

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLY(3-ACETYLTHTIOPHENE) İLE MODİFİYE EDİLEN CAMSI  
KARBON ELEKTROT YÜZEYİNDE DOPAMINE VE NOREPINEPHRINE  
TAYİNİ**

**Sultan GÖKTAŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2008**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLY(3-ACETYLTHIOPHENE) İLE MODİFİYE EDİLEN CAMSI  
KARBON ELEKTROT YÜZEYİNDE DOPAMINE VE NOREPINEPHRINE  
TAYİNİ**

**Sultan GÖKTAŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2008**

Doç. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'nun danışmanlığında, Sultan GÖKTAŞ'ın hazırladığı "Poly(3-acetylthiophene) ile Modifiye Edilen Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Dopamine ve Norepinephrine Tayini" konulu çalışma -02--/-07---/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Mehmet ASLANOĞLU

Üye : Yrd.Doç. Dr. Sıtkı BAYTAK

Üye : Doç. Dr. Elif İŞĞİN

**Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.**  
**Proje No: 106T404**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZ.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ .....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Dönüşümlü Voltammetri.....	6
2.2. Elektrokimyasal Metot.....	7
2.3. Dönüşümlü Voltammetrinin Oluşumu.....	7
2.4. Biyosensörler.....	7
2.5. Biyosensörlerin Avantaj ve Dezavantajlarını Belirleyen Temel Özellikler.....	8
2.6. Elektropolimerizasyon.....	9
2.7. İletken Polimerler.....	9
2.7.1. Ticari iletken polimerler.....	10
2.7.2. İyonik iletken polimerler.....	10
2.7.3. Redoks polimerleri.....	10
2.7.4. Konjüge polimerler.....	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	11
3.1. Kimyasallar.....	11
3.2. Modifiye Glassy Karbon Elektrotu (GCE)' nun Hazırlanması.....	11
3.3. Cihazlar.....	11
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	13
4.1. Poly (3-acetylhiophene) Modifiye ve Yalın Elektrotta Dopamine'nin Dönüşümlü Voltammogramları.....	13
4.1.1. Tarama hızının DA nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi.....	16
4.1.2. PH' in dopaminin pik potansiyeline etkisi.....	17
4.1.3. Dopaminin belirlenmesi.....	17
4.1.4. Askorbik asit varlığında dopaminin belirlenmesi.....	18
4.1.5. Analitik uygulamalar.....	20
4.2. Poly (3-acetylhiophene) Modifiye ve Yalın Elektrotta Norepinephrine'nin Dönüşümlü Voltammogramları.....	21
4.2.1. pH'ın NE'nin pik potansiyeline etkisi.....	25
4.2.3. Norepinephrine'nin saptanması.....	26
4.2.4. Askorbik asit varlığında norepinephrine'nin belirlenmesi.....	27
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	29
5.1. Sonuçlar.....	29
5.2. Öneriler.....	30
KAYNAKLAR.....	31
ÖZGEÇMİŞ.....	32
ÖZET.....	33
SUMMARY.....	34

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### **POLY(3-ACETYLTHIOPHENE) İLE MODİFİYE EDİLEN CAMSI KARBON ELEKTROT YÜZEYİNDE DOPAMINE VE NOREPINEPHRINE TAYİNİ**

**Sultan GÖKTAŞ**

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

**Danışman: Doç. Dr. Mehmet ASLANOĞLU  
Yıl: 2008, Sayfa: 34**

Bu çalışmada, poly(3-acetylthiophene) ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrot kullanılarak ilaç örneklerinde dopamine ve norepinephrine'nin hızlı, güvenilir ve duyarlı bir şekilde saptanması için elektroanalitik yöntemler geliştirilmiştir. Poly(3-acetylthiophene) modifiye camsi karbon elektrot, 3-acetylthiophene'nin 0.05 M NaClO<sub>4</sub> ile desteklenmiş asetonitril çözeltisinde elektropolimerizasyonu ile dönüşümlü voltammetri kullanılarak hazırlandı. pH' sı 4.0 olan 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde (PBS), poly(3-acetylthiophene) ile modifiye edilen camsi karbon elektrot, hem dopamin ve hem de norepinefrin'nin yükseltgenmesine mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca, modifiye elektrot dopamin ve norepinefrin'nin yükseltgenme potansiyellerinde katodik yönde önemli bir kayma ve anodik akım cevaplarında büyük bir artış gösterdi. Elde edilen sonuçlar, poly(3-acetylthiophene) ile modifiye edilmiş elektrotun aynı zamanda askorbik asit varlığında bile dopamin veya norepinefrin'nin saptanmasına uygulanabileceğini göstermiştir. Modifiye elektrot sistemi başarılı bir şekilde ilaç örneklerine uygulanmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER;** Kimyasal modifiye elektrot, 3-acetylthiophene, dopamine, askorbik asit ve norepinephrine

## **ABSTRACT**

**MScThesis**

### **DETERMINATION OF DOPAMINE AND NOREPINEPHRINE ON A POLY(3-ACETYLTHIOPHENE) MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE SURFACE**

**Sultan GOKTAS**

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ASLANOGLU  
Year: 2008 , Page: 34**

In this study, electro analytical methods were developed for rapid, reliable and sensitive determination of dopamine and norepinephrine in pharmaceuticals using a poly(3-acetylthiophene) modified glassy carbon electrode (GCE). The poly(3- acetylthiophene) modified glassy carbon electrode was prepared by the electro polymerization of 3- acetylthiophene in acetonitrile solution containing 0.05 M KClO<sub>4</sub> using cyclic voltammetry. The poly(3- acetylthiophene) modified glassy carbon electrode exhibited an excellent electro catalytic activity towards the oxidation of both dopamine and norepinephrine. The modified electrode showed a remarkable shift of the oxidation potentials of both dopamine and norepinephrine in the cathodic direction and a drastic enhancement of the anodic current response in 0.1 M phosphate buffer solution (PBS) at pH 4.0. The results obtained indicated that the poly(3-acetylthiophene) modified electrode could also be applied for the determination of dopamine or norepinephrine in the presence of ascorbic acid. The modified electrode system has successfully been applied to the pharmaceutical formulations.

**KEYWORDS:** Chemically modified electrode, 3-acetylthiophene, dopamine, ascorbic acid and norepinephrine

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın hazırlık aőamasında her tŒrlŒ desteği ve yardımı esirgemeyen danıőmanım sayın Doç. Dr. Mehmet ASLANOğLU'na teőekkŒrlerimi sunmayı borç bilirim.

Ayrıca bu çalıőmanın hazırlanması aőamasında deneysel kısımlarla ilgili yardımlarını esirgemeyen, deneysel ŐlŒmlerde yardımcı olan sayın AyőegŒl BAYTAK ve Serpil KESEROęLU'na , manevi desteğini esirgemeyen eőime ve her tŒrlŒ desteklerini esirgemeyen aileme en içten dileklerimle teőekkŒrlerimi sunarım.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 3.1.	Poly (3-acetylthiophene)/GCE nin 100 mV/s hızla 0.1 mM PBS pH 7.2 de -0.6 ile 0.8 V arası dönüşüm voltogramları (tarama hızları: (a) 50mV/s (b) 75 mV/s (c)100 mV/s (d)125 mV/s (e)150 mV/s (f) 175 mV/s (g)200 mV/s (h)225 mV/s (i)250 mV/s.....	12
Şekil 4.1.	2.0.10 <sup>-5</sup> M DA yalın GCE de (a) poly (3-acetylthiophene) \GCE (b) ve 2.0.10 <sup>-5</sup> M DA poly (3-acetylthiophene) \GCE (c) de dönüşümlü voltammogramları (destekleyici elektrot PBS pH 7.2, denge süresi:5 sn, tarama hızı:50mV/s).....	14
Şekil 4.2.	1.5.10 <sup>-5</sup> M DA'nın yalın GCE (a) ve poly (3-acetylthiophene) \GCE de 0.1M PBS pH 4.0. da dönüşümlü voltogramları (denge süresi:5 sn, tarama hızı:50mV/s).....	15
Şekil 4.3.	2.5.10 <sup>-5</sup> M DA'nın poly (3-acetylthiophene) \GCE de 0.1M PBS pH 4.0. da dönüşümlü voltogramları (denge süresi:5 sn) tarama hızı: (a) 50mV/s (b) 75 mV/s (c)100 mV/s, (d) 125mV/s (e)150 mV/s (f)175mV/s (g)200mV/s (h)225 mV/s (i)250mV/s.....	16
Şekil 4.4.	DA' nin yükseltgenme pik potansiyeline karşılık çözeltinin pH değişim eğrisi.....	17
Şekil 4.5.	Poly (3-acetylthiophene)/GCE da DA' nin artan konsantrasyonda kare dalga voltogramları, pH 4 ve 0.1M PBS de. DA konsantrasyonları: 5.0.10 <sup>-6</sup> M, 1.0.10 <sup>-5</sup> M, 1.5.10 <sup>-5</sup> M, 2.0.10 <sup>-5</sup> M, 2.5.10 <sup>-5</sup> M, 3.0.10 <sup>-5</sup> M, 3.5.10 <sup>-5</sup> M (Denge süresi:5s, Frekans: 10 Hz, Potansiyel adımı:20mV, Genlik:25mV).....	18
Şekil 4.6.	1.5.10 <sup>-4</sup> M AA ve 4.5.10 <sup>-5</sup> M DA karışımının (a) yalın GCE (b) Poly(3-acetylthiophene)/GCE durumlarında dönüşümlü voltogramları( denge süresi :5 s, tarama hızı: 50mV/s).....	19
Şekil 4.7.	Poly(3-acetylthiophene)/GCE da 2.5.10 <sup>-4</sup> M AA'nın varlığında çeşitli konsantrasyonlarda DA karışımının kare dalga voltogramları DA konsantrasyonları: 1.25.10 <sup>-5</sup> M, 1.5.10 <sup>-5</sup> M, 2.0.10 <sup>-5</sup> M, 2.25.10 <sup>-5</sup> M ve 2.75.10 <sup>-5</sup> M ( denge süresi: 5 s, , Frekans: 10 Hz, Potansiyel Adımı:20mV,Genlik:25mV). 20	20
Şekil 4.8.	1.50.10 <sup>-5</sup> M NA (a) yalın GCE de poly (3-acetylthiophene) \GCE (b) NE poly (3-acetylthiophene) \GCE (c) de dönüşümlü voltogramları (destekleyici elektrot PBS pH 7.2, denge süresi:5 sn, tarama hızı:50mV/s).....	22
Şekil 4.9.	7.50.10 <sup>-5</sup> M DA'nın (a) yalın GCE ve (b) poly (3-acetylthiophene) \GCE de 0.1M PBS pH 4.0. da dönüşümlü voltogramları (denge süresi:5 sn, tarama hızı:50mV/s).....	24
Şekil 4.10.	NA' nin yükseltgenme pik potansiyeline karşılık çözeltinin pH değişim eğrisi...	25
Şekil 4.11.	Poly (3-acetylthiophene)/GCE da NE' nin artan konsantrasyonda kare dalga voltogramları pH 4 ve 0.1M PBS de. NE konsantrasyonları: 5.0x10 <sup>-6</sup> M, 7.50x10 <sup>-5</sup> M, 1.5x10 <sup>-5</sup> M, 2.25x10 <sup>-5</sup> , 3.75x10 <sup>-5</sup> M, 3.00x10 <sup>-5</sup> M, 4.50x10 <sup>-5</sup> M, 5.50x10 <sup>-5</sup> M (Denge süresi:5s, Frekans:10 Hz, Potansiyel adımı:20mV, Genlik:25mV).....	26
Şekil 4.12.	5. 0x10 <sup>-4</sup> M AA ve 7.5x0 <sup>-5</sup> M NE karışımının (a) yalın GCE (b) Poly(3-acetylthiophene)/GCE durumlarında dönüşümlü voltogramları( denge süresi : 5 s, tarama hızı: 50mV/s).....	27
Şekil 4.13.	Poly (3-acetylthiophene)/GCE da 5. 0x0 <sup>-4</sup> M AA'nın varlığında çeşitli konsantrasyonlarda DA karışımının kare dalga voltogramları NE konsantrasyonları 7.5x10 <sup>-6</sup> M, 1.5x10 <sup>-5</sup> M, 2.0x10 <sup>-5</sup> M, 2.5x10 <sup>-5</sup> M ( denge süresi: 5 s, , Frekans: 10 Hz, Potansiyel adımı:20mV, Genlik:25mV )...	28



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 4.1. DA'nın poly (3-acetylthiophene) \GCE de önerilen reaksiyonu 0.1M PBS ve pH 7.2...14	
Çizelge 4.2. DA 'nın poly (3-acetylthiophene) \GCE de önerilen reaksiyonu 0.1M PBS pH 4 .....16	
Çizelge 4.3. NE'nin poly (3-acetylthiophene) \GCE de önerilen reaksiyonu 0.1M PBS ve pH 7.2.....23	
Çizelge 4.4. NE 'nin poly (3-acetylthiophene) \GCE de önerilen reaksiyonu 0.1M PBS pH 4'te.....24	

## SİMGELER DİZİNİ

GCE	Camsı Karbon Elektrot
DA	Dopamine
NE	Norepinephrine
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
AA	Askorbik Asid

## 1. GİRİŞ

Kimyasal olarak mono amin yapısına sahip bileşikler olan epinephrine (adrenalin), norepinephrine (noradrenaline) ve dopamine topluca katekolaminler olarak adlandırılırlar. Yaşam için mutlak olarak gerekli olmayan bu bileşikler, vücudun akut ve kronik strese adaptasyonunda önemli rol oynarlar. Strese adaptasyonda katekolaminlere yardımcı olan diğer hormonlar ise glukagon, glukokortikoidler, büyüme hormonu, vazopressin ve anjiotensin II' dir.

Katekolaminler vücutta hormon ve nörotransmitör olarak fonksiyon görürler. Bu bileşikler adrenal medullada ve sempatik sinirlerde sentezlenirler. Adrenal medullada katekolaminleri sentezleyen hücreler “kromafin hücreler” diye adlandırılırlar, çünkü bu hücreler potasyum dikromat ile kırmızı-kahverengi bir renge boyanırlar. Bu hücreler adrenal medulla dışında kalp, karaciğer, böbrek, gonadlar, postganglionik simpatik sistemin adrenerjik nöronlarında ve merkezi sinir sisteminde de bulunurlar. Adrenal medullada sentezlenen başlıca katekolamin Epinefrin iken (toplam katekolaminlerin % 80'i) diğer kromaffin hücrelerinde sentezlenen başlıca katekolamin norepinefrindir (% 80'i).

Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin art arda dizilmesiyle oluşan uzun zincirli yapılarıdır. Bu yapılar naylon poşetlerden, araba lastiklerine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Halkın plastik malzemeler olarak adlandırdığı polimerler, oldukça yalıtkanlar; ama polimerler elektrikçe iletken halededir. İletken polimerler olarak tanımlanan bu malzemeler, elektriği bakır kadar iyi iletilebiliyor. İletken polimerler, 1979'lu yıllardan beri bilinen ve uygulamaları olan malzemelerdir. Bu malzemeler, askeri amaçlarla kullanıldıkları gibi, sağlık bilimleri, elektronik, bilgisayar teknolojisi gibi pek çok kullanım alanı buldular. 2000 yılında da, California Üniversitesi'nden Alan Heeger, Pennsylvania Üniversitesi'nden Alan MacDiarmid ve Tsukuba Üniversitesi'nden Hideki Shirakowa, polimerlerin hangi koşullarda akım geçirdiklerini belirleyen çalışmalarıyla Nobel Kimya Ödülü'nü aldılar. 1970'li yıllarda, Shirakowa rastlantısal olarak poli asetileni üretti. Daha sonra, Heeger ve MacDiarmid bu polimerik biçimde oksitlemeyi, yani “dop etmeyi”akıl

ettiler. Böylece, birdenbire bu yalıtkan malzemenin iletken hale gelebildiği ortaya çıktı. Sonraları poli(asetilen)'le yapılan çalışmalar, yerini, doğrudan sentez sonucunda iletken hale gelebilecek malzemelere bıraktı. 1979'da polipinol denen malzemenin, elektrolitik yöntemlerle elektrod üzerinde üretildiği zaman kendiliğinden iletken hale geldiği saptandı. Bir süre sonra da pirol vetiyofen adı verilen malzemelerin türevlerinden iletken maddelerin sentezlenmesi gerçekleştirildi. Bu polimerler, bazı özel uygulamalar için, örneğin, ikincil pillerin üretiminde kullanılıyordu. İkincil pillerde polimeri elektrod olarak kullanmak, gaz ya da kimyasal algılayıcılar (sensörler) yapmak, ışığı dışarı yayan cihazlar üretmek mümkündü. Örneğin, iletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrod olarak kullanıldılar. Yine bu malzemelerin elektromanyetik kalkanlamada kullanılabileceği anlaşıldı. Radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdikleri için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında kullanıldı. İletken polimerlerin bir diğer kullanım alanı da "akıllı pencerelerin" üretimi oldu. Belirli bir kalınlığın altında üretilen iletken polimerlerde, polimere uygulanan gerilime göre malzeme renk değiştirebiliyor; dolayısıyla camın ışık geçirgenliği güneşe göre ayarlanabiliyor. Yani cam, aldığı gerilimle saydam olabildiği gibi siyahlaşıyor, renkleniyor, böylece bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin yazın, güneş ışığı altında karararak akıllı pencerelerde kullanımına olanak sağlıyor.

Yaşayan tüm canlılar yaşadığı yerde olup bitenlere karşı çok duyarlıdırlar. Bu duyarlılıklarını kendi vücutlarındaki bazı organlarda bulunan algılayıcılar sayesinde hissederler. Adrenal medullanın kromafin hücrelerinde, beyin ve sempatetik nöronlarda tirozin amino asitinden sentezlenen epinephrine, norepinephrine ve dopamine bu tür algılayıcılara katekolaminler örnek verilebilir. Bilim adamları bu algılayıcıları göz önüne alarak biyosensörlerin yapımına başlamıştır. Çünkü bazı hayvanlarda insandan farklı olarak, diğer duyular daha ön plandadır. Örneğin yarasaların gözleri olmadığı halde hiçbir nesneye çarpmamaları çok ilginçtir. Bilim adamları bu özellikten faydalanarak günümüzde radar sistemleri kullanıldığı bilinir.

Bir çok hayvandaki bu mükemmel sistemleri araştıran bilim adamları, onların üzerinde çalışarak bu algı sistemlerini teknolojiye kullanarak biyosensörlerin gelişmesine katkıda bulunmuştur. Son zamanlarda biyosensörlere olan ilgi o kadar çok artmıştır. Örneğin, International Union of Pure and Applied Chemistry tarafından oluşturulan Biyosensörleri Sınıflandırma ve Adlandırma Komisyonu 1996 yılında hazırlayıp yayınladığı biyosensör tanımı, biyomikroiplerin gelişimi ile şimdiden geçerliliğini yitirmiştir. Çünkü biyosensörlerin gelişiminde, mikro elektronikten bildiğimiz gibi toplum daima daha küçük, daha kullanışlı ve daha ucuz eşyalara eğilim gösterir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dopamine, vücutta doğal olarak üretilen bir kimyasaldır. Beyinde, dopamine reseptörlerini aktive ederek nörotransmitter olarak görev yapar (Anderson, 2003). Dopamine, ayrıca, hipotalamustan da salgılanır ve kana karışarak nörohormon görevi yapar. Nörohormon olarak görevi hipofizin ön lopundan prolaktin salgılanmasını baskılamaktır.

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'nin kimyasal formülü  $(C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2)$  şeklindedir. Kimyasal adlandırması ise 4-(2-amino etil)benzen-1,2-diol'dür ve "DA" şeklinde kısaltılır.

Dopamin'nin etkili olduğu yere bağlı olarak birden fazla işlevi bulunan katekolamin grubu adrenaline benzer bir sinir ileticidir. Dopamin, epinephrin, norepinephrin ve melaninin öncülüdür. Merkezi sinir sisteminde motor kontrolü, biliş, duygu, motivasyon ve haz duygusu gibi çeşitli süreçlerde rol aldığı sanılmaktadır. Dopamin düzeyindeki anormalitelerin parkinson hastalığı (dopamine yetersizliği), şizofreni (dopamin düzeyinin yüksekliği dopamin hipotezi), paranoya, bellek ve yoğunlaşma sorunları gibi rahatsızlıklarla ilişkili olduğu bilinmektedir.

Parkinson hastalığı, beyinde hareketlerimizden sorumlu olan hücrelerin ufak bir bölümünün hasara uğraması ve eksilmesi (dejenerasyon) sonucu ortaya çıkan bir hastalık olarak nitelendiriliyor. Bu hücreler dopamin adı verilen kimyasal bir madde salgılıyor. Dopamin, bilgileri bir sinir hücresinden diğerine gönderiyor. Beyinde

yeterli dopamin yapılmazsa hareket ve denge işlevleri etkilenecek Parkinson hastalığı belirtileri ortaya çıkıyor. Parkinson hastalığı ölümcül olmayan, yaşam beklentisini kısaltmayan ve felce yol açmayan bir hastalıktır.

İnsan hayatının devamlılığının sağlanmasında zevk duyma önemli bir biyolojik kuvvettir. Siz zevkli bir şey yaparsanız veya yaparken zevk alırsanız, beyniniz onu tekrar yapmak için kendini şartlandırmaya meyillidir. Meselâ yeme-içme veya neslin devamını sağlayan aktiviteler, beyinde zevki veya hazzı üreten ve düzenleyen özel sinir hücreleri ağını aktif hâle getirir. Dopamin sayesinde zevk ve hazzı üreten sinir ağı, mesajlarını, hayatî fonksiyonlarla bağlantılı beyin sapına, duyguların oluştuğu ve yönlendirildiği limbik sisteme ve beynin diğer ilgili bölümlerine yayar.

Norepinephrine, epinephrine'nin demetile hali, böbrek üstü bezinden salgılanan bir hormon, ilaç olarak damar daraltıcı olarak kullanılır (Harris, 2003). Norepinefrindeki büyük değişimler parkinson hastalığına sebep olur. Kan damarlarının kasılmasını ve kan basıncının yükselmesini sağlayan hormon norepinefrinin hastalık yüzünden maruz kalınan fiziksel acı veya savaş gibi daha genel sebepler sonucu travma sonrası stres bozukluğu yaşayan kişilerde fazlasıyla artan salgıdır (Michael, 1988). Büyük depresyonda salgılanır. Aşırı derecede korku hissetme sonunda artıyor ve sizi tazmanya canavarına çeviriyor. Norepinefrin dopamin' den sentezlenir ve şuurlu açıklığı için norepinefrin gerekmektedir. Uyku ritm düzeni, dikkat, uyanıklık, karar verme yetisi de norepinefrin ile ilgilidir. Gün içinde az, gece daha çok yapılmaktadır. Stres altında norepinefrin yapımı azalmakta ve stresin uzaması halinde depresyon gelişebilmektedir. Norepinefrin yapımı, yüksek proteinli diyetler alındığında artmaktadır. Bu artış iştah arttırıcı etki yapmaktadır.

Dopamine (DA), merkezi sinir sisteminde sinir iletimini sağlayan ve kendiliğinden oluşan katekolamindir. Norepinephrin (NE) konsantrasyonundaki artma veya azalma, DNA'daki tahribatı önleyemediği için Şizofreni ve Parkinson hastalıklarına yol açar (Wightman, 1998; Dayton, 1980; Raj, 2001). Bu sebeplerden dolayı bir çok bilim adamı bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır (Zen, 2004; Zhao, 2001;

Zhu, 1999). Ancak askorbik asit (AA) vücut sıvısında sinir iletimini sağlayan moleküller ile birlikte bulunduğundan dolayı tayini zorlaştırır (Fang, 1999; Kumar, 2005). Çünkü AA, DA ve NE'nin benzer elektrokimyasal davranış göstererek birbirlerine yakın potansiyelerde yükseltgenirler (Zen, 2004; Zhao, 2001). Bu sebepten dolayı normal bir elektrot ile DA tayini yapmak mümkün değildir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş bir elektrot bu problemi çözer (Zen, 2004; Zhao, 2001; Roy, 2003; Wang, 2006). Belli analitik sinyallere neden olduğu için daha aktif bölgeler sağlayan çok tabakalı adsorpsiyon içeren polimer filmler ile modifiye edilmiş elektrot sistemleri, adsorpsiyon ve kovalent bağlanma gibi diğer modifikasyon yöntemlerinden ayırtedilebilir.

### 2.1. Dönüşümlü Voltammetri

Voltammetri, bir indikatör veya çalışma elektronunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım ölçülmesinden faydalanarak, analiz hakkında bilgi edinilen bir grup elektro analitik yöntemlere verilen isimdir. Voltammetri terimi bir elektrokimyasal terimdir. Voltammetri bir elektrotun akımı aynı zamanda da potansiyelini kontrol eder. Elde edilen grafiğe voltammogram denir. Voltammetri genellikle bir elektrokimyasal hücrenin bir elektrokimyasal potentiostata bağlanmasıyla yapılır. Hücre bir test çözeltisi içerir. Çalışma, referans ve yardımcı elektrot olmak üzere üçlü elektrot sistemi vardır. Potentiostattaki özel elektronik devre referans elektrot ile ilgili olarak kontrol edilebilen çalışma elektrotuna izin verir. Akım yardımcı elektrot ve çalışma elektrotu arasında dolaşır. Bu esnada iki fayda sağlanır. Bunlardan birincisi; elektrot dolaşan akım sebebiyle elektrokimyasal değişikliklerden korunur. İkinci bir yararı test çözeltisinin direncine ait ölçüm hataları minimuma indirilir.

Voltammetri özellikle biyolojik moleküllerin elektro aktivitesinin incelemesinde kullanılır. Ayrıca eşleşmiş kimyasal reaksiyonların tanınmasında özellikle yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarının hızları mekanizmalarının saptanmasında kullanılır. Elektrot yüzeyinde çalışmayı sağlar.



## 2.2. Elektrokimyasal Metot

Sabit potansiyel, sabit akım ve sabit potansiyel tarama hızı 3-asetiltiyofen ' nin elektropolimerizasyonu için kullanıldı. Bu yöntemler ürün miktarının kontrolü için avantajlıdır. Çünkü polimerizasyon monomer elektrotta yükseltgendiğinde üretilir.

Bu sayede istenilen film tabakası kullanılır. Yaygın kullanılan çalışma elektrotları; platin, karbon, altın gibi iletken maddelerdir.

Elektrokimya bilindiği gibi bir maddeden diğer maddeye elektron transferi ile ilgilidir. Bu esnada akım meydana gelir. Buda bizim kullandığımız maddeler hakkında bilgi verir.

Dönüşümlü voltammetri genel olarak elektrokimyada kullanılan önemli bir analitik tekniktir. Dönüşümlü voltammetri yükseltgenme sırasında elektron transferini izler. Bu reaksiyon belli bir potansiyelde başlar. Burada potansiyel değıştikçe yükseltgenme indirgenme reaksiyonunun olduğu noktayı kontrol eder.

## 2.3. Dönüşümlü Voltammetrinin Oluşumu

Dönüşümlü voltammetrik olarak potansiyelin fonksiyonu olarak hücre içinde akım ölçülür. Belli potansiyelde akım ölçülür. Bu sırada çözelti içinde elektrotun potansiyeli başlangıç potansiyelden sonuç potansiyele lineer olarak döngü sağlar. Sonra tekrar başlangıç potansiyele gelir. Bu proses yükseltgenme indirgenme reaksiyonunu çevrimleştirir. Çoklu çevrimlerde oluşabilir. Potansiyele karşı akım grafiği oluşturulur. Grafiğe geçirilir.

## 2.4. Biyosensörler

Bir ortamda bulunan birkaç madde içindeki spesifik bir maddeyi algılayabilen bir sistemdir. Bu sistem aynı zamanda elektrotlar kullanarak da dizayn edilebilir. Elektrot yüzeyleri daha sonra çeşitli voltammetrik yöntemlerle incelenebilir. Genel olarak elektrotların yüzeyleri kimyasal olarak modifiye edilebilir. Bir elektrot iletken ya da yarı iletken olabilir. Bu elektrotun yüzeyi seçilmiş bir madde ile kaplanabilir.

Seçilen bu madde tek bir molekülden olduğu gibi çoklu molekül ya da iyonik, polimerik bir türde olabilir.

Bu şekilde yüzeyi kimyasal olarak kaplanan elektrotlara kimyasal modifiye elektrot denir. Bu yüzeyler; yük transferi reaksiyonları veya potansiyel farklarından kaynaklanabilir. Tüm bu süreçler kimyasal filmin kimyasal, elektrokimyasal veya optik özelliği gösterebilir.

Genel olarak ince tabakalar elektrot yüzeyinde oluşturulur. Bu ince tabaka tek tabaka olacağı gibi birkaç mm şeklinde çoklu tabaka şeklinde de olabilir. Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotlar voltammetrik veya potansiyometrik olarak yük transferinde kullanılabilir.

### **2.5. Biyosensörlerin Avantaj ve Dezavantajlarını Belirleyen Temel Özellikler**

Biyosensörleri esas alan analiz sistemlerinin avantaj ve dezavantajlarını belirleyen temel özellikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir; biyosensörlerdeki biyoaktif bileşen spesifik ve kararlı olmalıdır. Biyoaktif bileşenin spesifik olması girişim yapabilecek türleri içeren karmaşık içerikli ölçüm ortamlarında detaylı ön işlem yapılmaksızın analize imkan verir. Biyoaktif bileşenin kararlı olması ise çok sayıda analize imkan vereceği için biyosensörün ekonomik olmasına zemin hazırlar.

Biyosensör cevaplarının doğru, duyarlı ve tekrarlanabilir olması büyük önem taşır. Cevapların doğruluğu beklenen esas parametredir. Duyarlık, biyolojik sistemlerden gelen unsurlar kullanıldığı için genelde çoğu klasik yöntemden daha iyidir. Tekrarlanabilir sonuçlar alınması ise bir ölçüde daha önce sözü edilen parametrelerle de ilişkilidir. Cevap zamanının kısa olması ise genelde biyosensörlerin tercihli olarak kullanımlarına yol açan en önemli faktörlerden biridir. Ölçüm ünitesinin ucuz ve taşınabilir olması değişik alanlarda yaygın kullanımına imkan verir.

Biyosensörler düşük maliyette seri olarak büyük miktarlarda üretilebilirler. Özellikle tek kullanımlık şekilde standardize edilebilen biyosensör türleri, kullanım kolaylığını arttırabildiği gibi kullanacak kişilerin de detaylı bir tecrübeye sahip olmasını gerektirmez. Bu nedenle yaygın kullanım olanakları ortaya çıkar.

Doğal olarak tüm biyosensörlerin bu özelliklerin tümünü üzerinde taşıması söz konusu değildir. Ancak doğru, duyarlı ve tekrarlanabilir cevaplar kesinlikle beklenen özelliklerdir. Bunların dışındaki parametrelerde değişiklikler biyosensörlerin diğer yöntemlere avantaj ve dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır.

### 2.6. Elektropolimerizasyon

Elektropolimerizasyon voltammetrik veya bir çözeltilerde bulunan monomerin elektrot yüzeyinde film oluşturmasıdır. Bu şekilde elde edilen polimer film tabakası çeşitli ilaçların analizi için o filmin iletken olması gerekiyor. İletken olmayanlar bu çalışmamızda yer almamaktadır. Bir polimer film tabakası ne kadar çok ince katmandan oluşursa o elektrotun duyarlılığı da o kadar artar.

Elektropolimerizasyon çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolit çeşidi, sıcaklık, elektrot malzemesi ve uygulanan elektriksel şartlar gibi bir çok deneysel değişken içerir.

### 2.7. İletken polimerler

İletken polimerler, 1979'lu yıllardan beri bilinen ve uygulamaları olan malzemelerdir. Bu malzemeler, askeri amaçlarla kullanıldıkları gibi, sağlık bilimleri, elektronik, bilgisayar teknolojisi gibi pek çok alanda kullanılırlar. Örneğin, iletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılırlar. Yine bu malzemelerin elektromanyetik kalkanlamada kullanılabileceği anlaşıldı. Radyo frekansı yada kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdikleri için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında kullanıldı. İletken polimerlerin bir diğer kullanım alanı da “akıllı pencerelerin” üretimi oldu. Belirli bir kalınlığın altında üretilen iletken polimerlerde, polimere uygulanan gerilime göre malzeme renk değiştirebiliyor; dolayısıyla camın ışık geçirgenliği güneşe göre ayarlanabiliyor. Yani cam, aldığı gerilimle saydam olabildiği gibi, siyahlaşıyor, renkleniyor, böylece bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin yazın, güneş ışığı altında kararar akıllı pencerelerde kullanımına olanak sağlıyor. İletken polimerler kendi kendilerini indirgeyip yükseltgeyebilir. 4 tip iletken polimer vardır; bunlar:

### 2.7.1. Ticari iletken polimerler

Bunlar genellikle iletken polimer değildir. Fakat karbon ve metal gibi güçlendirilmiş bir iletken ortamda polimere iletkenlik verir. Uygulamalar için bu bileşikler farklıdır, antiseptik ve lehim katkıdır.

### 2.7.2. İyonik iletken polimerler

Burada iletkenlik iyonlarının hareket etmesinin sonucudur. Hareketli lityum iyonları içeren poli(etilen) oksit bu çeşit polimere örnek olabilir. Bu çeşit polimerlerin uygulamaları batarya endüstrisinde kullanılmaktadır.

### 2.7.3. Redoks polimerleri

Redoks polimerleri hareketsiz redoks merkezleri içerir. Bu merkezlerin birbirine değmesi gerekmez. Fakat birinin merkezinden diğerinin merkezine yük transferi ile iletkenlik sağlanabilir. Bu hopping (atlama) mekanizması olarak da adlandırılır. Bu mekanizmada elektronlar bir redoks merkezinden diğerine bir yalıtıcı bariyer boyunca tünel yapar. Bu tünellerin ihtimallerini arttırmak için bir çok redox merkezinin olması gerekir.

### 2.7.4. Konjüge Polimerler

Bu polimerler sıra ile değişen çift ve tek bağlardan oluşur. Bu  $\pi$  bağlarının genişlemesine neden olur. Elektronun  $\pi$  bağı içindeki hareketi, iletkenliğin kaynağıdır.

Redox polimer ve Konjüge polimer arasındaki fark ince olabilir. Fakat konjüge polimerler de bir polimer zinciri içindeki iletkenlik konjüge olmuş polimer yapıların doğasına ve  $\pi$  bağlarının hareketine dayanır. Oysa redox polimerler de redox merkezlerinin hareketsizliğine bağlı değildir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

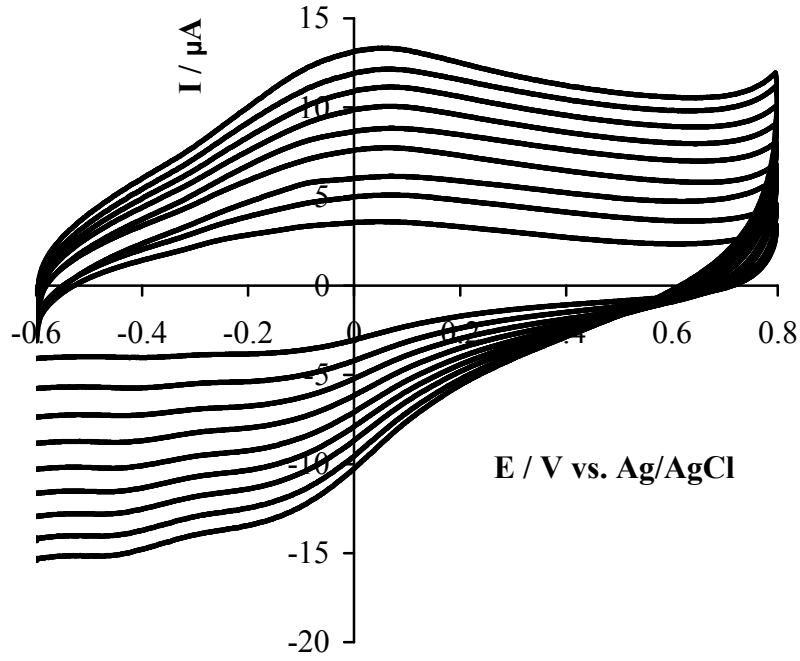
Dopamin, norepinephrin, askorbik asit ve 3-asetiltiyofen Fluka (Almanya) firmasından alınmıştır. LiClO<sub>4</sub> ise, Merck (Almanya) firmasından alınmıştır. 3-acetylthiophene çözeltisi 0.05 M LiClO<sub>4</sub> destek çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Dopamine, norepinephrine ve askorbik asit çözeltileri pH 4.0 olan 0.1 M fosfat tamponunda hazırlandı. Voltammetrik deneyler EcoChemie Autolab 12 potansiyostat (Utrechth, Hollanda) veya Epsilon (BAS elektroanalitik sistemler, ABD) voltammetrik cihazlar kullanılarak deneyler yapıldı. Camsı karbon elektrotlar çalışma elektrotu, Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanıldı.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Modifiye camsı karbon elektrotu (GCE) nun hazırlanması

Elektrokimyasal modifikasyondan önce, yalın camsı karbon elektrot, bir temizleme pedinde 0.05µm boyutundaki alümina ile temizlendi. Sonra saf su ile yıkandı ve % 50 HNO<sub>3</sub> ile % 50 aseton içeren çözeltiliye daldırıldı. Sonra tekrar 10 dakika suda bekletildi. Elektrot temizlendikten sonra, pH 7.2 olan Fosfat Tampon Çözeltisi (PBS) içinde -0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltammetri uygulanıp 5 defa tarama yapılarak camsı karbon elektrot (GCE) aktifleştirildi. Daha sonra GCE, LiClO<sub>4</sub> içeren 10 mM 3-acetylthiophene çözeltisine daldırıldı ve -1.5 ten +1.8V arasında dönüşümlü voltammetri ile 20 kez tarama yapıldı. Sonra elde edilen modifiye camsı karbon elektrot (GCE), pH'ı 4.0 olan 0.1 M PBS'de 100 mV/sn'de – 0.6 V ile +0.8 V arasında dönüşümlü voltammetri ile elektrot aktif hale getirildi. Daha sonra modifiye elektrot dönüşümlü voltammetri ile 100 mV/s hızla 0.1 mM PBS pH 7.2 de -0.6 ile +0.8 V arasında elektrot aktif hale getirildi. Şekil 3.1'de poly(3-acetylthiophene)/GCE'nun pH' sı 4.0 olan 0,1 M PBS' de -0.6 V ile +0.8 V

arasındaki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltammogramları yer almaktadır. Modifiye elektrodun yüzeyindeki film tabakasının akımı, tarama hızı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Bu durum, elektrot prosesinin yüzey kontrollü olduğunu göstermiştir.

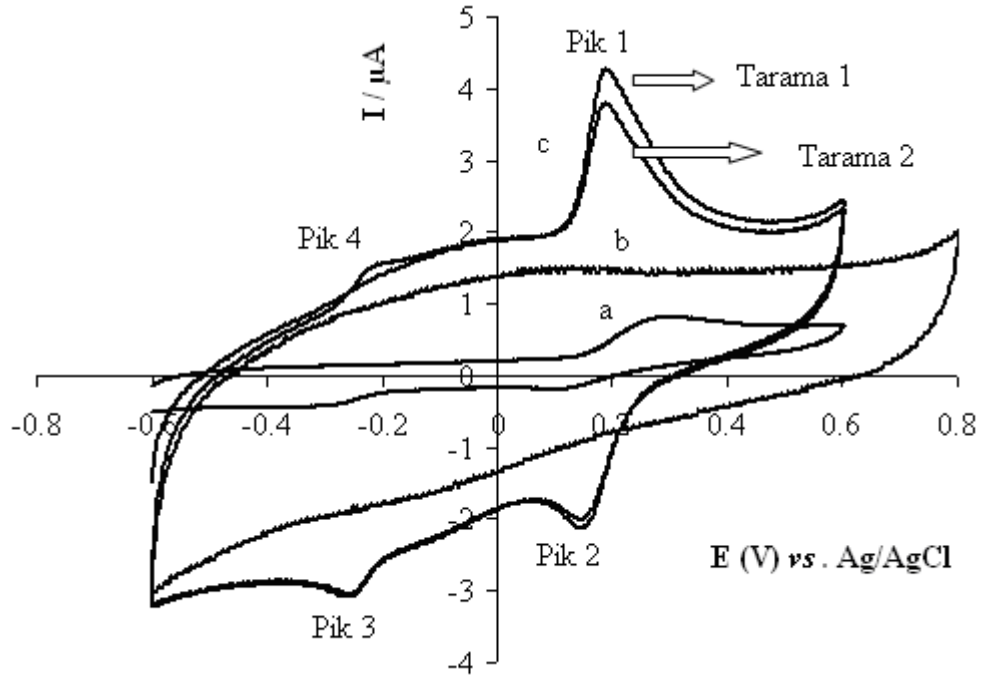


Şekil 3.1 Poly (3-acetylthiophene)/GCE nin farklı tarama hızlarındaki 0.1 mM PBS pH 7.2 de -0.6 ile 0.8 V arasında dönüşüm voltammogramları (tarama hızları: (a) 50mV/s (b) 75 mV/s (c)100 mV/s (d)125 mV/s (e)150 mV/s (f) 175 mV/s (g)200 mV/s (h)225 mV/s (i)250 mV/s.

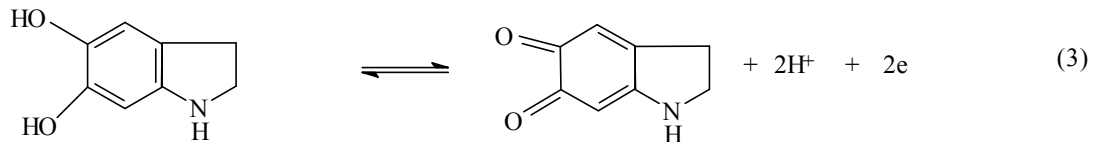
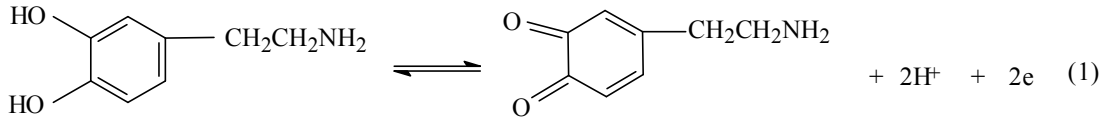
#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

##### 4.1. Poly (3-acetylthiophene) Modifiye ve Yalın Elektrotta Dopamine'in Dönüşümlü Voltammogramları

pH'ı 7.2 olan 0.1 M PBS de yalın GCE ve poly (3-acetylthiophene) modifiye GCE yüzeylerinde dopamine'in dönüşümlü voltammogramları şekil 4.1 de verilmiştir. Dopaminin poly (3-acetylthiophene)/GCE üstündeki elektrokimyasal etkisi büyük bir şekilde arttırılmıştır. Yalın GCE'de dopamine 0.301V'ta bir yükseltgenme piki ve 0.106 V'ta ilgili indirgenme piki gösterir. Pik potansiyeli farkı ( $\Delta E_p$ ) yaklaşık olarak 195 mV'tur. Poly (3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde ise, dopamine + 0.183 V civarında yükseltgenme ve +0.149V civarında ise bir indirgenme piki vermiştir. Poly (3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde pik potansiyeli farkı,  $\Delta E_p = 34$  mV' tur. Bu durum, poly (3-acetylthiophene) ile modifiye edilen GCE'nin dopamine'nin elektron transfer hızını arttırdığını gösterir. Ayrıca, - 0.253 V civarında bir başka bir indirgenme piki gözlemlendi. İkinci taramada ise, ilginç olarak bir de 0.216 V civarında ikinci bir yükseltgenme piki gözlemlendi. Dopaminin poly (3-acetylthiophene)/GCE daki elektrokimyasal davranışı şöyle sıralandırılabilir: pik (1) DA'nın yükseltgenmesi sonucu,  $2e^-$  transferinden kaynaklanan dopaminequinone oluşumunu gösterir (reaksiyon 1). Pik (2) dopaminequinone'nin, dopamine indirgenmesi sonucu oluşur (reaksiyon 1). Pik (3), elektron boşluğu içeren dopaminequinone'nin halka kapanması sonucu leucodopaminechrome'nin oluşumundan kaynaklanmıştır (reaksiyon 2). Pik (4) sonuç ürünü, leucodopaminechrome dopachrome üretmek için daha önceki  $2e^-$  ile yükseltgenmesi sonucu oluşmuştur (reaksiyon 3). DA'nın poly (3-acetylthiophene)/GCE'deki davranışı elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal (ECE) yöntemidir. DA'nın önerilen elektrokimyasal reaksiyonu Çizelge 4.1 dedir.



Şekil 4.1.  $2.0 \times 10^{-5}$  M DA yalın GCE de (a) poly (3-acetylthiophene) /GCE (b) ve  $2.0 \times 10^{-5}$  M DA poly (3-acetylthiophene)/GCE (c) de dönüşümlü voltogramları (destek elektrolit PBS pH 7.2, denge süresi:5 sn, tarama hızı:50 mV/s)

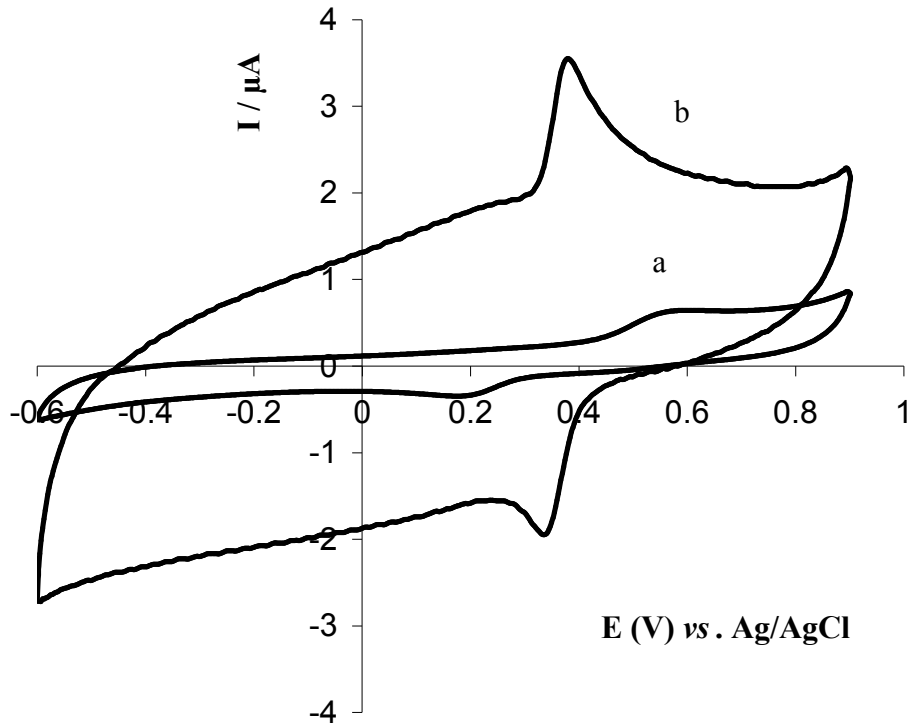


Çizelge 4.1. 0.1M PBS ve pH 7.2'de DA'nın poly (3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde önerilen reaksiyonları

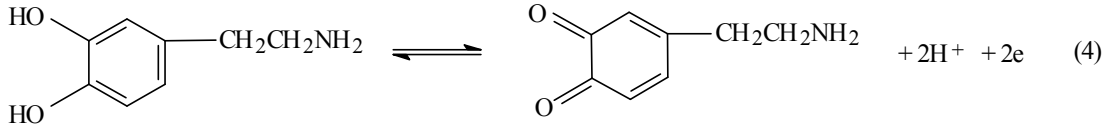


pH'sı 4 olan 0.1M PBS'de poly(3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde DA ilginç olarak Şekil 4.2'de görüldüğü gibi yalnızca bir redoks çifti gözlemlendi. DA, poly (3-acetylthiophene)/GCE de 0.1M PBS pH 4'te yükseltgenme piki 0.376V ve indirgenme piki ise 0.340V civarında gerçekleşti. Bu koşullarda pik potansiyeli farkı ( $\Delta E_p$ ) yaklaşık olarak 36 mV'tur. Bu durum, pH 4'te DA'nin yalnızca dopaminequinone şekline tersinir olarak  $2e^-$  ile yükseltgendiğini göstermektedir. pH 4'te önerilen DA'nın reaksiyonu Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Bununla beraber, DA'nın poly (3-acetylthiophene)/GCE yüzeyindeki elektrokimyasal özellikleri 0.1M PBS de pH 4 ile pH 10 aralığında incelendi. Bu durumda DA'nın modifiye GCE yüzeyinde pH 4 hariç elektrot reaksiyon mekanizmasının elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal (ECE) reaksiyon olduğu gözlemlendi.



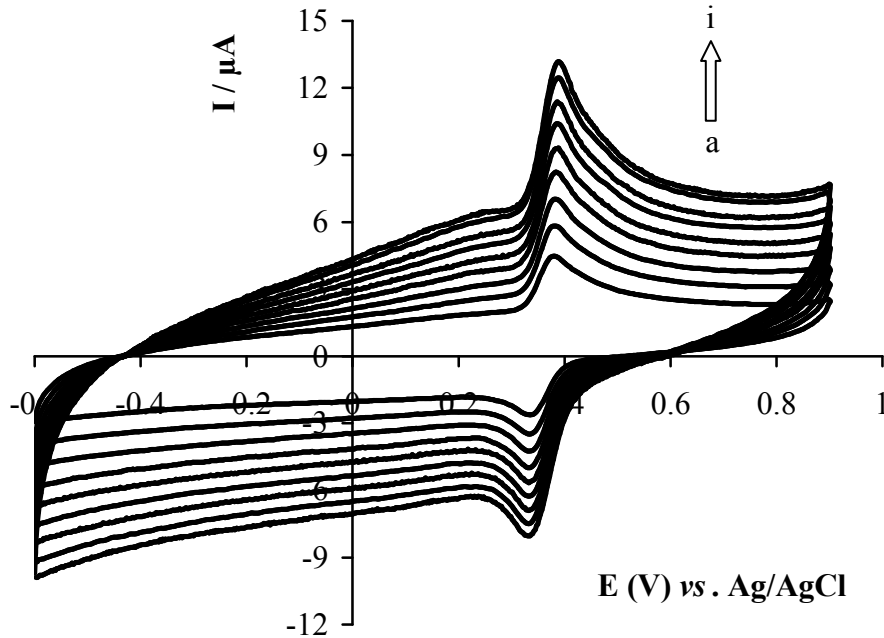
Şekil 4.2.  $1.5 \times 10^{-5}$  M DA'nın yalın GCE (a) ve poly (3-acetylthiophene)/GCE de 0.1 M PBS pH 4.0. da dönüşümlü voltogramları (denge süresi:5 sn, tarama hızı:50 mV/s)



Çizelge 4.2. DA 'nın 0.1 M PBS pH 4'te poly (3-acetylthiophene) /GCE yüzeyinde önerilen reaksiyonu.

#### 4.1.1. Tarama hızının DA'nın pik potansiyeli ve pik akımına etkisi

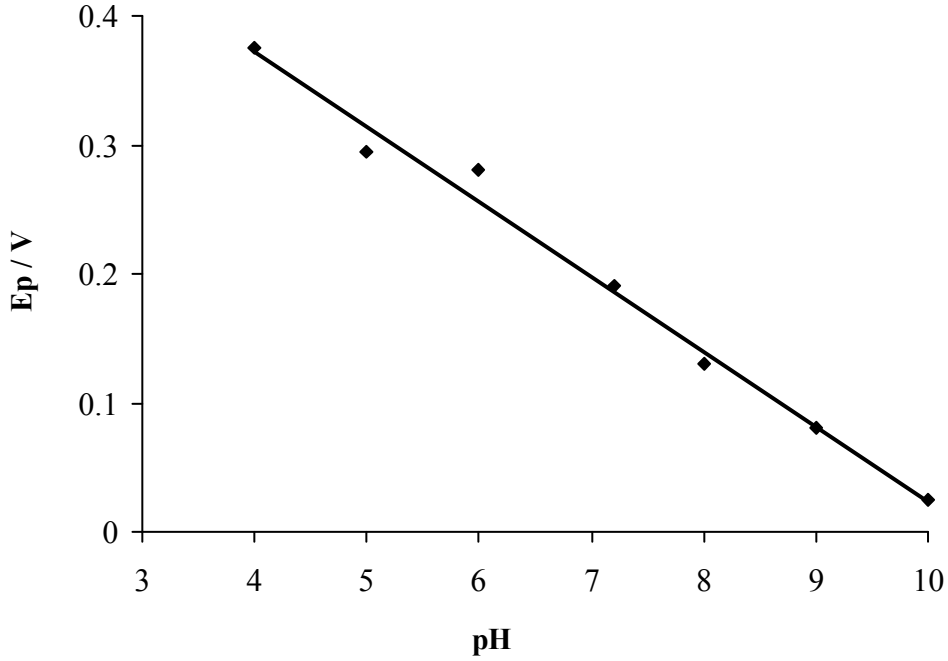
Dopamin'nin elektrokimyasal prosesini araştırmak için dopamin'nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltammogramları incelendi. Şekil 4.3' te dopamine'nin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltammogramları gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, dopamine'nin farklı tarama hızlarındaki voltammogramlarından da görüldüğü gibi pik potansiyelinde herhangi bir kaymanın olmadığı gözlemlendi. Tarama hızları 50 mV/sn'den başlayarak 250 mV/sn' ye doğru arttırdığımızda pik akımının tarama hızı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlendi. Bu da poly(3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde dopamine'nin elektrokimyasal oksidasyonunun yüzey kontrollü olduğunu yani dopamin'nin polimer film tabakası tarafından yüzeyde tutulduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3.  $2.5 \times 10^{-5}$  M DA'nın poly (3-acetylthiophene) \GCE de 0.1 M PBS pH 4.0. da dönüşümlü voltogramları (denge süresi:5 sn) tarama hızı: (a) 50mV/s (b) 75 mV/s (c)100 mV/s (d)125 mV/s (e)150 mV/s (f) 175 mV/s (g)200 mV/s (h)225 mV/s (i)250 mV/s

#### 4.1.2. Dopamine'nin pik potansiyeline pH'ın etkisi

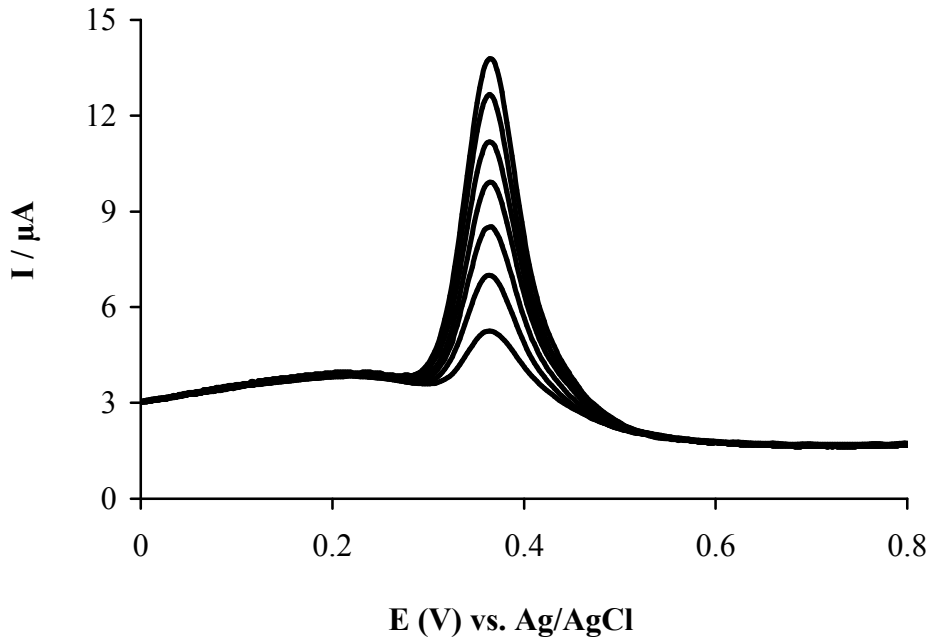
PBS tamponunun pH değerinin poly (3-acetylhiophene)/GCE yüzeyinde DA'nın pik potansiyeline etkisi de incelendi. DA'nın yükseltgenme pik potansiyeli, PBS'nin pH değeri arasındaki ilişki Şekil 4.4'te verilmiştir. pH'ın artması ile DA'nın yükseltgenme pik potansiyeli negatif yönde değişmiştir. Bu durum DA'nın redoks çiftinin indirgenme ve yükseltgenme işlemine proton transferini içerdiğini gösterir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi farklı pH değerlerine karşı pik potansiyeli grafiğinin eğimi yaklaşık olarak 58.1mV/pH'tır. Bu sonuç reaksiyondaki elektron ve proton oranının 1:1 olduğunu göstermektedir. Bu reaksiyonda, dopamine'nin önce yükseltgenerek dopaminequinone oluşturduğu ve reaksiyonun  $2e^-$  transferi ile birlikte  $2H^+$  transferinin de içerdiği önerilmiştir.



Şekil 4.4. DA'nın yükseltgenme pik potansiyeline karşılık çözeltinin pH değişim eğrisi

#### 4.1.3. Dopamine'nin saptanması

Poly (3-acetylthiophene)/GCE da DA'nın belirlenmesi kare dalga voltammetrisi kullanılarak yapıldı. Poly (3-acetylthiophene)/GCE' da DA'nın farklı konsantrasyonlarının kare dalga voltammogramları pH'ı 4 olan 0.1 M PBS de Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, DA'nın anodik pik akımlarının  $1.0 \cdot 10^{-4} \sim 1.0 \cdot 10^{-6}$  M konsantrasyon aralığında doğrusal olduğunu göstermiştir. Dopamine için kalibrasyon eşitliği  $I_{pa} (\mu A) = 0.01285 + 0.28778 C(\mu M)$  olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, DA'nı saptama limiti  $3.8 \cdot 10^{-8}$  M olarak belirlendi. Bu da modifiye Poly (3-acetylthiophene)/GCE nin tekrar üretilebilirliğinin mükemmel olduğunu gösterir.

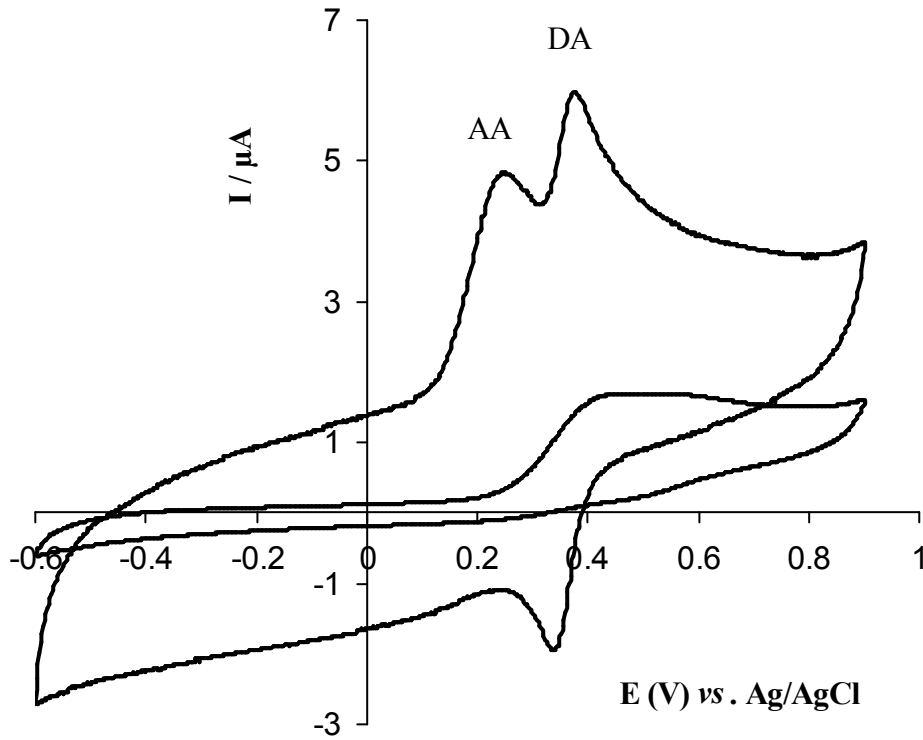


Şekil 4.5. Poly (3-acetylthiophene)/GCE da DA' nın artan konsantrasyonda kare dalga voltogramları , pH 4 ve 0.1 M PBS de. DA konsantrasyonları:  $5.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $1.0 \cdot 10^{-5}$  M,  $1.5 \cdot 10^{-5}$  M,  $2.0 \cdot 10^{-5}$  M,  $2.5 \cdot 10^{-5}$  M,  $3.0 \cdot 10^{-5}$  M,  $3.5 \cdot 10^{-5}$  M (Denge süresi:5s, Frekans: 10 Hz, Potansiyel adımı:20 mV, Genlik:25 mV).

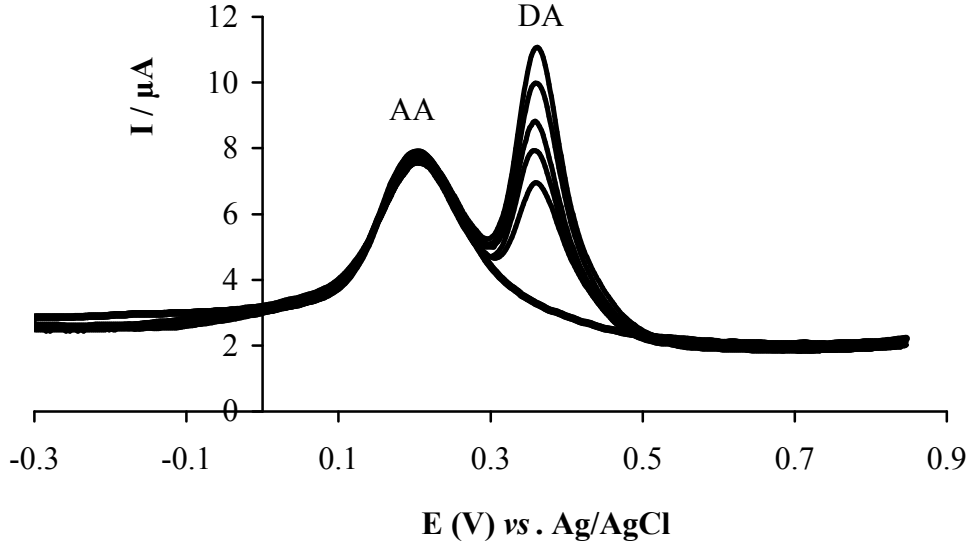
#### 4.1.4. Askorbik asit varlığında dopaminin saptanması

Vücut sıvısında varolan askorbik asit DA' ya oldukça yakın yerde kolayca yükseltgenebildiği ve daima DA ölçümlerini bozduğu bilinir. Bu yüzden askorbik asit ortamında DA ölçümleri yapmak büyük önem taşır. AA'nın girişimi pH 4 ve 0.1 M PBS ortamında çalışıldı. DA ve AA karışımlarının yalın GCE ve modifiye

electrode durumunda dönüşümlü voltogramları Şekil 4.6 da verilmiştir. Yalın GCE durumunda sadece 0.480 mV'ta geniş bir pik gözlenmiştir. Poly(3-acetylthiophene)/GCE da iki adet iyi belirlenmiş pik elde edilmiştir. Anodik pikler yaklaşık olarak +0.247V ve +0.376V sırasıyla AA ve DA için görülmüştür. Görüldüğü gibi Poly(3-acetylthiophene)/GCE durumunda AA ve DA yükseltgenme pikleri kolayca ayırt etmektedir. AA ve DA karışımının kare dalga voltammogramı Şekil 4.7 de gösterilmiştir. Artan konsantrasyonlarda DA' nın pik akım potansiyeli AA varlığından etkilenmemiştir. AA' nın varlığının 50 kat artırılmasına karşın DA'nın saptanmasına girişim yapmadığı görülmektedir. Modifiye Poly(3-acetylthiophene)/GCE, AA varlığında DA'nın saptanmasına olanak vermiştir. Bu özellik AA varlığında poly(3-acetylthiophene)/GCE' nin de yüksek hassasiyete sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.6. 1.5.10<sup>-4</sup> M AA ve 4.5.10<sup>-5</sup> M DA karışımının (a) yalın GCE (b) Poly(3-acetylthiophene)/GCE durumlarında dönüşümlü voltogramları( denge süresi :5 s, tarama hızı: 50 mV/s)



Şekil 4.7. Poly(3-acetylthiophene)/GCE da  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M AA'nın varlığında çeşitli konsantrasyonlarda DA karışımının kare dalga voltogramları DA konsantrasyonları:  $1.25 \cdot 10^{-5}$  M,  $1.5 \cdot 10^{-5}$  M,  $2.0 \cdot 10^{-5}$  M,  $2.25 \cdot 10^{-5}$  M ve  $2.75 \cdot 10^{-5}$  M ( denge süresi :5 s , , Frekans: 10 Hz, Potansiyel adımı:20 mV, Genlik:25 mV )

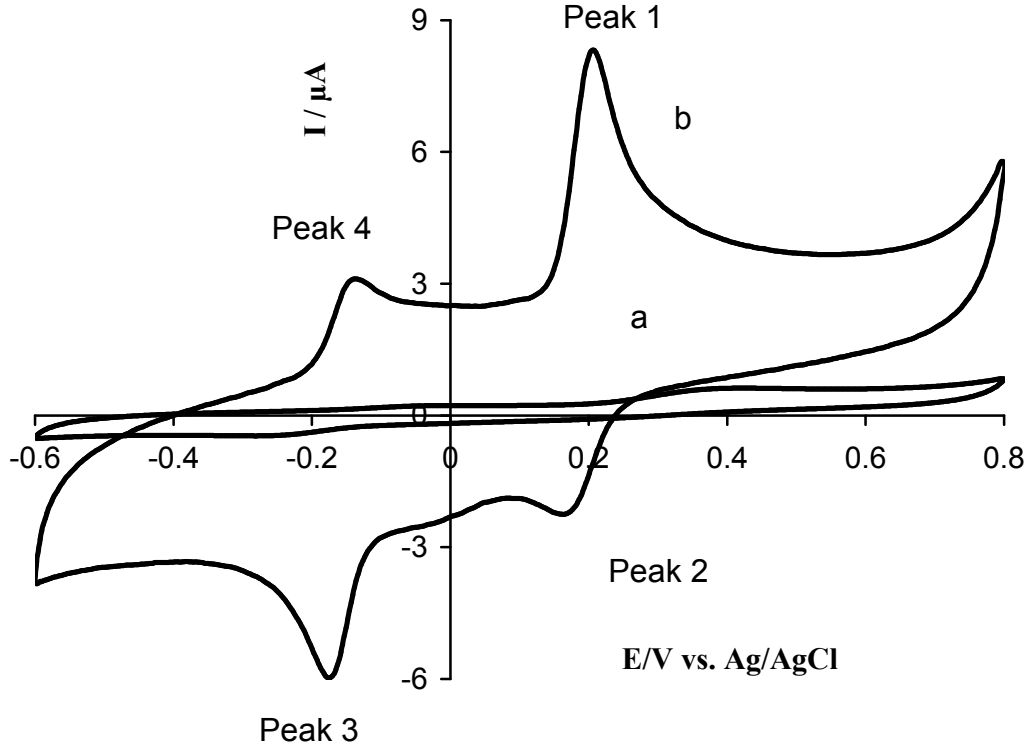
#### 4.1.4. Analitik uygulamalar

Önerilen yöntem ilaç numunelerinde DA'nın belirlenmesi için kullanıldı. Dopamin ve Dopamine Fresenius olarak bilinen iki farklı ilaç numunesi önerilen yöntem kullanılarak analiz edildi. Dopamin hidroklorit örnekleri 0.1M PBS ile seyreltildi. İlaç örnekleri standart katma metodu ile analiz edildi. Poly(3-acetylthiophene)/GCE kullanılarak elde edilen sonuçlar ilaç örneklerinde önerilen dozlarla uyum içinde olup aynı zamanda İngiliz standart ilaç analiz standart yöntemi ile kıyaslanabilir niteliktedir. Önerilen metot ile her iki ilaç örneğinin altı farklı saptanmasının geri kazanım ortalamaları  $\%97.0 \pm 0.19$  ve  $\%97.6 \pm 0.17$  şeklinde elde edildi. Bu veriler aynı zamanda spektrofotometrik yöntem (geri kazanım  $\%97.6$ ) ve suda çözünmeyen tirimetri kullanılarak yapılan İngiliz standart ilaç analiz yöntemi (geri kazanım  $\%98.0$ ) ile de uyumludur. Bununla birlikte önerilen yöntem ile elde edilen veriler ortalama geri kazanımı  $\% 104.5$  olan klasik Çin standart ilaç analiz yöntemi ile kıyaslanabilir. Önerilen metot ile elde edilen ortalama bağıl standart sapma (RSD)  $\%1.86$ , daha önce kullanılan çeşitli modifiye elektrotlardan dopamine saptanmasında elde edilen bağıl standart sapma değerleri ile de RSD  $\%2.96$  ve  $\% 2.60$  iyi uyum içerisindedir. Önerilen metodun geçirililiği aynı zamanda kan

numunelerinde dopaminin geri kazanımı ile tescil edildi. Üç kan serum örneğinin geri kazanımları %92.8 (RSD %2.05) olarak bulunmuştur. Sonuçlar önerilen yöntemin vücut sıvısı ve tıbbi ilaçlarda dopaminin belirlenmesinde kolaylıkla kullanılabilineceğini gösterdi.

#### 4.2. Poly (3-acetylthiophene) Modifiye ve Yalın Elektrotta Norepinephrinin Dönüşümlü Voltammogramları

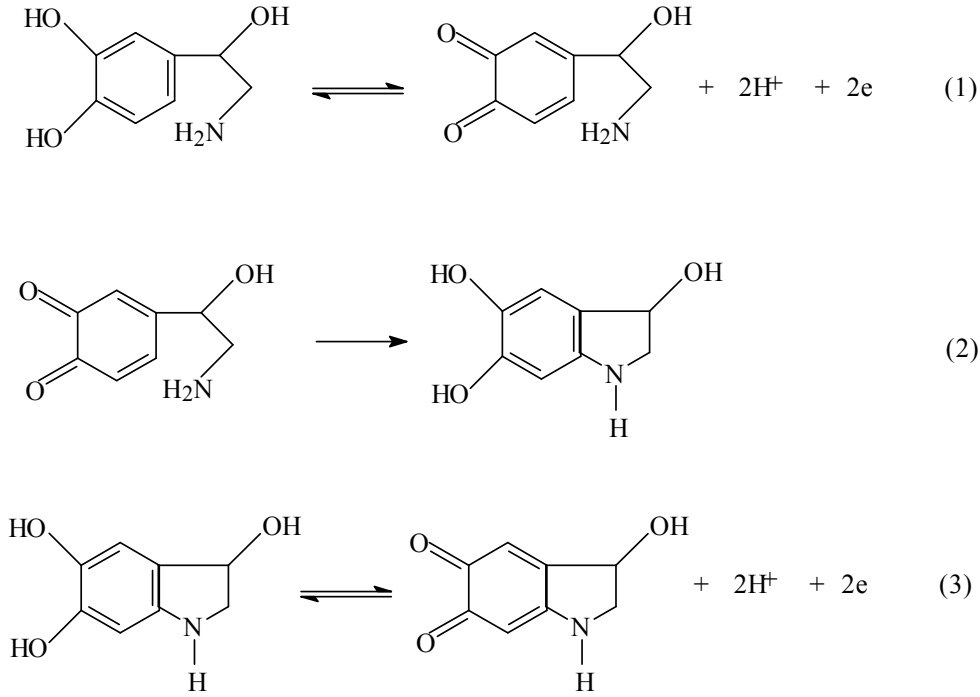
Şekil 4.8 Norepinephrine (NE) yalın GCE ve pH'ı 7.2 olan 0.1M PBS de poly (3-acetylthiophene)/GCE durumundaki dönüşümlü voltammogramlarını göstermektedir. Yalın GCE ile karşılaştırıldığında NE'nin elektrokimyasal cevabı poly (3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde büyük bir şekilde artmıştır. Yalın karbon camsı elektrot yüzeyinde NE 0.405 V'ta yükseltgenme piki ve 0.139 V'ta ilgili indirgenme piki vermiştir. Pik potansiyeli farkı ( $\Delta E_p$ ) yaklaşık olarak 266 mV'tur. Poly (3-acetylthiophene) ile modifiye edilen GCE yüzeyinde yükseltgenme pik potansiyeli  $E_{pa} = + 0.205$  V ve indirgenme pik potansiyeli ise  $E_{pc} = +0.169$  V olarak bulunmuştur. Bu durumda pik potansiyeli farkı  $\Delta E_p$  36 mV'tur. Bu poly (3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinin NE'nin elektron transfer hızını arttırdığını gösterir.



Şekil 4.8.  $1.50 \cdot 10^{-5}$  M NE (a) yalın GCE de poly (3-acetylthiophene) \GCE (b) NE poly (3-acetylthiophene) \GCE (c) de dönüşümlü voltammogramları (destekleyici elektrot PBS pH 7.2, denge süresi:5 sn, tarama hızı:50mV/s)

Ayrıca, negatif potansiyelerde yükseltgenme pik potansiyeli,  $-0.177$  V ve indirgenme pik potansiyeli  $-0.216$  V olan bir redoks çifti daha gözlemlendi. Norepinephrinin poly (3-acetylthiophene)/GCE daki elektrokimyasal davranışı şöyle sıralandırılabilir: pik(1) NE'nin yükseltgenmesi sonucu,  $2e^-$  transferinden kaynaklanan norepinephrinequinone üretilir (reaksiyon 1). Pik(2) norepinephrinequinone'nin, norepinephrine indirgenmesi sonucu oluşur (reaksiyon 1). Pik (3), elektron boşluğu içeren norepinephrinequinone'nin halka kapanması sonucu leuconorepinephrinechrome'nin oluşumunu karşılar (reaksiyon 2). Pik (4) sonuç ürünü, leuconorepinephrinechrome, norepinephrinechrome üretmek için daha önceki  $2e^-$  ile yükseltgenme reaksiyonuna girebilir (reaksiyon 3). NE'nin poly (3-acetylthiophene)/GCE yüzeyindeki davranışı elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal (ECE) proses olduğunu göstermiştir. NE'nin önerilen elektrokimyasal reaksiyonu Çizelge 4.3' te dir.

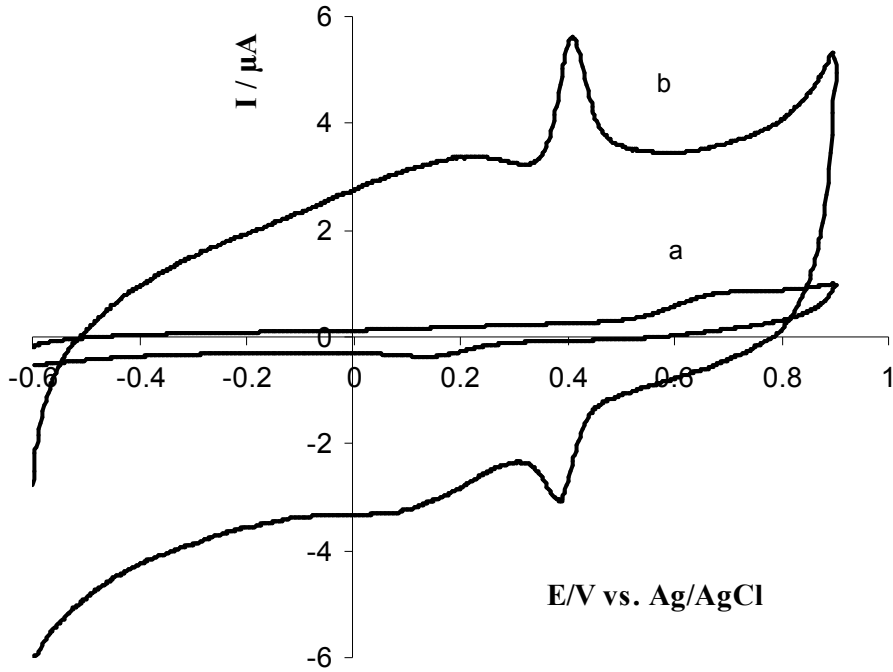




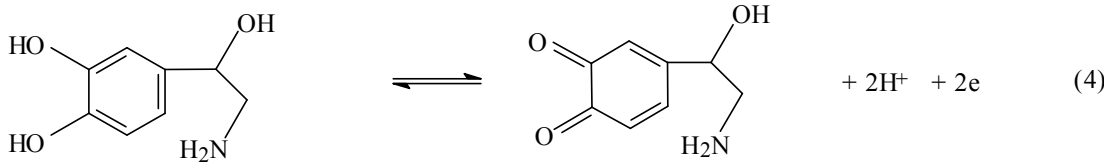
Çizelge 4.3. NE' nin poly (3-acetylthiophene) \GCE de önerilen reaksiyonu 0.1 M PBS ve pH 7.2.

Şekil 4.8 pH 7.2 olan 0.1 M PBS de dönüşümlü voltametri kullanılarak tarama hızının NE'nin elektrokimyasal tepkisi etkisini gösterir. Anodik pik akımının ( $I_{pa}$ ) tarama hızına oranı 50-250 mV/s üzerinden alındı. Tarama hızıyla beraber NE' nin yükseltgenme pik potansiyelinde hiçbir değişim gözlenmedi. 50 mV/sn ile 250 mV/sn tarama hızının elde anodik akım ile doğru orantılı olması elektrot reaksiyonun yüzey kontrollü olduğunu göstermektedir.

İlginç olarak, pH 4'te NE için yalnızca bir redoks çifti Şekil 4.9'da gözlemlendi. Bu pikler  $E_{pa}=+0.410\text{V}$ 'ta anodik pik ve  $E_{pc}=+0.381\text{V}$ 'ta gözlenmiştir. Pik ayrılma potansiyelindeki fark ( $\Delta E_p$ ) 29 mV'tur. Bu pH 4'te NE' nin norepinephrinequinone formu için yalnız tersinir  $2\text{e}^-$  ile yükseltgenme işlemine girdiğini gösterir. Bu datalar bir de elektron transferinin pH 4'te daha yüksek olduğunu gösterir. pH 4'te önerilen NE' nin reaksiyonu Çizelge 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.9.  $7.50 \cdot 10^{-6}$  M NE'nin (a) yalın GCE ve (b) poly (3-acetylthiophene)/GCE de 0.1 M PBS pH 4.0. da dönüşümlü voltammogramları (denge süresi:5 sn, tarama hızı:50 mV/s)



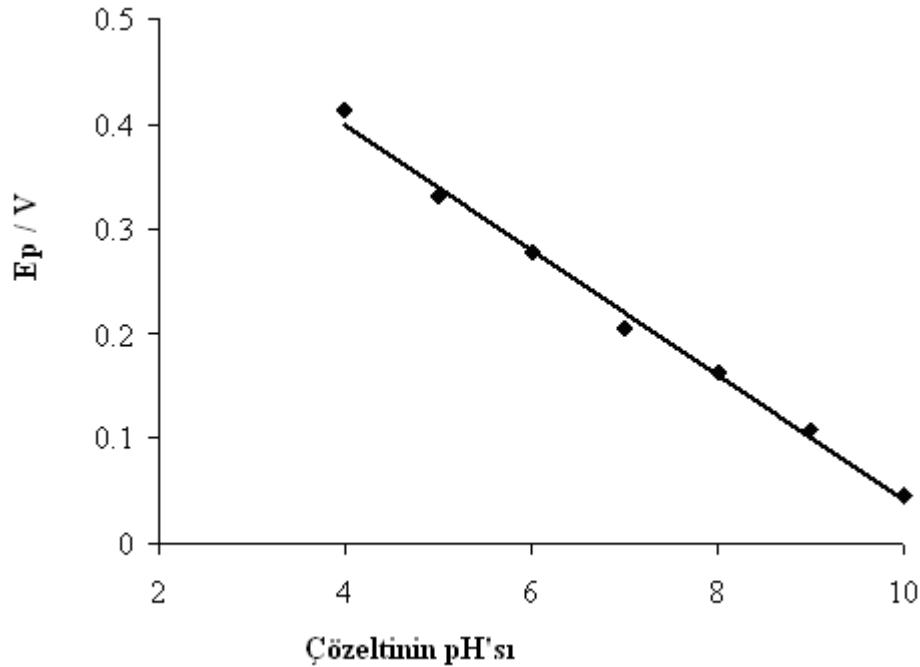
Çizelge 4.4. NE 'nin poly (3-acetylthiophene) \GCE de önerilen reaksiyonu 0.1 M PBS pH 4'te

Bununla beraber, pH 4'te NE için sadece bir redoks çiftinin gözlenmesinin sebebi, noradralinequinone'nun proton kaybetmemesinden kaynaklanıyor olabilir. Bu yüzden o-quinone'nin proton kaybetmemesinden dolayı dönüşüm reaksiyonuna sebep olur. Dönüşüm reaksiyonu önceki  $2\text{e}^-$  yükseltgenme geçiş reaksiyonun pH 4'te gözlenememesine neden olur.

Dahası, NE'nin poly (3-acetylthiophene)/GCE de elektrokimyasal özellikleri 0.1 M PBS de pH 4 ile pH 10 aralığında incelendi. Bu durumda NE' nin modifiye GCE yüzeyinde pH 4 hariç elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal (ECE) reaksiyon mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

#### 4.2.1. pH' nın NE'nin pik potansiyeline etkisi

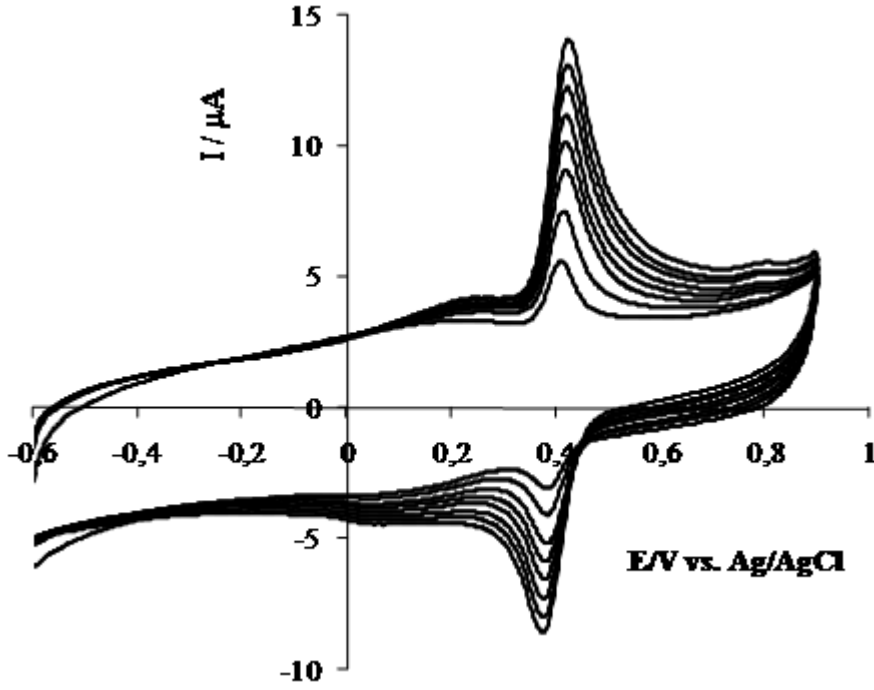
PBS tamponunun pH değerinin poly (3-acetylthiophene)/GCE da NE'nin pik potansiyeline etkisi de incelendi. NE'nin yükseltgenme pik potansiyeli, PBS' nın pH değeri arasındaki ilişki Şekil 3.10 da verilmiştir. pH'ın artması ile NE'nin yükseltgenme pik potansiyeli negatif yönde değişmiştir. Bu NE'nin redoks çiftinin indirgenme ve yükseltgenme işlemine proton transferini içerdiğini gösterir. Şekil 3.10'nun pik potansiyeli yaklaşık olarak 59.3 mV/pH tır. Bu sonuç reaksiyondaki elektron ve proton oranının 1:1 olduğunu gösterdi. Elektrot reaksiyonları eşit sayıda elektron ve proton gerektirdiği için, bütün elektrot reaksiyonlarındaki H<sup>+</sup> iyonlarının sayısı 2 dir.



Şekil 4.10. NE'nin yükseltgenme pik potansiyeline karşılık çözeltinin pH değişim eğrisi

### 4.2.3. Norepinephrine'nin saptanması

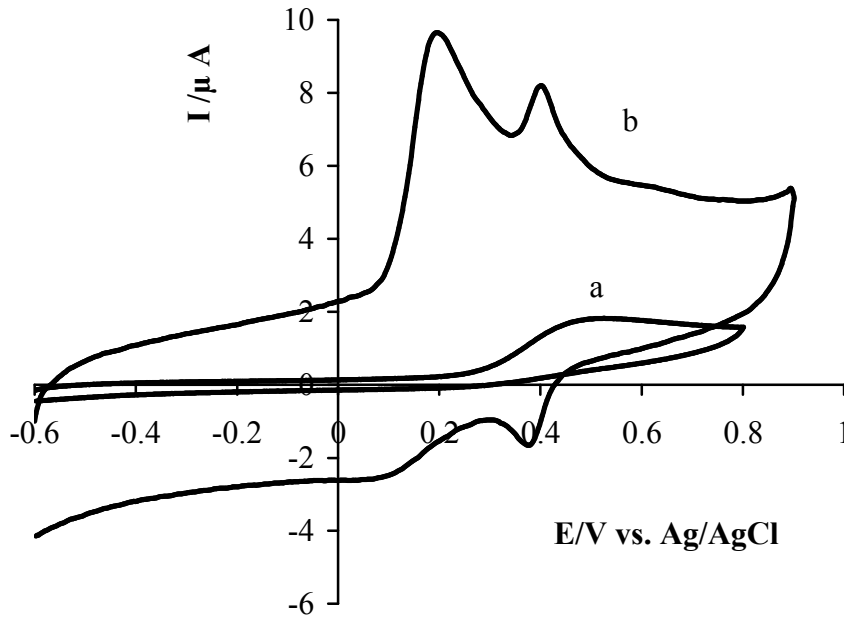
Poly (3-acetylthiophene)/GCE da NE' nin konsantrasyonunun belirlenmesi pH 4'te yapıldı. Poly (3-acetylthiophene)/GCE da NE'nin farklı konsantrasyonlarının dönüşümlü voltammogramları pH'ı 4 olan 0.1M PBS de Şekil 4.11'de gösterilmiştir. NE' nin anodik pik akımının tepkisinin NE'nin konsantrasyonuna oranı  $2.50 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-6}$  M oranı üzerindedir. Korelasyon katsayısı ile elde edilen lineer kalibrasyon eşitliği  $I_{pa}(\mu A) = 0.01285 + 0.28778 C (\mu M)$  dir. Saptama limiti  $6.58 \cdot 10^{-7}$  M dir.  $1.5 \cdot 10^{-5}$  M da 6 taramanın ilişkin standart sapması (RSD) % 2.50 dir. Bu modifiye Poly(3-acetylthiophene)/GCE nin üretilebilirliğinin mükemmel olduğunu gösterir.



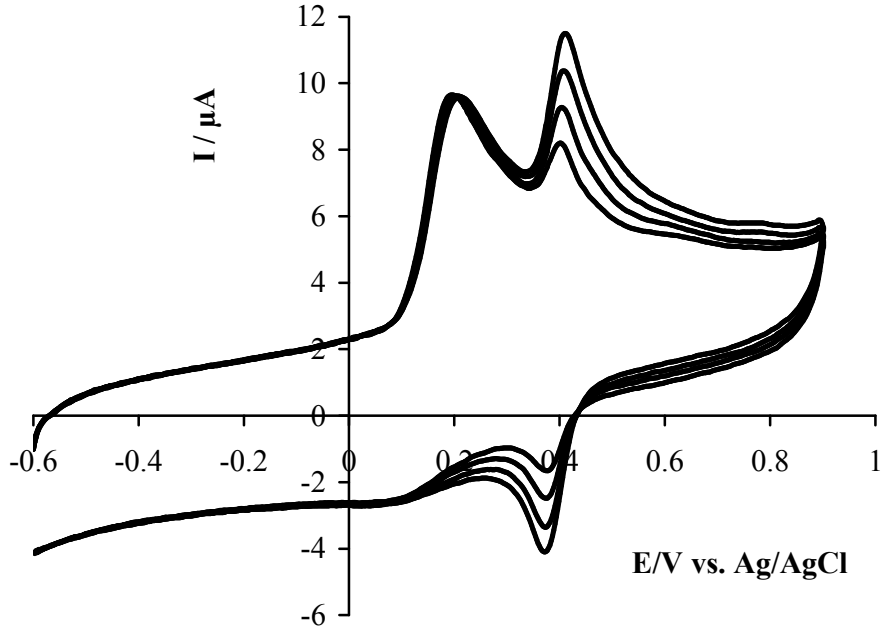
Şekil 4.11. Poly (3-acetylthiophene)/GCE da NE' nin artan konsantrasyonda kare dalga voltogramları pH 4 ve 0.1M PBS de. NE konsantrasyonları:  $5.0 \times 10^{-6}$  M,  $7.50 \times 10^{-5}$  M,  $1.5 \times 10^{-5}$  M,  $2.25 \times 10^{-5}$  M,  $3.75 \times 10^{-5}$  M,  $3.00 \times 10^{-5}$  M,  $4.50 \times 10^{-5}$  M,  $5.50 \times 10^{-5}$  M (Denge süresi:5 s, Frekans: 10 Hz, Potansiyel adımı:20 mV, Genlik:25 mV)

#### 4.2.4. Askorbik asit varlığında norepineprine'in saptanması

Vücut sıvısında var olan askorbik asit NE'ye oldukça yakın yerde kolayca yükseltgenebildiği için daima NE ölçümlerini bozduğu bilinir. Bu yüzden askorbik asit ortamında NE ölçümleri yapmak büyük önem taşır. AA'nın girişimi pH 4 ve 0.1 M PBS ortamında çalışıldı. NE ve AA karışımlarının yalın GCE ve modifiye elektrot ile dönüşümlü voltammogramları Şekil 4.12'de verilmiştir. Poly(3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde 2 adet keskin ve iyi tanımlanmış pik elde edilmiştir. Anodik pikler yaklaşık olarak +0.201V ve +0.408V'ta sırasıyla AA ve NE için görülmüştür. Görüldüğü gibi Poly(3-acetylthiophene)/GCE durumunda AA ve NE yükseltgenme pikleri kolayca ayırt edilebildi. AA ve NE nin karışımı kare dalga voltomogramlarında da şekil 4.13'te gösterilmiştir. Artan konsantrasyonlarda NE nin pik akım potansiyeli AA varlığından etkilenmemiştir. AA' nın varlığının 100 kat artırılmasına karşın DA'nın belirlenmesinde girişim etmemesi kayda değerdir. Modifiye Poly(3-acetylthiophene)/GCE, AA varlığında NE'nin belirlenmesine olanak verebildi. Bu özellik AA varlığında modifiye Poly(3-acetylthiophene)/GCE' nin de yüksek hassasiyete sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.12.  $5.0 \times 10^{-4}$  M AA ve  $7.5 \times 10^{-5}$  M NE karışımının (a) yalın GCE (b) Poly(3-acetylthiophene)/GCE durumlarında dönüşümlü voltammogramları ( denge süresi :5 s, tarama hızı: 50 mV/s)



Şekil 4.13. Poly(3-acetylthiophene)/GCE da  $5.0 \times 10^{-4}$  M AA'nın varlığında çeşitli konsantrasyonlarda DA karışımının kare dalga voltogramları NE konsantrasyonları  $7.5 \times 10^{-6}$  M,  $1.5 \times 10^{-5}$  M,  $2.0 \times 10^{-5}$  M,  $2.5 \times 10^{-5}$  M ( denge süresi : 5 s , , Frekans: 10 Hz, Potansiyel adımı: 20 mV, Genlik: 25 mV )

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, poly((3-acetylthiophene) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak ilaç örneklerinde dopamin ve norepinefrin'nin hızlı, güvenilir ve duyarlı bir şekilde saptanması için elektroanalitik yöntemler geliştirilmiştir. Poly(3-acetylthiophene) modifiye camı karbon elektrot, 3-acetylthiophene'un 0.05 M LiClO<sub>4</sub> ile desteklenmiş asetonitril çözeltisinde elektropolimerizasyonu ile dönüşümlü voltametri kullanılarak hazırlandı. 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde (PBS), poly(3-acetylthiophene) ile modifiye edilen camı karbon elektrot, hem dopamin ve hem de norepinefrin'nin yükseltgenmesine mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca, modifiye elektrot dopamine ve norepinephrine'nin yükseltgenme potansiyellerinde katodik yönde önemli bir kayma ve anodik akım cevaplarında büyük bir artış gösterdi. Elde edilen sonuçlar, poly(3-acetylthiophene) ile modifiye edilmiş elektrotun aynı zamanda askorbik asit bile dopamine veya norepinefrin'nin saptanmasına uygulanabileceğini göstermiştir. Modifiye elektrot sistemi başarılı bir şekilde ilaç örneklerine uygulanmıştır.

### 4.1. Öneriler

Bu tür ilaçların analizi için ayrıca iletkenliği daha fazla olan karbon nanotüp modifiye elektrot sistemi kullanılarak incelenmelidir.

## KAYNAKLAR

- ANDERSON, R.F. and HARRIS, T.A., 2003. Dopamine and Uric Acid Act As Antioxidants in Repair of DNA Radicals: Implications in Parkinson's Disease. *Free Radical Resin*, 37:1131-1136.
- DAYTON, M.A., BROWN, J.C., STUTTS, K.J. and WIGHTMAN, R.M., 1980. Faradaic Electrochemistry at Microvoltametric Electrodes. *Analytical Chemistry*, 52:946-950.
- FANG, C., TANG, X. and ZHOU, X., 1999. Preparation of Poly(malachite green) Modified Electrode and The Determination of Dopamin and Ascorbic Acid, *Analytical Sciences*, 15:41-46.
- GU, H., XU, Y., PENG, W., LI, G. and CHEN, H., 2004. A Novel Method For Separating the Anodic Voltammetric Peaks of Dopamin and Ascorbic Acid. *Microchimica Acta*, 146:223-227.
- JIN, G.P., LIN, X.Q. and GONG, J.-M., 2004. Novel Chlino Acetylcholine Modified Glassy Carbon Electrodes for Simultaneous Determination of Dopamine, Serotonin and Ascorbic Acid. *J. Electroanal Chemistry*, 569: 135-142.
- KUMAR, S., MATHIYARASU, J., PHANI, K.L., JAIN, Y.K. and YEGNARAMAN, V., 2005. Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid Using Poly(3,4-Ethyldioxyhiophene)-Modified Electrodes. *Electroanalysis*, 17: 2281-2286.
- OHNUKI, Y., OHSAKA, T., MATSUDA, H. and OYAMA, N., 1983. Permselectivity of Films Prepared by Electrochemical of Phenol and Amino-Aromatic Compounds. *Journal Electroanal Chemistry*, 158:55-57.
- RAJ, C.R., OKAJIMA, T. and OHSAKA, T., 2003. Gold Nanoparticle Arrays for the Voltammetric Sense Of Dopamin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 543:127-133.
- ROY, PR., OKAJIMA, T. and OHSAKA, T., 2003. Simultaneous Electroanalysis of Dopamine and Ascorbic Acid Using Poly(N,N Dimethylaniline)-Modified Electrodes. *Bioelectrochemistry*, 59:11-19.
- SELVARAJU, T., RAMARAJ, R., 2003. Simultaneous Determination of Dopamine and Ascorbic Acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33:759-762.
- WANG, Q., LI, T.H., 2001. Electrocatalytic Response of Dopamine at a Thiolactic Acid Self-Assembled Gold Electrode. *Microchemical Journal*, 68:77-85.
- WANG, H.S., LI, T.H., JIA, W.L. and XU, H.L., 2006. Highly Selective and Sensitive Determination of Dopamine Using a Nafion/Carbon Nanotubes Coated Poly(3-Methylthiophene) Modified Electrodes. *Biosensor Bioelectronics*, 22:664-669.
- WIGHTMAN, R.M., MAY, L.J. and MICHEAL, A.C., 1988. Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. *Analytical Chemistry*, 60:769-779.
- ZEN, J.M., HSU, C.T., SUE, J.W. and CONTE, E.D., 2004. Voltammetric Peak Separation of Dopamine from Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid at Greater than Ambient Solution Temperatures. *Analytical Chemistry*, 76:4251-4255.



- ZEN, J.M., ILANGOVAN, G. and JOU, J.J., 1999. Square-Wave Voltammetric Determination and ac Impedance Study of Dopamine on Preanodized Perflurosulfanated Ionomer-Coated Glassy Carbon Electrodes. *Analytical Chemistry*, 71:2797-2805.
- ZHAO, H., ZHANG, Y.Z. and YUAN, Z.B., 2001. Study on the Electrochemical Behavior of Dopamine with Poly(Sulfosalicylic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytica Chimica Acta*, 441:117-122.
- ZHAO, H., ZHANG, Y.Z. and YUAN, Z.B., 2002. Electrochemical Behavior of Norepinephrine at Poly(2,4,6-Trimethylpyridine) Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytica Chimica Acta*, 14:117-122.
- ZHAO, H., ZHANG, Y.Z. and YUAN, Z.B., 2002. Poly(Isonicotinic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode for Electrochemical Detection of Norepinephrine. *Analytica Chimica Acta*, 454:75-81.
- ZHAO, H., ZHANG, Y.Z. and YUAN, Z.B., 2001. Electrochemical Detection of Dopamine Using A Poly(2-Picolinic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *Analyst*, 126:358-360.
- ZHU, M., HUANG, X.M., LI J. and SHEN, H.X., 1997. Peroxidase-Based Spectrophotometric Methods for the Determination of Ascorbic Acid, Norepinephrine, Epinephrine, Dopamine and Levodopa. *Analytica Chimica Acta*, 357:261-267.

## **ÖZGEÇMİŞ**

16 Kasım 1982 tarihinde Şanlıurfa'nın Siverek ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Siverek'te tamamladı. Üniversiteyi 2003 yılının Haziran ayında Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünde tamamladı. Yüksek lisans çalışmalarına Harran Üniversitesi Kimya Bölümünde devam etmektedir.

## ÖZET

Bu çalışmada, poly(3-acetylthiophene) ile modifiye edilen camı karbon elektrot kullanarak hem dopamin ve hem de norepinefrin için hızlı, tekrarlanabilir ve duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. Poly(3-acetylthiophene)/GCE sistemi pH'ı 7.2 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde hem dopamin ve hem de norepinefrin'nin yükseltgenmesine karşı mükemmel bir elektrokatalitik etki göstermiştir. Yalın camı karbon elektrot ile karşılaştırıldığında, modifiye elektrot sistemi dopamin ve norepinefrin'nin yükseltgenme potansiyellerinde katodik yönde önemli bir kayma ve anodik pik akımlarında şiddetli bir artış meydana getirmiştir. Elde edilen sonuçlar, dopamin'nin anodik pik akımlarının  $1.0 \times 10^{-6}$  M ile  $1.0 \times 10^{-4}$  M arasında konsantrasyon aralığında doğrusal olduğunu göstermiştir. Dopamin için kalibrasyon eşitliği  $I_{pa}(\mu A) = 0,01285 + 0,28778 C (\mu M)$  olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, dopamin'nin saptama sınırı  $3.8 \cdot 10^{-8}$  M olarak belirlendi. Poly(3-acetylthiophene)/GCE yüzeyinde norepinephrine'nin anodik pik akımı,  $2.50 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-6}$  M arasındaki norepinephrine konsantrasyonları ile doğru orantılı olarak artmıştır. Kalibrasyon eşitliği ise,  $I_{pa} (\mu A) = 0,01285 + 0,28778 C (\mu M)$  olarak hesaplanmıştır. Norepinefrin için saptama sınırı,  $6.58 \cdot 10^{-7}$  M olarak hesaplanmıştır. Poly(3-acetylthiophene)/GCE sistemi, askorbik asit varlığında bile dopamin veya norepinefrin'nin saptanmasına imkân vermiştir. Poly(3-acetylthiophene) ile modifiye edilen camı karbon elektrotu dopamin ve norepinefrin'nin saptanması için ilaç örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

## SUMMARY

In this study, a reproducible method for the determination of both dopamine and norepinephrine has been developed using a poly (3-acetylthiophene) modified glassy carbon electrode. The poly (3-acetylthiophene)/GCE system showed an excellent electro catalytic activity on the oxidation of both dopamine and norepinephrine in 0.1 M phosphate buffer solution at pH 7.2. Compared with a bare glassy carbon electrode, the modified electrode exhibits a remarkable shift of the oxidation peak potentials of dopamine and norepinephrine in the cathodic direction and a drastic enhancement of the anodic current responses. The results showed that the response of anodic peak currents of dopamine at poly (3-acetylthiophene)/GCE was linear with the concentration of dopamine in the range of  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-6}$  M. The linear regression equation was  $I_{pa} (\mu A) = 0,01285 + 0,28778 C (\mu M)$ . Furthermore, the detection limit was found to be  $3.8 \cdot 10^{-8}$  M. The response of anodic peak currents of norepinephrine at poly (3-acetylthiophene)/GCE was linear with the concentration of norepinephrine in the range of  $2.50 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-6}$  M. The linear regression equation was  $I_{pa} (\mu A) = 0,01285 + 0,28778 C (\mu M)$ . The detection limit for norepinephrine was determined to be  $6.58 \cdot 10^{-7}$  M. The poly (3-acetylthiophene)/GCE system has also enabled the determination dopamine or norepinephrine in the presence of ascorbic acid. The poly (3-acetylthiophene) modified glassy carbon electrode has successfully been applied for determination dopamine and norepinephrine in drug samples.