potansiyelde, askorbik asit ise yaklaşık -68 mV potansiyelde yükseltgenme piki vermektedir.



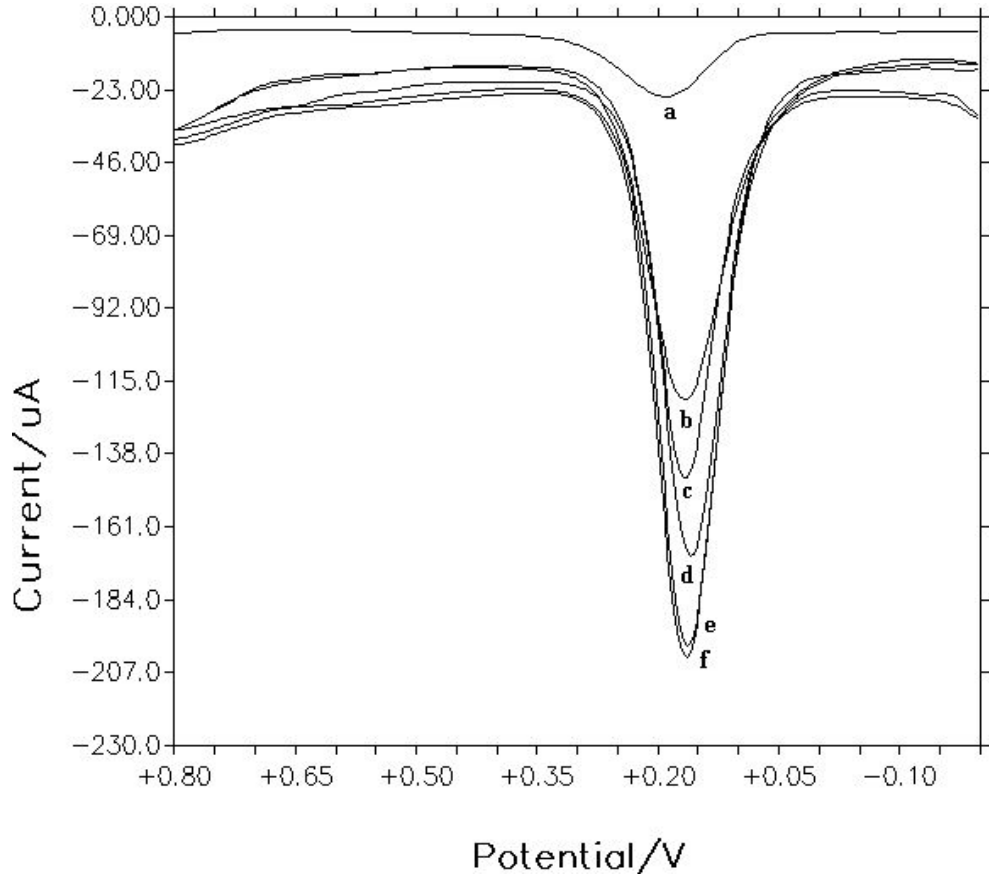
Şekil 4.16. A) 1 mM dopamin B) 5 mM askorbik asit çözeltisinin diferansiyel puls voltamogramı. Destek elektrolit: 0,1 M PBS tamponu (pH 7.0)

Dopamin-askorbik asit ikili karışımının polimer elektrot ile alınan voltamogramlarında her iki analite ait birer yükseltgenme piki gözlenmektedir. Bu da polimer elektrot ile her iki analitin birbirinden farklı potansiyellerde ayrılabilmesini göstermektedir. Polimer elektrodun elektrokataliz etkisi nedeniyle dopamin ve askorbik asidi farklı potansiyellerde yükselttiğinin göstergesidir.



Şekil 4.17. 0,1 M PBS pH 7.0 'de poli (m-aminobenzen-4-sülfonik asit) /GCE yüzeyinde 6, 10 ve 14 çevrim ile elde edilen filmlerin 1 mM dopamine ve 1 mM askorbik asit içeren karışıma davranışı

Ancak çeşitli film kalınlıklarında voltamogramlar incelendiğinde film kalınlığı artarken askorbik asit pikindeki azalma dopamine kıyasla daha fazladır. 8-18 çevrimlerdeki voltamogramlar incelenmiş ve bu elektrotlarda 14 çevrim ve daha sonrasında askorbik aside ait pik görülemeyecek kadar azalmıştır. Bu da filmin hem elektrokataliz özelliği taşıdığı hem de film kalınlığının artmasıyla daha büyük moleküler hacme sahip askorbik asidin geçişine engel olduğunu yani perselektif bir davranış sergilediğini düşündürmektedir (Şekil 4.17).

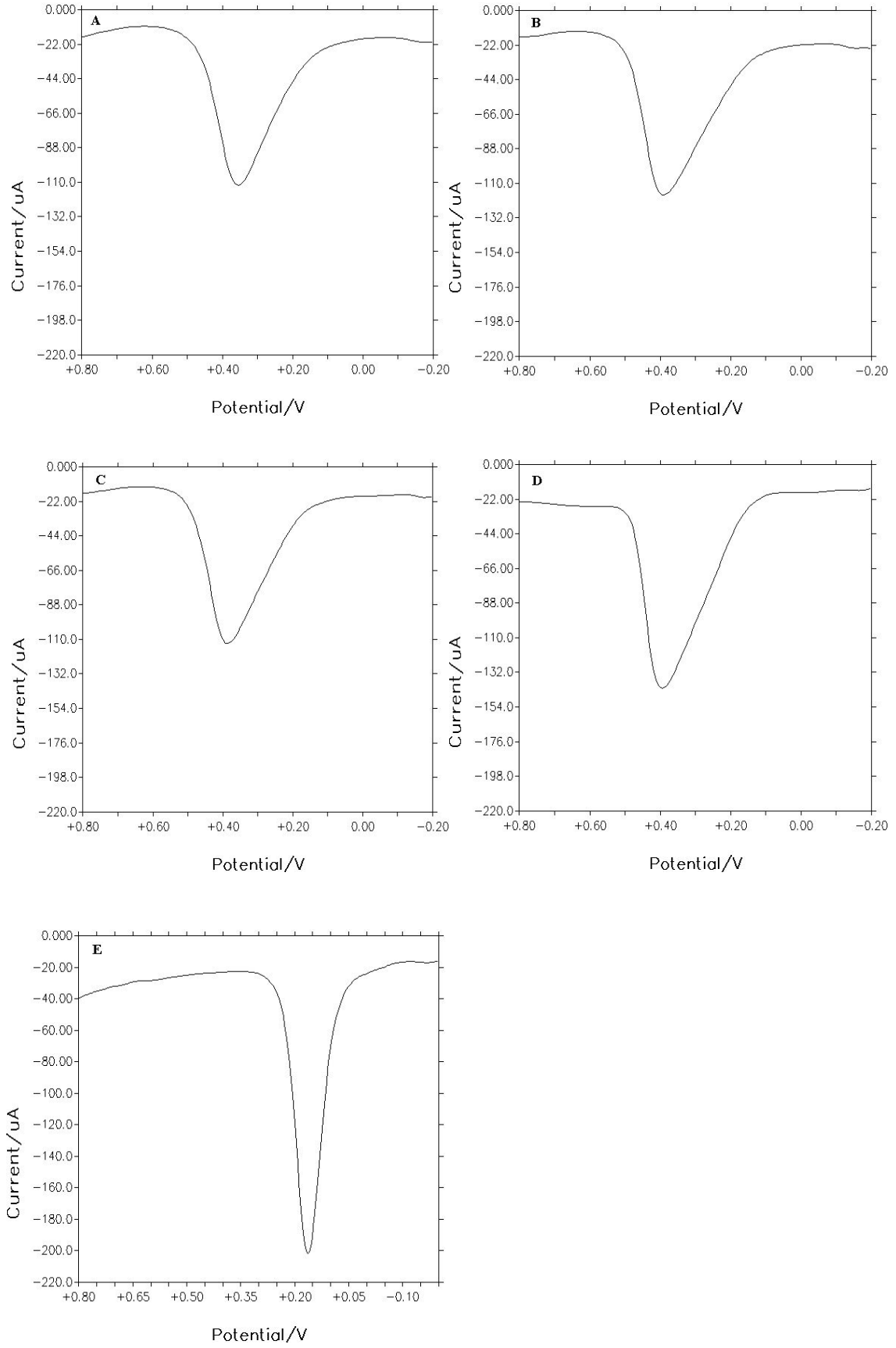


Şekil 4.18. Çeşitli film kalınlıklarda poli (m-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunda 1 mM dopaminin voltamogramı a) 6, b) 8, c) 10, d) 12, e) 14, f) 16. PBS tamponu (pH=7)

Şekil 4.18’da 16 çevrim sonucunda elde edilen dopamin yanıtları diğer film kalınlıklarına göre daha iyi gibi görünse de tekrarlanabilir dopamin yanıtları elde edilemediği saptanmıştır. Bu nedenle bu polimer elektrodu için 14 çevrimlik film kalınlığı tercih edilmiştir.

4.5.2. Dopamin Yanıtı Üzerine Elektrolit Tür Etkisi

Destek elektrolitinin dopamin yanıtları üzerindeki etkisi araştırılmak üzere, Na_2SO_4 , PBS (pH 7), NaNO_3 , NaClO_4 ve NaCl ’ de 1 mM dopamin ve 1 mM askorbik asit olacak şekilde karışım çözeltileri hazırlandı.



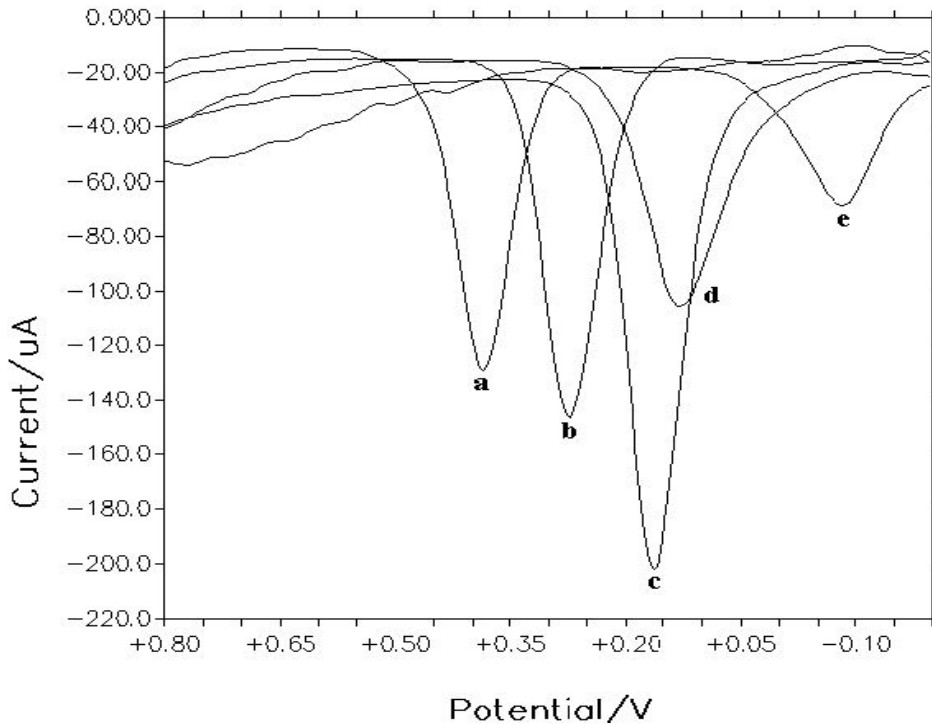
Şekil 4.19. Poli (m-aminobenzen sülfonik asit) yüzeyinde A) 0,1 M PBS (pH 7.0) B) 0,1 M Na_2SO_4 C) 0,1M NaClO_4 D) 0,1 M NaNO_3 E) 0,1 M NaCl destek elektrolitleri ile hazırlanan 1 mM dopaminin voltamogramı.

Fosfat tamponu dışında kullanılan destek elektrolitlerinde dopaminin pik potansiyeli yaklaşık olarak 400 mV civarında çıkarken, fosfat tamponunda pik potansiyeli 200 mV civarında çıkmaktadır. Ancak filmin seçici – geçirgenlik özelliğinden yararlanılacağı için pik kaymasından ziyade pik akımlarındaki artış daha önemlidir. Kıyaslama yapmak için destek elektroliti türüne karşı, elde edilen pik akımları grafik üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 4.19’ da hazırlanan 14 çevrimlik poli (m-aminobenzensülfonik asit) modifiye camı karbon elektrot, 0,1 M PBS pH 7’ de hazırlanan 1 mM dopamine en büyük yanıtı vermektedir.

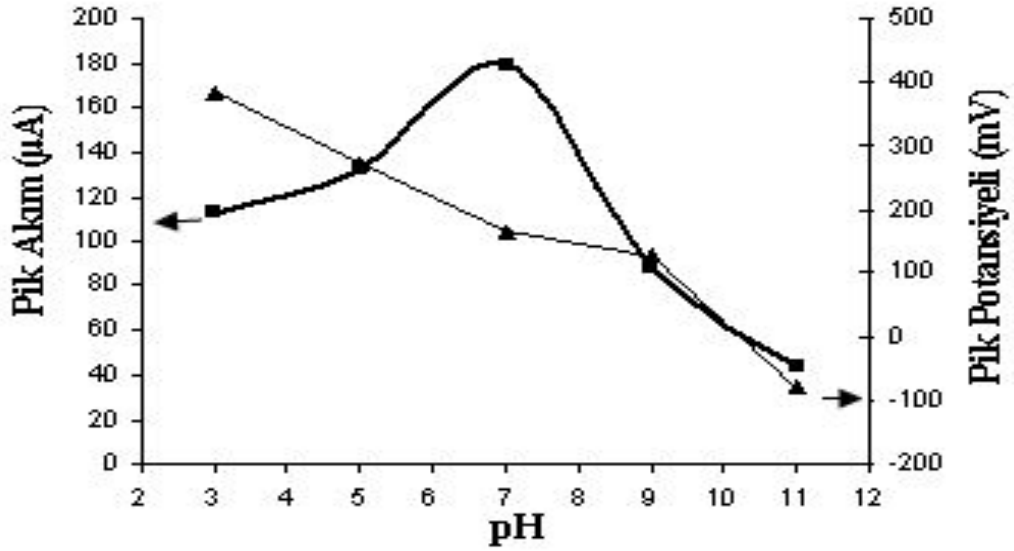
4.5.3. Dopamin Yanıtlarına pH Etkisi

Poli (m-aminobenzen sülfonik asit) filmi elektronca zengin azot atomu ve elektron yoğunluğu yüksek sülfonik gruplarını içermektedir. Bu nedenle poli (m-aminobenzen sülfonik asit) filmi negatif yüklüdür. Dopaminin PBS tamponunda pH’a göre nasıl bir davranış sergilediği gözleyebilmek için pH=3-11 aralığında dopamin için alınan voltamogramlar Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7 d) pH 9 ve e) pH 11’ de hazırlanan 1 mM dopamin ve askorbik asit içeren çözeltilerinin poli (m-aminobenzensülfonik asit)/GCE yüzeyinde DPV yanıtları

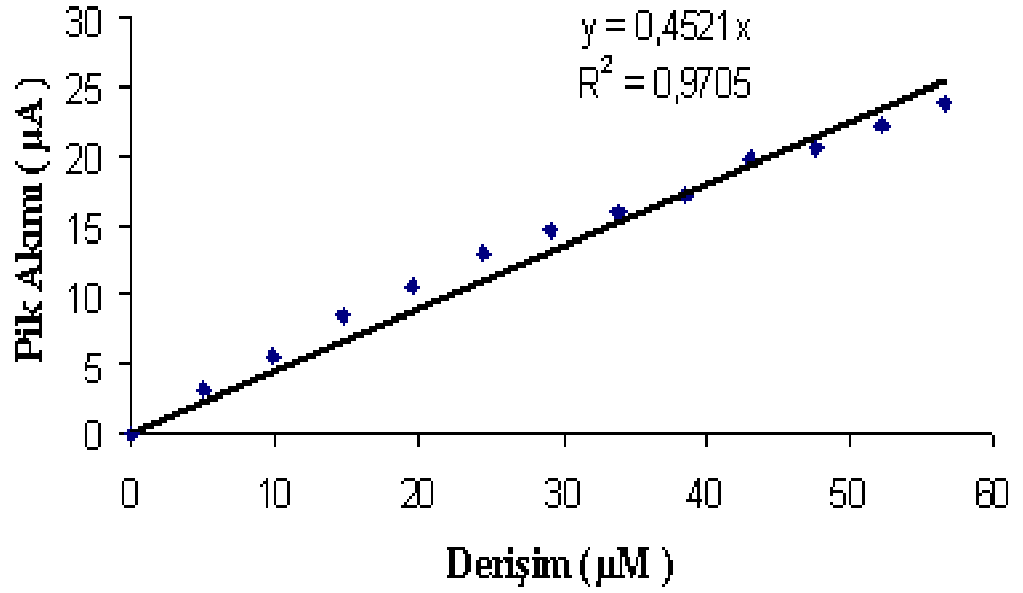
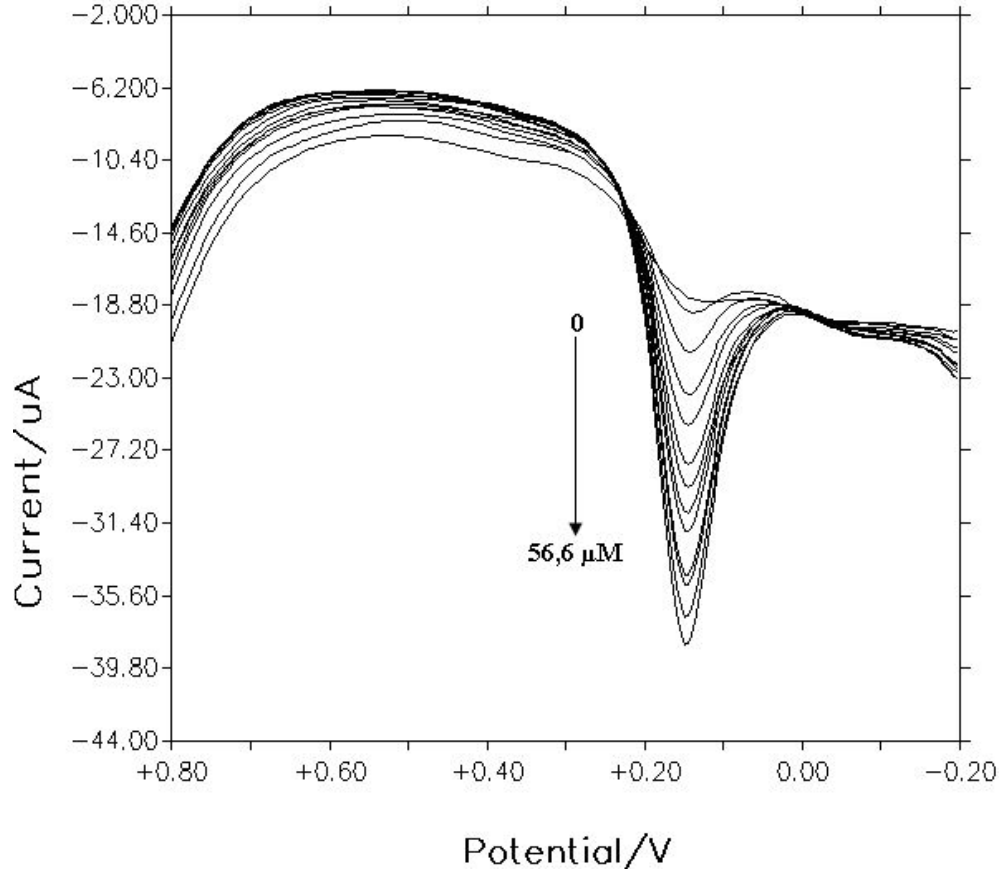
pH arttıkça poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) kaplı camı karbon elektrot üzerindeki dopamin yanıtlarının potansiyelleri negatif potansiyele doğru kaymaktadır. Dopamin için elde edilen yükseltgenme pik akımları pH' a karşı grafiğe geçirildiğinde PBS tamponunda pH=7 de en yüksek pik akımının elde edildiği saptanmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. 1 mM dopaminin Pik akımı ve Pik Potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

4.5.4. Dopamin Tayini

Poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunda DA'nın belirlenmesi diferansiyel puls voltametri kullanılarak yapıldı. Poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunda DA'nın farklı konsantrasyonlarının diferansiyel puls voltammogramları pH'ı 7 olan 0.1 M PBS de Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, DA'nın anodik pik akımlarının 4,97µM - 56,6 µM konsantrasyon aralığında doğrusal olduğunu göstermiştir. Dopamin için kalibrasyon eşitliği $I_{pa} (\mu A) = 0.4521x + 0,0267 C(\mu M)$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, DA'nı saptama limiti 0,02 µM olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22. Poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit)/GCE da DA' nın artan konsantrasyonda diferansiyel puls voltogramları. Dopamin konsantrasyonları (µM) : 0; 4,97; 9,92; 14,80; 19,6; 24,4; 29,1; 33,8; 38,5; 43,1; 47,6; 52,1; 56,6. 0,1 M PBS (pH=7)

4.5.5. Analitik Uygulamalar

Analitik açıdan uygulanabilirliğini saptamak amacıyla, Dopmin (40 mg/mL dopamin hidroklorür) ve Dopamin Fresenius (40 mg/mL dopamin hidroklorür) olarak bilinen ilaç numuneleri önerilen yöntem kullanılarak analiz edildi. İlaç numuneleri 0.1M PBS ile seyreltildi ve her örnek 5 kez tekrarlandı. Poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) kullanılarak elde edilen sonuçlar ilaç örneklerinde önerilen dozlarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar önerilen yöntemin vücut sıvısı ve tıbbi ilaçlarda dopaminin belirlenmesinde kolaylıkla kullanılabilineceğini gösterdi.

Tablo 4.3. Poli (*m*-aminobenzen sülfonik asit) elektrodunun dopamin örneklerine uygulanması

İlaç	İçerik (mM)	Bulunan (mM)
Dopmin	1	0,969±0,20
Dopmin Fresenius	1	0,978±0,11

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Dopamin tayini, florimetrik, kromatografik ve spektrofotometrik analiz yöntemlerine kıyasla, elektrokimyasal yöntemlerle hızlı ve daha ekonomik bir şekilde yapılabilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle dopamin tayininde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi elektroaktif askorbik asidin varlığıdır. Zira askorbik asit; beyin omurilik sıvısında dopamin ile birlikte bulunur ve pik potansiyelleri birbirine yakın olduğundan, dopamin ölçümü için oldukça önemli bir problem oluşturur. Bu problemin yenilebilmesi için, ya dopamin ya da askorbik asit için pik potansiyellerinin ayrılabilirdiği gibi elektrokatalitik özellikteki yapılara ya da elektroaktif askorbik asiti bloke ederken dopamin geçişine izin veren seçici permselectif kaplama materyallerine ihtiyaç duyulur.

Film kalınlığı; elektropolimerizasyon ile hazırlanan polimer elektrotların dopamin tayininde kullanılabilirliğini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Çevrimli voltametri yöntemiyle belirli sayıda çevrimler yapılarak her bir polimer oluşumu için uygun film kalınlıkları saptanmıştır. Elektrot yüzeyinde oluşan polimerik filmin kalınlığı başta olmak üzere, kullanılan elektrodun cinsi, monomerin türü, elektrolit tür ve pH gibi birçok analitik parametre dopaminin film içerisindeki difüzyonunu önemli ölçüde etkilemektedir.

Bu çalışmada sülfonik asit türevli monomerler olan *p*-aminobenzen sülfonik asit, difenilamin-4-sülfonik asit ve *m*-aminobenzen sülfonik asitten yararlanarak farklı kalınlıklarda çeşitli polimerik filmler oluşturulmuş ve bu filmlerin yüksek konsantrasyonda askorbik asit yanında seçici geçirgenlik özellikleri diferansiyel puls voltametri ile incelenmiştir *p*-aminobenzen sülfonik asit, difenilamin-4-sülfonik asit ve *m*-aminobenzen sülfonik monomerlerinden hazırlanan Poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit), poli (difenilamin-4-sülfonik asit) ve poli (*m*-aminobenzen sülfonik) filmlerin dopamin sensör seçiciliğini etkileyebilecek film kalınlığı, elektrot türü ve pH gibi birçok analitik parametre sistematik bir yaklaşımla optimize edilmiştir. Bu elektrotların biyolojik örneklerde en önemli girişim etkisi olan askorbik asit varlığında dopamine duyarlı elektrot olarak kullanılabilirdiği ortaya konmuştur. Ayrıca, dopamin sensörlerinin tatminkar bir kararlılığa sahip oldukları da gözlenmiştir.

Analitik açıdan uygulanabilirliğini saptamak amacıyla, Dopmin (40 mg/mL) ve Dopamin Fresenium (40 mg/mL) olarak bilinen ilaç numuneleri önerilen yöntem kullanılarak analiz edilmiştir. Her üç polimer elektrot kullanılarak elde edilen sonuçlar

ilaç örneklerinde önerilen dozlarla uyum içinde olduğu saptanmıştır. Sonuçlar, önerilen yöntemin biyolojik sıvılarda ve klinik analizlerde dopaminin belirlenmesinde kolaylıkla kullanılabilineceğini göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

[1] Wightman RM, Amatore C, Engstrom RC, Hale PD, Kristensen EW, Kuhr WG, May LJ. Real-time characterization of dopamine over flow and uptake in the rat striatum. *Neuroscience* 25: (1988); 513–523.

[2] Maruyama W, Abe T, Tohgi H, Naoi M, An endogenous MPTP-like dopaminergic neurotoxin, N-methyl-(R)-salsolinol, in the cerebrospinal fluid decreases with progression of Parkinson's disease, *Neurosci Lett.*, 262: (1999); 13–16.

[3] Mo, J. W. and B. Ogorevc: Simultaneous measurement of dopamine and ascorbate at their physiological level using voltammetric microprobe based on overoxidized poly(1,2-phenylenediamine)-coated carbon fiber, *Anal Chem*, 73: (2001); 1196-1202.

[4] Murray RW, *Chemically Modified Electrodes in Electroanalytical Chemistry*, (1984) 13:191.

[5] Oyama N and Anson FC, Catalysis of electrode processes by multiply-charged metal complexes electrostatically bound to polyelectrolyte coatings on graphite electrodes, and the use of polymer-coated rotating disk electrodes in diagnosing kinetic and conduction mechanisms, *Anal.Chem.*, 52: (1980); 1192-1198.

[6] C.G Hu, W. L. Wang, K. J. Liao, Y. T. Wang, Simultaneous measurement of epinephrine and ascorbic acid at the carbon nanotube electrode, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, Vol:23: (2005); 305-308.

[7] Zare HR, Memarzadeh, et al., Norepinephrine-modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid, *Electrochim. Acta*, 50: (2005); 3495-3502.

[8] Erdoğan, G, Mark, HB. and Karagözler, AE, Voltammetric Resolution of Ascorbic Acid and Dopamine at Conducting Polymer Electrodes, *Analytical Letters*, 29(2), (1996); 221-231.

[9] Erdoğan, G, Karagözler, AE, Investigation and comparison of the electrochemical behavior of some organic and biological molecules at various conducting polymer electrodes, *Talanta*, 44: (1997); 2011-2018.

[10] Zhang YH, Su S, Pan Y, et al., *Annali Di Chimica* 97, (8): (2007); 665-674.

[11] Li Y, Lin X. Simultaneous electroanalysis of dopamine, ascorbic acid and uric acid by poly (vinyl alcohol) covalently modified glassy carbon electrode. *Sens Actuators B Chem* 115: (2006); 134-139.

[12] Aguilar R, Davila MM, Elizalde MP, et al., Capability of a carbon polyvinylchloride composite electrode for the detection of dopamine, ascorbic acid and uric acid, *Electrochimica Acta*, 49 (6): (2004); 851-859.

[13] Wang L , Huang PF , et al., *Chemia Analityczna*, 52 (2): (2007); 213-221.

- [14] Shanmugam SK, Jayaraman M, Kanala LP et al., Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid Using Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Modified Electrodes *Electroanalysis*, 17: (2005); 2281-2286.
- [15] Erdoğan, G, Ekinçi, E, Karagözler, AE, Preparation and electrochemical behavior of dopamine - selective polymeric membrane, *Polymer Bulletin*, 44: (2000); 195-201.
- [16] Ekinçi, E, Erdoğan, G, Karagözler, AE, Investigation of polymerization parameters affecting dopamine selectivity of a polymeric membrane, *Polymer Bulletin*, 44: (2000); 547-553.
- [17] Ekinçi, E, Erdoğan, G, Karagözler, AE, Preparation, optimization, and voltammetric characteristics of poly(o-phenylenediamine) film as a dopamine-selective polymeric membrane *Journal of Applied Polymer Science*, 79, (2001); 327-332.
- [18] G. Erdoğan, "Bazı Biyokimyasal Moleküllerin İletken Polimer Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi" İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1995.
- [19] A. Kutluay Baytak "Elektrokimyasal sensörlerin Analitik Uygulamaları" Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi 2009.
- [20] A. Paşahan "Dopamin Seçici Polimerik Materyallerin Hazırlanması ve Polimerizasyon Parametrelerinin Optimizasyonu" İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi 2002.
- [21] Anderson, R. F., Harris, T.A., Dopamin And Uric Acid Act As Antioxidants in Repair of DNA Radicals: Implications in Parkinson's Disease. *Free Radical Resin*, 37: (2003); 1131-1136.
- [22] Raj, C. R., Okajima, T., Gold Nanoparticle Arrays for the Voltammetric Sensing of Dopamine. *J., Electroanal. Chem.*, 543: (2003); 127-33.
- [23] Wang, Q., Dong, D., Li, N. Q., Electrochemical Response of Dopamine at a Penicillamine Self-Assembled Gold Electrode. *Bioelectrochemistry*, 54: (2001);169-75.
- [24]. Zen, J. M., HSU, C. T., HSU, Y.L., SUE, J.W., Conte, E. D., Voltammetric Peak Separation of Dopamine from Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid at Grater than Ambient Solution Temperature, *Anal. Chem.*, 76: (2001); 4251-55.
- [25] Zhao, H., Zhang, Y. Z., Study On The Electrochemical Behavior of Dopamine with Poly(Sulfosalicylic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode, *Anal Chim. Acta*, 441: (2001); 117-22.
- [26] Jin, G. P., Lin, X. Q., Gong, J. M., Novel Choline and Acetylcholine Modified Glassy Carbon Electrodes for Simultaneous Determination of Dopamine, Serotonin and Ascorbic Acid. *J. Electroanal. Chem.*, 569: (2004); 135-42.

- [27] Zhang, W., HE, L., GU, Y., Liu, X., Jiang, S., Effect of Ionic Liquid as Mobile Phase Additives on Retention of Catecholamines in Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. *Anal* (2003).
- [28] Nagaraja, P., Vasantha, R. A., Sunitha, K. R., A Sensitive and Selective Spectrophotometric Estimation of Catechol Derivatives in Pharmaceutical Preparations. *Talanta*, 55: (2001); 109-46.
- [29] Kumar, S. S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L., Jain, Y. K., Yegnaraman, V., Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid Using Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Modified Electrodes. *17*: (2005); 2281-86.
- [30] Fang, C., Tang, X., Zhou, X., Preparation of Poly(Malachite Green) Modified Electrode and Determination of Dopamine and Ascorbic Acid. *Anal. Sci.*, 15: (1999); 41-6.
- [31] Zhao, Y., Bai, J., Wang, L., Xuhong, E., Huang, P., Wang, H., Zhang, L., Simultaneous Electrochemical Determination of Uric Acid and Ascorbic Acid Using L-Cysteine Self-Assembled Gold Electrode. *Int.J.Electrochem.Sci.*, 1: (2006) 363-71.
- [32] Wang, H. S., Li, T. H., Jia, W. L., Xu, H. Y., Highly Selective and Sensitive Determination of Dopamine Using a Nafion/Carbon Nanotubes Coated Poly(3-methylthiophene) Modified Electrode. *Biosens. Bioelectron.*, 22: (2006); 664-69.
- [33] Guiying J., Yuzhong Z., Wangxing C., Poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid, *Sensors and Actuators*, 107: (2005); 528-534.
- [34] Saraceno, R. A., Pack, J. G. and Ewing, J., Catalysis of slow charge transfer reactions at polypyrrole-coated glassy carbon electrodes, *Electroanal. Chem* 197: (1986); 265-78.
- [35] Gonon, F.G., Fombariet, C.M., Buda, M.J. ve Pujol, J.F., Electrochemical treatment of pyrolytic carbon fiber electrodes, *Anal. Chem.*, 53: (1981); 1386 -1389.
- [36] Diaz A.F., Bargon J., *Handbook of Conducting Polymers*. (T.A. Skotheim, Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1986; 81-82.

ÖZGEÇMİŞ

16 Kasım 1985 tarihinde Tokat'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Tokat'da tamamladı. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nü kazandı ve 2007 yılında başarıyla mezun oldu. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek lisansa başladı.

2009 yılında Harran Üniversitesi Kimya Bölümü'nde açılan araştırma görevlisi sınavını kazanarak Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda göreve başladı, ve halen bu göreve devam etmektedir.