

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2014-YL-057

**KARBON PASTA ELEKTROTLARIN BİTKİ DOKULARI
İLE MODİFİKASYONU VE ELEKTROKATALİZ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ayşe Nur YAVAŞ

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Ayşe Nur YAVAŞ tarafından hazırlanan "Karbon pasta elektrotların bitki dokuları ile modifikasyonu ve elektrokataliz özelliklerinin incelenmesi" başlıklı tez 29.08.2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER	ADÜ.....	
Üye : Doç. Dr. Kubilay METİN	ADÜ.....	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Mihrican MUTİ ERDEM	ADÜ.....	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralları gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

29/08/2014

Ayşe Nur YAVAŞ

ÖZET

KARBON PASTA ELEKTROTLARIN BİTKİ DOKULARI İLE MODİFİKASYONU VE ELEKTROKATALİZ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe Nur YAVAŞ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

2014, 80 sayfa

Elektrokimyasal modifikasyon, voltametrde kullanılan elektrotların yapı veya yüzeylerinin çeşitli kimyasal veya biyolojik ajanlarla muamele edilerek elektroda yeni ve istenen özellikler kazandırılması işlemidir. Modifikasyon birkaç farklı amaçla yapılabilir. Bu amaçlardan belki de en önemlisi elektrokatalizdir. Elektrokataliz, tayin edilmek istenen analitin aşırı geriliminin düşmesine sebep olarak analitin daha yüksek bir seçicilikle tayin edilmesine olanak verir.

Bu çalışmada grafit tozunun kına, zencefil ve zerdeçal tozu ile karıştırılarak, bağlayıcı mineral yağ eklenerek oluşturulan karbon pastalar ile hazırlanan voltametrik elektrotların test maddelerine sergilediği elektrokataliz özellikleri incelenmiştir. Sayılan bu biyolojik dokular modifikasyon amacı ile literatürde ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Test maddeleri olarak dopamin ve ürik asit tekli olarak veya ikili karışımları halinde kullanılmıştır. Diğer bir test maddesi DPPH'dır. Hazırlanan modifiye elektrotlar ile bu test maddelerinin elektrokimyasal davranışları üç farklı pH değerlerine sahip fosfat tamponunda incelenmiştir.

Tüm modifiye elektrotlar ile ve tüm pH değerlerinde dopamin ve ürik asit piklerinin modifiye olmamış elektrotlara kıyasla daha negatif potansiyellere kaydığı, yani aşırı gerilimin düştüğü gözlenmiştir. Ancak modifiye elektrotların hiçbirinde dopamin ve ürik asidi yan yana tayin edebilecek bir seçicilik sağlanamamıştır. Öte yandan, antioksidan kapasite tayinlerinde kullanılan DPPH'a ait voltametrik pik şiddetlerinin, modifiye elektrotlar varlığında küçüldüğü gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Karbon pasta elektrot, kına, zencefil, zerdeçal, voltametri, elektrokataliz

ABSTRACT

MODIFIKASYON OF CARBON PASTE ELECTRODES WITH PLANT TISSUES AND INVESTIGATION OF ELECTROCATALYSIS PROPERTIES

Ayşe Nur YAVAŞ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

2014, 80 Pages

By chemical modification, voltammetric electrode substrates or surfaces are treated with chemical or biological agents, so as to affect new and desired properties to the electrodes. Modification is done for several reasons. But, perhaps the most important reason is electrocatalysis. Electrocatalysis results in an increase in the rate of electron transfer, so by reducing overpotential analytes can be detected with higher specificity.

In this study, some vegetable tissues, namely henna, ginger and curcuma were mixed with graphite powder to prepare carbon pastes. Electrodes prepared with these pastes were employed by voltammetry to investigate the electrocatalysis effects of these tissues. The use of these tissues as modification agents are the first to be reported in the literature. Dopamine and uric acid were used alone or in binary mixtures as test substances. DPPH is also used as a test substance. Electrochemical behaviors of these substances were studied with naked and modified electrodes in phosphate buffer solutions of three different pH values.

In all solutions and with all the modified electrodes the peak potentials of dopamine and uric acid were shifted to more negative potentials. Namely, modified electrodes caused a reduction in overpotential. However, it was seen that dopamine and uric acid cannot be analytically determined when they are together in the same solution. On the other hand, the magnitudes of the two oxidation peaks belonging to DPPH were noticeably reduced when the modified electrodes were used. Therefore, it can be said that ginger and curcuma contain some organic molecules with antioxidant ability.

Key words: carbon paste electrode, henna, ginger, curcuma, voltammetry, electrocatalysis

ÖNSÖZ

"Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları İle Modifikasyonu ve Elektrokataliz Özelliklerinin İncelenmesi" konulu tez çalışmam Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yüksek lisansa başladığım ilk günden itibaren gerek ders gerek laboratuvar çalışmaları süresince bilgi ve deneyimlerimden yararlandığım, desteğini her zaman hissettiğim, sadece elektroanalitik kimya alanında değil her alanda bir şeyler öğrendiğim ve kendisi ile çalışmaktan son derece mutlu olduğum değerli hocam, Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER'e,

Tez çalışmam süresince çok daraldığım anlarda beni rahatlatan, moral ve motivasyonumun artmasını sağlayan, aynı laboratuvarda çalışmaktan mutluluk duyduğum ve her zaman kalbimde özel bir yeri olan Dr. Mert SOYSAL, Yrd. Doç Dr. Mihrican MUTİ ERDEM, doktora öğrencisi Kübra GENÇDAĞ ve yüksek lisans öğrencisi Fatma Merve NACAK'a,

Beni her zaman sabırla dinleyen, kimi zaman dost, kimi zaman iyi bir sırdaş ve her zaman varlığı hissettiren canım nişanım Fırat DURAK'a,

Ayrıca bu çalışmaya "Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları İle Modifikasyonu ve Elektrokataliz Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı FEF-13025 No'lu araştırma projesi olarak maddi destek sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve olanaklarından yararlandığım Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım, eğitim ve daha da önemlisi hayatım boyunca moralimi yüksek tutmamı sağlayan, bana her konuda güvenen, sevgi ve desteklerini esirgemeyen canım aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe Nur YAVAŞ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
TABLolar DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Voltametik Yöntemler	4
1.1.1. Dönüşümlü Voltametri.....	5
1.1.1.1. Tersinir reaksiyonlar	6
1.1.1.2.Tersinmez reaksiyonlar	9
1.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi	10
1.2. Voltametik Analizi Etkileyen Parametreler	11
1.2.1. Destek Elektrolitin Seçimi	11
1.2.2. pH Ayarı.....	12
1.2.3. Sıcaklık Kontrolü	12
1.2.4. Oksijenin Uzaklaştırılması	12
1.2.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi.....	14
1.3. Voltametrizde Kullanılan Elektrotlar.....	14
1.3.1. Çalışma (İndikatör) Elektrotları	14
1.3.1.1. Katı elektrotlar.....	15
1.3.1.2. Karbon pasta elektrotların modifikasyonu	23
1.3.2. Karşılaştırma (Referans) Elektrot.....	26

1.3.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrot.....	26
2.ELEKTROT MODİFİKASYONUNDA KULLANILAN BİTKİSEL DOKULAR VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	28
2.1. Modifikasyon Ajanı Olarak Kullanılan Bitkisel Dokular.....	28
2.1.1. Kına (<i>Lawsonia inermis</i> L.).....	28
2.1.2. Zencefil (<i>Zingiber officinale</i>)	29
2.1.3. Zerdeçal (<i>Curcuma longa</i> L.)	30
2.2. Test Maddeleri.....	32
2.2.1. Dopamin	342
2.2.2. Ürik Asit.....	34
2.3. Dopamin ve Ürik Asit'in Elektrot Karakterizasyonu İçin Test Maddeleri Olarak Kullanımına İlişkin Çalışmalar.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM	42
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar	42
3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar	42
3.3. Deneyde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması	42
3.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	42
3.3.2. Test Çözeltilerinin Hazırlanması.....	43
3.3.3. Karbon Pastanın Hazırlanması	43
3.3.4. Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması	43
3.4. Gerçekleştirilen Deneyler.....	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Yalın CPE ile Farklı pH Tamponlarında Alınan DA ve UA Test Maddelerinin Konumları	47
4.1.1. pH=2 Tamponundaki Elektrokimyasal Davranışlar	47
4.1.2. pH=7 Tamponundaki Elektrokimyasal Davranışlar	52
4.1.3. pH=12 Tamponundaki Elektrokimyasal Davranışlar	56

4.2. Modifiye Elektrotla pH=2 ve 7 Tamponlarında Alınan Artan DA ve UA Test Maddelerinin Konumları	60
4.3. Zencefil ve Zerdeçal Modifiyeli elektrotların DPPH Eklenen Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışları	67
5. SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Askorbik asit
CV	Dönüşümlü voltametri
CPE	Karbon pasta elektrot
DKE	Doygun kalomel elektrot
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
DA	Dopamin
GCE	Camsı karbon elektrot
MCPE	Modifiye karbon pasta elektrot
MWNTs	Çok duvarlı karbon nanotüp
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
UA	Ürik asit
YCPE	Yalın karbon pasta elektrot

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	2
Şekil 1.2. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametriye potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	5
Şekil 1.3. Dönüşümlü voltametriye akım potansiyel eğrisi.....	8
Şekil 1.4. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması, (b) Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	11
Şekil 1.5. (a) Damlayan cıva elektrotunda, hava ile doyurulmuş 0,1 mol L ⁻¹ KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları.....	14
Şekil 1.6. Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırması	15
Şekil 1.7. Karbon pasta elektrotların anodik aktivasyonu.....	23
Şekil 2.1. Lawsone'nin kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.2. Gingerol'ün kimyasal yapısı	29
Şekil 2.3. Shogaol'ün kimyasal yapısı	29
Şekil 2.4. Kurkuminin kimyasal yapısı	31
Şekil 2.5. Kurkuminoidlerin kimyasal yapısı.....	31
Şekil 2.6. Dopaminin molekül formülü.....	32
Şekil 2.7. Dopaminin yükseltgenme tepkimesi	34
Şekil 2.8. Ürik asidin molekül formülü.....	34
Şekil 2.9. Ürik asidin yükseltgenme tepkimesi	34
Şekil 4.1. Çıplak elektrodun pH=2 0.1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı.....	47
Şekil 4.2. Çıplak elektrotla derişimi 2x10 ⁻⁴ M DA test maddesinin pH=2, 0.1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı.....	48
Şekil 4.3. Çıplak elektrotla derişimi 2x10 ⁻⁴ M UA test maddesinin pH=2, 0.1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı.....	48

Şekil 4.4. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=2, 0.1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı.....	50
Şekil 4.5. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=2, 0.1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı.....	50
Şekil 4.6. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=7, 0.1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı.....	52
Şekil 4.7. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=7, 0.1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı.....	52
Şekil 4.8. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=7, 0.1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı.....	54
Şekil 4.9. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=7, 0.1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı.....	54
Şekil 4.10. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=12, 0.1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı.....	56
Şekil 4.11. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=12, 0.1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı.....	56
Şekil 4.12. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=12, 0.1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı.....	58
Şekil 4.13. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=12, 0.1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı.....	58
Şekil 4.14. Çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (kırmızı) pH=2 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları	60
Şekil 4.15. İlk üç ölçüm 50 μ L artan DA (kırmızı) ve sonraki üç ölçümde 50 μ L artan UA (gri) miktarlarına bağlı çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (koyu kırmızı) pH=2 0.1 M PBS tamponunda DP voltamogramları.....	61
Şekil 4.16. Çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (kırmızı) pH=7 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları	62
Şekil 4.17. İlk üç ölçümde 50 μ L artan DA ve sonraki iki ölçümde 50 μ L artan UA miktarlarına bağlı çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (kırmızı) pH=7 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları	62

- Şekil 4.18. İlk üç ölçümde artan DA (yeşil) ve sonraki ölçümlerde artan UA (kırmızı) miktarlarına bağlı zencefil modifiyeli elektrodun (siyah) pH=2, 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları 63
- Şekil 4.19. Zencefil modifiyeli elektrodun zeminde, artan DA ve UA miktarlarına göre pH=7, 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramı64
- Şekil 4.20. İlk üç ölçümde artan DA (mavi) ve sonraki ölçümlerde artan UA (kırmızı) miktarlarına bağlı zerdeçal modifiyeli elektrodun (siyah) pH=2, 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları 65
- Şekil 4.21. Zerdeçal modifiyeli elektrodun zeminde, artan DA ve UA miktarlarına göre pH=7, 0.1 M PBS tamponunda DP voltamogramı65
- Şekil 4.22. Zerdeçalın farklı % modifikasyon ajanı (%1, %2.5, %5, %10, %15) oranlarında derişimleri 3×10^{-4} M DA ve UA test maddelerinin pH=7, 0.1 M PBS tamponunda değişen diferansiyel puls voltamogramları..... 66
- Şekil 4.23. Zeminde çıplak (siyah) ve zencefil (mavi) modifiyeli elektrot, 10^{-3} M DPPH test çözeltisi içinde çıplak (kırmızı) ve zencefil (yeşil) modifiyeli elektrotlarla pH=2, 0.1 M PBS tamponunda diferansiyel puls voltamogramlar 68
- Şekil 4.24. Zeminde çıplak (siyah) ve zerdeçal (mavi) modifiyeli elektrot, 10^{-3} M DPPH test çözeltisi içinde çıplak (kırmızı) ve zerdeçal (yeşil) modifiyeli elektrotlarla pH=2, 0.1 M PBS tamponunda diferansiyel puls voltamogramlar 68

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Platin elektrodun çalışma potansiyel aralığı	17
Tablo 1.2. CPE'ların çalışma potansiyel aralıkları.....	20
Tablo 4.1. Zerdeçalın kütlece farklı yüzde modifikasyon ajanı oranlarında derişimleri 3×10^{-4} M DA ve UA test maddelerinin E_p ve I_p değerlerindeki değişimler	67
Tablo 4.2. Zeminde çıplak ve zerdeçal modifiyeli elektrotların, 10^{-3} M DPPH test çözeltisi içindeki 1. ve 2. piklerinde gözlemlenen E_p ve I_p değerlerlerine bağlı değişimler.	69

1. GİRİŞ

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal etkilerin birbiri arasındaki ilişkileriyle ilgilenen bir kimya dalıdır. Elektrokimyanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçmesinin neden olduğu kimyasal değişikliklerin araştırılmasıyla ve kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin üretilmesiyle ilgilenir. Aslında, elektrokimya, çok sayıda farklı olayların, araçların ve teknolojilerin yer aldığı bir daldır (Bard ve Faulkner, 2001).

Elektrokimya, çözücülerde homojen olarak ya da elektrot/çözücü ara yüzeyinde heterojen olarak meydana gelen yük ayrılması ve yük aktarımı ile ilişkili olan olaylarla ilgilenir. Elektrokimya uzun bir geçmişe sahiptir ve 200 yıl önce Volta'nın elektrik pilini (1799) keşfi ile başlar. Son yıllardaki ilerlemeler oldukça fazladır. Bugün, bilim ve teknolojinin yeni alanlarının geliştirilmesinde önemli rol oynar ve küresel enerji ve çevre sorunlarının çözümüne gerekli katkılar yapar.

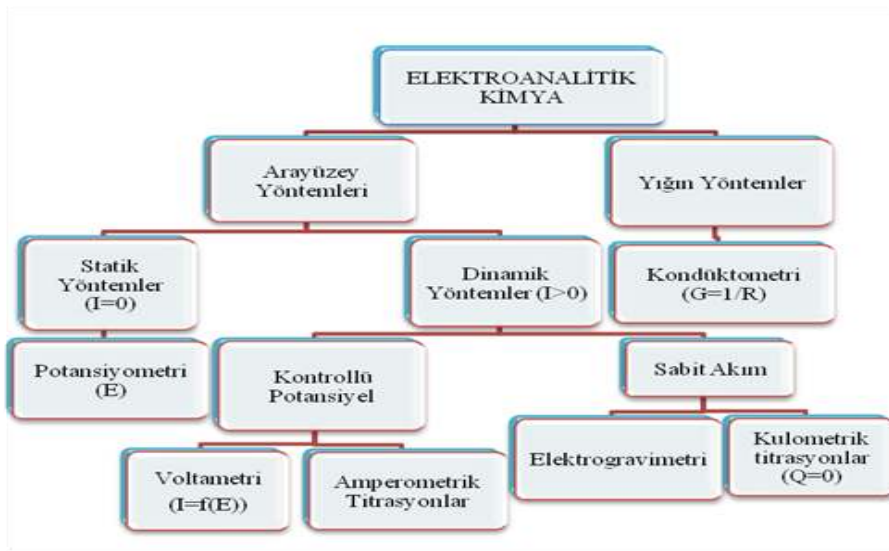
Bilim adamları, çok çeşitli amaçlarla kimyasal sistemlerle ilgili elektrokimyasal ölçümler yaparlar. Bunlar, bir reaksiyona ait termodinamik veri elde etmek, radikal iyon gibi kararsız bir ara ürün oluşturmak ve onun bozulma hızını ve spektroskopik özelliklerini çalışmak, bir çözeltideki eser miktardaki metal iyonları veya organik türlerin analizini yapmak gibi amaçlardır. Ancak, bu çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal yöntemler, kimyasal sistemlerin incelenmesinde spektroskopik yöntemlerin sıklıkla uygulandığı şekilde kullanılmaktadır. Yeni bir güç kaynağının tasarlanması veya bazı ürünlerin elektrosentezi gibi öyle araştırmalar vardır ki, bunlarda ilk hedef, sistemin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılmasıdır (Bard ve Faulkner, 2001).

Maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yapıldığı yöntemlere elektroanalitik yöntemler denir. Elektroanalitik yöntemler, değişik yükseltgenme basamağına sahip türlerin kolayca saptanabilmesi, bu yöntemlerin uygulanmasını sağlayan ticari cihazların kromatografik cihazlara ve spektrofotometrelere göre çok daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin analitik derişimini belirtmesi gibi üstünlüklere sahiptir. (Henden vd.,2001)

Elektroanalitik yöntemler akım, potansiyel veya yük gibi elektrokimyasal büyüklükleri ölçerek ve onların kimyasal parametrelerle aralarındaki ilişkilerini

araştırarak elektrik ve kimyanın birbiriyle etkileşimini inceler. Elektriksel ölçümlerin bu tip analitik amaçlı kullanımı, çevresel görüntüleme, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analiz olmak üzere çok yaygın uygulama alanı bulunmaktadır. Kimyasal ölçümlerin çoğu homojen çözeltilerinde yapılırken, elektrokimyasal çalışmalar elektrot-çözelti arayüzeyinde gerçekleştirilmektedir.

Çok çeşitli elektroanalitik yöntemler önerilmektedir. Bu yöntemler ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olarak ikiye ayrılırlar. Ara yüzeylerde gerçekleştirilen yöntemlerin daha genel bir kullanım alanı vardır. Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasında ara yüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler ise diğerinin aksine çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur.



Şekil 1.1.Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genel olarak voltametriye kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare ve daha küçük olan *mikroelektrot*lardır.

Burada, voltametri ile diğer iki tip elektrokimyasal yöntem arasındaki temel farkları belirtmekte fayda vardır. Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrotkimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Buna karşılık, potansiyometrik ölçmeler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Voltametri, derişim polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek veya gidermek için tedbirlerin alındığı kulometriden farklılık gösterir. Ayrıca, voltametride çok az analit tüketimi söz konusu iken, kulometride hemen hemen analitin tümü başka bir hale dönüştürülür.

Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılarca, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir zamanlar voltametri (özellikle klasik polarografi), sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayinleri için kimyacılar tarafından kullanılan önemli araçlardan biriydi. Ancak 1950'lerin sonu ve 1960'ların başında bu analitik uygulamaların birçoğu yerini çeşitli spektroskopik yöntemlere bırakmış ve voltametri, çözeltideki moleküler oksijenin tayini gibi bazı özel uygulamalar dışında daha az önemli bir analiz yöntemi haline gelmiştir.

1960'ların ortalarında klasik voltametrik yöntemlerde, yöntemin duyarlılığı ve seçiciliğini önemli ölçüde arttıran birçok ana değişiklik geliştirildi. Yaklaşık aynı zamanlarda, düşük maliyetli yükselticilerin ortaya çıkması, bu değişikliklerin çoğu ile ilişkili nispeten daha ucuz cihazların yapılmasını ve onların bütün kimyacıların kullanımına sunulmasını mümkün kıldı. Bunun sonucunda, özellikle farmasötik, çevre ve biyolojik açıdan önemli türlerin tayini için voltametrik yöntemlerin uygulanmasıyla ilgili çalışmalara ilgi artmıştır. Ayrıca, yüksek performanslı sıvı kromatografi ile birleşik olarak kullanılan voltametri, çeşitli karmaşık karışımların analizleri için güçlü bir cihaz haline geldi. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının yanı sıra adsorpsiyon olayları ile de ilgilenen kimyacıların birçoğu tarafından halen güçlü bir teknik olarak kullanılmaya devam etmektedir.

Günümüzde ise, voltametrik ve polarografik yöntemler, eczacılık alanında ve klinik alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni, düşük derişimlerde farmasötik analizlerin yapılabilmesi, numunelerin kolayca ve çok kısa bir sürede hazırlanabilmesi, analiz süresinin kısa olması, ortamda bulunan katkı maddelerinin

veya safsızlıklarının analiz sonucunu etkilememesi nedeniyle bu yöntemlerin ürün kalite kontrolünde kullanılabilmektedir. Tablet, kapsül, süspansiyon, şurup vb. ilaç formülasyonlarının çözünmeyen kısımların veya katkı maddelerinin genelde elektroaktiviteleri bulunmadığı için herhangi bir ayırma işlemine gerek olmadan analiz yapılabilir. Ayrıca bu yöntemlerin diğer bir avantajı da, daha ekonomik olması ve ilaçların analizinde çok az numuneye ihtiyaç duyulmasıdır. (Zuman ve Brezina, 1962)

Voltametrinin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasına değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulaması sonucu ortaya çıkan akımın, üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (referans) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasından ölçülmesi ilkesine dayanır. (Yıldız, 1993; Bond, 1980)

1.1. Voltametrik Yöntemler

Voltametrik yöntemleri, direkt yöntemler ve sıyırma yöntemleri olarak iki sınıfta toplamak mümkündür.

Direkt yöntemlerde, elektroaktif tür potansiyel taraması sırasında çalışma elektrotu üzerinde doğrudan elektrolizlenir. Bu yöntemlerde yüksek derişimli örneklerde seyreltme her zaman gerekli değildir. Tayin edilecek tür derişimi mg/L düzeyinde veya daha yüksektir.

Sıyırma yöntemleri çok sayıdaki elektrokimyasal işlemi kapsar. Bütün bu işlemlerde, analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroelettrot üzerinde biriktirilir. Ölçülen bir sürenin sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit tayin edilir. Analizin ikinci basamağında analit mikroelettrot yüzeyinden çözülür veya sıyırılır. Bu yüzden bu yöntemlere sıyırma yöntemleri adı verilir.

Voltametrde en çok kullanılan dört uyarma sinyali ve bu sinyallere bağlı olarak oluşan voltametrik yöntemler:

Üçgen Dalga → Dönüşümlü Voltametri

Diferansiyel Puls → Diferansiyel Puls Voltametri

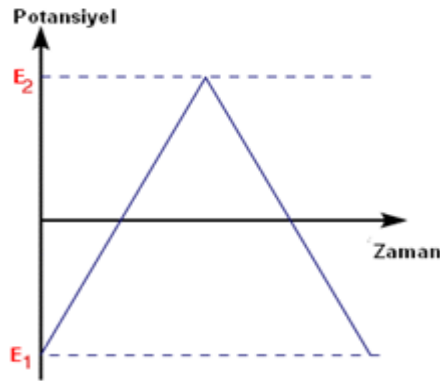
Kare Dalga → Kare Dalga Voltametri

Doğrusal Taramalı → Doğrusal Taramalı Voltametri

Burada dönüşümlüve diferansiyel puls voltametrisi açıklanacaktır.

1.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrodun akım cevabının, Şekil’de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılmasıile akımın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızıadıverilmektedir.



Şekil1.2. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametride potansiyel taramasının zamanla değişimi

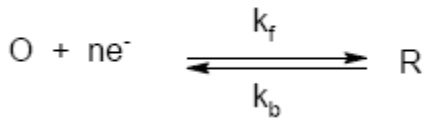
Potansiyel taramasının E_1 ve E_2 potansiyel değerleri arasında yapılması durumunda metot, doğrusal taramalı voltametri; E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılması durumunda ise, dönüşümlü voltametri (CV) olarak adlandırılır. Ters taramada potansiyel E_1 ’den sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada tekrar reaktifte dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. CV’de akım, potansiyel karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 10 mV/s’ den birkaç yüz V/s’ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve kompanse edilemeyen direnç problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelettrot kullanıldığında zaman bu tür problemler minimuma indirilir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı önemli parametrelerden biridir ve tarama hızı-pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir.

Ayrıca bu teknikte, tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon mekanizmasıve kinetik veriler hakkında fikir edinilebilir.

1.1.1.1. Tersinir reaksiyonlar

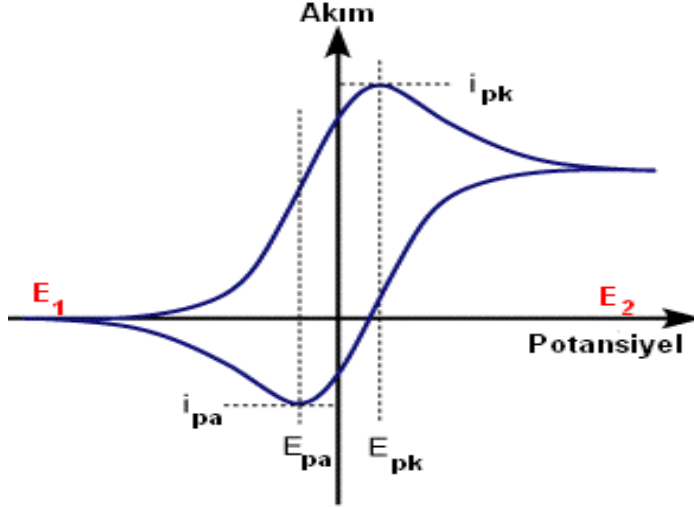
Elektrot-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonunun;



şeklinde gerçekleşen tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu ve elektrot reaksiyonu başlamadan önce, çözelti ortamında sadece indirgenebilir “O” türünün bulunduğu kabul edilsin. Elektrokimyasal olayın öncesinde ve sonrasında, bu olaya eşlik eden herhangi bir kimyasal reaksiyonun da oluşmadığı düşünüldüğünde, tarama hızının çok yavaş olması durumunda, akım-potansiyel grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Tarama hızı arttıkça akım-potansiyel grafiği bir pik haline gelir ve bu pik yüksekliği tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Elektrokimyasal sistemde, sabit şartlar altında ve tarama hızının yavaş olması durumunda, çözeltide, elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki analit derişimi sabittir. Ayrıca *Nernst* Difüzyon Tabakası’nda derişimde meydana gelen değişme doğrusaldır. Difüzyon tabakasında meydana gelen tersinir bir reaksiyon için, [O]/[R] oranı *Nernst* eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Sisteme, negatif yönde potansiyel uygulandıkça, analitin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ([O]) azalır ve buna bağlı olarak derişimdeki farklanma yani akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten (*Nernst* Eşitliği) kolayca görülebilir;

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$$

Uygulanan potansiyelin bir sonucu olarak, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi belli bir süre sonra sıfır olur. Analit derişiminin sıfıra düştüğü bu potansiyelden sonra “O” ve “R” türleri için derişim farklanması ortadan kalkar ve bu durumun sonucu olarak akım sabit hale gelir. Uygulanan potansiyelin zamanla değişme hızının yüksek olması durumunda, çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarım hızı, denge koşullarının sağlanması yetecek kadar yüksek değildir. Böyle bir durumda, difüzyon tabakasındaki derişim farklanması doğrusallıktan sapma gösterir ve uygulanan potansiyel ile $[O]/[R]$ ilişkisi *Nernst* eşitliğine göre ifade edilemez. Uygulanan potansiyel, çözeltideki “O” türünü indirgemeye yetecek büyüklüğe eriştiğinde, henüz, elektrot yüzeyindeki analit derişimi ile çözeltideki analit derişimi birbirine eşittir. Elektrot yüzeyinde “O” türü indirgenmeye başladığı andan itibaren, elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki “O” derişimi arasında bir fark olacaktır. Bu derişim farklılığına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile yığın çözelti arasında meydana gelen derişim farklanmasının bir sonucu olarak, elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bir akım olacaktır. Potansiyel negatife doğru kaydıkça, elektrot yüzeyindeki “O” türünün derişimi, çözeltideki “O” türü derişimine göre daha az olacaktır. Uygulanan negatif potansiyelin bir sonucu olarak, belli bir süre sonunda, “O” türünün elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. Hızlı taramada, herhangi bir potansiyelde, elektrot yüzeyindeki derişim farklanması, kararlı haldeki derişim farklanmasına göre daha büyük ve bunun sonucu olarak da, akım daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sıfır olduğunda, derişim farklanmasının azalması ile birlikte akım da azalacaktır. Bu etkilerin bir sonucu olarak akım-potansiyel grafiği pik haline döneēecek ve pik yüksekliği (pik akımı) de tarama hızındaki artmaya bağlı olarak artacaktır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde ve hızlı bir tarama yapıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş “R” türü bulunacağından, daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu yükseltgenmeye bağlı olarak, ters taramada da akım olacaktır. İndirgenme mekanizmasında gerçekteşen olaylar, yükseltgenme meydana gelirkende aynı şekilde tekrarlanacaktır. Ancak indirgenme sırasında elektrot yüzeyinde oluşan “R” türü, çözeltiye doğru difüzleneceğinden zıt yöndeki pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \leftrightarrow R$ reaksiyonunun CV voltamogramı şekil’deki gibidir.



Şekil1.3. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, CV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur) “O” ve “R” türleri için, *Fick* yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (I_p), *Randles-Sevcik* eşitliği ile verilir.

$$I_p = 0.4463nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitlik, 25 °C için eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C_o D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıda verilmektedir:

I_p = Akım yoğunluğu, A/cm²

n = Aktarılan elektron sayısı

A = Elektrotun yüzey alanı, cm²

C_o =Elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi, mol/cm³

v =Tarama hızı, V/s

D = Difüzyon katsayısı, cm²/s

Fick yasalarından türetilen *Randles-Sevcik* eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir.

Potansiyel taraması boyunca, bir redoks sistemi dengede kalıyorsa, böyle redoks prosesleri “tersinir” olarak adlandırılır. Söz konusu denge, “O” ve “R” türlerinin yüzey derişimlerinin *Nernst* bağıntısına uyan değerlerde, sabit tutulmasını gerektirir. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir.

- a) Bütün tarama hızlarında ve 25 °C de, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark

$$\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa}) = 59 / n \text{ mV}.$$

- b) Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı $i_{pa}/i_{pc} = 1$.

- c) Pik akım fonksiyonu ($i_p/v^{1/2}$), tarama hızından (v) bağımsız.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekmektedir. Bir veya birkaç özellik geçerli değilse sistem tersinir değildir. Yeterince geniş bir tarama hızı aralığında I_p ve E_p 'nin v ile ilişkisi test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerin bir veya birkaçı geçerli değilse elektrot reaksiyonu tersinmezdir veya kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

1.1.1.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemleri karakterize eden en önemli özellik, bütün potansiyel değerlerinde, elektron aktarım hızının, kütle aktarım hızından büyük ve Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyi için geçerli olmasıdır. Tersinirlik, Nernst eşitliğine uyan değerlerde, “O” ve “R” türü derişimlerini sabit tutmaya yetecek hızda elektron transfer kinetiğini gerektirir. Bu sebeple tersinirlik, standart heterojen elektron transfer hız sabiti (k_s) ve potansiyel değışme hızına (tarama hızı) bağılıdır.

k_s/v oranı, Nernst derişimi sabit tutamayacak kadar küçükse, böyle elektrot prosesleri “yarı-tersinir” olarak adlandırılır. Yarı-tersinir prosesleri karakterize eden parametre, tarama hızı arttıkça, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 59/n mV'tan büyük olmasıdır. Sistemin tk_s/v tamamen tersinmez olduğunu gösteren parametre ise, katodik pik akımının karşılığı olan bir anodik pikin bulunmamasıdır. Tersinmez sistemler için, 25 °C'de, Fick yasalarından türetilen pik akımı eşitliği aşağıdaki gibidir. Bu eşitlikte,

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_o D_o^{1/2} v^{1/2}$$

naktarılan toplam elektron sayısıdır. Tersinmez proseslerde de pikakımı, elektroaktif türün derişimi ve potansiyel değıştirme hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

Tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir,

- a) Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlemez).
- b) $I_p \propto v^{1/2}$
- c) E_p kayması 25°C 'de tarama hızının 10 birimlik artmada $30/\alpha_c n_\alpha$ dir.
- d) Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n_\alpha)$ mV'dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağladığı zaman yarı tersinirdir.

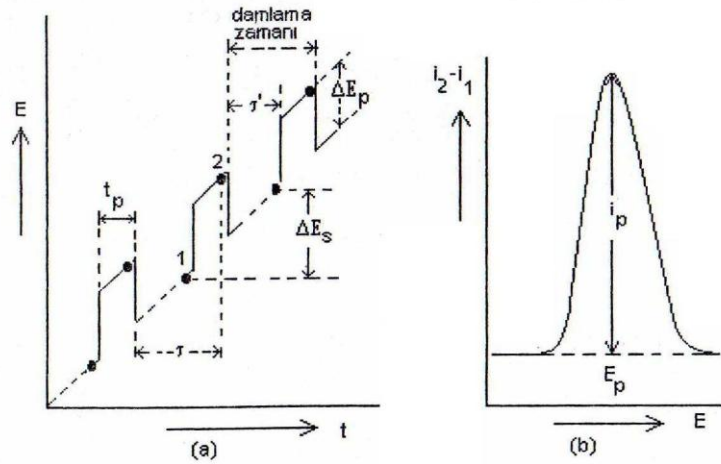
- a) $I_p, v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- b) $I_{pc}/I_{pa} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- c) $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, v$ ile artar.
- d) E_{pc}, v nin artması ile negatif değere kayar.

1.1.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi

Bu teknikte voltametrik hücreye potansiyel pulsları uygulanarak, oluşan akım bu pulsların ömrü süresince zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Diferansiyel puls voltametrisinde, şekilde görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisi I_1 ve diğeri ise I_2 'dir. Puls başına akımdaki fark ($I_2 - I_1$) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle doğru orantılıdır. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart elektrot potansiyeline yaklaşık olarak eşittir. Yönteminin duyarlılığı 10^{-8} M dır. Bu nedenle, doğrusal taramalı voltametriye tercih edilir.

Diferansiyel puls polarografisinde pik maksimumunda ölçülen akım Δi ,

$$\Delta i = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}(t_1 - t_2)} \text{ eşitliği ile verilir.}$$



Şekil 1.4. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması, (b)diferansiyel puls polarografisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi

Diferansiyel puls voltametrisinin ayrıca seçiciliği de yüksektir. Doğruca akım ve normal puls polarografilerinde yan yana analizler için, genelde yarı dalga potansiyellerinde yan yana analizler için, genelde yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın $120 - 240 \text{ mV}$ olması gerekirken, diferansiyel puls polarografisinde bu farkın, alternatif akım polarografisinde olduğu gibi, $30 - 60 \text{ mV}$ kadar olması yeterlidir (Tural vd., 2006).

1.2. Voltametrik Analizi Etkileyen Parametreler

1.2.1. Destek Elektrolitin Seçimi

Voltametrik tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analit derişiminin %1'ini geçmemelidir. Aksi durumda saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Örneğin, cıva katotta ön elektroliz yapılabilir ya da MnO_2 gibi metal iyonlarını adsorplayıcı katılar kullanılabilir. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrodunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir deyişle, destek elektrolit anyonu elektrodun metal iyonu ile kompleks oluşturmamalı, kasyonu veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır.

Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan bazılarının voltametrik dalgaları çakışiyorsa, destek elektrolit bu çakışmayı giderici özellikte olmalıdır.

1.2.2. pH Ayarı

Organik moleküllerin elektrot tepkimelerinin çoğunda proton görev alır. Bu nedenle akım-potansiyel ilişkileri pH'a bağlı olur. Voltametrik çakışmalarda bu bağımlılığın oluşturacağı hatalardan kurtulmak için çözeltilerin tamponlanması gerekir.

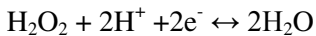
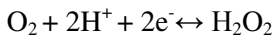
Seçilen tampon çalışma penceresini daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Çalışma potansiyel aralığı katodik yönde genişletmek istendiğinde bazik tamponlar kullanılmalıdır. Analit dalgalarının örtüşme halinde, bunların birbirinden ayrılabilmesi için analitin akım-potansiyel ilişkilerinin pH'a bağıllığı göz önüne alınarak, destek elektrolitin pH'sı ayarlanmalıdır.

1.2.3. Sıcaklık Kontrolü

Tüm voltametrik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1°C'lik değişim, elektroaktiflerin çoğunun difüzyon katsayısını %1-2 oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0.5^\circ\text{C}$ aralığında sabit tutulmalıdır.

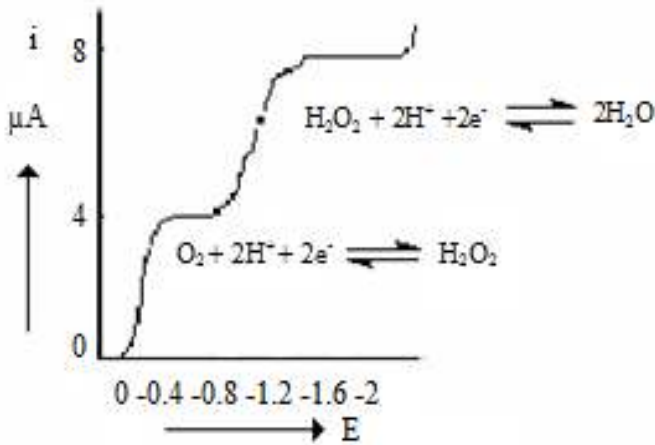
1.2.4. Oksijenin Uzaklaştırılması

Çalışma çözeltilerinde çözünmüş oksijen gazı çalışma elektrotlarında iki adımda indirgenir. Bu adımlar;



tepkimleri ile gösterilebilir. Bu tepkimelere ilişkin polarografik dalgalar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Her iki indirgenme basamağı da iki elektronlu olduğundan dalga yükseklikleri yaklaşık eşittir. Ayrıca, yarı tersinir olan birinci dalganın yarı dalga potansiyeli pH değerinden bağımsız olup doygun kalomel elektroda (DKE)'

a karşı yaklaşık -0.15 V'tur. Tersinmez olan ikinci dalganın yarı dalga potansiyeli ise pH'ye bağlı olup, -0.95 ile -1.30 V arasında değişir.



Şekil 1.5. Damlayan cıva elektrotunda, hava ile doyurulmuş 0,1 mol L⁻¹ KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olması nedeniyle, oksijen voltametrik çalışmalarda aşağıdaki sorunları yaratır:

- O₂' nin indirgenmesi ek bir faradayik akım yaratır.
- O₂' nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- Bazı analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Bu sakıncalar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözünmüş oksijenin çözeltiden N₂, He, CO₂ gibi elektroinert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazı çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir.

1.2.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi

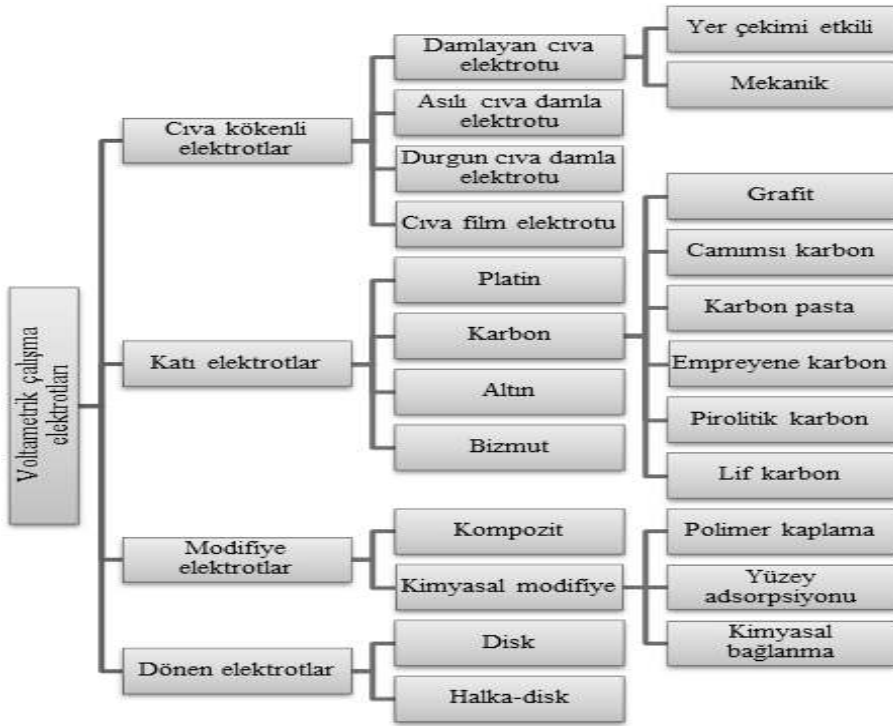
Damlayan cıva elektrotla çalışıldığında, polarografik dalgaların sınır akım bölgelerinde ani ve derişimle çizgisel değışmeyen akım değışimlerinden ibaret olan ve polarografik maksimum denilen tepecikler oluşur. Genellikle bunlar iki türdür. Ya hemen sınır akımla birlikte oluşurlar, ya da eğrinin düzlük kesiminde kambur biçiminde oluşurlar. Maksimumlar diğer elektrotlarda oluşmaz. Bu oluşumun potansiyel ve yüzeydeki yük dengesi değışimine bağılı olarak çözeltinin elektrot yüzeyindeki hidrodinamik akışından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Maksimumların yüksekliği derişimle doğru orantılı olmadığı gibi, bu oluşumlar difüzyon akımının sağlıklı ölçülmesini de engeller. Bu nedenle giderilmesi gerekir. Ortama jelatin, tritonX-100, metil kırmızısı gibi yüzey aktif maddeler katılarak giderilmeleri sağlanır. Yüzey aktif maddelerin aşırısı, sınır akım yüksekliğini de düşürdüğünden, ortamdaki derişimleri % 0,002 - % 0,001 aralığında olmalıdır. Tüm çalışma boyunca düzeyi sabit tutulmalıdır.

1.3. Voltametrیده Kullanılan Elektrotlar

1.3.1. Çalışma (İndikatör) Elektrotları

Voltametrیده kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Bu nedenle voltametrیده sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır. Bunlar Şekil 1.6'da, gruplandırılmış olan cıva, platin, altın, bizmut ve karbon esaslı katı elektrotlar ile modifiye elektrotlardır.



Şekil 1.6.Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının genel bir sınıflandırması

Sabit ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH'a da bağlıdır. Katodik sınırı hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitinin indirgenmesi, anodik sınırı ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler.

1.3.1.1. Katı elektrotlar

Cıva kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi yoktur. Daha pozitif potansiyellerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot çalışma penceresinin buna izin vermesi, başka bir deyişle elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyellerde olması gerekir. Damlayan cıva elektrodun yukarıda belirtilen sorunlarını ortadan kaldırmak için 1940'lı yılların sonunda Skobetsve diğerleri tarafından başlatılan ve günümüze kadar süren katı metal elektrot çalışmaları voltametriye geniş bir uygulama alanı sağlamıştır. (Skoog vd., 1996)

Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte; bazı sorunlara da neden olur. Deney süresince elektrot yüzeyine adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler ve bu nedenle de elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği azalır. Bu sorunu gidermek amacıyla katı elektrotların yüzeyinin her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. Ön işlem adı verilen bu işlemler her metal için kendine özgü olmaktadır. (Wang vd., 1985; Fagan vd., 1985; Özkan vd., 1994)

Katı elektrotların kullanıldığı voltametri, özellikle indirgenme olaylarına oranla az incelenmiş olan yükseltgenme tepkimelerindeki rolü ile biyoloji alanında ve dolayısıyla fizyolojik önem taşıyan pek çok bileşiğin farmakolojik etki mekanizmalarının açıklanmasında da başarıyla kullanılmaktadır. Bu amaçla geliştirilen ultramikroelektrotlar canlı mekanizmada in-vivo çalışmaların yapılmasına olanak sağlamaktadır. (Tunçel vd., 1996)

Platin elektrot

Voltametrik tekniklerde katı elektrot olarak en çok platin elektrot kullanılır. Platin doğrudan kullanıldığı gibi yüzeyi değişik kimyasal işlemlerden geçirilerek (modifiye edilerek) de kullanılır.

Tablo1.1. Platin elektrodun çalışma potansiyel aralığı

ORTAM	Anodik sınır (V)	Katodik sınır (V)
0.1 M HCl	+1.10	-0.3
0.1 N KCl	+1.00	-1.0
2 M H ₂ SO ₄	+1.25	-
Asetat tamponu pH 4.00	+0.90	-0.5
Fosfat tamponu pH 7.00	+0.94	-0.7
0.05 M Borat tamponu pH 9.20	-	-0.8
NH ₄ ⁺ /NH ₃ tamponu pH 9.30	+0.60	-0.8
0.1 M NaOH	+0.72	-0.9

Karbon elektrotlar

Karbon geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük elektriksel dirence, düşük artık akıma ve tekrarlanabilir yüzey yapısına sahip olması gibi pek çok özellikleri nedeniyle ideal bir elektrot malzemesidir (Tural vd., 2003). Karbon elektrotlarla yapılan voltametri sulu ortamda hem yükseltgenme hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanımaktadır (-1.8 V) – (+1.8 V) (Tuncel vd., 1996).

Elektrokimyasal uygulamalarda karbon lif (fiber), camsı karbon, karbon pasta ve karbon film gibi değişik şekilleri kullanılabilir.

Karbon pasta elektrotlar (CPE)

Karbon pasta elektrotlar, toz grafitin, nujol gibi organik bir sıvı ile karıştırılması yoluyla hazırlanır. Pasta hazırlandıktan sonra bir elektrot gövdesi (örneğin teflon elektrot) içine sıkıştırılarak doldurulur. Elektriksel bağlantı için platin veya bakır bir tel kullanılır. Karbon pasta elektrotlar oldukça geniş bir potansiyel aralığına sahiptirler. Yapımları ve yenilenmeleri zaman alıcı olmayıp, zemin akımları

oldukça düşüktür. Eğer karbon pasta üzerinde soğurulmuş oksijen kalmışsa, bunun indirgenmesi nedeniyle önemli miktarda bir artık akım oluşur. Bunu bir ön elektrolizle gidermede yarar vardır. (Tural vd., 2003)

1959-1963 yılları arasında araştırmalar, daha çok elektrodun kullanılmasında dikkat edilmesi gereken noktalara ve ne tür analizler gerçekleştirilebileceğine odaklanmıştır. Ayrıca bu elektrotlar kullanılarak bazı organik maddelerin verdikleri elektrot reaksiyonlarının mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

1964-1965 yıllarında ilk modifikasyon denemeleri yine *Adams* ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yıllarda iki ayrı modifikasyon denemesi gerçekleştirilmiştir: ilk olarak organik madde birleştirici sıvı içinde çözülerek elektrot materyaline katılmış ve bu maddenin elektroaktif davranışları incelenmiştir. İkinci modifikasyon denemesi ise modifiye edici madde bizzat pastanın içine katılmıştır.

1974 yılında birleştirici sıvı olarak elektrolitik bir sıvı kullanılmış ve bu yolla elektrolitte doğrudan çözünebilen inorganik iyonların elektrokimyasal davranışları, yapısal ve morfolojik değişimleri incelenebilmiştir. Bu tür çalışmalar katı hal elektrokimyasının da başlangıcı olmuştur.

1981-1990 yılları arasında karbon pasta elektroda diğer bilim adamlarının da ilgi göstermeye başladığı ve özellikle elektrot modifikasyonuna görülmektedir. Modifikasyon ile ilgili temel sayılabilecek çalışmalardan bir tanesi de dimetil glioksimin metanoldeki çözeltisinin karbon taneciklerine emdirilmesi ile gerçekleştirilen elektrot modifikasyonudur. Bu çalışma, modifikasyon ile ilgili çalışmalar için bir öncü olmuştur. CPE'lerin ideal, mekanik ve elektrokimyasal özellikleri ve elektrot modifikasyonuna giderek artan ilgi, 1988 yılında bu elektrotların enzim biyosensörü olarak kullanılıp kullanılamayacağı sorusunu gündeme getirmiştir.

1991 yılında ise karbon pasta yapımında daha sağlam materyallerin kullanılmaya çalışılması ile birlikte '*screen printed*' elektrotlar geliştirilmiştir.

CPE'lerin sahip oldukları fizikokimyasal özellikleri şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Heterojendir. CPE'lerin yapısını aydınlatmak için pastaların taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak çeşitli görüntüleri alınmıştır. Bu görüntülerde karbon pastanın karbon taneciklerinin etrafını bağlayıcı sıvının sardığı düzgün yapılar olmadıkları, aksine karbon taneciklerini birbirine degebildikleri ve bağlayıcı sıvının karbon taneciklerinin üzerine ince bir film halinde kapladığı bir yapı olduğu görülmektedir.
- Lipofiliktirler. Bağlayıcı sıvının suda çözünmeyen bir sıvı olması nedeniyle CPE'lerin lipofilik özellik göstermeleri son derece doğaldır. Ancak bu özellik sayesinde organik maddelerin bu elektrottaki reaksiyon kinetikleri farklılık göstermektedir. Bağlayıcı sıvının hidrofobik karakteri, organik maddedeki hidrofilik grupların elektroda gelmesine neden olur. Ayrıca grafitin özellikleri ve grafit/bağlayıcı sıvı oranı da reaksiyon kinetiğini etkileyebilecek diğer faktörlerdir.
- Düşük omik dirence sahiptir. CPE'un omik direncinin düşük, dolayısıyla iletkenliğinin yüksek olması sinyal/gürültü oranının da büyük olmasını sağlar. Bu da zemin akımının düşük olması demektir. Ancak, alınan ölçümlerde zemin akımı büyük çıkıyorsa ya da birden artmışsa bu durumda elektrodun omik direncinin arttığı anlamına gelir. Bunun başlıca iki nedeni olabilir:
 - ✓ Elektrot gövdesinin direncinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu kabul edilirse, bu durumda direncin en önemli kaynağı pastadır. Kullanılan grafit ya da sıvı uygun seçilmemiş demektir ve pasta yenilenmelidir.
 - ✓ İkinci bir faktör de pastanın yeterince homojenize edilmemiş olmasıdır. Bu durumda da elektrot yenilenmelidir.
- Organik çözücülerde dayanıksızdır. Sudan başka çözücüler kullanıldığında birleştirici sıvı ile çözücü arasında bir etkileşim olabilir. Bu da elektrot reaksiyonlarını etkileyebileceği gibi, elektrot yüzeyinin daha sık yenilenmesini gerektirebilir.
- Yaşlanma etkisi mevcut olabilmektedir. Bu konuda çok fazla çalışma olmamakla birlikte özellikle organofosfat sıvıların kullanıldığı elektrotların ömrünün birkaç hafta ile sınırlı olduğu bildirilmektedir.

Gerek yalın karbon pasta elektrot (YCPE), gerekse modifiye karbon pasta elektrot (MCPE) yapımında kullanılacak olan grafitin spektroskopik saflıkta olması, parçacık büyüklüklerinin aynı olması ve düşük soğurma kapasitesine sahip olması gerekirken; bağlayıcı olarak kullanılacak sıvıyalıtkan, inert, hidrofik, uçucu

olmayan, topaklanmaya engel olan ve organik çözücülere dayanıklı olan bir sıvı olması gerekmektedir.

Nujol (mineral yağı ya da parafin yağı olarak da bilinir) bu özelliklere sahip olan ve CPE yapımında en çok kullanılan bağlayıcı sıvıdır. Nujolün yanı sıra bağlayıcı sıvı olarak organofosfat sıvıların ya da silikon yağının veya elektrolitik sıvıların kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Elektrolitik sıvıların kullanıldığı çalışmalar günümüzde katı hal elektrokimyası kapsamında değerlendirilmektedir.

Voltametrde en önemli parametrelerden biri de hiç kuşkusuz kullanılan çalışma elektrodunun çalışma aralığı ve zemin akımıdır. Bu nedenle CPE'larla çalışılırken çalışma potansiyel aralığını belirlemek büyük önem taşımaktadır. CPE'ların çalışma potansiyel aralıkları ortama göre değişiklik göstermektedir. Tablo'da CPE'lar için literatürde verilen bazı çalışma aralıkları görülmektedir. Ancak bağlayıcı sıvının değiştirilmesi gibi bazı özel durumlar ve modifikasyonla bu aralıkların genişletilmesinin mümkün olduğu da unutulmamalıdır.

Tablo1.2. CPE'ların çalışma potansiyel aralıkları

ORTAM	ANODİK SINIR (V)	KATODİK SINIR (V)
1 M KCl	+1.10	-1.10
1 M HCl	+1.02	-0.90
Asetat tamponu pH 4.7	+1.27	
0.1 M H ₂ SO ₄	+1.30	
1 M NaOH		-1.40
1 M NaClO ₄		-1.10
NH ₄ ⁺ /NH ₃		-1.20
NH ₄ ⁺ /NH ₃ (bağlayıcı sıvı TCP)	+2.00	-2.00
Asidik ortam Ag/AgCl elektroda karşı	+1.50	-1.00
Nötr ortam	+1.40	-1.30
Bazik ortam	+1.20	-1.20

Zemin akımı ile ilgili olarak yukarıdaki tablodakilere benzer bilgiler vermek mümkün olmamaktadır. Svancara ve ark. zemin akımının ölçüm türüne ve karbon pastanın bileşimine bağlı olarak değişiklikler gösterdiğini ifade etmektedir. Zemin akımı yüksek, buna karşın uygulanması gereken aşırı potansiyel düşük ise bu durum, CPE'un salınmaya başlayan hidrojenin artık akımından etkilendiğini gösterir. Ayrıca, karbon tanecikleri üzerine tutunan elektroaktif türler de zemin akımının artmasına neden olmaktadır ve yapılan çalışmalar adsorpsiyon kapasitesi düşük grafit tozu kullanıldığında zemin akımının da düştüğünü göstermektedir.

Zemin akımının yüksek olmasının bir diğer nedeni de pastanın içine hapsedilmiş olan oksijen gazıdır. Bu nedenle pastanın iyice homojenize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Svancara ve ark. yüksek saflıkta grafit tozu ve nujol ve silikon yağı kullanıldığında, katodik voltametri de -0.5 V'dan daha negatif potansiyellerde (Ag/AgCl elektroda karşı) çalışıldığında bu etkiden kurtulmanın tam anlamıyla mümkün olmadığını, lipofilik ester içeren CPE'lar kullanıldığında ise hem hidrojenin aşırı potansiyelinden hem de oksijenden kaynaklanan etkilerin minimuma inerek zemin akımının düştüğünü ve çok daha negatif bölgelerde çalışmanın mümkün olabildiğini ifade etmektedirler.

CPE'ların karakterizasyonu için genellikle elektrokimyasal davranışları çok iyi bilinen bir redoks çiftinin CPE'taki döngüsel voltamogramlarından yararlanılmaktadır. Bu amaçla kullanılabilecek en uygun redoks çiftleri;

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- Ag^+ / Ag
- Kinon / hidrokinon ($\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$)'dur.

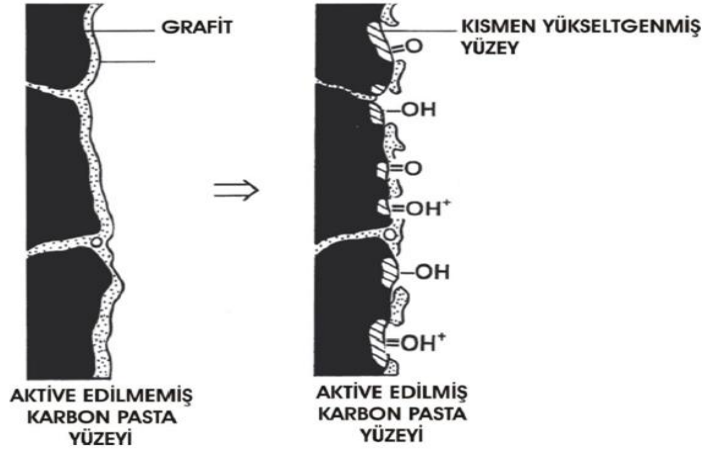
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ redoks çifti ile karakterizasyon yapılması durumunda, $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$ M derişim aralığındaki $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ çözeltisinin 1 M KCl'deki döngüsel voltamogramı alınır. Bu sistem tersinir bir elektrokimyasal tepkime vermektedir ve döngüsel voltamogramda anodik ve katodik pik yükseklikleri arasındaki fark 0.059 V olmalıdır. Eğer daha yüksek bir fark çıkıyorsa, tepkime tersinirlikten uzaklaşmaktadır ve bu da muhtemelen bağlayıcı sıvıdan kaynaklanmaktadır. Bağlayıcı sıvının miktarının azaltılması ya da yeni bir bağlayıcı sıvı kullanılması ile bu problem çözülebilir.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sistemine benzer şekilde Ag^+ / Ag redoks çifti kullanılarak da aynı işlemler gerçekleştirilebilir. Ancak burada KCl çözeltisi yerine KNO_3 çözeltisi ya da asetat tamponu kullanılmalıdır.

Bu sistem CPE'da tersinmez bir reaksiyon vermektedir. Döngüsel voltamogramlar, 2-10 pH aralığındaki bir tampon içerisinde ve $1-10 \times 10^{-4}$ M derişim aralığındaki H_2Q (hidrokinon) çözeltisi kullanılarak alınmalıdır.

CPE'ların yapısındaki lipofilik bileşen elektrodun hidrofobik özellik göstermesine neden olmaktadır. Bu durumda incelenen molekülün sinyali tersinir olmayacağı gibi sinyalin görüldüğü potansiyelde kaymalar olması ya da sinyalin zemin akımı içerisinde kaybolması söz konusu olabilmektedir. Sonuç olarak analit sinyalini görmek mümkün olmayabilmektedir. Bu problemin önüne geçebilmek için potansiyelde biriktirme ile ya da belli bir potansiyel aralığında döngüsel voltamogram alınarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Aktivasyonun analizdeki rolünü açıklayan iki temel yaklaşım bulunmaktadır; zar modeli ve oyuk modeli.

Zar modeline göre, pastada bağlayıcı sıvı grafit yüzeyine ince bir zar şeklinde kaplar (Şekil 1.7). Bu durumda elektrot yüzeyinde elektroaktif türlerin ya da sulu çözeltide bulunan maddelerin gelebileceği bir yüzey bulunmamaktadır. Anodik aktivasyon gerçekleştirildiğinde ise yüzeyde çözelti ile temas halinde bulunan grafit taneciklerinin bazılarında kısmi bir yüksetgenme meydana gelir ve böylece oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşur ve aynı anda hidratize olurlar. Bu gruplar hidrofobik olan bağlayıcı sıvı moleküllerini iterler ve böylece çözeltideki maddelerin elektrot yüzeyine gelmeleri ve burada bir reaksiyon vermeleri kolaylaşır. Bu durumda özellikle reaksiyon kinetiğı uygun olmayan organik maddelerin reaksiyon vermeleri kolaylaştığı gibi, elektrot duyarlılığı da artar.



Şekil 1.7. Karbon pasta elektrotların anodik aktivasyonu

Katodik aktivasyon, anodik aktivasyon kadar yaygın olan bir uygulama değildir. Ancak katodik aktivasyonun gerçekleştirildiği çalışmalarda zemin akımında düşmelerin meydana geldiğini ifade edilmektedir.

Oyuk modelinde ise grafit yüzeyini kaplayan bağlayıcı sıvıda belli büyüklükte yük ve kütle transferini sağlayan oyukların olduğu kabul edilmektedir. Aktivasyon gerçekleştirildiğinde, bu oyukların çapının değiştiği ve elektroaktif türlerin rahatlıkla grafit yüzeyine gelerek reaksiyon verdiği ifade edilmektedir. Ancak bu model oldukça sınırlıdır ve sadece büyük hidrofilik grupların varlığında uygulanabilmektedir. Hidrofobik grupların çok olması ya da büyük olması durumunda ise bu oyuklara hidrofobik gruplar girecektir.

1.3.1.2. Karbon pasta elektrotların modifikasyonu

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların hazırlanmasının dayandığı esaslar:

- Modifiye edicinin, çıplak elektrot yüzeyine doğrudan adsorplanması,
 - Modifiye edicinin, elektrot yüzeyine kovalent bağlanması,
 - Modifiye edici bir polimerin, elektrot yüzeyine ince film şeklinde kaplanması,
 - Çözünmeyen ya da az çözünen bir modifiye edicinin, karbon pasta gibi bir iletken matriks içine katılması,
- şeklinde ifade edilebilir.

Voltametrde polarize olabilen elektrotlar kullanılabilmekte ve bu da sınırlı sayıda elektrot kullanılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, kullanılan elektrotlar çeşitli materyallerle modifiye edilerek çalışma koşulları geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Modifikasyon işlemini gerçekleştirmenin belli başlı nedenleri şöyle sıralanabilir:

- Sıyırma analizinde önderiştirme işlemini sağlamak,
- Pastaya immobilize edilmiş moleküller yardımıyla elektrot tepkimelerinin gerçekleşeceği bir ortam hazırlamak,
- Katalitik etkinin gerçekleşmesini sağlamak,
- Elektrotların yüzey özelliklerini değiştirmek.

Elektrot modifikasyonuna en uygun materyallerden biri CPE'lerdir. Çünkü diğer katı elektrotların modifikasyonları oldukça zahmetli iken, MCPE'lar çok kolay bir şekilde hazırlanabilmektedir. MCPE yapımının yalın karbon pasta yapımından temelde çok büyük bir farkı bulunmamaktadır. Grafit ve bağlayıcı sıvının yanı sıra modifikasyon materyali belli bir oranda (%10-%30) karışıma eklenir ve YCPE yapımındaki işlemler aynen uygulanır.

Modifikasyon materyali değişik şekillerde karışıma eklenebilir:

- Doğrudan bağlayıcı sıvı içinde çözünebilir.
- Doğrudan grafit-bağlayıcı sıvı karışımına eklenebilir.
- Grafit, bağlayıcı sıvı ve modifikasyon materyali uygun bir çözücünde karıştırılıp, çözücü buharlaştırılır.
- CPE hazırlandıktan sonra çözelti ortamında modifikasyon materyali karbon pasta yüzeyine kaplanabilir.

Karışıma eklenecek olan modifikasyon materyalinin miktarı maddenin özelliğine ve pastada yeterince aktif yüzey oluşturma kapasitesine bağlıdır.

Modifikasyon işleminde çok değişik maddeler kullanılabilmektedir. Svancara ve arkadaşları modifikasyon materyallerini şu şekilde sınıflandırmaktadırlar:

- Kimyasal bileşikler ve analitik reaktifler: Bu gruptaki maddeler genellikle analitin elektroda seçimli olarak adsorplanmasını ve böylece ön deriştirmenin gerçekleştirilmesini sağlamak, YCPE'ta yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin kinetiğinin yavaş olması ve aşırı potansiyelin fazla olması durumunda tepkimenin gerçekleşmesi için bir ortam sağlamak gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Bu grupta kullanılan bileşiklere asetil ferrosen, rutenyum (III) difenil ditiyokarbomat, dimetilglioksim gibi çeşitli bileşik ya da reaktifler örnek olarak verilebilir.

- İyon değıştiriciler: İyon çifti oluşturarak önderiştirme işlemi gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Amberlit, katyon değıştirici reçineler örnek olarak verilebilir.
- Kil Mineralleri ve Zeolitler: İyon değıştirici özelliğı olan ya da belli büyüklükteki iyonları hapsedebilen bir iyon tuzağı oluşturma özelliğı gösteren maddelerdir. Hidralize aluminasilikat grupları içerirler. Zeolitler ayrıca adsorbant özellik gösterebildikleri gibi katalitik etkinin oluşmasını da sağlayabilmektedirler. Montmorilonit, vermiküllit, sepiyolit kil modifiye karbon pasta yapımında kullanılan bazı zeolit ve killerdir.
- Humik Maddeler: Humik asit ve türevleri moleküllerinin büyük hacimlere sahip olması nedeniyle oldukça etkili birer iyon değıştiricilerdir. Ayrıca bu gruptaki maddeler soy gazların belirlenmesinde kullanılırlar. Sodyum humat ve humik asit bu gruptaki maddelere örnek verilebilir.
- Silika ve silika içeren maddeler: Anorganik filmlerin ya da organik fonksiyonel grupların immobilize edildiğı silika içeren CPE'lar özellikle önderiştirmenin gerçekleştirilmesine ya da katalitik etkinin oluşmasına imkan tanımaktadır. Silika MCPE'ların kullanıldığı pestisit analizi çalışmaları da bulunmaktadır.
- Biyolojik Materyaller: Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda CPE'lar bakteriler gibi canlılarla ya da canlılardan elde edilen kimyasallarla modifiye edilmektedir. Poli (o-amino fenol); asetil kolinesteraz, algler ve kitin bu tür elektrotlarda kullanılan malzemelerden bir kağıdır.

Bütün bu maddelerin dışında C18 ve yüzey aktif maddelerin kullanıldığı çalışmalarda da bulunmaktadır.

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak iki yöntemle yapılır:

- a) Elektrokimyasal yöntemler
- b) Spektroskopik yöntemler

Modifiye yüzeylerin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunda kullanılan birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM), Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi (STEM), Elipsometri, Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), Taramalı

elektrokimyasal mikroskopi (SECM), Infrared spektroskopisi (IR), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) şeklinde sıralanabilir.

Yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, temas açısı, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleri ile yapılabilmektedir. Bu yöntemlere ek olarak, elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsan yöntemi de vardır.

1.3.2. Karşılaştırma (Referans) Elektrot

Birçok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. Bu tanıma uyan elektrot referans olarak isimlendirilir. İdeal bir referans elektrot: (1) tersinirdir ve *Nernst* eşitliğine uyar, (2) zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır, (3) ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner ve (4) sıcaklık değişimi ile ufak bir histeri gösterir. (Skoog vd., 1998)

Voltametrizde karşılaştırma (referans) elektrodu olarak ikinci sınıftan metal-metal iyonu elektrotları kullanılır. En çok kullanılanlar kalomel ve Ag/AgCl elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökeldiklerinden, elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve böylece potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Bu elektrotlardan katodik akım geçtiğinde ise, çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrılarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur.

Sudan başka çözücülerde çalışıldığında ise uygun başka karşılaştırma elektrotları kullanılır. Örneğin, asetonitrilde çalışırken Ag/Ag⁺ (Ag/AgNO₃) elektrodu kullanılır.

En yaygın kullanılan referans elektrot sistemleri gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür çözeltisine bir gümüş telin daldırılması ile elde edilir.

1.3.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrot

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiği için, yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı

Çalışma elektrodunun polarizasyon potansiyeli hatalı okunabilir. Bunun sonucu olarak $i=f(E)$ eğrileri yayvanlaşırlar ve belirli bir noktadan sonra pikler kaybolur.

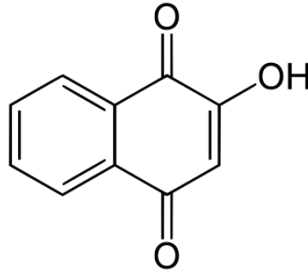
Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözülür. Akım alışma elektrodu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli karşılaştırma elektroduna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiğı için bu elektrotların soy metal olması gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı çalışma elektrodunun alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok düşük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotla oluşan ürünlerin, çalışma elektrodunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir.

2. ELEKTROT MODİFİKASYONUNDA KULLANILAN BİTKİSEL DOKULAR VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Modifikasyon Ajanı Olarak Kullanılan Bitkisel Dokular

2.1.1. Kına (*Lawsonia inermis* L.)

İçindeki boyar maddeler: Lawsone, luteolin, tanin



Şekil 2.1. Lawsone'nin kimyasal yapısı

Kına, *Lawsonia inermis* bitkisinin kurutularak toz haline getirilmiş olan yapraklarından elde edilir. Kına % 0,7 tanen, % 7,8 reçineli bileşikler, % 1 naftakinon türevleri, bilhassa Lawsone (2-hydroxy-1,4 naphtoquinon) gibi kimyevi' maddeler ihtiva etmektedir.

Kınanın yakıldığı yerlerle, mantar hastalıklarının olduğu yerler arasında bir münasebet vardır. Bu bölgeler; saç, parmak arası, ayak tabanı, avuç ve tırnaktır. Kına çok eskilerden beri bu bölgelere sürülmektedir. Gelenek ve dinin tesiriyle bu mazi çok gerilere uzanmaktadır. Kına yakılmasının terk edilmesiyle el ve ayaklarda mantarların arttığı hususuna dikkat çekilmiştir.

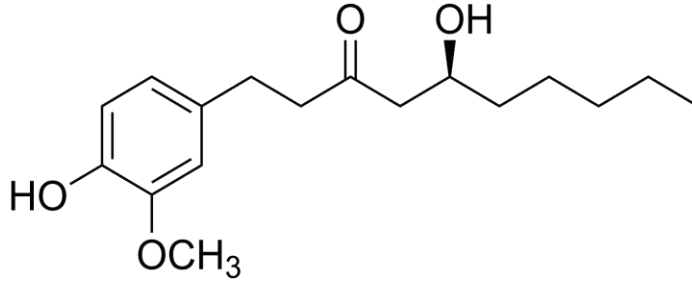
İpek, pamuk ve yün gibi farklı elyaf türlerini boyamada da kullanılmıştır.

Mısırdı, MÖ 3200 yıllarında kına indigo ile birlikte saç siyah renge boyamak için de kullanılmıştır. Fas'ta bazı kabilelerin dini törenlerinde giydikleri şallar kına ile boyanmıştır. 16. ve 17. yüzyıla ait bazı turuncu duvar resimlerinde kına pigment olarak kullanılmıştır. Kına 2. yüzyıl Şam'da yünlü kumaşlar ve dokumalarda kullanılmıştır. 1. yüzyılda Akdeniz ülkelerinde ve 11. yüzyılda Endülüs'te insanlar vücutlarının çeşitli kısımlarını boyamak için kullanmışlardır.

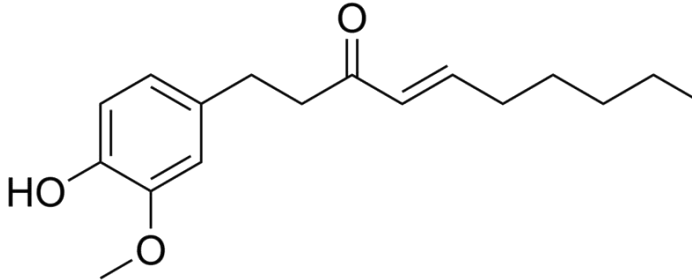
Boyama işlemi: bitkinin kurutularak öğütülmüş yaprakları ile direk boyama yöntemi ile yapılır. Kına 2 metreye kadar boylanabilen, beyazdan açık kırmızı renklere kadar çiçekler açan bir bitkidir.

2.1.2. Zencefil (*Zingiber officinale*)

Zencefilin aktif bileşenleri: Gingeroller ve Shogaollerdir.



Şekil 2.2.Gingerol'ün kimyasal yapısı



Şekil 2.3.Shogaol'ün kimyasal yapısı

Latince ismi *Zingiber officinale*, dünyada ortak ismi ginger olan zencefil, yeşil-mor çiçekleri bulunan Asya, Hindistan ve Arabistan'da tedavi amaçlı kullanılan aromatik yağ açısından zengin, tropikal bir kök bitkisidir. Çin'de 2000 yılı aşkın süredir mide ve sindirim problemlerinin, ishal ve mide bulantısının tedavisinde kullanılmaktadır. Bütün bu sağlık alanında kullanımının yanı sıra, zencefil; uzun yıllardır yemeklerimizi lezzetlendiren önemli bir baharat olarak ve soğuk algınlığı, grip, nezle gibi hastalıkların semptomlarını, baş ağrılarını azaltmak için tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Zencefil kökünün bileşiminde önemli etken maddeler vardır. Taze zencefil etken madde bakımından daha zengin; % 80 su, % 2 protein, % 1 yağ, % 12 nişasta,

kalsiyum, fosfor, demir, B ve C vitamini içermektedir. Kuru zencefilde su oranı % 10'dur.

Zencefil, yaprakları mızrak şeklinde sivri uçlu ve tarçına benzer kokuludur. Bitkinin kökleri nişasta, reçine ve uçucu yağlar içermektedir. Kökler yassı ve grimsi renklidir ve gövdeyi saran kılıflardan çıkmaktadır. Zencefilin kalın, etli, lifli ve boğum boğum yapılı gövdesi (rizomu) kahverengi sarımsı renktedir.

Londra'da St. Bartholomew hastanesinde yapılan birlaboratuar çalışmalarının sonuçlarına göre, zencefilin içindeki etken maddeler antikanser aktivite göstermektedirler. Zencefilin çeşitli kanser türleri üzerine etkilerinin belirlenmesi için daha çok araştırmaya ihtiyaç vardır.

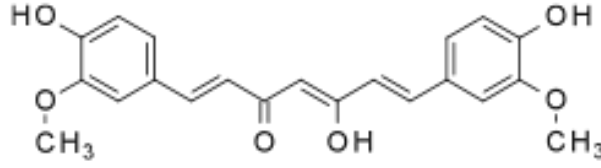
Zencefilin kimyasal bileşiminde bulunan gingerol, paradol ve zingeronun lipit peroksidasyonundan koruyarak antioksidan etki gösterdiği pek çok hayvan deneyi ile gösterilmiştir. *In vitro* olarak gerçekleştirilen doza bağımlı bir çalışmada, zencefilin OH, O₂ ve serbest radikallerini süpürücü etkisi bulunduğu saptanmıştır. Zencefilin radyoprotetif etkisi de buna dayanmaktadır.

Ters faz HPLC ile kuru ve taze zencefilin alkolik ekstratları kolaylıkla analiz edilmektedir. Ancak, deteksiyonda 254 nm UV absorpsiyonu, girişim sinyalleri sebebiyle tavsiye edilmemektedir.

Zencefilin kullanım alanları olarak, antibakteriyel, antioksidatif, antiviral ve antitümör etkisi bulunmaktadır. Aynı zamanda zencefil, iyi bir antioksidan, (oksitleri temizler dışarıya atılmasına yardımcı olur) toksin atıcıdır.

2.1.3. Zerdeçal (*Curcuma longa* L.)

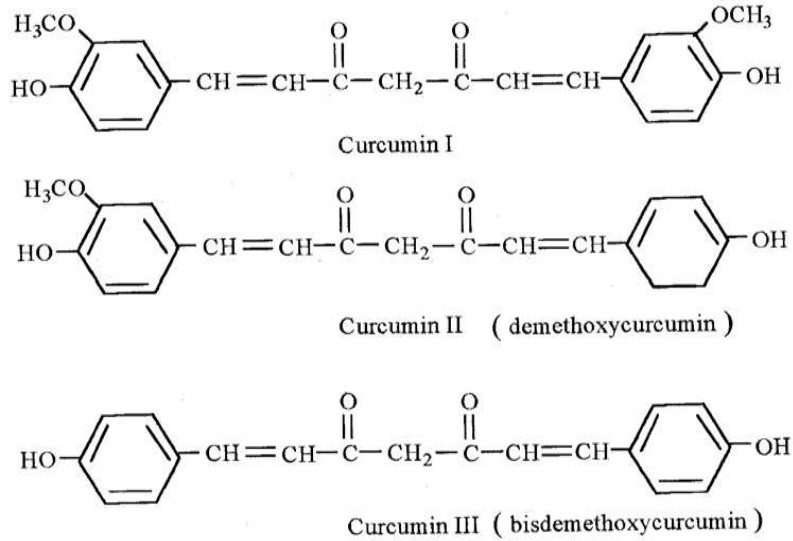
Zingiberaceae familyasına ait olan *Curcuma longa* L. sarı çiçekli, çok yıllık otsu bir bitkidir. Hindistan, Çin, Endonezya, Jamaika, Peru ve Pakistan olmak üzere Asya'nın tropik bölgelerinde yetişir. Hindistanda haldi olarak adlandırılır. Bitkinin toprak altındaki ana kökleri yumurta ve armut şeklinde, yan kökleri ise parmak (rizom) şeklindedir.



Şekil 2.4. Kurkuminin kimyasal yapısı

Zerdeçal, ipek kumaşlar ve ince derilerin boyanmasında ve kına yakmada da renklendirici olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda eskiden turnusol kağıdı yerine zerdeçal kağıdı kullanılmaktaydı. Hindistan tıbbında büyük bir öneme sahip olan zerdeçalın; nezle, öksürük, karaciğer rahatsızlıkları, romatizma, sinüzit ve anoreksia tedavisinde kullanıldığı bildirilmektedir. Ayrıca ayurveda'da kan temizleyicisi, tonik ve deri hastalıkları tedavisinde de kullanılmaktadır (Ammon, vd., 1992; Auddy, vd., 2003; Miquel, vd., 2002)

Genellikle gıdalarda renk verici olarak kullanılan zerdeçal kokusuz, ısıya dayanıklı, antioksidan bir bileşik olan tetrahidrokurkumin içerir. Kurkuminoidler (curcumin, demethoxycurcumin, bisdemethoxycurcumin) zerdeçalın ana bileşenini oluşturur. 184 °C'de eriyen kurkuminin molekül formülü $C_{22}H_{20}O_6$ olup zerdeçalın %3-5'ini oluşturur. Aseton ve etanolde çözünür, suda çözünmezler.



Şekil 2.5. Kurkuminoidlerin kimyasal yapısı

Zerdeçal gıdalarda peroksit oluşumunu engelleyerek muhafaza süresini artırmaktadır. Zerdeçalın lipitoksidasyonu önlemede vitamin E den daha etkili olduğu bildirilmiştir. *Curcuma longa*'dan izole edilen bileşenlerin güçlü bir antioksidan etki gösterdiği ve lipit oksidasyon üzerinde oldukça önemli olduğu saptanmıştır (Jayaparakasha, Jagan ve Sakariah, 2005).

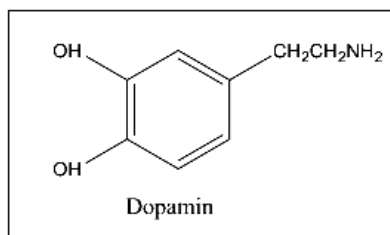
Yapılan bir çalışmada tavuk kıymasına 400 ppm oranında zerdeçal ekstraktı ilave edilmiş ve antioksidan özelliği araştırılmıştır. Araştırma sonuçları kontrol grubuyla karşılaştırıldığında zerdeçal ekstraktının önemli derecede etkili olduğu tespit edilmiştir. Sharma (1976),zerdeçalın antioksidan özelliğinin içerdiği fenolik bileşenlerden kaynaklandığını belirtmiştir.

Yine yapılan bir başka çalışmada kurkuminoidlerin antioksidan özellikleri araştırılmış bu ekstraktların antioksidan kapasitesinin askorbik asite eşdeğer olduğu belirlenmiştir. 100 ppm BHT ile karşılaştırıldığında kurkuminin antioksidan aktivitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Khana(1999), zerdeçalın köklerinin aromatik ve antiseptik özellikte olduğunu bildirmiştir. Ak ve Gülçin (2008), Zerdeçalda büyük bir oranda bulunan ve fenolik bir bileşen olan kurkuminin antioksidan özelliğini araştırmış ve çalışma sonucunda kurkuminin gıda endüstrisinde güvenle kullanılacak bir antioksidan olduğunu saptamışlardır.

2.2.Test Maddeleri

2.2.1. Dopamin

Dopaminin kimyasal formülü ($C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$) şeklindedir. Kimyasal adlandırması ise "4-(2-aminoetil)benzen-1,2-dioldür ve "DA" şeklinde kısaltılır. Molekül formülü Şekil2.6.'da verildiği gibidir.



Şekil 2.6. Dopaminin molekül formülü

Dopamin ilk defa George Barger ve James Ewens tarafından 1910 yılında sentezlenmiştir. Ancak 1958' lerde Arvid Carlson'un keşfine kadar; dopaminin adrenalin ve noradrenalinin bir öncüsü, merkezi sinir sisteminin bir parçası ve nörolojik hastalıklarla ilişkili olduğu bilinmiyordu.

Dopamin, memeli merkezi sinir sistemlerinde mesaj iletimini sağladığı içinkullanımı yaygın, katekolaminlerin önemli bir üyesi olan bir nörotransmitter molekülüdür. Parkinson, şizofreni gibi hastalıklar dopamin eksikliğiyle alakalıdır (Wightman vd., 1988; Mo ve Ogoreve, 2001).

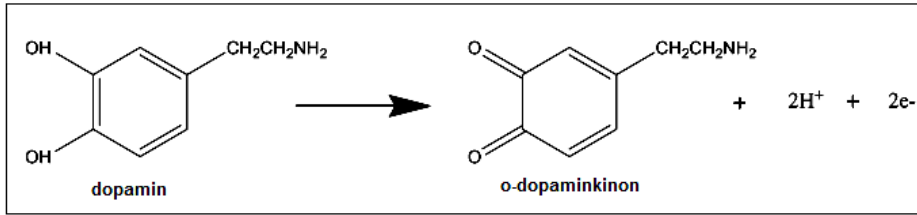
Dopaminin biyolojik sistemlerdeki analizi Parkinson gibi sinirsel hastalıkların teşhisinde önemli bir rol oynadığı için dopamin derişimi ölçümü her geçen gün daha fazla önem kazanmaktadır (Sharma ve Richman, 2005). Parkinson hastalığı, merkezi sinir sistemindeki sinirsel bozukluk olarak tarif edilebilir. Parkinson hastalarında dopamin üreten nöronların miktarında % 60-80' lik bir kayıp söz konusudur.

Çok sayıda çalışma; dopaminin beyin üzerinde hareketlerin kontrol mekanizmasına, duygusal tepkilere, zevk duyma ve acı çekme hislerine etki ettiğini göstermiştir. Vücuttaki dopamin seviyesindeki bozukluk, yeme ve uyku bozuklukları ile toplum içindeki davranışlara etki eder (Champe ve Harvey, 1994).

Sempatik sinir sistemindeki etkileri dolayısıyla ilaç olarak; kalp atışlarını hızlandırmak ve kan basıncını yükseltmek için kullanılır. Kan-beyin omurilik sıvısı bariyerini geçemediği için merkezi sinir sistemini doğrudan etkileyemez. Parkinson hastalarında ve Dopa-Duyarlı distoni hastalarında, beyindeki dopamin miktarını artırmak için, dopamin sentezinde öncü molekül görevi üstlenebilen L-DOPA molekülü kullanılır, zira L-DOPA kan-beyin bariyerini aşabilir.

Dopamin tayininde kullanılan elektrokimyasal teknik genellikle voltametridir. Dopaminin yükseltgenme tepkimesi Şekil 2.7' de verilmiştir. Dopaminin sulu çözelti içindeki elektrokimyasal yükseltgenmesi tek bir adımda iki elektronun

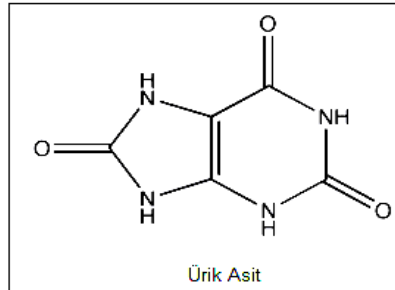
kaybı ile gerçekleşir ve dopaminkinon adı verilen indirgenmiş haline dönüşür (Yeh vd., 2008)



Şekil 2.7. Dopaminin yükseltgenme tepkimesi

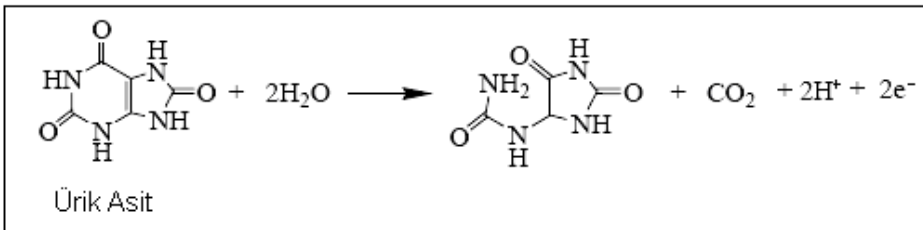
2.2.2. Ürik Asit

Molekül ağırlığı 168g/mol, IUPAC ismi 7,9-dihidro-1H-purin-2,6,8(3H)-trione olan ürik asitin molekül formülü Şekil 2.8’ deki gibidir.



Şekil 2.8. Ürik asidin molekül formülü

Ürik asidin yükseltgenme tepkimesi Şekil 2.9’ da verildiği gibidir:



Şekil 2.9. Ürik asidin yükseltgenme tepkimesi

Ürik asit, adenozin ve guanozin bazlı pürinlerin metabolizmasının sonürünüdür. Vücuttaki ürik asit endojen (özellikle kas hücrelerinin nükleik asitlerinin dönüşümü ile oluşan) ve eksojen (gıdalar) kaynaklı olabilir (Champe ve Harvey, 1994).

Pürin nükleotidleri; nükleotidi oluşturan bileşenlerin sırayla ayrılması sonucu yıkılır. İnsan organizması ürikaz enzimi içermediğinden bu yıkımın son ürünü ürik asittir. Primatlar dışındaki memelilerde ürik asit; allantoine, üre ve hatta amonyağa kadar parçalanabilir (Dantzler, 1996)

2.3. Dopamin ve Ürik Asit'in Elektrot Karakterizasyonu İçin Test Maddeleri Olarak Kullanımına İlişkin Çalışmalar

Dopamin, ürik asit ve bunların ikisinin bir arada oldukları durumda nicel analizlerini kapsayan literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Mohammad Mazloun-Ardakani ve arkadaşları (2008), 2,2'-[1,2-etandibis (nitriloetiliden)]-bis-hidrokinon ile kapladıkları karbon nanotüp pasta elektrot ile dopamin ve ürik asiti tayin etmişlerdir. Tayin, destek elektrolit olarak pH 7 fosfat tamponu ortamında +0,100 V dopamin ve +0,275 V da ürik aside ait yükseltgenme pikleri kullanılarak diferansiyel puls polarografisi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda dopamin için çalışma aralığını 0,1-900 μM , gözlenebilme sınırını 0,087 μM ve ürik asit için çalışma aralığını 20-650 μM , gözlenebilme sınırını (LOD) 15 μM olarak bulmuşlardır.

Xue Huang ve arkadaşları (2008), camısı karbon elektrodu önce 3-metiltiyofen ile sonra bu elektrodu (P3MT/GCE) altın nanopartikül ile kaplamışlardır (AuNPs/P3MT/GCE). Bu modifiye elektrot ile diferansiyel puls polarografisi kullanılmış ve pH 7 fosfat tamponu ortamında dopamin ve ürik asite ait yaklaşık olarak sırasıyla +0,20 V ve +0,32 V' daki yükseltgenme piklerinden yararlanarak tayin yapılmıştır. Çalışma sonunda dopamin için çalışma aralığını $1,0 \times 10^{-6}$ - $3,5 \times 10^{-5}$ M, gözlenebilme tayin sınırını (LOD) $2,4 \times 10^{-7}$ M ve ürik asit için çalışma

aralığını $1,0 \times 10^{-6}$ - $3,2 \times 10^{-5}$ M, gözlenebilme sınırını (LOD) $1,7 \times 10^{-7}$ M olarak bulmuşlardır.

Po Wang vd. (2007), camı karbon elektrodu önce kolin (Ch) ile sonra bu elektrodu (Ch/GCE) altın nanopartikül ile kaplamışlardır (GNP/Ch/GCE). Bu modifiye elektrot ile diferansiyel puls polarografisi kullanılarak pH 7 fosfat tamponu ortamında dopamin ve ürik asite ait yaklaşık olarak sırasıyla +0,21 V ve +0,34 V' da ki yükseltgenme piklerinden yararlanarak tayin yapmışlardır. Çalışma sonunda dopamin için çalışma aralığını 0,2-80,0 μ M, gözlenebilme sınırını (LOD) 0,12 μ M ve ürik asit için çalışma aralığını 1,2-100 μ M, gözlenebilme sınırını (LOD) 0,6 μ M olarak bulmuşlardır.

Chuanyin Liu vd.(2006), pH 5 Britton Robinson tamponu ortamında altın (Au) yüzeyini 2 amino-5-merkapt-[1,3,4-triazol] (MATZ) ile kaplamışlardır. Bu modifiye elektrot ile kare dalga voltametri tekniğini kullanmışlar ve belirli bir derişimdeki dopamin ve ürik asitin yükseltgenme piklerinin akımlarının, kaplanmamış Au elektroda göre daha büyük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, dopamin ve ürik aside ait yükseltgenme piklerinin potansiyelleri arasındaki farkı 0,24 V olarak bulmuşlardır. Çalışma sonunda dopamin için çalışma aralığını $2,5 \times 10^{-6}$ – $5,0 \times 10^{-4}$ M, gözlenebilme sınırını (LOD) $8,0 \times 10^{-7}$ M ve ürik asit için çalışma aralığını $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ M, gözlenebilme sınırını (LOD) $7,0 \times 10^{-7}$ M olarak bulmuşlardır.

Xiaomei Cao vd. (2009), bir camı karbon elektrodu (GCE) nafion/sodyumdodesilbenzensülfonat (SDBS) ile kaplamışlar ve diferansiyel puls polarografisi ile dopamin ve ürik asitin elektrokimyasal davranışlarını incelemişler. 5 mM SDBS ile kütlece yüzde 0,05 nafion beraber kullanılmıştır. 0,1 M (pH 6,5) fosfat tamponu ortamında bu modifiye elektrot dopamin ve ürik asitin yükseltgenmesinde, yüksek elektrokataliz aktivite göstermiştir. Bu çalışmada ayrıca ayrı ayrı dopamin ve ürik asitin belirli derişimlerinde ilaveler yapılmış ve elde edilen sonuçlar, kaplanmamış olan çıplak camı karbon elektrot ile alınan

ölçümlerin sonuçları ile kıyaslanmıştır. Çıplak GCE'a nazaran SDBS ile kaplanmış olan GCE'a dopamin ve ürik asidin belirli derişimleri için yükseltgenme akımları yaklaşık olarak dopaminde 4, ürik asit için 5 kat artmıştır. Diferansiyel puls voltametrisi ile elde edilen pik akımlarının doğrusal olduğu derişim aralığı dopamin için $4,0 \times 10^{-7}$ - $8,0 \times 10^{-5}$ M ve ürik asit için $4,0 \times 10^{-6}$ - $8,0 \times 10^{-4}$ M dir. Gözlenebilme sınırı (LOD) dopamin için $5,0 \times 10^{-8}$ ve ürik asit için $4,0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur.

Yu Zheng ve Xiang-Qin Lin (2008) çalışmalarında camı karbon elektrodu (GCE)elektrokimyasal yolla Pt nano tanecikleri ve DNA film ile kaplamışlardır. Bunun için yüzeyi temizlenen GCE, 0,1 mg/mL yoğunluğundaki ct-DNA çözeltisinin içine daldırılıp 30 dakika +1,50 V' da DNA'nın yüzeyde biriktirilmesi sağlamışlardır. DNA film ile kaplanan elektrot (DNA/GCE), -0,80 V dan +0,20 V a kadar, 100 mV/s tarama hızıyla 30 döngü yapmışlardır. Her çalışma öncesi yeni hazırlanmış $1,0 \times 10^{-3}$ M H_2PtCl_6 + 0,1 M KCl çözeltisi kullanılarak tarama gerçekleştirilmiştir. Böylece Pt ve DNA kaplı camı karbon elektrot elde edilmiştir (Pt/DNA/GCE). Dopamin ve ürik aside ait CV'ler, hazırlanmış olan Pt/DNA/GCE, sadece Pt kaplanmış olan elektrot Pt/GCE, sadece DNA filmiyle kaplanmış olan elektrot DNA/GCE ve hiçkaplanmamış olan çıplak GCE ile ayrı ayrı alınmıştır. Dopamin ve ürik asidin belirli derişimlerinde alınmış CV'lerinde, dopamin ve ürik asite ait yükseltgenme piki akımları sırasıyla çıplak GCE, Pt/GCE, DNA/GCE ve Pt/DNA/GCE ye doğru artmaktadır. Çalışma pH 7 fosfat tamponunda ve 50 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ayrıca kapladıkları elektrot ile 200 kata kadar askorbik asidin, dopamin ve ürik aside yaptığı girişim engellenmiştir. $1,0 \times 10^{-3}$ M askorbik asit bulunan ortamda dopamin ve ürik asidin diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Pik akımlarının doğrusal olduğu derişim aralığı dopamin için $1,1 \times 10^{-7}$ - $3,8 \times 10^{-5}$ M ve ürik asit için $3,0 \times 10^{-7}$ - $5,7 \times 10^{-5}$ M'dir. Gözlenebilme sınırı (LOD) dopamin için $3,6 \times 10^{-8}$ M ve ürik asit için $1,0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur. Dopamin ve ürik asidin yükseltgenme piki potansiyelleri sırasıyla yaklaşık olarak +0,184 V ve +0,032 V dur.

Soundappan Thiagarajan vd. (2009), camısı karbon elektrodu (GCE) 0,1M H₂SO₄ ortamında elektrokimyasal yükseltgenme yöntemiyle modifiye etmişlerdir. GCE'un yükseltgenmesi 0,1 M H₂SO₄ ortamında CV ile 0 ile +2,0 V arasında, 0,1 V/s tarama hızıyla 10 döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu elektrot ile dopamin, ürik asit ve askorbik asidin piklerindeki ayrılmanın iyi olduğunu, maliyetinin diğer modifiye elektrot çalışmalarından daha düşük olduğunu ve daha az emek istediğini söylemişlerdir. Analizde CV kullanılarak, yükseltgenmiş elektrot ile pH 7,0 fosfat tamponu ortamında askorbik asit, dopamin ve ürik asite ait yükseltgenme pikleri sırasıyla +0,064 V, +0,227 V ve +0,354 V' da çıkmıştır. Bu türlerin pik akımlarının doğrusal olduğu derişim aralığı sırasıyla $1,97 \times 10^{-4} - 9,88 \times 10^{-4}$ M, $1,97 \times 10^{-6} - 9,88 \times 10^{-6}$ M ve $1,97 \times 10^{-5} - 9,88 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada hatanın % 1,5 den daha düşük olduğu görölmüştür.

Aihua Liu vd (2007), 20 mg çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWNTs) ile,yoğunluğu 1 g/L olan 20 mL PAA (poli akrilik asit) içinde ultrasonikasyon yöntemi ile karıştırıp çökmeyi sağladıktan sonra oluşan çökeleği süzüp ayırıp ve kurutarak PAA-MWNTs bileşimini elde ettiler. Bu bileşimin sulu çözeltisi yardımıyla camısı karbon elektrot (GCE) yüzeyini kapladılar. Askorbik asit, bu modifiye elektrot yüzeyinde herhangi bir elektrokimyasal davranış göstermemiştir. Bununla beraber diferansiyel puls polarografi yöntemiyle dopaminin yükseltgenme piki +0,18 V civarında görölürken, ürik asidin yükseltgenme piki +0,35 V da görölmüştür. Çalışma aralığıdopamin için 40,0 nM- 3,0 µM, ürik asit için 0,3 µM-10,0 µM olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar 0,3 mM askorbik asit varlığında elde edilmiştir.

Fang Ye vd. (2008), camısı karbon elektrot yüzeyini 5-[*o*-(4- bromamiloksi)fenil] 10,15,20-trifenilporfirin (*o*-BrPETPP) ile elektropolimerizasyon yöntemi ile kaplamışlardır. Kaplama CV ile 0,1 M H₂SO₄ ortamında -1,10 V ve +2,20 V arasında doymuş kalomel elektroda(DKE) karşı 0,1 V/s tarama hızıyla yapılmıştır. Bu film elektrot ile, yüksek miktarda askorbik asit ve ürik asit varlığında yüksek hassasiyetle dopamin analizi 0,05 M fosfat tamponu (pH 6,0) ortamında

yapılmıştır ve kaplanmamışcamsı karbon elektroda göre 6 kat daha az miktardaki dopaminin analizi yapılmıştır. Analiz, diferansiyel puls voltamogramı ile dopaminin +0,20 V' daki yükseltgenme piki kullanılarak yapılmıştır. Dopaminin pik akımının doğrusal olduğu derişim aralığı $5,0 \times 10^{-7} - 3,0 \times 10^{-5}$ M, gözlenebilme sınırı(LOD) $6,0 \times 10^{-8}$ M olarak tespit edilmiştir. Bu elektrot ile dopamin analizinin tekrarlanabilirliğinin iyi, hassasiyetinin ve seçiciliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir.

Yuqing Zhao vd. (2006), altın elektrodu L-sistin ile kaplamışlardır. Ürik asitve askorbik asidin pH 7 fosfat tamponu ortamında dönüşümlü voltamogramını almışlar ve ürik asit ve askorbik asitin mükemmel yükseltgenme pikleri verdiklerini görmüşlerdir. Diferansiyel puls voltamogramı ile 4 mV/s tarama hızı ile alınan ölçümlerde bu modifiye elektrot ile ürik asit ve askorbik asidin piklerindeki ayrılma +0,23 V olmuştur. Ürik asidin yükseltgenme piki +0,26 V, askorbik asidin yükseltgenme piki +0,03 V potansiyellerinde çıkmıştır. Bu çalışmada ürik asit ve askorbik asit için gözlenebilme sınırı (LOD) sırasıyla $2,0 \times 10^{-6}$ ve $1,1 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Ayrıca, 0,16 mM gibi yüksek konsantrasyonda askorbik asit varlığında ürik asitin gözlenebilme sınırını (LOD) $2,0 \times 10^{-6}$ M ve pik akımının doğrusal olduğu derişim aralığı $1,0 \times 10^{-5} - 8,0 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur.

Elena Popa vd. (2000), voltametrik ve amperometrik teknikler ile referanselektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE), karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve çalışma elektrot olarak oksitlenmiş elmas film elektrot kullanmışlardır. Destek elektrolit olarak 0,1 M HClO₄ çözeltisi kullanılmış ve insan kanı serumu ve idrarında ürik asit analizi yapmışlardır. Elmas elektrot ile askorbik aside ait yükseltgenme piki +0,68 V civarında çıkarken oksitlenmiş elmas elektrotta +1,15 V civarına kaymış ve pik akımı çok küçülmüştür. Ürik aside ait yükseltgenme piki ise elmas elektrot ile +0,76 V civarında çıkarken oksitlenmiş elmas elektrot ile +0,91 V civarına kaymış ve pik potansiyeli artmıştır. Bunun sonucunda ürik aside oranla çok yüksek miktardaki askorbik asit varlığında dahi ürik asidin nicel tayini

oksitlenmişelmas elektrot ile mümkün olabilmektedir. Çalışmaları sonucunda amperometri yöntemi ile ürik asitin tayin edilebileceği derişim aralığı $5,0 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ M ve gözlenebilme sınırı (LOD) $1,5 \times 10^{-8}$ M olarak, 20 kat askorbik asit varlığında bulunmuştur. Diferansiyel puls voltamografisi ile ürik asitin tayin edilebileceği derişim aralığı 1-75 μ M olarak bulunmuştur.

Didem Deletioğlu (2009), doktora tezinde camısı karbon elektrodu indol-3-karboksaldehitpoliakrilamit schiff bazı (PAISBGC) ve indol-3-karboksaldehit (In3KGC) ile kaplamış ve modifiye elektrotları hazırlanmıştır. Yüzey kaplama işlemi PAISBGC için 0,1 M KCl ve In3KGC için ise 0,05 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) destek elektroliti içeren asetonitril çözeltileri ortamlarında elektrokimyasal yükseltgenme işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırladığı bu iki modifiye elektrot ile dopamin, ürik asit ve askorbik asidin diferansiyel puls voltametrisi ile tayinlerinde birbirlerine yaptıkları girişimi gidermiştir. In3KGC elektrot ile askorbik asite ait pik bloke edilmiştir. In3KGC elektrot ile yapılan çalışmalar sonucunda, gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) dopamin için sırasıyla $1,70 \times 10^{-6}$ ve $5,70 \times 10^{-6}$ M olarak, ürik asit için $4,99 \times 10^{-6}$ ve $1,66 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. PAISBGC elektrot ile ise gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri dopamin için sırasıyla $1,70 \times 10^{-6}$ ve $5,67 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur.

Xiaojing Zhu ve arkadaşları (2007), dopaminin eser miktardaki analizi için yeni birspektroflorometri yöntemi geliştirmişler. Klorosülfonilfenoltrifloroaseton (CTTA) – öropiyum iyonu (Eu^{3+}) kompleksi ile pH 10 tamponu ortamında çalışılmış ve CTTA- Eu^{3+} kompleksi 612 nm de görülmüş ve bu dalga boyundaki ışımanın şiddeti dopamin derişimi ile orantılı olduğu gözlenmiştir. Bu yöntemle dopaminin derişiminin doğrusal olduğu aralık $5,0 \times 10^{-8}$ - $1,60 \times 10^{-5}$ ve tayin sınırı (LOQ) $3,20 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur. Bu teknik ile insan serum örneklerinde dopamin tayini yüksek hassasiyet ve doğruluk ile analiz edilebilmiştir.

Zahra Nasri ve Esmail Shams(2009), amorf silika jel ile modifiye ettikleri karbonpasta elektrodun (CPE), dopamin tayininde voltametrik duyarlılık ve hassasiyet gösterdiğini belirtmişlerdir. Çözelti pH sı, biriktirme süresi ve potansiyelleri gibi etkilerin CPE yüzeyinde biriken silika jel yüzdesini etkilediğini belirtmişlerdir. Dopamin analizi için diferansiyel puls voltametrisi kullanılmış, pH 8 fosfat tamponu ortamında 90 dakika biriktirme yapılmıştır. Bu modifiye elektrot ile dopamine ait yükseltgenme piki +0,10 V' da çıkmıştır ve askorbik asit varlığının dopaminin pik akımına etkisi olmadığı gözlenmiştir. Modifiye olmayan elektroda göre dopamine ait yükseltgenme piki akımı yaklaşık 20 kat artmıştır. Bu yöntemle dopaminin pik akımının doğrusal olduğu derişim aralığı $2,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M ve gözlenebilme sınırı (LOD) $4,8 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur.

My Khuhawar vd. (2006), spektrofotometrik yöntemler ve sıvıkromatografisi yöntemi ile asetilaseton türevlerini kullanarak dopamini tayin etmişlerdir. Dopaminin sıvı sıvı kromatografisi hidroksiprolin (HP), oktopamin (OP) ve tramin (TY) varlığında yapılmıştır. Ayrılmayı C-18 kolonunda hacimce 45:6:49 oranında metanol:asetonitril:su karışımı ile yürütme yapılarak gerçekleştirilmiştir. UV de ise 320 nm de analiz yapılmıştır. Bu maddeler (HP, OP ve TY) varlığında yüzde 3,75 lik hata ile dopamin tayini yapmışlardır. Çalışma sonucunda tayin aralığını 1,9-8,0 ng/enjeksiyon olarak bulmuşlardır ve tıbbi çalışmalarda bu yöntemin dopamin derişimi tayininde kullanılabileceğini öngörmüşlerdir.

Yang Liu,Zhi Ying Li ve Jing Hong Li(2005), kararlı anot elektrodu mol sayısı itibarıyla 7:3 oranındaki $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ile kaplamışlardır. Bu elektrot kullanılarak pH 5 Britton-Robinson ortamında çalışılmış ve 100 mV/s tarama hızıyla alınan CV larde dopamine ait indirgenme piki +0,18 V'da, yükseltgenme piki +0,50 V'da çıkmıştır. Yüksek derişimde askorbik asitin dahi bu elektrot ile gözlemlenmediği ve dopamin pikini etkilemediği görülmüştür. Bu elektrot ile yüksek derişimde askorbik asit varlığında dopaminin gözlenebilme sınırı (LOD) $5,0 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Fosforik asit (H_3PO_4)	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit (HCl)	Sigma-Aldrich
Sodyum hidroksit (NaOH)	Sigma-Aldrich
Dopamin ($C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$)	Sigma-Aldrich
Ürik asit ($C_5H_4N_4O_3$)	Sigma-Aldrich
DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) ($C_{18}H_{12}N_5O_6$)	Sigma-Aldrich
Sodyum Klorür (NaCl)	Sigma-Aldrich
Sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4)	Sigma-Aldrich
Sodyum monohidrojen fosfat (Na_2HPO_4)	Sigma-Aldrich
Etanol (EtOH)	Sigma-Aldrich

3.2.Deneyde Kullanılan Cihazlar

Kullanılan cihaz	Markası, modeli
Elektrokimyasal analizörler	Ivium Compact Stat ve Dropsens
Sonikatör	Bandelin Sonorex
pH metre	Orion Star, Thermo Scientific
Terazi	Precisa, XB Serisi
Vorteks	Velp Scientifica, Classic
Manyetik karıştırıcı	Heidolph, MR Hei-Mix S

3.3.Deneyde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

3.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

- Fosfat Tamponları (iyonik şiddetleri= 550 mM):

500 mL 0.1 M fosfat tamponu ($pK_{a1}= 2.15$): 4.9 g fosforik asit (H_3PO_4 , $M_a= 98$ g/mol), 450 mL saf suyla tamamlandı. 14.612 g NaCl eklendi ve çözüldü. Yaklaşık 20 °C’de pH= 2.15’e ayarlandı.

500 mL 0.1 M fosfat tamponu ($pK_{a2}= 7.02$): 5.99 g sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4 , $M_a= 119.98$ g/mol), 450 mL saf suyla tamamlandı. 9.29 g NaCl eklendi ve çözöldü. Yaklaşık 20 °C’de pH= 7.02’ye ayarlandı.

500 mL 0.1 M fosfat tamponu ($pK_{a2}= 12.33$): 13.403 g sodyum monohidrojen fosfat ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ $M_a= 268.07$ g/mol), 450 mL saf suyla tamamlandı. 0.668 g NaCl eklendi ve çözöldü. Yaklaşık 20 °C’de pH= 12.26’ye ayarlandı.

3.3.2. Test Çözeltilerinin Hazırlanması

25 mL $2 \cdot 10^{-2}$ M dopamin çözeltisi: 0.0948 g dopamin tartıldı, suda çözölererek 25 mL’ye tamamlandı.

25 mL $2 \cdot 10^{-2}$ M ürik asit çözeltisi: 0.0830 g ürik asit tartıldı, 0.1 M NaOH çözeltisi içinde çözölererek, 25 mL’ye tamamlandı.

DPPH çözeltisi: 100 mL 0.01 M DPPH çözeltisi: 0.3943 g DPPH tartıldı ve EtOH’ün içinde çözölererek, 100 mL’ye tamamlandı.

3.3.3. Karbon Pastanın Hazırlanması

Kütlece % 5 modifikasyon ajanı olacak şekilde:

0.95 g grafit

0.05 g modifikasyon ajanı (zencefil, zerdeçal veya kına)

0.50 bağlayıcı mineral yağ (8-10 damla Nujol)

3.3.4. Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması

- Grafit tozu ile bağlayıcı sıvı spatöl yardımı ile saat camında iyice homojenize edilir.
- Elektrot, hazırlanan karbon pasta ile doldurulur.
- Yağlı kağıt kullanılarak elektrot yüzeyi pürüzsüz ve parlak hale getirilir. Böylece CPE hazırlanmış olur.

- Modifiye edilmiş karbon pasta elektrotları hazırlamak için ise, önce grafit ve modifikasyon materyali (kına, zencefil ve zerdeçal) iyice karıştırılır ve sonrasında yeteri kadar eklenen bağlayıcı sıvı ile pasta hazırlanarak, elektrot bu pasta ile doldurulur ve yüzeyi pürüzsüzleştirilir.

3.4.Gerçekleştirilen Deneyler

Modifikasyon ajanı olarak kullanılan bitkisel dokuların elektrokataliz etkilerini sergilemek üzere yalın ve bu dokular ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotların pHları farklı üç ayrı tampon çözelti içinde;

- Sadece zemin çözelti varlığında,
- Belli derişimde dopamin içeren çözeltilerde,
- Belli derişimde ürik asit içeren çözeltilerde, ve,
- Dopamin ve ürik asit karışımının bulunduğu çözeltilerde, ve
- Belli derişimde DPPH içeren çözeltilerde

çevrimli ve diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Bu deneylerin yapılmasında voltametrik analizör olarak çoğunlukla Dropsens kullanılmıştır. Bu analizör ile aynı çözeltiliye iki farklı çalışma elektrotu, mesela yalın CPE ve modifiye CPE, daldırılarak voltamogramlar alınabilmekte, böylece iki farklı elektrodun voltametrik davranışları gerçek zamanlı olarak karşılaştırılabilmektedir.

Çevrimli Voltametri (CV) Koşulları:

$E_{\text{başlangıç}}$	: -0.50 V
$E_{\text{çevrim}}$	: 1.10 V
E_{son}	: -0.50 V
$E_{\text{adım}}$	: 4 mV
Tarama hızı	: 100 mV/s

Diferansiyel puls Voltametri (DPV) Koşulları:

$E_{\text{başlangıç}}$: -0.20 V

E_{son} : 1.10 V

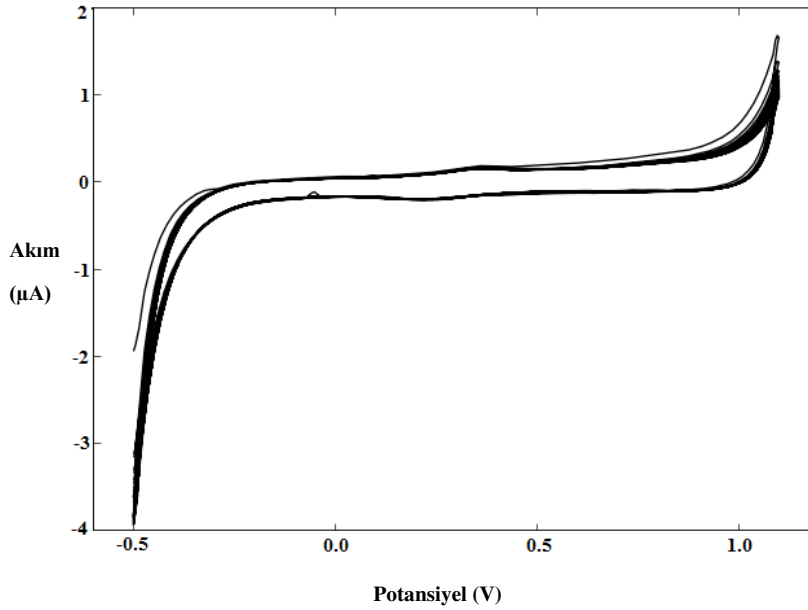
$E_{\text{adım}}$:4 mV

Tarama hızı : 50 mV/s

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

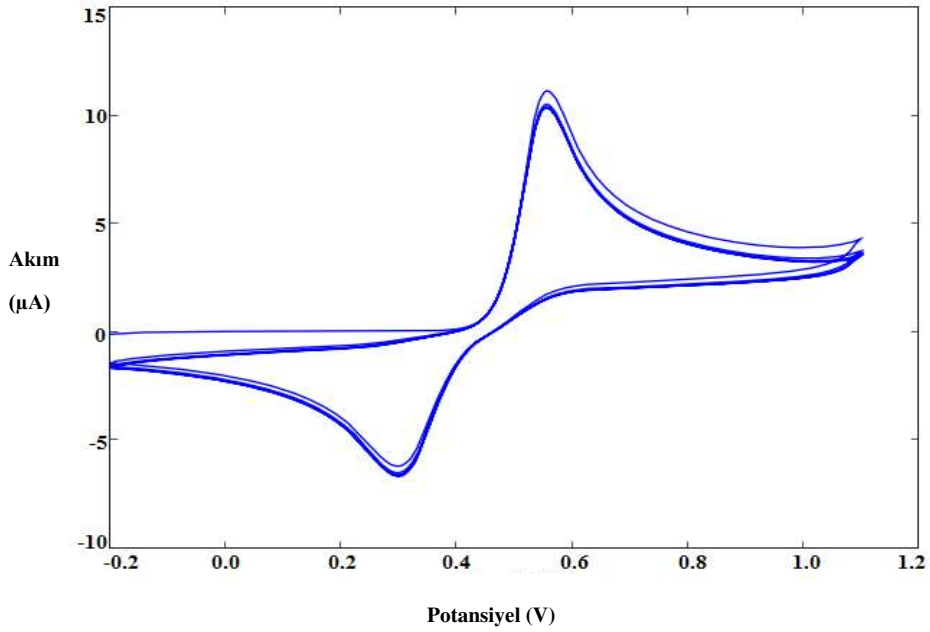
4.1.Yalın CPE ile Farklı pH Tamponlarında Alınan DA ve UA Test Maddelerinin Konumları

4.1.1. pH=2 Tamponundaki Elektrokimyasal Davranışlar

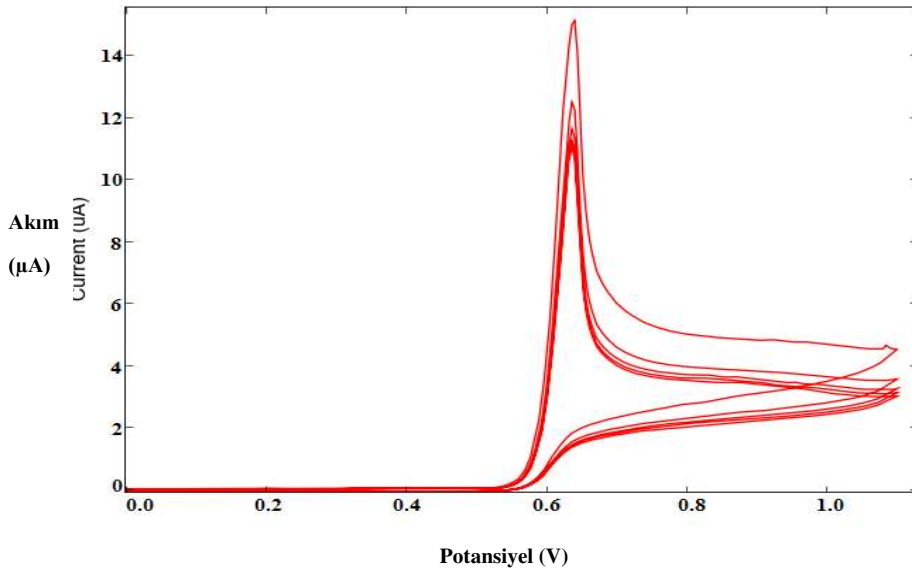


Şekil4.1. Çıplak elektrotun pH=2, 0,1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltmogramı

Çıplak elektrotla artık akımın oldukça küçük olduğu ve tipik bir zemin çözelti davranışı görülmüştür.



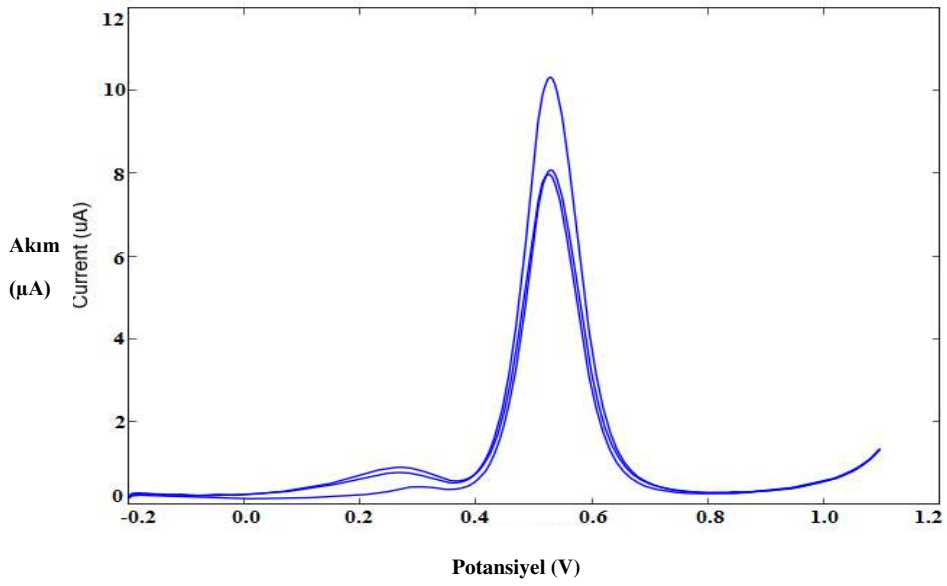
Şekil 4.2. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=2, 0,1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı



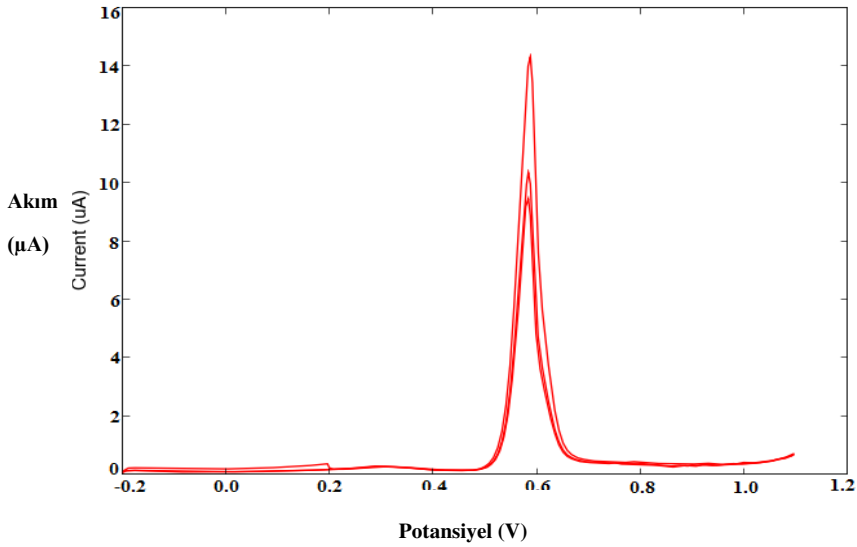
Şekil 4.3. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=2, 0,1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı

Dopamin ile oksidasyon yönünde +0,55 V' da ortaya çıkan bir pik ve tersinir bir davranış göstermiştir.

Ürik asit (UA) ile +0,60 V’ da bir oksidasyon pikine rastlanmıştır; tersinir olmayan bir elektrokimyasal davranış göstermiş ve ardışık taramalarda o pikin gittikçe küçüldüğü görülmüştür.



Şekil 4.4. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=2, 0,1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı

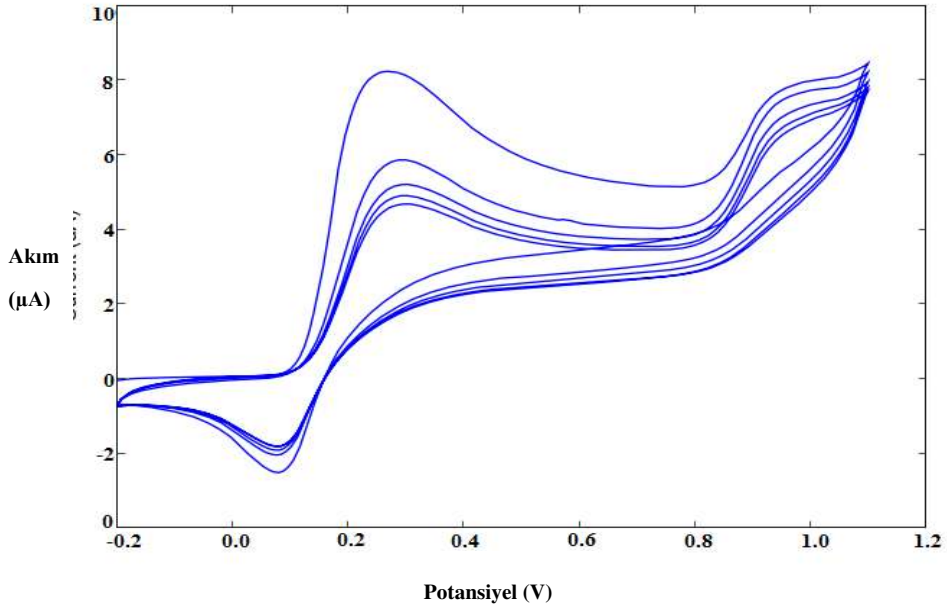


Şekil 4.5. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=2, 0,1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı

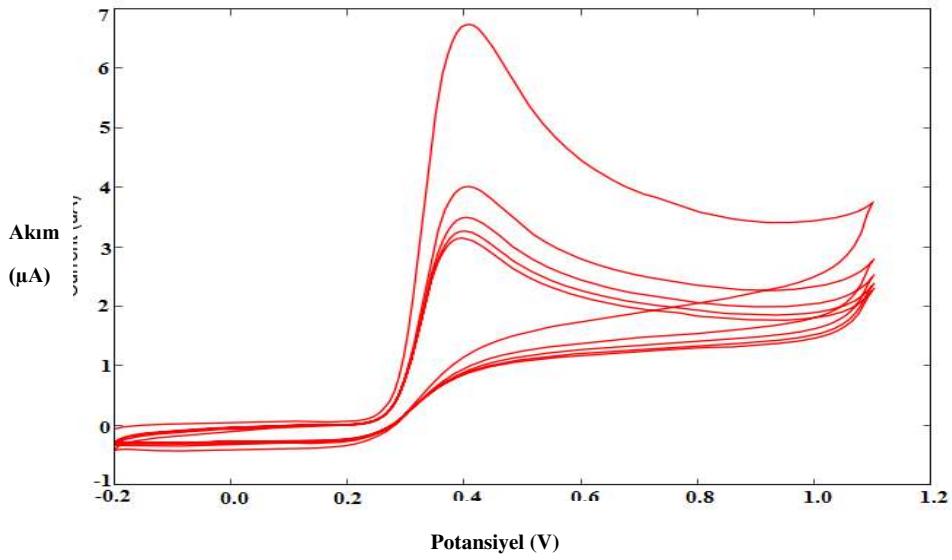
Dopamin ile $\approx 0,55$ V civarında bir pik gözlenmiştir. Ardışık taramalarda dopamin pikinin küçüldüğü ve sabit kaldığı görülmüştür.

Ürik asit ile $\approx 0,58$ V'da dopamine kıyasla daha dar ve sinyal şiddeti daha yüksek bir pik ortaya çıkmaktadır. Dopaminde olduğu gibi ardışık taramalarda bu pik küçülmekte ve sabit kaldığı görülmüştür.

4.1.2. pH=7 Tamponundaki Elektrokimyasal Davranışlar

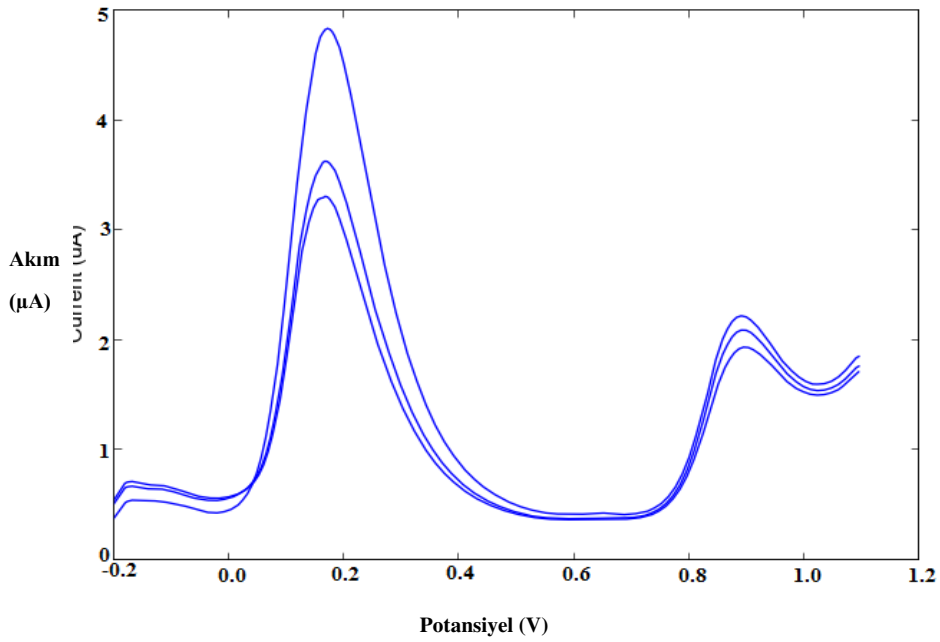


Şekil 4.6. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=7, 0,1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı

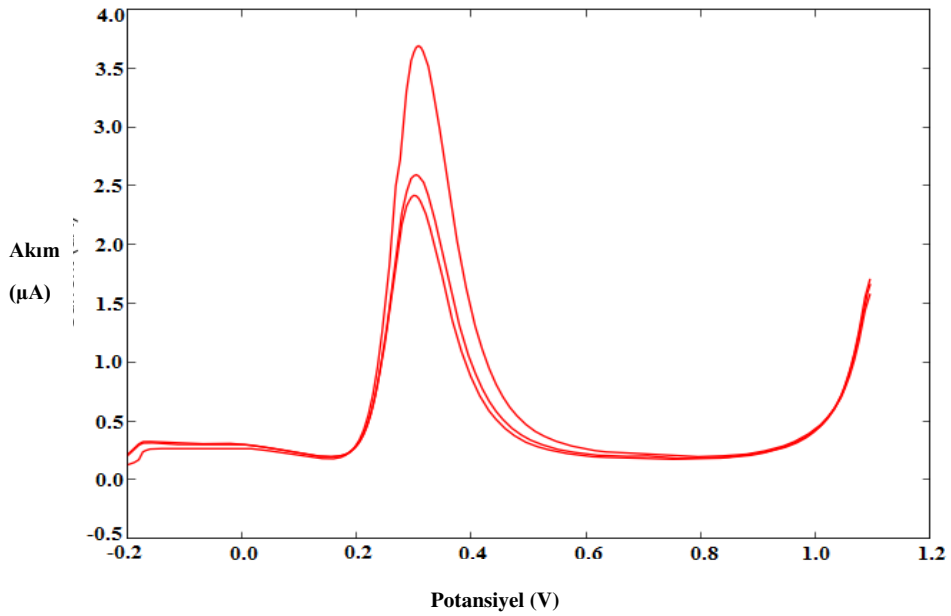


Şekil 4.7. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=7, 0,1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı

pH'ın 2'den 7'ye yükselmesiyle hem dopamin hem de ürik asit yükseltgenme pikleri daha düşük potansiyellerde ortaya çıkmış ve bu pikler oldukça genişlemiştir. pH=2'de olduğu gibi dopamin tersinir bir davranış gösterirken ürik asit tersinir olmayan bir davranış göstermiştir. Ayrıca, dopamine ait CV'de +0,95 V civarında şiddeti birinci pikten oldukça zayıf ikinci bir oksidasyon piki çıkmıştır. pH=2'de olduğu gibi ardışık taramalarda pik şiddetlerine azalmıştır.



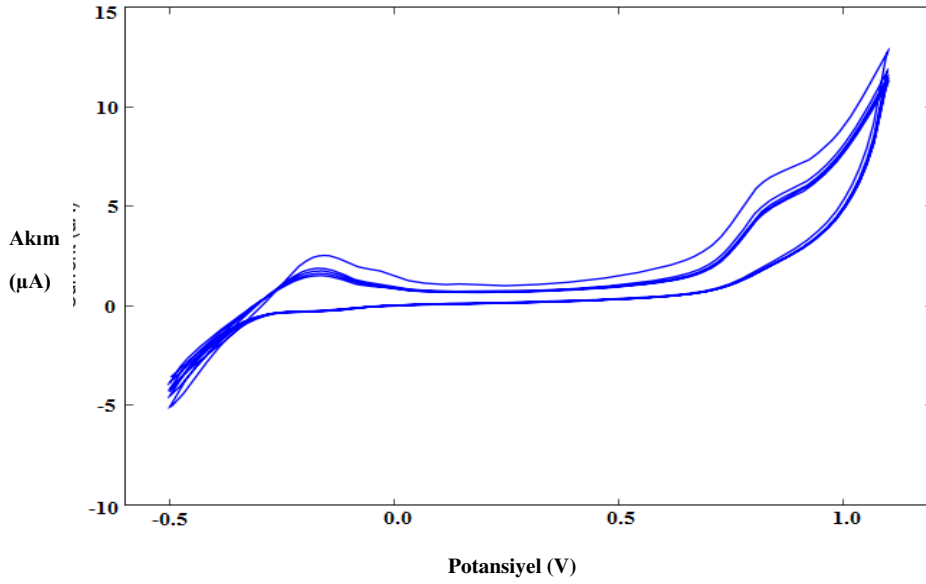
Şekil 4.8. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=7, 0,1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı



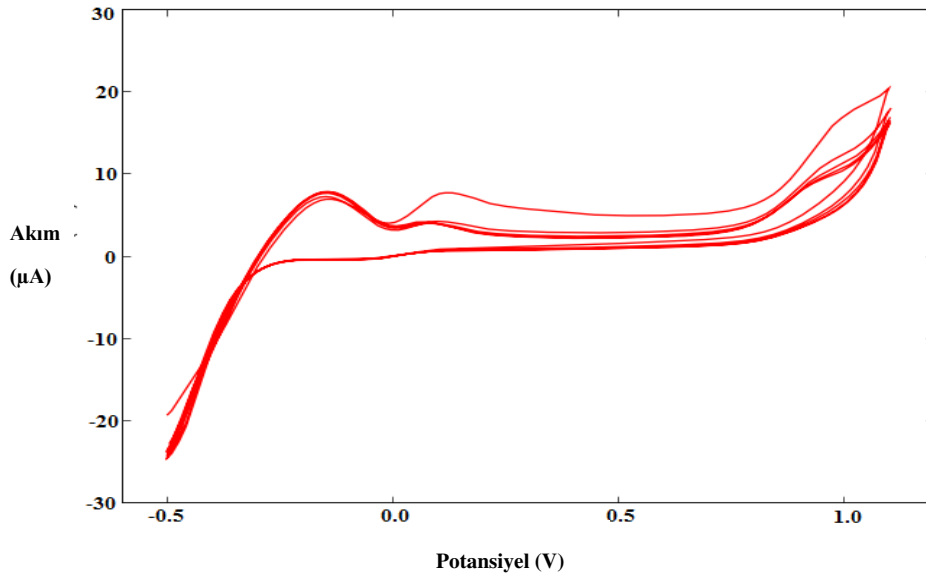
Şekil 4.9. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=7, 0,1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı

Dopamin için $\approx +0,15$ V, ürik asit için $\approx +0,3$ V'da oksidasyon pikleri ortaya çıkmıştır. pH=2'değin tersine ürik asit pik şiddetleri dopamininkinden daha küçüktür. Dopaminin CV'sinde +0,95 V civarında görülen pik, diferansiyel puls (DP) voltamogramda daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır.

4.1.3. pH=12 Tamponundaki Elektrokimyasal Davranışlar

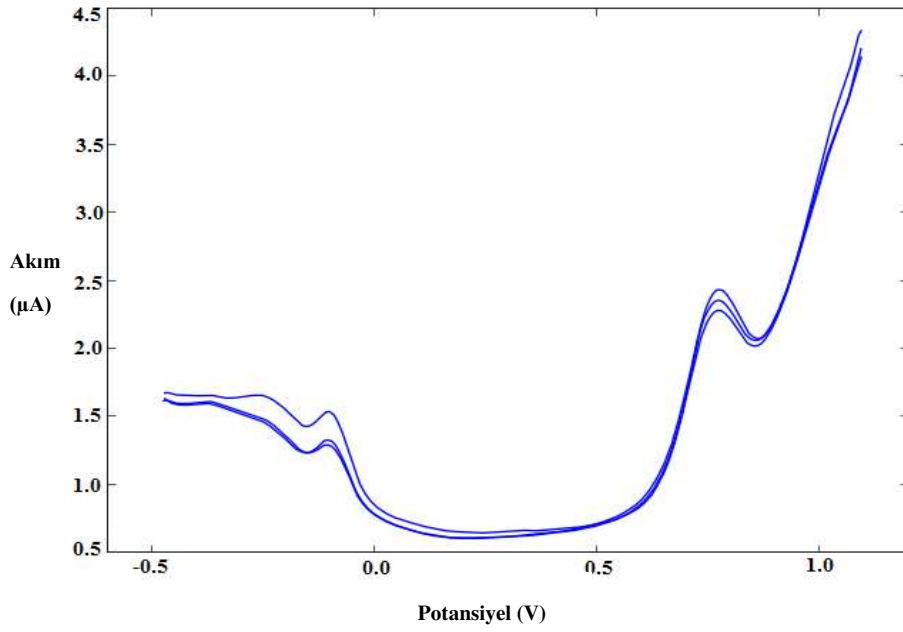


Şekil 4.10. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=12, 0,1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı

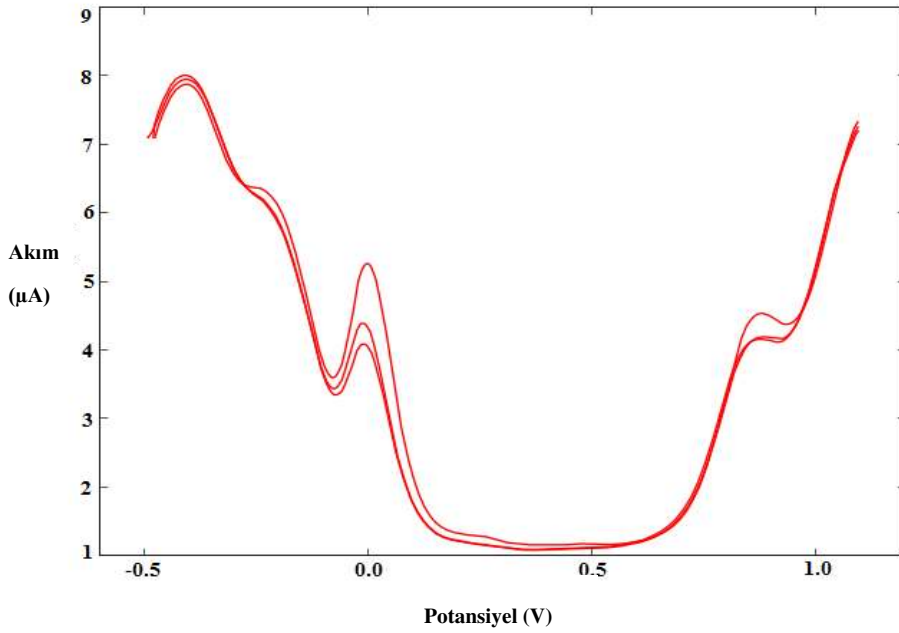


Şekil 4.11. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=12, 0,1 M PBS tamponunda alınan çevrimli voltamogramı

Hem dopamin hem de ürik asitin $-0,15$ V'da ortaya çıkan birer pikleri yanında dopaminde $\approx +0,8$ V'da, ürik asitte ise $+0,9$ V'da ikinci piklerine rastlanmıştır. Yani, bu yüksek pH'da dopamin ve ürik asitin birinci pikleri oldukça negatif değerlere kaymış ve birbirine yaklaşmış, ayrıca, yüksek potansiyellerde ikinci pikleri belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.12. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M DA test maddesinin pH=12, 0,1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı

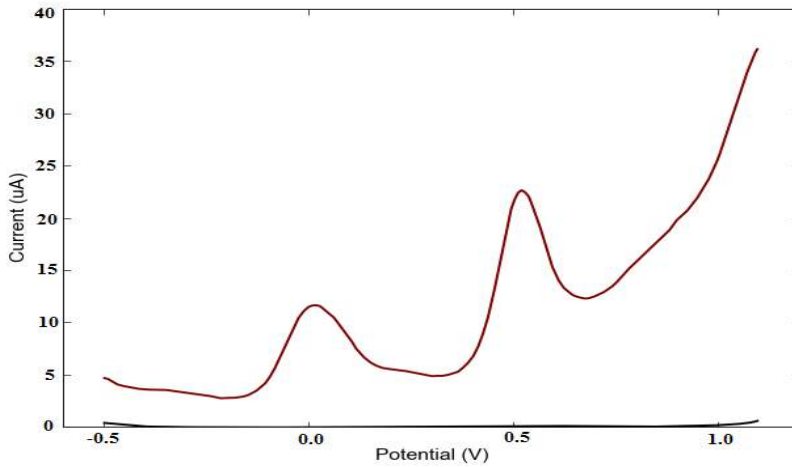


Şekil 4.13. Çıplak elektrotla derişimi 2×10^{-4} M UA test maddesinin pH=12, 0,1 M PBS tamponunda alınan diferansiyel puls voltamogramı.

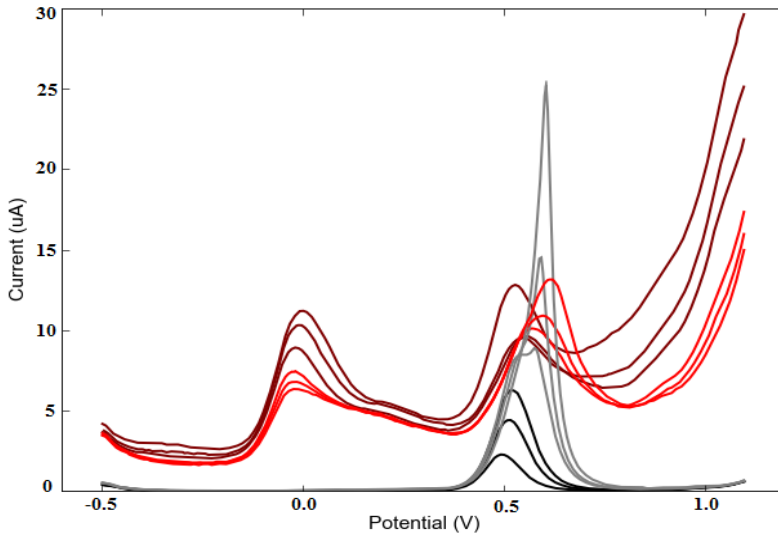
Hem dopamin hem de ürik asitin DP voltamogramlarında ikişer adet yükseltgenme piki ortaya çıkmaktadır. CV’de aynı potansiyelde ortaya çıkan birinci piklerin konumu DP voltamogramda farklıdır. Birinci pik ürik asitte daha belirgin ve dopaminin birinci pikine kıyasla biraz daha pozitif potansiyelde ortaya çıkmıştır. İkinci pik ise dopaminde daha belirgindir ve CV’lerde olduğu gibi bu ikinci pik dopaminde daha negatif bir potansiyelde ortaya çıkmaktadır.

4.2.Modifiye Elektrotla pH=2 ve 7 Tamponlarında Alınan Artan DA ve UA Test Maddelerinin Konumları

Önce çıplak ve kına modifiye elektrotların pH=2 PBS tamponundaki DP voltamogramları alındı. Çıplak elektrotta herhangi bir pik gözükmezken, kına modifiyeli elektrotta kınaya ait 0,00 ve +0,50 V'da ortaya çıkan geniş sayılabilecek, ardışık taramalarda gittikçe küçülen pikler ortaya çıktı. Aynı çözeltiye elektrotlar değiştirilmeden her bir test çözeltisinin 10^{-2} M stok çözeltisinden başlangıçta 50 μ L ve daha sonra 50'şer μ L eklemelerle önce DA ve sonra UA eklendi.



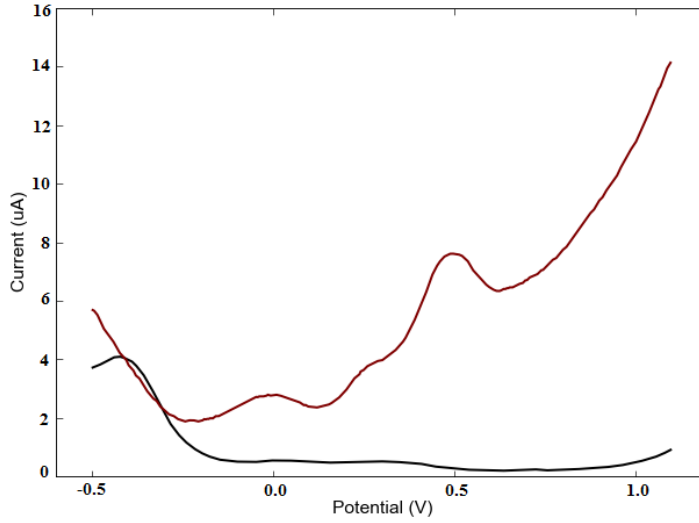
Şekil 4.14. Çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (kırmızı) pH=2 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları



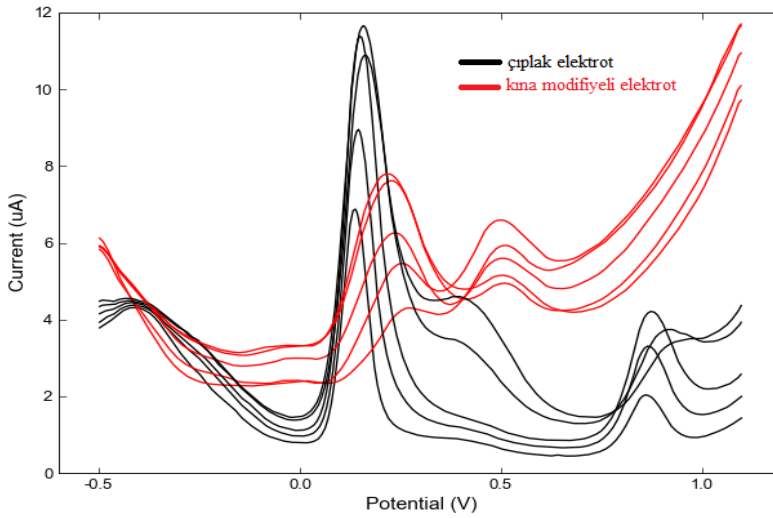
Şekil 4.15. İlk üç ölçümde 50 μ L artan DA (kırmızı) ve sonraki üç ölçümde 50 μ L artan UA (gri) miktarlarına bağlı çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (koyu kırmızı) pH=2, 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları

Çıplak elektrotta yapılan eklemeler nedeniyle çözeltideki gittikçe artan DA miktarlarına paralel olacak şekilde gittikçe artan DA pik şiddetleri gözlemlendi. Bu piklerin konumu modifiye elektrodun aynı ortamdaki ikinci pikinin konumunda (+0,50 V)'dır. Üçüncü kez DA eklemesinden sonra aynı ortamda herbiri 50'şer μ L olan UA eklenmesiyle $E_p=0,59$ V'da pikler gözlemlendi. Bu pikler DA piklerine kıyasla daha dar olmasına rağmen UA ve DA'nin birlikte bulunmaları halinde çıplak elektrotta DP voltametri ile belirlenmeyeceği sonucuna varıldı.

Kına modifiyeli elektrotta ise DA pikleri modifiye elektrot piklerinin altında kaldığı için gözlenememektedir. Üstelik, ardışık DA eklemelerinin pik yüksekliklerine bir etkisi olmadığı görülmüştür. DA bulunduğu ortama yapılan UA ardışık eklemelerinde ortaya çıkan pikler konum olarak DA piklerine kıyasla daha pozitif potansiyel aralığında (+0,00 V) ortaya çıkmaktadır. Pikler oldukça geniştir. Kına modifiyeli elektrodun DA ve UA'nin bulunduğu ortamda bu iki test maddesinin gerek pik yükseklikleri gerekse pik konumları itibarıyla DP voltametri ile birlikte tayin edilmelerine imkan vermediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.16. Çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (kırmızı) pH=7, 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları

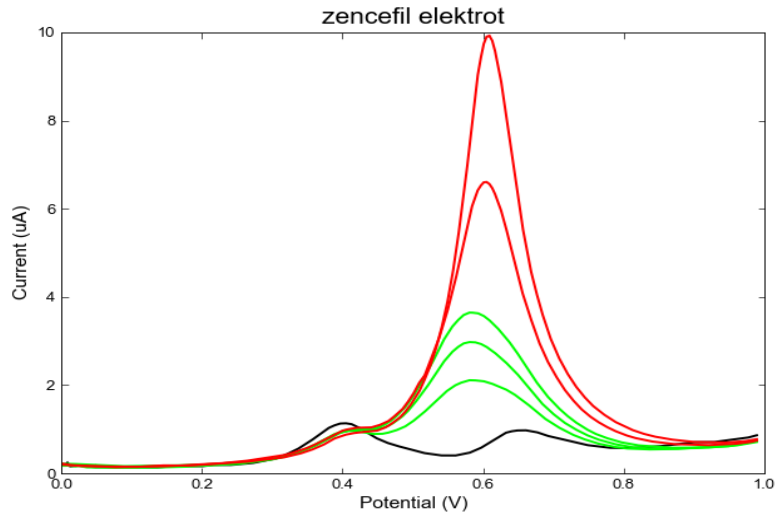


Şekil 4.17. İlk üç ölçümde 50 μ L artan DA ve sonraki iki ölçümde 50 μ L artan UA miktarlarına bağlı çıplak (siyah) ve kına modifiyeli elektrodun (kırmızı) pH=7 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları

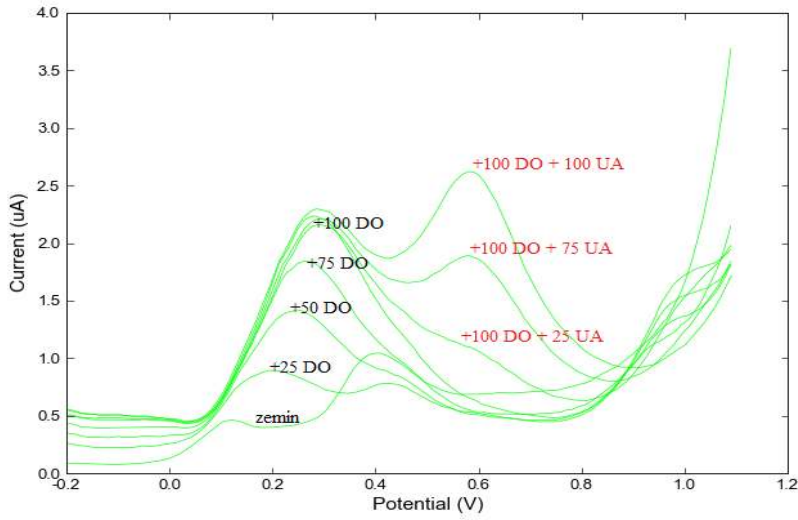
Çıplak elektrotta DA +0,15 V'da gittikçe artan miktarlara paralel olacak şekilde şiddetleri artan pikler vermektedir. Aynı çözeltiye UA eklendiğinde oldukça yayvan, adeta DA pikinin kuyruğu şeklinde ortaya çıkan şiddetleri oldukça düşük

UA pikleri görülmektedir. Pik konumları itibariyle bir ayırma mümkün gibi gözükmeyle birlikte, UA pik şekli nedeniyle, birlikte tayin olamayabileceği sonucuna varılmıştır.

Kına modifiye elektrotta ise DA kınanın kendi birinci pikinin konumunda (+0,22V) pikler vermektedir. Aynı çözeltiye UA eklendiğinde kınanın ikinci yükseltgenme pikinin olduğu konumda ve ardışık olarak eklenen UA miktarları ile şiddeti değişmeyen ve pik şiddeti oldukça düşük UA pikleri vardır. DA ve UA piklerinin kına modifiyeli elektrodun birinci ve ikinci yükseltgenme piklerinin bulunduğu konumlarda ortaya çıkması ve UA'ın pik şeklinin belirgin olmaması ve pik şiddetinin çok küçük olması nedeniyle bu iki test maddesi aynı çözeltide birlikte iken tayinlerinin mümkün olamayacağı sonucuna varılmıştır.

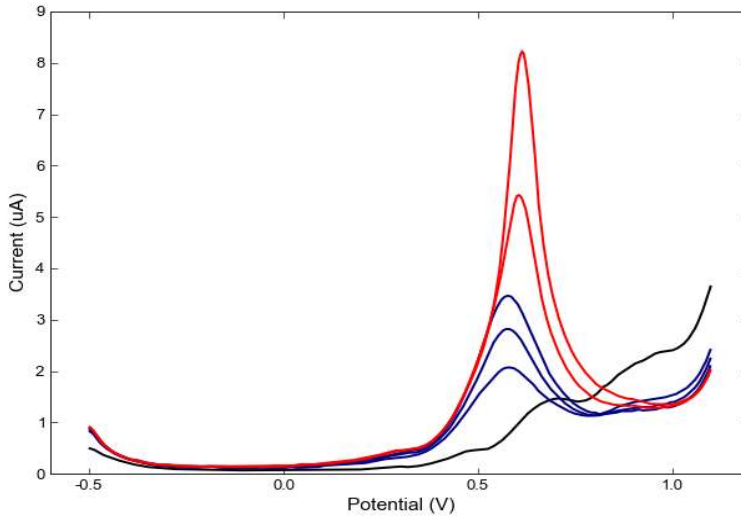


Şekil 4.18. İlk üç ölçümde artan DA (yeşil) ve sonraki ölçümlerde artan UA (kırmızı)miktarlarına bağlı zencefil modifiyeli elektrodun (siyah) pH=2 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları

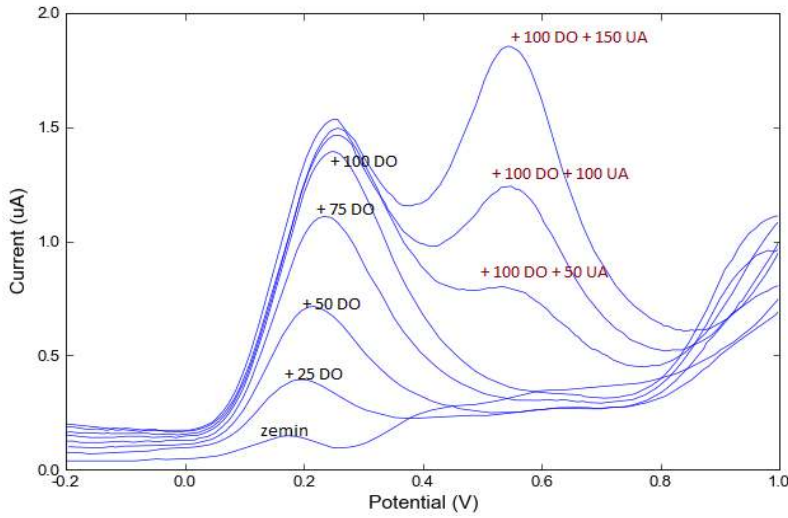


Şekil 4.19. Zencefil modifyeli elektrodun zeminde, artan DA ve UA miktarlarına göre pH=7 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramı

Zencefil modifyeli elektrot ile DA ve UA pH=2 PBS tamponunda aynı konumda (+0,62 V) ve çözeltideki derişimleri ile orantılı pikler vermektedir. Piklerinin konumu çıplak elektroda kıyasla daha pozitif potansiyeldedir. Pikler kına modifyeli elektrotta olduğu gibi zencefilin kendi pikleri altında kalmamaktadır. pH=7 PBS tamponunda DA pik konumu, pH=2'ye kıyasla daha negatif potansiyele kaymıştır.



Şekil 4.20. İlk üç ölçümde artan DA (mavi) ve sonraki ölçümlerde artan UA (kırmızı) miktarlarına bağlı zerdeçal modifiyeli elektrodun (siyah) pH=2 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramları



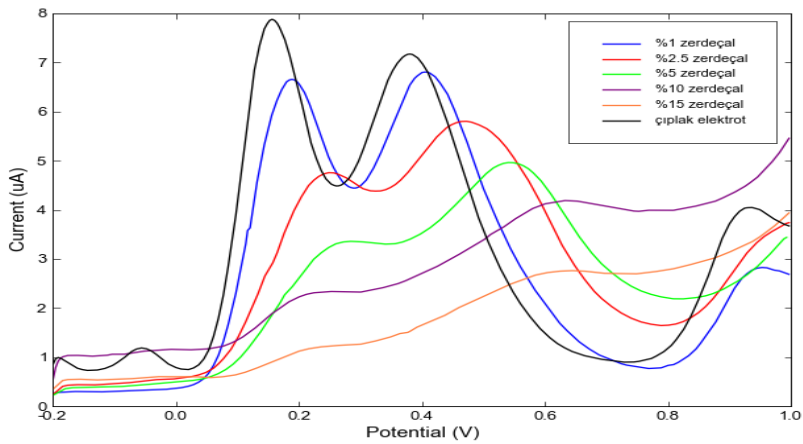
Şekil 4.21. Zerdeçal modifiyeli elektrodun zeminde, artan DA ve UA miktarlarına göre pH=7 0,1 M PBS tamponunda DP voltamogramı

Zerdeçal modifiyeli elektrot ile pH=2 PBS tamponunda DA ve UA aynı konumda (+0,60 V) ve çözeltideki derişimleri ile orantılı pikler vermektedir. Piklerin konumu çıplak elektroda kıyasla daha pozitif potansiyeldedir. pH=7 PBS

tamponunda DA pik konumu, pH=2'ye kıyasla daha negatif potansiyele kaymıştır. UA'nın artan UA derişimleri ile, DA piki büyük ölçüde örtüşmesine rağmen, ayrı bir pik olarak ortaya çıkabileceği tahmin edilmektedir.

Özellikle UA eklemeye devam edilmesi halinde UA'e ait piklerin daha belirgin hale gelmesiyle bu iki test maddesini zencefil ve zerdeçal modifiye elektrotlarda pH=7 PBS tampon ortamında birlikte tayin edilmesinin mümkün olabileceği düşünülmektedir. Nitekim bu düşüncüyü test etmek üzere yapılan deneylerde iki test maddesinin bu iki modifiye elektrottaki pik konumlarının birlikte tayin etmeye imkan verecek kadar farklı olduğu görülmüştür.

Karbon pasta matriksindeki modifikasyon ajanının miktarının DA ve UA'nın birlikte bulunduğu bir ortamda piklerin mutlak ve bağıl şiddetlerini varsa kaymalarını ve pik seperasyonlarını gözlemek amacıyla zerdeçal modifiye elektrottaki zerdeçal kütle yüzdeleri %1, %2.5, %5, %10 ve %15 olacak şekilde hazırlanan karbon pasta elektrotlarla pH=7 PBS tampon ortamında DP voltamogramları alındı. İki test maddesinin başlangıçtaki derişimleri zerdeçalın kütle yüzdesi 1 iken eşit pik yükseklikleri verecek şekilde ayarlandı. Bu derişimler DA ve UA test maddeleri için 1.5×10^{-4} M'dır.



Şekil 4.22. Zerdeçalın farklı % modifikasyon ajanı (%1, %2.5, %5, %10, %15) oranlarında derişimleri 3×10^{-4} M DA ve UA test maddelerinin pH=7 0,1 M PBS tamponunda değişen diferansiyel puls voltamogramları

Dopamin ve ürik asitin, karbon pastadaki artan kütle yüzdesine bağlı olarak, voltamogramlarda ölçülen pik konum ve şiddetleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1. Zerdeçalın farklı yüzde modifikasyon ajanı oranlarında derişimleri 3×10^{-4} M DA ve UA test maddelerinin E_p ve I_p değerlerindeki değışimler

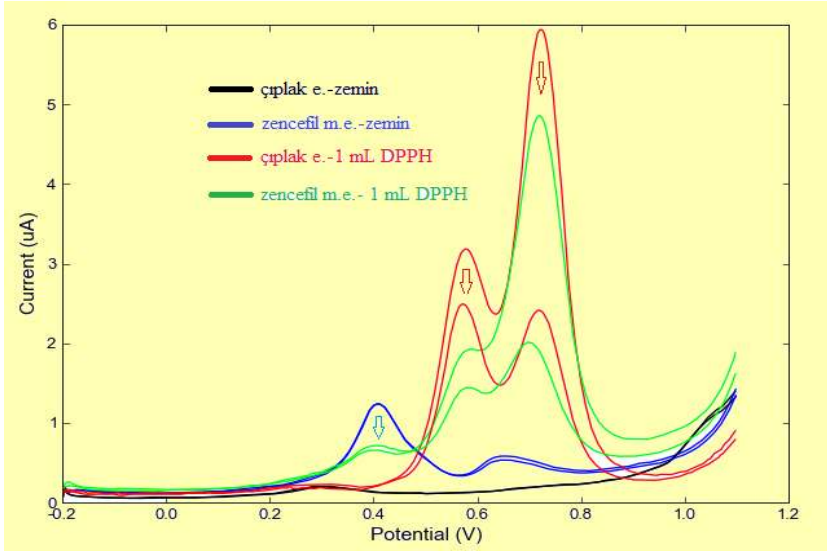
zerdeçal yüzdesi	Dopamin		Ürik asit		ΔE
	E_p/V	$(I_p)DA$ (nA)	E_p/V	$(I_p)UA$ (nA)	
1%	0.188	3830	0.404	3322	0.216
2.5%	0.228	1462	0.472	2304	0.244
5%	0.284	707	0.544	2115	0.260
10%	-	-	0.572	4648	-
15%	-	-	0.636	568	-

Modifikasyon ajanı kütle yüzdesi arttıkça:

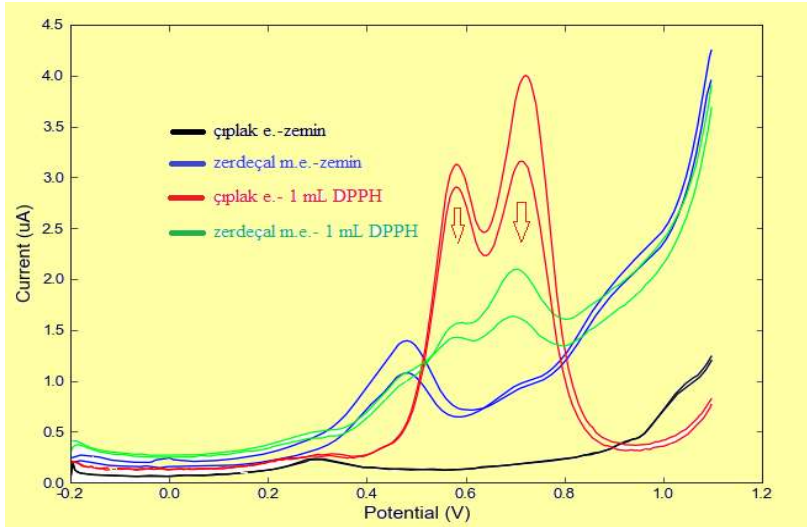
- 1) Her iki test maddesinin pik şiddetleri azalmaktadır. Ancak DA pikindeki azalma daha fazladır.
- 2) Her iki pikin konumu daha pozitif potansiyellere kaymıştır.
- 3) Pikler yayvanlaşmakta ve bu nedenle pik rezolüsyonu düşmektedir. Nitekim zerdeçal kütle yüzdesi %10'dan büyük olması durumunda iki türe ait pikleri almamak uygundur.

4.3. Zencefil ve Zerdeçal Modifiyeli elektrotların DPPH Eklenen Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışları

Kütle yüzdesi %5 olan zencefil ve zerdeçal modifiyeli karbon pasta elektrotlarla pH=2 PBS ortamında 10^{-3} M DPPH içeren çözelti varlığında alınan DP voltamogramlar aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.23.Zeminde çıplak (siyah) ve zencefil (mavi) modifiyeli elektrotlarla, 10^{-3} M DPPH test çözeltisi içinde çıplak (kırmızı) ve zencefil (yeşil) modifiyeli elektrotlarla pH=2 0,1 M PBS tamponunda diferansiyel puls voltamogramlar



Şekil 4.24.Zeminde çıplak (siyah) ve zerdeçal (mavi) modifiyeli elektrotlarla, 10^{-3} M DPPH test çözeltisi içinde çıplak (kırmızı) ve zerdeçal (yeşil) modifiyeli elektrotlarla pH=2 0,1 M PBS tamponunda diferansiyel puls voltamogramlar

Zencefil ve zerdeçal modifiyeli karbon pasta elektrotlarda, DPPH'in 1. ve 2. piklerinin konum ve şiddetleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.2.Zeminde çıplak ve zerdeçal modifiyeli elektrotların, 10^{-3} M DPPH test çözeltisi içindeki 1. ve 2. piklerinde gözlemlenen E_p ve I_p değerlerine bağlı değişimler

10 ⁻³ M DPPH eklenen	1.PİK		2.PİK	
	E_p/V	$(I_p)/nA$	E_p/V	$(I_p)/nA$
çıplak elektrot	0.576	1466	0.720	4295
zencefil modifiye elektrot	0.588	207	0.720	3408
zerdeçal modifiye elektrot	0.569	Çok düşük	0.704	506

Her iki elektrotta da zeminde +0,4 V civarında çıkan 1. oksidasyon piki elektroliz ortamında DPPH eklendiğinde azalmakta, kaybolmaktadır.

Bu pH değerinde her iki modifiye elektrodun zemin çözeltisinde çıplak elektrotla ikinci oksidasyon piki gözlenmektedir. İkinci oksidasyon pikinin şiddeti birinciden daha yüksektir. Modifiyeli elektrotlarla DPPH'a ait bu iki pik halen gözlenmekle birlikte her ikisinin de şiddeti azalmıştır.

Yani, zencefil ve zerdeçaldaki etken maddeler DPPH piklerinin küçülmesine neden olmaktadır. Bu durum, bu iki bitkideki etken maddelerin antioksidan karakterde olması ve DPPH ile açıklanmasıyla açıklanabilir.

Bu etken maddeler daha önce belirtildiği gibi zencefilde girgerol ve shagoal, zerdeçalda ise kurkumindir.

5. SONUÇLAR

Bu tezin giriş bölümünde belirtildiği gibi voltametrik elektrotların elektrokimyasal modifikasyonu amaçları şöyle sıralanabilir:

- Elektrotta immobilize edilmiş moleküller yardımıyla elektrot tepkimelerinin gerçekleşeceği bir ortam hazırlamak.
- Katalitik etkinin gerçekleşmesini sağlamak.
- Elektrotların yüzey özelliklerini değiştirmek ve böylece interferantların elektrotta ulaşmasını engellemek.
- Sıyırma analizlerinde önderiştirmeyi sağlamak.

Modifikasyonda sıklıkla kullanılan yöntemler:

- Modifikasyon ajanının ıslak adsorpsiyon ile elektrot yüzeyine adsorbe edilmesi.
- Modifikasyon ajanının elektroaktif olması halinde elektrolitik yükseltgeme veya indirme ile elektrot yüzeyinin kaplanması.
- Grafit tozunun modifikasyon ajanı ile belli kütle oranında karıştırılarak karbon pasta elektrotların hazırlanması.

Toz veya jel halindeki kimyasalların veya biyolojik dokuların grafit tozu ile karıştırılarak elektrot hazırlanması, yukarıdaki yöntemlerden en pratik olanıdır.

Karbon pasta elektrotların enzim, ko-enzim veya bu enzimleri içeren dokularla modifiye edilerek voltametrik biosensör tasarımlarının literatürde sayısız örneklerine rastlamak mümkündür. Ancak, bu çalışmada modifikasyon amacıyla kullanılabilecek ajanlar, yani, kına, zencefil ve zerdeçal ilk kez denemektedir. Bu dokuların yapısında doğal olarak organik bileşiklerin, bazı test maddelerinin elektrokimyasal davranışları üzerine etkileri araştırılarak elektrokatalitik etkiye neden olup olmayacakları gösterilmeye çalışılmıştır.

Her üç biyolojik ajan ile modifiye edilmiş elektrotlarda test maddeleri olarak seçilen dopamin ve ürik asit piklerin, çıplak, yani modifiye edilmemiş elektrotla kıyasla, daha negatif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Yani bir kataliz etkisinden bahsedilebilir. Ancak, test maddelerinin ikili karışımlarında ümit edilen bir pik separasyonu gözlenmemiştir. Aksine, test maddeleri olan ürik asit ve dopamin pik konumları, çıplak elektrotla kıyasla birbirine yaklaşmış ve bu iki

maddenin yan yana bulunmaları halinde analitik tayinlerinin mümkün olmayacağı görülmüştür. Üstelik, biyolojik dokulardaki elektroaktif maddelerin neden olduğu pikler, test maddelerin piklerinin görülmemesine, yani test maddeleri piklerinin, kına, zencefil veya zerdeçalın kendi piklerinin altında kalmasına sebep olmaktadır.

DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) antioksidan kapasite tayini için kullanılan kuvvetli bir radikal süpürücüdür. DPPH çözeltisinin çıplak elektrotla alınan voltamogramında ortaya çıkan iki pikin şiddetleri, bu iki pik zencefil ve zerdeçal ile modifiye edilmiş elektrotlarda gözlenmekle birlikte, şiddetleri oldukça azalmıştır. Bu gözlem, bu iki maddedeki bazı organiklerin antioksidan karattrelerde olması ile açıklanmıştır.

Çıplak veya modifiye elektrotların, test maddelerinin elektrolizinden önce anodik veya katodik potansiyellerde şartlandırılması halinde test maddelerinin şartlandırılmış elektrotlarda daha farklı sonuçlar vereceği ümit edilebilir.

Grafitin toz halindeki bitkisel doku ile karıştırılarak karbon pasta hazırlanmasında, pastanın homojen olması için azami gayret sarfedilmesine rağmen, iki tuzun (grafit ve bitkisel doku) büyüklüklerinin eşit olmaması durumunda arzulanan homojenize sağlanamayabilir. Bu durum, bu pastalarla hazırlanmış elektrotların yanıtlarındaki tekrarlanabilirliği düşük olmasına neden olacaktır. Toz halinde bitkise doku yerine saflığından emin olunan, hem bağlayıcı hemde modifikasyon ajanı olarak kullanılması ile hazırlanacak pasta elektrotlarla tekrarlanabilirliğin iyileşebileceği tahmin edilebilir.

KAYNAKLAR

- Aihua Liu, Itaru Honma, Haoshen Zhou. 2007. Simultaneous voltammetric detection of dopamine and uric acid at their physiological level in the presence of ascorbic acid using poly(acrylic acid)-multiwalled carbonnanotube composite-covered glassy-carbon electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, 23:74–80.
- Ak, T. and Gülçin, İ. 2008. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. **Chemico-Biological Interactions**, 174, 27–37.
- Ammon, H. P. T., Anazoda, M. I., Safayhi, H., Dhawan, B. N. and Srimal, R. C. 1992. Curcumin: A potent inhibitor of Leukotriene B4 formation in rat peritoneal polymorphonuclear neutrophils (PMNL). **Planta Medica**, 58, 26-28.
- Auddy, B., Ferreira, M., Blasina, F., Lafon, L., Arredondo, F., Dajas, F., Tripathi, P.C., Seal, T. and Murkerjee, B. 2003. Screening of antioxidant activity of three Indian medicinal plants, traditionally used for the management of neurodegenerative diseases. **Journal of Ethnopharmacology**, 84, 131-138.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. Electrochemical methods, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., 833 p. New York.
- Bond, A.M. 1980. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Champe, P.C., Harvey, R. A. 1994. Nucleotide Metabolism In: Biochemistry., Lippincott's Illustrated Reviews, Lippincott Company, 343-356.
- Chuanyin Liu, Guanghan Lu, Lingyan Jiang, Liping Jiang, Xiangchun Zhou, 2006. Study on the Electrochemical Behavior of Dopamine and Uric Acid at a 2-Amino-5-mercapto-[1,3,4] Triazole Self-Assembled Monolayers Electrode. **Electroanalysis**, 18:291 – 297.
- Dantzler W.H. 1996. Comparative Aspects of Renal Urate Transport. **Kidney Int.**, 49:1549-1551.

- Deletioğlu, D. 2009. Bazı polimerik schiff bazlarının elektroanalitik amaçlarla kullanımı. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 147.
- Elena Popa, Yoshinobu Kubota, Donald A. Tryk, and Akira Fujishima. 2000. Selective Voltammetric and Amperometric Detection of Uric Acid with Oxidized Diamond Film Electrodes. **Anal. Chem.**, 72:1724-1727.
- Fagan, D.T., Kuwana, T. 1985. Vacuum Heat Treatment for Activation of Glassy Carbon Electrode. **Anal. Chem.**, 567, 2759-2763.
- Fang Ye, Junmin Nan, Lishi Wang, Yan Song, Kuang-Bum Kim. 2008. The ultrasonic electropolymerization of an 5-[*o*-(4-bromine amyloxy)phenyl]-10,15,20-triphenylporphrin (*o*-BrPETPP) film electrode and its electrocatalytic properties to dopamine oxidation in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, 53:4156–4160.
- Henden, E., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N. 2001. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, 151-160, İzmir.
- Jayaprakasha, G.K. Jagan, L. and Sakariah, K.K. 2005. Chemistry and biological activities of *C. longa*. **Trends in Food Science & Technology**, 16, 533–548.
- Khanna, N.M. 1999. Turmeric – Nature’s precious gift. *Curr. Sci.* 76: 1351–6.
- Miquel, J., Bernd, A., Sempere, J. M., Diaz-Alperi, J. and Ramirez, A. 2002. The curcuma antioxidants: pharmacological effects and prospects for future clinical use. A review. **Archives of Gerontology and Geriatrics**, 34, 37-46.
- Mo, J. W., Ogorevc, B. 2001. 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.**, 73:1196-1202.

- Mohammad Mazloun-Ardakani, Hadi Beitollahi, Bahram Ganjipour, Hossein Naeimi, Maryam Nejati.2008. Electrochemical and catalytic investigation of dopamine and uric acid by modified carbon nanotube paste electrode.**Bioelectrochemistry**,75:1-8.
- My Khuhawar, Ad Rajper, Fma Rind. 2006. Spectrophotometric and liquid chromatographic determination of dopamine from pharmaceutical preparations usin acetyl acetone as derivatizing reagent.**Pak. J.Pharm.Sci.**,19:286-289.
- Özkan, S.A. , Biryol, İ. Şentürk, Z. 1994. An Activation Method for Glassy Carbon Electrode. **T. J. Chem.**, 18, 34-38.
- Po Wang, Yongxin Li, Xue Huang, Lun Wang.2007. Fabrication of layer-by-layer modified multilayer films containing choline and gold nanoparticles and its sensing application for electrochemical determination of dopamine and uric acid, **Talanta**,73:431–437.
- Roch-Ramel, F., Guisan B. 1999. Renal transport of urate in humans, **News Physiol. Sci.**,14:80-84.
- Sharma, N., Richman, E. 2005. Parkinson's disease and the family: A new Guide, **Harvard University Press**, 222.
- Sharma, O. P. 1976. Antioxidant activity of curcumin and related compounds. **Biochemical Pharmacology**, 25, 1811–1812.
- Soundappan Thiagarajan, Tsung-Hsuan Tsai, Shen-Ming Chen. 2009.Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, **Biosensors andBioelectronics**,24:2712–2715.
- Tunçel, T., Bergisadi, M., Akın, L., Otuk, G., Kuşcu, İ. 1996. IIn-Vitro and In-Vivo Studies on Micro Capsules and Tabletted Micro Capsules Cephradine, **Pharmazie**, 51, 168-171.

- Tural ve diğ. Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertas, F.N. 2003. Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir. 132-144.
- Wang, I., Hutehins, L.D. 1985. Activation of Glassy Carbon Electrodes by Alterning Current Electrochemical Treatment. **Anal. Chem. Acta**, 167, 325-334.
- Wightman, R. M., May, L.J., Michael, A.C. 1988. Detection of dopamine Dynamics in the brain, **Anal. Chem.**, 60:769-779.
- Xiaojing Zhu, Xiaoxia Ge and Chongqiu Jiang. 2007. Spectrofluorimetric Determination of Dopamine Using Chlorosulfonylthenoyltrifluoroacetone–Europium Probe, **Journal of Fluorescence**, 17:655-661.
- Xiaomei Cao, Liqiang Luo, Yaping Ding, Dawang Yu, Yibo Gao, Ye Meng. 2009. Simultaneous determination of dopamine and uric acid on nafion/sodium dodecylbenzenesulfonate composite film modified glassy carbon electrode, **J. Appl. Electrochem.**, 39:1603–1608.
- Xue HUANG, Yongxin LI,† Po WANG, and Lun WANG. 2008. Sensitive Determination of Dopamine and Uric Acid by the Use of a Glassy Carbon Electrode Modified with Poly(3-methylthiophene)/Gold Nanoparticle Composites, **Anal. Sci.**, 24:1563-1568.
- Yang Liu, Zhi Ying Li, Jing Hong Li. 2005. Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid on the IrO₂-Ta₂O₅ Type DSA Electrode, **Chinese Chemical Letters**, 16:64-66.
- Yeh, W. 2008. Voltammetry and flow-injection amperometry for indirect determination of dopamine, **Electrochemistry Communications**, 10:66-70.
- Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümental Analiz. Hacettepe Üniversitesi Yayınları 1. Baskı, 352.
- Yuqing Zhao, Junyue Bai, Liang Wang, XuHong E., Pengfei Huang, Hongjing Wang, Liying Zhang. 2006. Simultaneous electrochemical determination of

uric acid and ascorbic acid using L-Cysteine selfassembled gold electrode, **Int. J. Electrochem. Sci.**,1:363-371.

Zahra Nasri and Esmaeil Shams.2009. Application of silica gel as an effective modifier for the voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid, **Electrochimica Acta**,54:7416-7421.

Zheng Yu, LIN, Xiang-Qin.2008. Simultaneous Detection of Dopamine and Uric Acid under Coexistence of Ascorbic Acid with DNA/Pt Nanocluster Modified Electrode, **Chinese Journal of Chemistry**,26:898-904.

Zuman P., Brezina, M. 1962. Polarographic Analysis in Pharmacy. Progress in Polarography. Vol. 2th Ed.P. Zuman, I.M. Kolthoff, New York, Intersence Publishers.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşe Nur YAVAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : Söke / 05.05.1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi (2007-2011) : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi (2011-2014) : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

Katıldığı Projeler : Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları ile Modifikasyonu ve Elektrokataliz Özelliklerinin İncelenmesi, BAP Projesi, FEF-13025, 2013

YAPTIĞI STAJLAR

2009 Yaz Dönemi Aydın Ticaret Borsası Laboratuvarı (AYTB)

2010 Yaz Dönemi 21. Bölge Müdürlüğü Devlet Su İşleri Laboratuvarı (DSİ)

ALDIĞI SERTİFİKALAR

27-28 Mart 2010 TS EN ISO 22000-2005 Gıda Güvenliği Yönetimi Sistemi (HACCP)

1-2 Nisan 2011 TS EN ISO 9001:2008 Kalite Kontrol Yönetim Sistemi

15-16 Mayıs 2011 Gıda İşletmelerinde Sorumlu Yöneticilik Sertifikası

İLETİŞİM

E-posta adresi : aysenur_yavas@hotmail.com

nur.ayse.yavas@gmail.com