

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE TUNGSTEN
NANOPARÇACIKLAR İLE MODİFİYE EDİLEN BİR CAMSI KARBON
ELEKTROT İLE ASKORBİK ASİT, METİLDOPA VE PARASETAMOL'UN
EŞ ZAMANLI TAYİNİ**

Burcu SÜLE

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2015**

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU danışmanlığında Burcu SÜLE'nin hazırladığı “Çok duvarlı karbon nanotüp ve tungsten nanoparçacıklar ile modifiye edilen bir camı karbon elektrot ile askorbik asit, metildopa ve parasetamol'un eş zamanlı tayini” konulu bu çalışma 19.10.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU

Üye : Doç. Dr. Gamze BARIM

Üye : Doç. Dr. Mahmut ULUSOY

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığı ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
SİMGELER DİZİNİ	v
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimyasal Biyosensörler	1
1.1.1. Potansiyometrik Sensörler.....	2
1.1.2. Amperometrik sensörler.....	2
1.2. Karbon nanotüp (CNT).....	3
1.3. Nanoparçacıklar	3
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM	7
3.1. Materyal.....	7
3.2. Yöntem	7
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	8
4.1. AA molekülünün elektrokimyasal davranışı.....	8
4.2. Parasetamol molekülün elektrokimyasal davranışları.....	9
4.3. Metildopa molekülünün voltametik davranışı	11
4.4. AA, MD ve PAR moleküllerinin eş zamanlı tayinleri	12
5. SONUÇLAR	16
KAYNAKLAR.....	17
ÖZGEÇMİŞ	19

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE TUNGSTEN NANOPARÇACIKLAR İLE MODİFİYE EDİLEN BİR CAMSI KARBON ELEKTROT İLE ASKORBİK ASİT, METİLDOPA VE PARASETAMOL'UN EŞ ZAMANLI TAYİNİ

Burcu SÜLE

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU
Yıl: 2015, Sayfa:19

Bu çalışmada, camsı karbon elektrotları karbon nanotüp ve tungsten ile modifiye edilerek askorbik asit (AA), metildopa (MD) ve parasetamol'un (PAR) eş zamanlı saptanmasına uygulanmıştır. Elde edilen modifiye elektrot AA, MD ve PAR moleküllerinin yükseltgenmesine önemli oranda katalitik bir etki göstermiştir. Ayrıca, AA, MD ve PAR moleküllerine ait sinyalin akım miktarında artış meydana gelmiştir. Önerilen elektrot ile AA, MD ve PAR molekülü seçimli olarak saptanmıştır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, akım-konsantrasyon ilişkisinin AA için 1.6×10^{-5} ile 3.5×10^{-5} M; MD için, 6×10^{-5} ile 7×10^{-6} M ve PAR için, 6×10^{-5} ile 7×10^{-6} M aralığında doğrusal olduğu belirlenmiştir. Saptama sınırları ise, AA için 1×10^{-7} M MD için 5×10^{-8} M ve PAR için 5×10^{-8} M olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Askorbik asit, metildopa, parasetamol, karbon nanotüp, nanoparçacık

ABSTRACT

MSc Thesis

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ASCORBIC ACID, METHYLDOPA AND PARACETAMOL IN USING A GLASSY CARBON ELECTRODE MODIFIED WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AND TUNGSTEN NANOPARTICLES

Burcu SÜLE

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ASLANOGLU
Year: 2015, Page:19

In this study, glassy carbon electrodes were modified with carbon nanotubes and nanoparticles of antimony tin oxide for the simultaneous determination of ascorbic acid (AA), methyl dopa (MD) and paracetamol (PAR). The modified electrode obtained exhibited a high catalytic affect towards the oxidation of AA, MD and PAR and a drastic enhancement in current responses. It was shown that proposed electrode enabled the selective detection of AA, MD and PAR. The calibration study using the cyclic voltammetry indicated that the current-concentration profiles were linear over the range from 1.6×10^{-5} to 3.5×10^{-5} M for AA, 6×10^{-5} to 7×10^{-6} M for MD and 6×10^{-5} to 7×10^{-6} M for PAR. Detection limits were 1×10^{-7} M, 5×10^{-8} M, 5×10^{-8} M for AA, MD and PAR respectively.

KEY WORDS: Ascorbic acid, methyl dopa, paracetamol, carbon nanotubes, nanoparticles

TEŐEKKÖR

Tezimin hazırlanmasında, hem teorik ve hem de deneysel olarak büyük yardımlarını gördüğüm danışmanım Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'na çok teşekkür ederim. Ayrıca, laboratuardaki arkadaşlarım Şehriban DÜZMEN, Tuğçe TEKER'e deneylerdeki yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Son olarak, desteğini daima gösteren eşim ve aileme teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Karbon nanotüp.....	5
Şekil 2. 6×10^{-6} M AA molekülünün yalnız GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.....	8
Şekil 3. 6×10^{-6} M AA molekülünün W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.....	9
Şekil 4. 1×10^{-6} M PAR molekülünün yalnız GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.....	10
Şekil 5. 1×10^{-6} M PAR molekülünün W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.....	10
Şekil 6. 2×10^{-5} M Metildopa molekülünün yalnız yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.....	11
Şekil 7. 2×10^{-5} M Metildopa molekülünün W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.	12
Şekil 8. AA, MD ve PAR moleküllerinin eş zamanlı artan konsantrasyonlardaki dönüşümlü voltamogramları. Askorbik asit konsantrasyonları: 1×10^{-6} M; 2×10^{-5} M; 3×10^{-5} M; 4×10^{-5} M; 5×10^{-5} M; 6×10^{-5} M; 7×10^{-5} M; 8×10^{-5} M; 9×10^{-5} M; 1.35×10^{-5} M. Metildopa konsantrasyonları: 5×10^{-6} M; 1×10^{-6} M; 1.5×10^{-6} M; 2×10^{-5} M; 2.5×10^{-6} M; 3×10^{-5} M; 3.5×10^{-6} M; 4×10^{-5} M; 6×10^{-5} M; 6×10^{-5} M. Parasetamol konsantrasyonları: 5×10^{-7} M; 1×10^{-6} M; 1.5×10^{-6} M; 2×10^{-5} M; 2.5×10^{-6} M; 3×10^{-5} M; 3.5×10^{-6} M; 4×10^{-5} M; 6×10^{-5} M moleküllerinin W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.	13
Şekil 9. AA' nın akım- konsantrasyon grafiği.....	14
Şekil 10. MD 'nin akım-konsantrasyon grafiği.....	14
Şekil 11. PAR' ın akım-konsantrasyon grafiği.....	15

SİMGELER DİZİNİ

PBS	Fosfat tampon çözeltisi
CV	Dönüşümlü Voltametri
CNT	Karbon Nano Tüp
W	Tungsten
MD	Metildopa
GCE	Camsı karbon elektrot
PAR	Parasetamol
AA	Askorbik Asit



1. GİRİŞ

1.1. Elektrokimyasal Biyosensörler

Bir enzim-elektrodu üzerine yapılan çalışmada ilk biyosensör Clark ve Lyons tarafından tanımlanmıştır.

Biyosensör için yapılan diğer bir araştırma Guilbault ve Montalvo'nun yaptığı çalışmada; biyolojik olarak tarif etmek molekülün diyaliz membranının ardındaki ana sensörün etrafında tutulduğu potansiyometrik üre elektrodudur. Bu elektrot da ilk nesil biyosensör olarak kabul edilmektedir.

İkinci nesil olarak adlandırılan biyosensör ise, biyoalgılama gerecinin immobilizasyonu, modifiye edilmiş transdüser ara birimlerinde yahut bunların transdüser yüzeyinde yalnız polimer matrisine ilave ederek çapraz bağlantılı reaktif maddeler ya da iki fonksiyonlu reaktif maddeler kullanılarak oluşturulmuştur. Karakteristik olarak, transdüser yüzey, biyoalgılama gereçlerinin ilave edilerek kimyasallar ile modifiye edilmiş olup ELISA (enzimilimli immün test) elektrotları bu gruba dâhil olmamaktadır.

Biyolojik materyalinin dâhili bir parçası haline gelen biyomolekül; üçüncü nesil biyosensörlere örnektir. Örneğin; yüzey plazmon rezonans biyosensörler (SPR, Surface Plasmon Resonance).

Biyoteknoloji ve nanoteknoloji ile daha fazla uzanımına sahip olması beklenen mikro nano veya biyonano elektromekanik sistemler dördüncü nesil biyosensörlerdir.

Biyoteknolojik gelişme, biyomoleküller ve biyomoleküller etkileşimlerinin daha da iyi anlaşılması, biyosensör teknolojisi moleküller tanımlama ve Birçok biyokimyasal tepkimenin elektronik ve optik teknolojisindeki sinyal işleme ve iletme güçlendirmesi marifetleri ile bütünleştirilmesini sağlamıştır.

Elektrokimyasal sensörler 2 kısımda incelenir.

1.1.1. Potansiyometrik Sensörler

Potansiyometri: Bir referans elektrodu ve yardımcı elektrodu ile kurulan bir elektrokimyasal düzenekte tespit edilen potansiyel değerleri etkisiyle bu düzenek çözeltisindeki cinslerin sayısal çözümlenmesine denilir.

Referans elektrodu, elektrokimyasal hücrede yardımcı elektrot ile sayısal çözümlenmesi yapılacak cinsin belirli konsantrasyondaki çözeltisi var olan bir membran ile çözümlenmesi yapılacak çözelti içerisinde ayrılan bir elektrotur. Çözümlenmesi yapılacak çözelti içerisine batırılan yardımcı elektrot ile referans elektrot arasında oluşan potansiyel değeri ile çözümlenmesi yapılan cinsin konsantrasyonu arasında logaritmik bağlantı bulunur. Bu düzenek, potansiyelinin tespiti esnasında bu elektrotlar arasında elverişli bir çevrim yardımı ile akımın akmaması sağlanır. İç ve dışta var olan çözeltilerde çözümlenmesi uygulanacak cinsin konsantrasyonu bakımından ayırım olursa membranın dış yüzeyi ile iç yüzeyinde bir potansiyel fark meydana gelir. Potansiyel farkın büyüklüğü membranın cinsine, çözeltide bulunan öteki bileşenlerin miktarına, çözümlenmesi yapılan cinse ve konsantrasyonuna bağlıdır.

1.1.2. Amperometrik sensörler

Amperometri: Bir yardımcı elektrod ile bir mikro referans elektrodu arasına dışarıdan denge geriliminden farklı bir gerilim uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada elektrotlar arasından bir akım meydana gelir. Bu metoda amperometri adı verilir. Referans elektrodunda yükseltgenen veya indirgenen madde bir artın, bir eksin veya yükü olmayan bir bileşik olabilir.

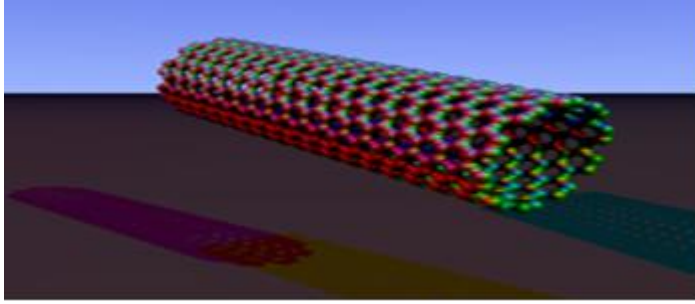
Amperometrik ölçümlerle yapılan sensörler gün geçtikçe dahada önem arz etmektedir. Oksijen elektrodu bu tür sensörler içerisinde en çok kullanılanı ve öncüsüdür. Clark'a göre, oksijen(O) sensörü; platin, altın veya gümüş katot, teflondan ve silikondan yapılmış bir gaz geçirgen membran ile kaplanmıştır. Bir gümüş anot ile katot arasına 1,5 volt batarya bağlanır. Bu elektrotlar arasından akan

akımı elektrotlar arasına bağlanan bir avometre ile ölçümü yapılır. Bu elektrot düzeneğinin batırıldığı çözeltilerde erimiş olan oksijen (O), öncelikle membrandan geçer, sonra katoda ulaşır ve en son olarak uygulanan gerilimde yükseltgenen hale geçer, yani indirgenir.

1.2. Karbon nanotüp (CNT)

Karbon Nanotüp, Uzaydaki dizilişinin uzunluk çap arasındaki oran $28 \times 10^6:1$ olan karbon elementidir. Bu aradaki oran diğer rastgele bir malzemenin sahip olduğundan da büyük bir orandır. Bir tabakalı (tek katmanlı) veya çok tabakalı (çok katmanlı) karbon nanotüpleri vardır.

Karbon nanotüplerin yapısını ifade edebilmek için en kolay biçim tek tabakalı bir tüp için Şekil 1' dir. Yalnız bir karbon atomundan meydana gelen bir grafen tabakasının, silindirik biçimde katlanarak uçlarının birleştirildiği ve grafen içindeki bağların aynısından meydana getirildiği farz edilirse bu yapı tek katmanlı bir karbon nanotüple aynı yapı olur.



Şekil 1. Karbon nanotüp

1.3. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, yapıları (amorf, kristalin, sferik, iğneli vs.) ve çeşitli boyutları olabilen on veya yüz atomdan ya da molekülden oluşan yapılardır. Bazı nanoparçacıklar günlük hayatımızda ticari olarak sıvı ya da kuru toz sıvı dispersiyonlar olarak bulunabilmektedir. İkinci yöntem ise, süspansiyon oluşturulacak şekilde nanoparçacıkları sulu ya da organik bir sıvının birleştirilmesiyle elde edilebilmektedir. Ayrıca, kimyasal katkı malzemelerinin

(sümfaktanlar, seyrelticiler) kullanılması ile karasız olmayan ve kararlı parçacık dispersiyonları oluşturulabilir.

Ticari olarak en fazla öneme sahip olan nanopartikülat malzemeler, çinko oksit (ZnO), alümina (Al₂O₃), demir oksit (Fe₃O₄, Fe₂O₃), silika (SiO₂), gibi metal oksitlerdir. Bununla birlikte günümüzde kullanılan hammaddenin nano yapısını koruyabilen ya da koruyamayan bileşenlerin ve aygıtların üretilmesi için dispersiyonlar ve nanoparçacık tozlar, kullanılmaktadır. Ancak karbon siyahı ya da fullerenler gibi karbon nanoparçacıkların ve metal nanoparçacıklarının gittikçe büyüyen pratik alanları vardır. Kimya aralığı nanoteknoloji olarak adlandırılan 41 Molekül boyutların birkaç on nanometreye kadar olduğu makromoleküler olduğu bilinmektedir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Askorbik asit (AA) doğal antioksidan ve yaşam sisteminde önemli bir vitamindir (De Tullio, 2012). AA kolajen oluşumunda önemli bir role sahiptir ve azaltılması yoluyla demir alımına yardımcı olur (Hallberg ve ark., 1989). Bu olağan soğuk algınlığı, akıl hastalığı, infertilite, kanser ve AIDS için bir yardımcı ilaç olarak kullanılır (Thomson ve ark., 2013).

AA, C vitamini olarak bilinen gerekli vitaminlerden biridir, antioksidan özelliği nedeniyle yoğun bir şekilde besinlerin hazırlanmasında ve ilaç olarak da kullanılır (Padayatty ve ark., 2003; Pisoschi ve ark., 2014).

Aynı zamanda C vitamini olarak adlandırılan Askorbik asit (AA), insan beslenmesinde önemli bir bileşendir. Bu çeşitli nörotransmitter aminler ile birlikte memeli beyinde sunulur. AA soğuk algınlığı, akıl hastalığı, infertilite, kanser ve AIDS'in önlenmesi ve tedavisi için kullanılmaktadır (Raouf ve ark., 2010; Zhou ve ark., 2013; Habibi ve ark., 2011).

AA metabolik ürünü olan oksalik asit böbreksel sorununa neden olur. AA eksikliği enfeksiyonlara karşı vücut direncini düşürücü, anemi, kollajen bozulması, cilt kanamalarda yol açar (Naidu, 2003). Ayrıca tiroid eksikliği ve erken yaşlanmaya neden olur (Moncayo ve ark., 2008). Öte yandan, AA yüksek gastrik(mide) tahrişe ve ishale yol açar (Mikirova ve ark., 2012). Eksikliğinde katarakt, iskorbüt, ateroskleroz ve diğer hastalıklara neden olabilir (Padayatty ve ark., 2003; Pisoschi ve ark., 2014).

Metildopa, [L-3- (3,4-dihidroksi-fenil) -2-metil-alanin] , bir katekolamin ve bir antihipertansif etkin maddesidir. Hipertansiyon kontrol kabiliyetine göre, yüksek kan basıncı yatıştırmak için kullanılır (Hoffman ve ark., 2001). Bu kan damarlarını sulandırarak yüksek tansiyonu düşürür (Sambrook ve ark., 2008).

(Metildopa dopamin içine L-DOPA metabolize edilen dopa dekarboksilaz bir rekabetçi inhibitörüdür (Kwan ve ark., 1976; Myhre ve ark., 1982).

Parasetamol (PAR) iyi bilinen bir ateş düşürücü, steroidal olmayan bir ve antienflamatuar ilaçlardır. Bu çoğunlukla bel ağrısı, baş ağrısı, kanser, eklem iltihabı, ameliyat sonrası durum ile ilişkili ağrılar ve aynı zamanda viral ve bakteriyel ateş için kullanılır (Koch-Weser, 1976; Nikles ve ark., 2005). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, kardiyovasküler hastalık arter sertleşmesi için bir önleyici olduğunu göstermektedir (Taylor ve ark., 1998).

PAR önerilen dozlar herhangi bir yan etkisi yoktur, ancak aşırı doz hepatoksisite ve nefrotoksisite gibi yan etkileri getirebilir (Wangfuengkanagul ve ark., 2002; Lorz ve ark., 2004). Aynı zamanda pankreas, karaciğer bozuklukları, deri döküntüleri ve enflamasyona neden olur (Dargan ve ark., 2002).

PAR'ın hidrolitik ürünü p-amino fenol (PAP) böbrekler ve vücudun fizyolojik büyümesi üzerinde yan etkilere sahiptir. PAP'ın vücuttaki tolerans alt sınırı 50 ppm'dir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Voltammetrik deneyler Epsilon (BAS elektroanalitik sistemler, ABD) voltammetrik cihaz kullanılarak yapıldı. Camsı Karbon elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanıldı. PAR, AA, MD, çözeltileri pH'ı 4.0 olan 10^{-3} M tamponda hazırlandı. Tungsten + karbon nanotüp klorofrom içinde hazırlandı.

3.2. Yöntem

Elektrokimyasal modifikasyondan önce, yalın camsı karbon elektrot, bir temizleme pedinde $0.05\mu\text{m}$ boyutundaki alümina ile temizlendi. Sonra saf su ile yıkandı ve % 50 HNO_3 ve % 50 aseton içeren çözeltiye daldırıldı. Sonra tekrar 10 dakika suda bekletildi. Sonra elektrot için 0.006g tungstens'den 0.05g karbon nanotüpten alınıp kloroformda hazırlandı ve elektroda 5ul damlatıldı. Elektrot, pH'ı 4.0 olan PBS içinde -0.6 V ile +0.8 V arasında ayrı ayrı dönüşümlü voltammetri uygulanıp 5 defa tarama yapılarak GCE aktifleştirildi.

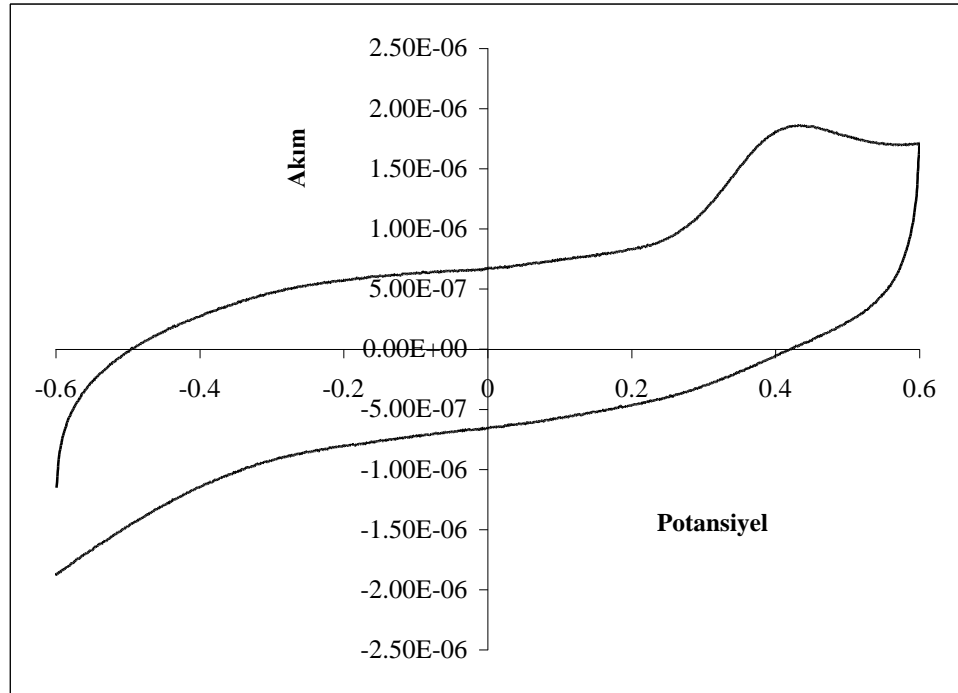
Daha sonra PAR için GCE, belirli bir konsantrasyonda pH'ı 4.0 olan 10^{-3} M PAR çözeltisine daldırıldı ve 0 V ile + 0.8 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltammetri ile kadar tarama yapıldı. Sonra AA için GCE, belirli bir konsantrasyonda pH'ı 4.0 olan 10^{-3} M AA çözeltisine daldırıldı ve -0.6 V ile + 0.6 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltammetri ile tarama yapıldı. Son olarak MD için GCE, belirli bir konsantrasyonda pH'ı 4.0 olan 10^{-3} M AA çözeltisine daldırıldı ve 0 V ile + 0.8 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltammetri ile tarama yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

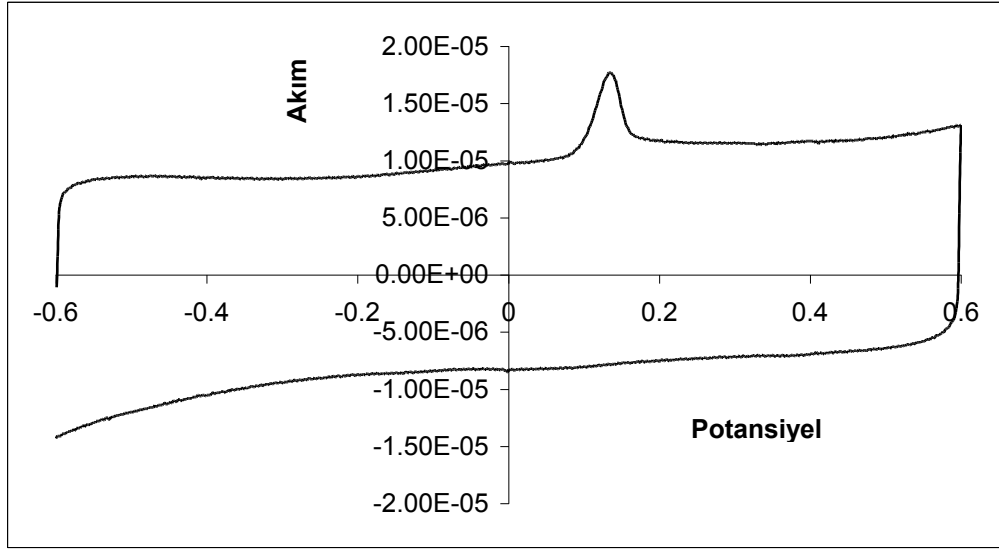
4.1. AA molekülünün elektrokimyasal davranışı

pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS'de, AA molekülünün yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı Şekil 1'de gösterilmiştir. Yalın camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde AA molekülü 0.398 V civarında bir yükseltgenme piki vermiştir. Elde edilen pik geniş ve zayıf bir piktir.

Buna karşın, pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS'de, W-CNTs/GCE yüzeyinde AA molekülüne ait dönüşümlü voltamogram Şekil 2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi karbon nanotüp (CNTs) ve tungsten nanoparçacıklarla (W) modifiye edilen GCE yüzeyinde AA molekülü 0.127 V civarında oldukça kesin ve düzgün bir yükseltgenme piki vermiştir. Bu durumda, önerilen elektrot yüzeyinde elektron transferi ve kütle transferi artmıştır. Ayrıca yalın elektrot ile karşılaştırıldığında hem AA molekülünün voltametrik davranışı düzelmiş ve hem de akım cevabında önemli bir artış olmuştur



Şekil 2. 6×10^{-6} M AA molekülünün yalın GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.



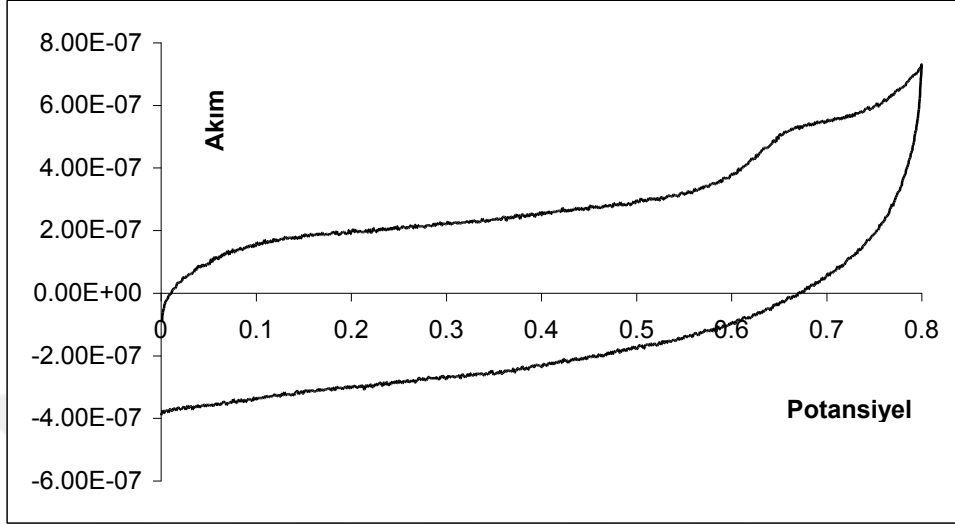
Şekil 3. 6×10^{-6} M AA molekülünün W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.

4.2. Parasetamol molekülün elektrokimyasal davranışları

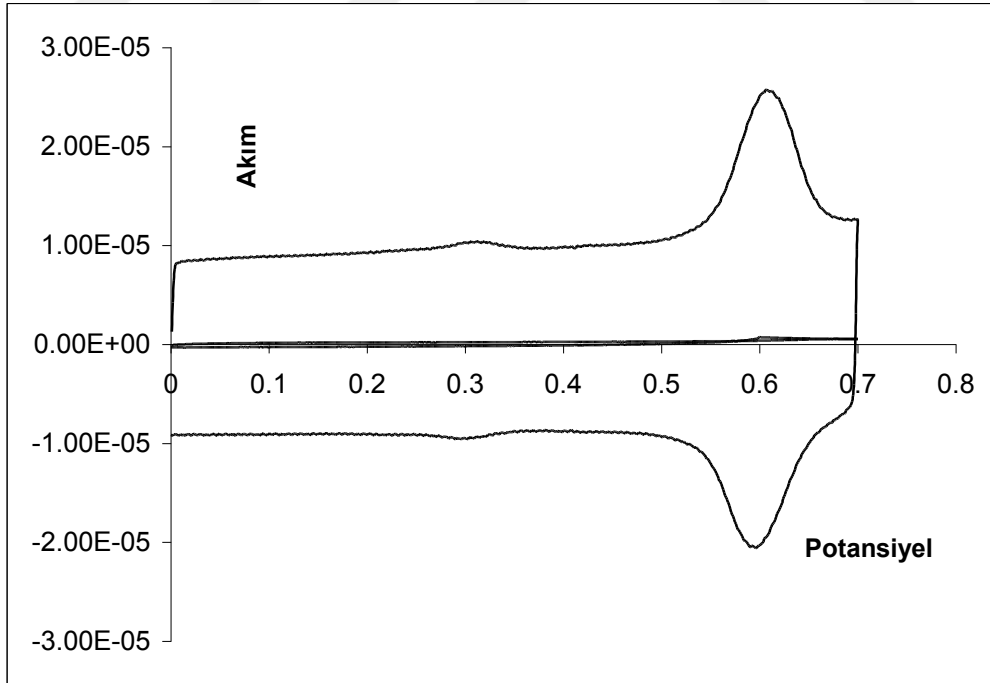
pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS'de, parasetamol (PAR) molekülünün yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı Şekil 4'de verilmiştir. Buna göre, yalın camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde PAR 0.6 V civarında bir yükseltgenme piki verirken, 0.25 V civarında ise bir indirgenme piki vermiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 0.35 V civarında olup, 2 elektron transferini gerçekleştirecek düzeyde değildir.

pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS'de, modifiye elektrot yüzeyinde PAR molekülünün ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi karbon nanotüp (CNTs) ve tungsten nanoparçacıklarla (W) modifiye edilen GCE yüzeyinde PAR molekülü 0.433 V civarında oldukça kesin ve düzgün bir yükseltgenme piki verirken, 0.423 V civarında ise bir adet düzgün indirgenme piki vermiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 10 mV civarındadır. Bu durum, W-CNTs/GCE yüzeyinde elektron transferinin oldukça hızlı olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Böylece PAR molekülü önerilen modifiye elektrot yüzeyinde 2 elektron ile yüksek ve indirgenmesini gerçekleştirmiştir. Ayrıca yalın elektrot ile

karşılaştırıldığında hem PAR molekülünün voltametrik davranışı düzelmiş ve hem de akım cevabında önemli bir artış olmuştur



Şekil 4. 1×10^{-6} M PAR molekülünün yalın GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.

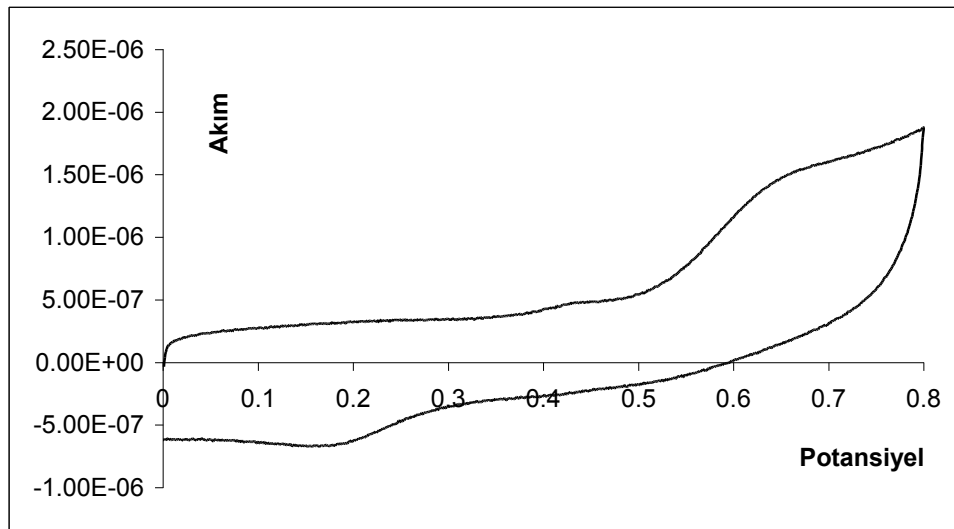


Şekil 5. 1×10^{-6} M PAR molekülünün W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.

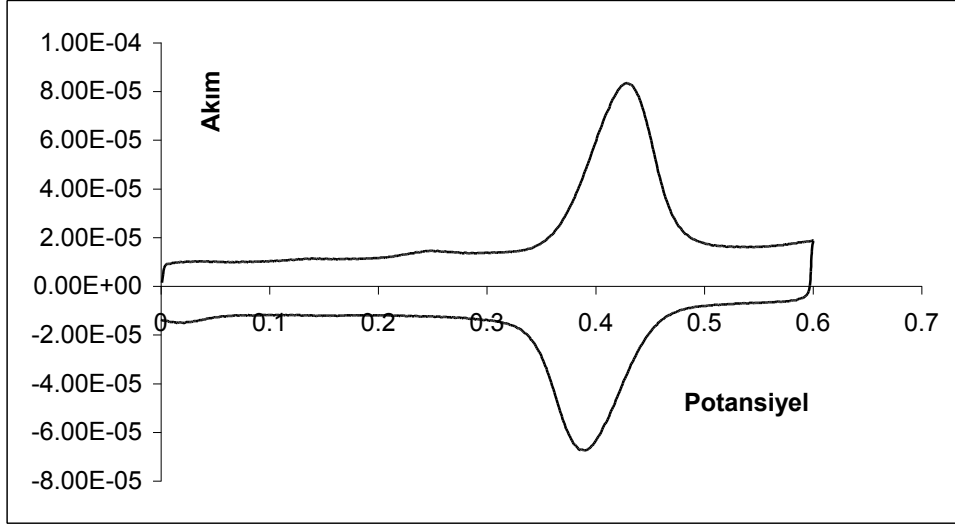
4.3. Metildopa molekülünün voltametrik davranışı

Metildopa molekülünün pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS'de, yalın elektrot yüzeyindeki voltamogramı Şekil 6'te verilmiştir. Buna göre, yalın camısı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde MD 0.65 V civarında bir yükseltgenme piki verirken, 0.18 V civarında ise bir indirgenme piki vermiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 0.47 V civarında olup, 2 elektron transferini gerçekleştirecek düzeyde değildir.

pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS'de, modifiye elektrot yüzeyinde MD molekülünün ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 7'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi karbon nanotüp (CNTs) ve tungsten nanoparçacıklarla (W) modifiye edilen GCE yüzeyinde MD molekülü 0.42 V civarında oldukça keskin ve düzgün bir yükseltgenme piki verirken, 0.39 V civarında ise bir adet düzgün indirgenme piki vermiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark 30 mV civarındadır. Bu durum, W-CNTs/GCE yüzeyinde elektron transferinin oldukça hızlı olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Böylece MD molekülü önerilen modifiye elektrot yüzeyinde 2 elektron ile yüksek ve indirgenmesini gerçekleştirmiştir. Ayrıca yalın elektrot ile karşılaştırıldığında hem MD molekülünün voltametrik davranışı düzelmiş ve hem de akım cevabında önemli bir artış olmuştur



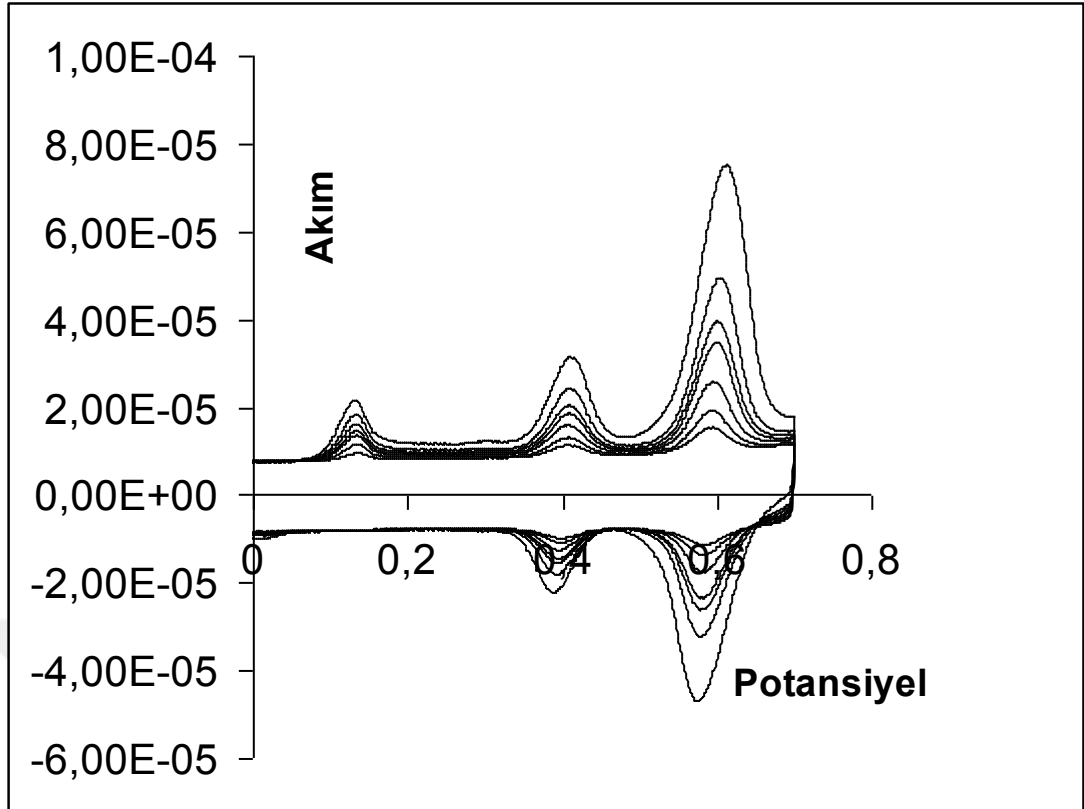
Şekil 6. 2×10^{-5} M Metildopa molekülünün yalın yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.



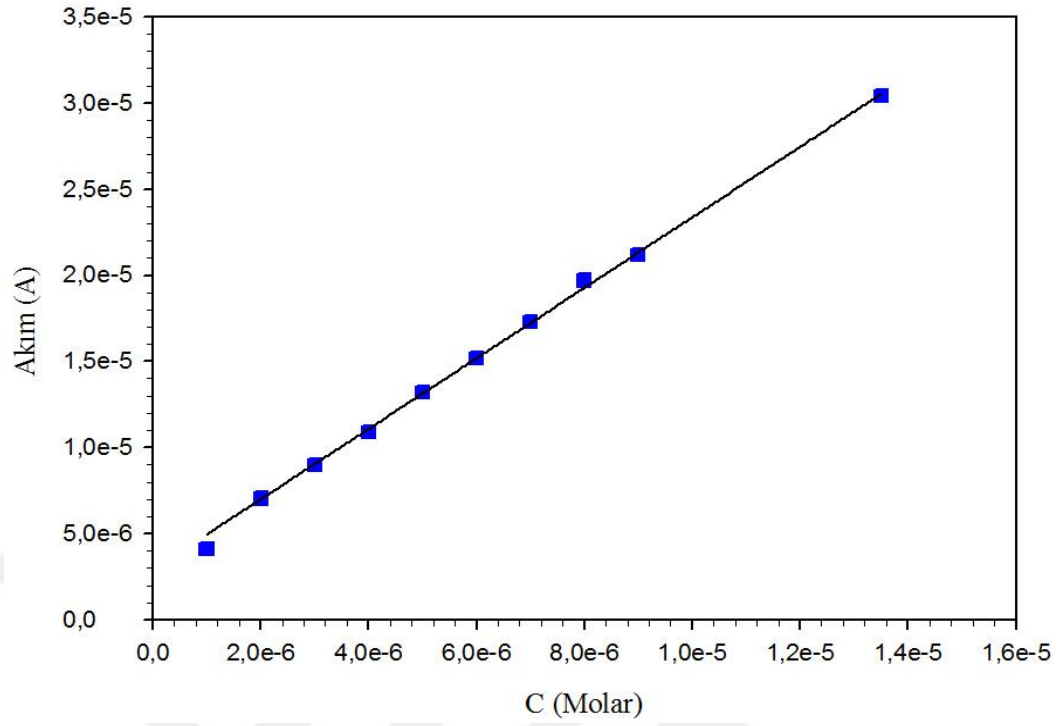
Şekil 7. 2×10^{-5} M Metildopa molekülünün W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.

4.4. AA, MD ve PAR moleküllerinin eş zamanlı tayinleri

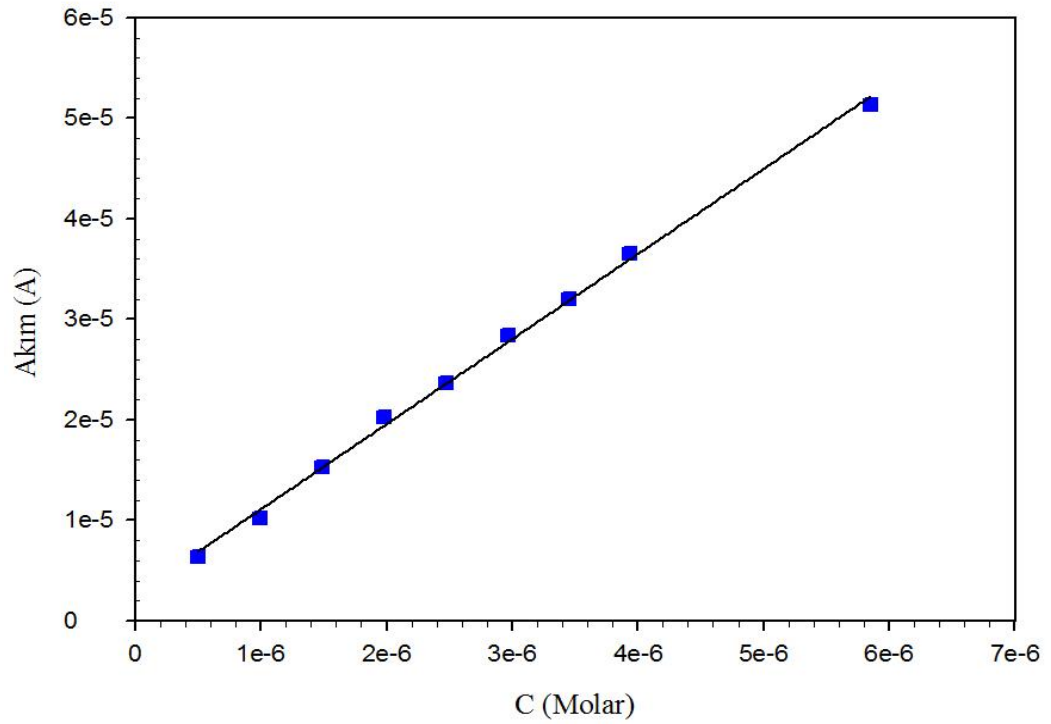
pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS çözeltisinde AA, MD ve PAR moleküllerinin eş zamanlı saptanması gerçekleştirildi. Şekil 8'de bu üç molekülün eş zamanlı artan konsantrasyonlardaki dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Her bir molekülün akımı konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmıştır. AA molekülü için doğrusal aralık 1.6×10^{-5} ile 3.5×10^{-5} M arasında olup saptama sınırı 1×10^{-7} M olarak hesaplanmıştır (Şekil 9). MD molekülü için doğrusal aralık 6×10^{-5} ile 7×10^{-6} M arasında olup saptama sınırı 5×10^{-8} M olarak hesaplanmıştır (Şekil 10). PAR molekülü için doğrusal aralık 6×10^{-5} ile 7×10^{-6} M arasında olup saptama sınırı 5×10^{-8} M olarak hesaplanmıştır (Şekil 11). Bu durum gösteriyor ki, AA, MD ve PAR molekülleri eş zamanlı olarak önerilen modifiye elektrot yüzeyinde seçimli olarak saptanabilir.



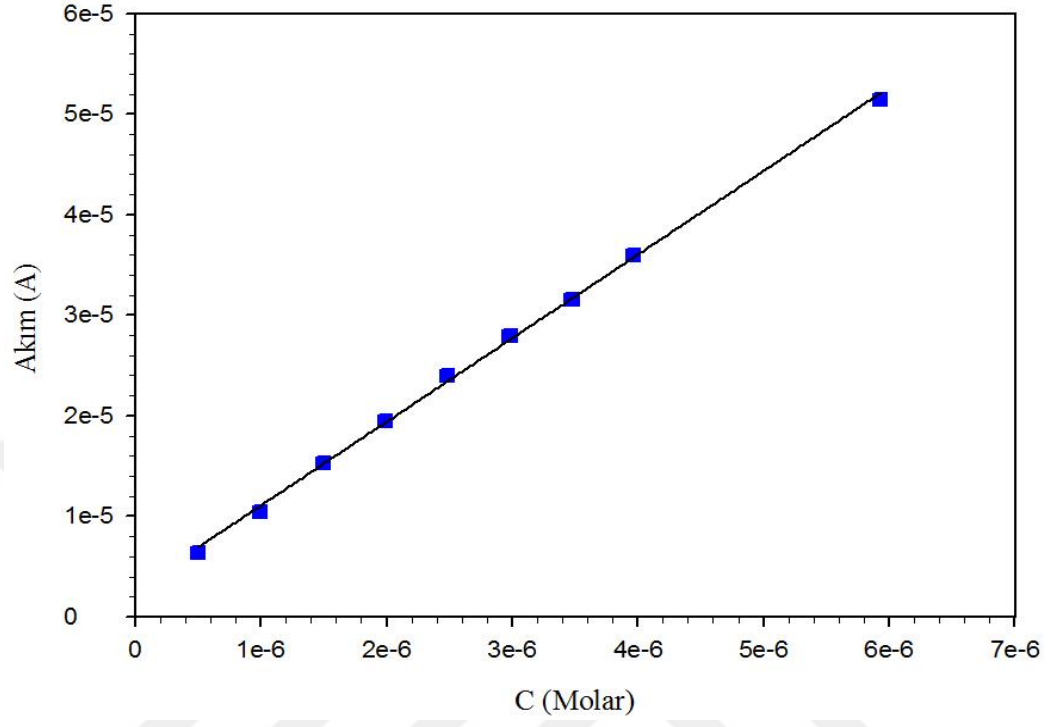
Şekil 8. AA, MD ve PAR moleküllerinin eş zamanlı artan konsantrasyonlardaki dönüşümlü voltamogramları. Askorbik asit konsantrasyonları: 1×10^{-6} M; 2×10^{-5} M; 3×10^{-5} M; 4×10^{-5} M; 5×10^{-5} M; 6×10^{-5} M; 7×10^{-5} M; 8×10^{-5} M; 9×10^{-5} M; $1,35 \times 10^{-5}$ M. Metildopa konsantrasyonları: 5×10^{-6} M; 1×10^{-6} M; $1,5 \times 10^{-6}$ M; 2×10^{-5} M; $2,5 \times 10^{-6}$ M; 3×10^{-5} M; $3,5 \times 10^{-6}$ M; 4×10^{-5} M; 6×10^{-5} M; 6×10^{-5} M. Parasetamol konsantrasyonları: 5×10^{-7} M; 1×10^{-6} M; $1,5 \times 10^{-6}$ M; 2×10^{-5} M; $2,5 \times 10^{-6}$ M; 3×10^{-5} M; $3,5 \times 10^{-6}$ M; 4×10^{-5} M; 6×10^{-5} M; 6×10^{-5} M moleküllerinin W-CNTs/GCE yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramı. Destek elektrolit: 0.1 M PBS, pH 4.0 Tarama hızı: 50 mV/s.



Şekil 9. AA' nin akım- konsantrasyon grafiği



Şekil 10. MD 'nin akım-konsantrasyon grafiği



Şekil 11. PAR' in akım-konsantrasyon grafiği

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, camısı karbon elektrotları karbon nanotüp ve tunsten ile modifiye edilerek askorbik asit (AA), metildopa (MD) ve parasetamol'un (PAR) eş zamanlı saptanmasına uygulanmıştır. Elde edilen modifiye elektrot AA, MD ve PAR moleküllerinin yükseltgenmesine önemli oranda katalitik bir etki göstermiştir. Ayrıca, AA, MD ve PAR moleküllerine ait sinyalin akım miktarında artış meydana gelmiştir. Önerilen elektrot ile AA, MD ve PAR molekülü seçimli olarak saptanmıştır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, akım-konsantrasyon ilişkisinin AA için 1.6×10^{-5} ile 3.5×10^{-5} M, MD için 6×10^{-5} ile 7×10^{-6} M ve PAR için 6×10^{-5} ile 7×10^{-6} M aralığında doğrusal olduğu belirlenmiştir. Saptama sınırları ise, AA için 1×10^{-7} M, MD için 5×10^{-8} M ve PAR için 5×10^{-8} M olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- CLISSOLD, S. P., 1986. Paracetamol phenacetin. *Drugs*, 32: 46-59.
- DARGAN, P. I. and JONES, A. L., 2002. Acetaminophen poisoning: an update for the intensivist. *Crit. Care*, 6: 2.
- HABİBİ, B., JAHANBAKHSİ, M. and POURNAGHİ-AZAR, M. H., 2011. Differential pulse voltam-metric simultaneous determination of acetaminophen and ascorbic acid using single-walled carbon nanotube-modified carbon-ceramic electrode. *Analytical Biochemistry*, 411: 167–175.
- HOFFMAN, B. B. and LEFKOWITZ, R. J., 2001. Catecholamines, sympathomimetic drugs and adrenergic receptor antagonists. In: Gilman AG, Hardman JG, Limbird LE, Molinoff PB, Ruddon RW (eds) *The pharmacological basis of therapeutics*, 10th edn. MacGraw-Hill, New York, pp 211–219.
- KOCH-WESER, J., 1976. Drug therapy: acetaminophen. *New Engl. J. Med*, 295: 1297-1300.
- KWAN, K. C., 1976. Pharmacokinetics of methyldopa in man. *J Pharmacol Exp Ther*, 198: 264–274.
- LORZ, C., JUSTO, P., SANZ, A., SUBİRA, D., EGİDO, J. and ORTİZ, A., 2004. Paracetamol-induced renal tubular injury: a role for ER stress. *J. Am. Soc. Nephrol*, 15: 380-389.
- MYHRE, E., RUGSTAD, H. E. and HANSEN, T., 1982. Clinical pharmacokinetics of methyldopa. *Clin Pharmacokinet*, 198: 221–233.
- NİKLES, C. J., YELLAND, M., MARC, C. D. and WİLKİNSON, D., 2005. The role of paracetamol in chronic pain: an evidence-based approach. *Am. J. Ther*, 12: 80-91.
- PADAYATTY, S. J., KATZ, A., WANG, Y., ECK, P., KWON, O., LEE, J. H., CHEN, S., CORPE, C., DUTTA, A., DUTTA, S. K. and LEVİNE, M., 2003. Vitamin, C as an antioxidant: evaluation of its role in disease prevention. *J. Am. Coll. Nutr*, 22: 18–35.
- PİSOSCHİ, A. M., POP, A., SERBAN, A. I. and FAFANEATA., 2014. C., Electrochemical methods for ascorbic acid determination. *Electrochim. Acta*, 121: 443–460.
- RAOOF, J. B., KİANİ, A., OJANİ, R., VALİOLLAHİ, R. and RASHİD-NADİMİ, S., 2010. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine at the surface of electrodes modified with self-assembled gold nanoparticle films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14: 1171–1176.

SAMBROOK, A. M. and SMALL, R. C., 2008. The treatment of hypertension in pregnancy. *Anaesth Intensive Care Med*, 9:128–131.

TAYLOR, A. A., 1998. Baylor College of Medicine e Abstract from Munich Meeting Thirteenth IUPHAR Congress of Pharmacology.

The European Pharmacopeial Convention, The Sixth Edition European Pharmacopoeia, The European Pharmacopeial Convention, 2007, p. 4.

WANGFUENGGANAGUL, N. and CHAILAPAKUL, O., 2002. Electrochemical analysis of acetaminophen using a boron-doped diamond thin film electrode applied to flow injection system. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 28: 841-847.

ZHOU, C., LI, S., ZHU, W., PANG, H. and MA, H., 2013. A sensor of a polyoxometalate and Au-Pd alloy for simultaneously detection of dopamine and ascorbic acid. *Electrochimica Acta*, 113: 454–463.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu SÜLE
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kırıkhan 1987
Telefon : 05344267259
e-mail : burcu_burcu872009@outlook.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kırıkhan Gazi Lisesi, Kırıkhan, Hatay	2004
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa	2013
Yüksek Lisans:	Harran Üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa	2015

UZMANLIK ALANI

Bölüm Adı : Kimya

Ana Bilim Dalı Adı : Analitik Kimya

Enstitü Adı : Fen Bilimleri

YABANCI DİLLER

İngilizce