

AKÜ FEMÜBİD 19 (2019) 021201 (291-300)

AKU J. Sci. Eng. 19 (2019) 021201 (291-300)

DOI: 10.35414/akufemubid.519233

Araştırma Makalesi / Research Article

Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) Metaloftalosiyanintetrasülfonat Modifiye Kalem Ucu Elektrotlar ile Elektrokimyasal Dopamin Tayini

Levent ÖZCAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.
e-posta: leventozcan@aku.edu.tr, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4504-4237>

Geliş Tarihi: 29.01.2019;

Kabul Tarihi: 29.05.2019

Öz

Bu çalışmada dopamin tayinlerinde kullanılmak amacıyla kalem ucu elektrot (KUE) yüzeyi Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) metaloftalosiyanintetrasülfonatlar ile modifiye edilmiştir. Modifiye elektrotlar kullanılarak 0,50 mM dopamin içeren Britton-Robinson tamponunda (BRT) pH değeri 2,0 ile 9,0 arasında dönüşümlü voltametrik olarak yükseltgenme akım değerleri belirlenmiştir. En yüksek akım değerine Cu(II) ftalosiyanintetrasülfonat ile modifiye edilmiş KUE ile (KUE/CuFSTS) BRT içinde pH 2,0'de ulaşılmıştır. KUE ile kıyaslandığında KUE/CuFSTS ile elde edilen pik akımı % 30 daha fazladır. Ayrıca oldukça düşük dopamin derişimleri için pik akımında çok daha yüksek iyileşme tespit edilmiştir. Örneğin 10 µM'lık dopamin içeren BRT içinde (pH 2,0) KUE'ye kıyasla diferansiyel puls voltametri (DPV) ile elde edilen yükseltgenme pik akımındaki artış 7 kattır. KUE/CuFSTS elektrotlarının performansına adsorpsiyon süresinin etkisi de incelenmiş ve en uygun adsorpsiyon süresinin 5 dakika olduğu bulunmuştur. 5 dakikalık adsorpsiyon süresiyle elde edilen elektrotların (KUE/CuFSTS-5dk) elektrokimyasal karakterizasyonu akımın difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. KUE/CuFSTS-5dk elektroduna ait analitik parametreler DPV kullanılarak çalışılmıştır. DPV ölçümleri dopamin tayini için belirlenen eğrinin 4,0-250 µM derişimleri aralığında doğrusal olduğunu göstermiştir. Dopamin için tayin sınırı 1,3 µM ($1,3 \times 10^{-6}$ M) olarak bulunmuştur. Modifiye elektrotların yeniden üretilebilirliğinin bağlı standart sapması % 4,25'dir. Elde edilen sonuçlar geliştirilen modifiye elektrodun dopamin tayinlerinde kullanılabilme potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler

Dopamin tayini;
Elektrokimyasal sensör;
Metaloftalosiyanin tetrasülfonatlar;
Kalem ucu elektrot

Electrochemical Dopamine Determination by Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(II) Metallophthalocyaninetetrasulfonate Modified Pencil Graphite Electrodes

Abstract

In this study, pencil graphite electrode (PGE) surface was modified by Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(II) metallophthalocyaninetetrasulfonates for determination of dopamine. Cyclic voltammetric oxidation current values were determined by using the modified electrodes in the Britton-Robinson buffer solution (BRT) containing 0.50 mM dopamine at the pH range of 2.0 and 9.0. The highest current value was obtained with Cu(II) phthalocyaninetetrasulfonate modified PGE (PGE/CuFSTS) in BRT at pH 2.0. The oxidation peak current value of PGE/CuFSTS is 30% higher than that of unmodified one (PGE). In addition, at very low dopamine concentrations, high peak current improvement was observed. For instance, the oxidation peak current increase obtained by using differential pulse voltammetry (DPV) is 7 fold higher than that of PGE in the BRT (pH 2.0) containing 10 µM dopamine. The effect of adsorption time on the performance of PGE/CuFSTS electrodes was also investigated and the optimum adsorption time was found as 5 minutes. The electrochemical characterization of the electrodes obtained for the 5 minutes of adsorption time (KUE/CuFSTS-5min) showed that the current was diffusion controlled. Analytical parameters of the PGE/CuFSTS-5min electrode were investigated by using DPV. DPV measurements showed that the curve for dopamine determinations are linear in the range of 4.0-250 µM. The detection limit for dopamine is 1.3 µM (1.3×10^{-6} M). The reproducibility of the modified electrodes is 4.25% (RSD). The obtained results show that the developed modified electrode has a high potential to use for dopamine detection.

Keywords

Dopamine
Determination;
Electrochemical
Sensor;
Metallophthalocyanine
Tetrasulfonates; Pencil
Graphite Electrode

1. Giriş

Beyin nöron adı verilen yaklaşık 80 milyar sinir hücresinden meydana gelmiştir ve nöronlar elektrokimyasal sinyaller yardımıyla bilginin işlenmesi ve iletişimde temel işlevleri olan yapılardır. Nöronlar arasındaki iletişim çeşitli nörotransmitter maddeler tarafından gerçekleştirilir. Başlıca nörotransmitter maddeler arasında amino asitler, monoaminler, peptidler ve pürinler yer almaktadır. Bir monoamin olan dopamin motivasyon, ruh hali ve hareketi düzenlemede rol alan nörotransmitter maddedir (Demuru *et al.* 2018). Bu nedenle dopamin merkezi sinir sisteminde önemli işlevleri olan nörotransmitter maddelerin en önemlilerinden biridir. Vücut sıvılarında olması gereken düzeyde bulunmaması bazı ciddi hastalıkların sebebidir. Parkinson, duyu durum bozukluğu ve şizofreni gibi hastalıklar bunlardan bazılarıdır (Yu *et al.* 2012, Xue *et al.* 2013, Kumara Swamy and Benton 2007). Bunun yanında dopamin salınımının dinamiklerinin incelenmesinde de elektrokimyasal yöntemler kullanılabilir (Demuru *et al.* 2018). Dolayısıyla hem bahsedilen hastalıkların teşhisine yönelik dopamin miktarının tayini için hem de dopaminle ilgili çalışmalarda kullanılabilecek modifiye elektrotların geliştirilmesi önemlidir.

Vücut sıvılarındaki çok düşük miktarda bulunan dopamin tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi gibi yöntemler (Zhang *et al.* 2016) kullanılmakla beraber bu yöntemlerin maliyetinin yüksekliği, analiz öncesi bazı ön işlemler gerektirmesi gibi hususlar karşımıza çıkmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerin ise bazı açılardan üstünlükleri vardır. Elektrokimyasal yöntemlerin minyatürleştirilebilmesi ve taşınır cihazların yapımına imkân vermesi elektrokimyasal sensörler ile ilgili çalışmalar için itici kuvvet olmaktadır. Bu açıdan bakıldığında elektrokimyasal sensörlerde kullanılan sınırlı sayıdaki elektrot malzemelerinin performanslarının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla elektrokatalitik etkiye sahip bileşiklerin modifikasyonda kullanılması en uygun yoldur. Modifikasyona uygun elektrot malzemeleri içinde

önemli bir yere sahip karbon temelli elektrotlardan kalem ucu elektrodun (KUE) elektrokatalitik etkiye sahip metalofitalosiyaninler ile modifiye edilmesi ve önemli nörotransmitter maddelerden biri olan dopamin tayinlerinde kullanımının araştırılması bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

Elektrot malzemeleri içinde karbon temelli elektrotlar bazı üstünlükleri nedeniyle tercih edilmektedir. Özellikle çok ucuz olması, kolayca ulaşılabilmesi ve modifikasyona da müsait olması nedeniyle kalem ucu elektrot (KUE) son yıllarda giderek yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca KUE'nin duyarlılığının iyi olması, tekrar üretilebilirliği ve yenilenebilir olması da önemli özelliklerindedir (David *et al.* 2017).

Metalofitalosiyaninler elektrokatalitik özellikte maddelerdir ve hidrazin (Geraldo *et al.* 2008), pestisitler (Tapsoba *et al.* 2009), dopamin (Goux *et al.* 2003), bisfenol A (Özcan vd. 2016) ve tiyoller (Pillay *et al.* 2007) gibi pek çok analitin tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca elektrot yüzeylerindeki kirlenme metalofitalosiyaninlerin kullanımıyla azaltılabilmektedir (Obirai *et al.* 2005). Metalofitalosiyaninler grafit ve karbon temelli elektrot malzemeleri yüzeyine tek tabakalı olarak kuvvetle adsorplanırlar (Barrera ve ark. 2006). Bu etkileşimin temiz ve ucuz bir çözücü olan su içinde gerçekleşmesi için ise kullanılan metalofitalosiyanin bileşiklerinin suda çözünür olması gerekmektedir. Bu ve yukarıda bahsedilen üstünlükleri nedeniyle bu çalışmada suda çözünür Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Co(II) ftalosiyanin tetrasülfonat bileşiklerinin kullanımı tercih edilmiştir.

Bu çalışmada literatürde ilk kez Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Co(II) ftalosiyantetrasülfonat modifiye KUE ile dopamin teşhisi araştırılmıştır. Ayrıca ticari ve pahalı olan elektrotlara kıyasla ucuz ve tek kullanımlık olan KUE'un metalofitalosiyanin katalizörleriyle kolay ve kısa bir modifikasyonu gerçekleştirilerek dopamin tayinlerinde hassas bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasal Maddeler, Reaktifler ve Elektrotlar

Kullanılan kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından analitik saflıkta temin edilmişlerdir. Fe(II) ve Co(II) metaloftalosiyantetrasülfonat sodyum tuzları Weber yöntemine göre sentezlenmişlerdir (Weber ve Busch 1965). Elektrolit çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır (direnç: 18,2 MΩ). Çalışma elektrodu olarak kullanılan KUE'lar (0,50 mm çaplı, 2B, Faber Castell) yerel kırtasiyelerden temin edilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl), karşıt elektrot olarak spiral halinde Pt tel (Aldrich % 99,9) kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak kullanılan KUE'ları tutturabilmek için mekanik kurşun kalem uc kısmı bakır tel ile lehimlenmiş ve bu şekilde elektriksel iletkenlik temin edilmiştir.

2.2. Cihazlar ve Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler Potansiyostat-Galvanostat cihazı ile (Ivium, Vertex model) gerçekleştirilmiştir. KUE'ların temizlenmesi ve çözelti hazırlanmasında ultrasonik banyo (LC30, Elma), düzenli bir karıştırma sağlamak için manyetik karıştırıcı (IKA) kullanılmıştır.

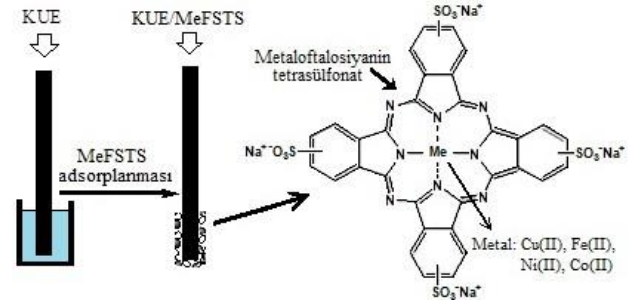
Dönüşümlü Voltametri (DV) ve Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) ölçümleri üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden önce elektrolit çözeltilerinden çözünmüş oksijen uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler KUE ve modifiye edilmiş KUE'nin çözelti içine daldırılan 0,6 cm'lik kısmı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir elektrot tek bir kez kullanılmış olup herhangi başka bir ölçümde tekrar kullanılmamıştır. DPV ölçümleri 50 ms puls süresi (pulse time), 50 mV puls genliği (pulse amplitude) ve 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. DPV ölçümlerine ait voltamogramlara IviumSoft yazılımında "Baseline Subtract" düzeltmesi uygulanmıştır.

2.3. Metaloftalosiyantetrasülfonatların KUE Yüzeyine Modifikasyonu

KUE önce iki eşit parçaya bölünmüş ve ultrasonik olarak saf su içinde temizlenerek, 50 °C'deki etüvde (Mammert) 1 saat boyunca kurutulmuştur.

Metaloftalosiyantetrasülfonat sodyum tuzlarının (MeFSTS) 1,0 mM'lık sulu çözeltilerine belirli süreler için KUE'lar daldırılıp çıkarılarak (dip-coating) adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Adsorpsiyonda dört farklı MeFSTS bileşiği kullanılmıştır [Cu(II), Ni(II), Fe(II) ve Co(II) MeFSTS].

Bu işlem her bir MeFSTS bileşiği için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. KUE yüzeyine MeFSTS'lerin adsorpsiyonuyla elde edilen modifiye elektrotlar kısaca KUE/MeFSTS/Xdk şeklinde gösterilmiştir. Burada Me: Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) metallere, X ise dakika cinsinden adsorpsiyon süresidir. Örneğin KUE/CuFSTS-5dk, KUE'un 1,0 mM CuFSTS sulu çözeltisine 5 dakika daldırılıp çıkarılması ile modifiye edilen elektrottur.



Şekil 1. KUE yüzeyine MeFSTS'lerin adsorpsiyonu.

3. Bulgular ve Tartışma

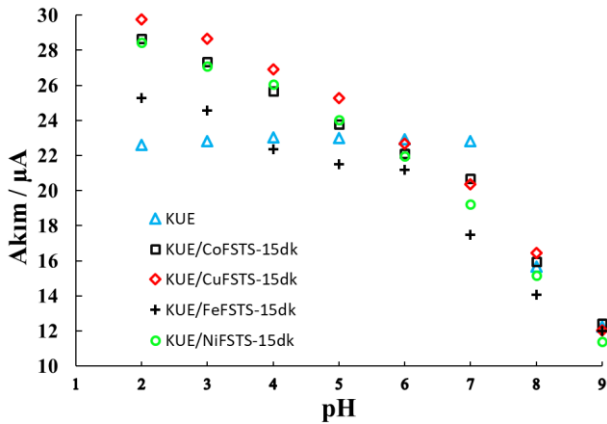
KUE/MeFSTS elektrotları kullanılarak dopamin tayinleri için en uygun modifiye elektrodu bulmak amacıyla 4 farklı MeFSTS bileşiği ile modifiye edilmiş elektrotlar ile aynı çözeltiler içinde elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Dopamin yükseltgenmesinde en yüksek pik akımına hangi modifiye elektrot ile ulaşılacağını tespit etmek için öncelikle farklı pH değerlerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.1. KUE/MeFSTS'ler ile Gerçekleştirilen Dopamin Tayinlerine pH'ın Etkisi

Elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması ortamın pH değerine oldukça bağlı olduğundan ilkin dopamin yükseltgenme akımının pH ile değişimi incelenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda yaygın kullanılan ve geniş bir pH aralığında çalışma imkanı veren Britton-Robinson tamponunda (BRT) 0,50 mM derişimindeki dopaminin yükseltgenme pik akımı DV

yöntemi ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçların grafiği Şekil 2’de görülmektedir. KUE kullanıldığında pH 2,0-7,0 arası akım değerinde bir artış söz konusu değildir. Bununla beraber modifiye elektrotlar ile dopamine ait yükseltgenme pik akımı pH 5,0’ten itibaren artmaya başlamakta ve bu artış pH 2,0 değerine doğru gidildikçe daha belirgin hale gelmektedir. Düşük pH’larda dopamin çoğunlukla protonlanmış formdadır (Malem ve Mandler, 1993). Bu yapı iki protonlu ve iki elektronlu bir mekanizma yoluyla dopaminkinona yükseltgenir (Wu *et al.* 2014). Ftalosiyaninlerdeki sülfonik grupları düşük pH’larda anyonik yapıdadır [Alencar *et al.* 2007]. Bu sayede dopamin ve sülfonik grupları arasında elektrostatik çekim etkili olmaktadır (Manjunatha *et al.* 2010, Santos *et al.* 2014, Deon *et al.* 2015). Bu etkileşimin düşük pH’larda akım değerlerinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

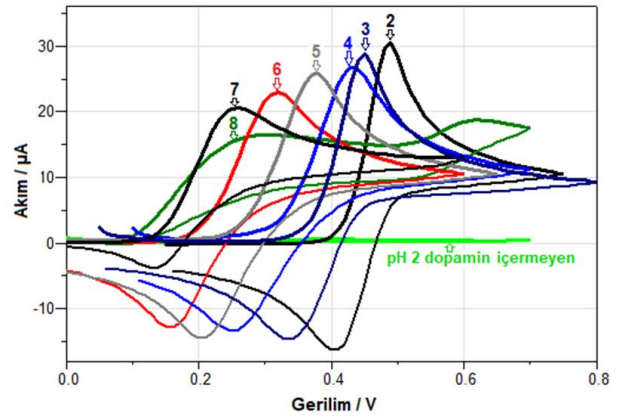
Bütün modifiye elektrotlar ile en yüksek iyileşme pH 2,0 değerindedir. pH 2,0 BRT’de KUE/CuFSTS-15dk ile en yüksek akım artışına ulaşıldığı belirlenmiştir. Pik akımı KUE/CuFSTS-15dk ile 29,76 μA olarak elde edilirken aynı pH değerinde KUE ile 22,61 μA ’dır. KUE ile kıyaslandığında % 30’luk bir iyileşme olduğu görülmektedir. CoFSTS ve NiFSTS’nin de gözardı edilemeyecek bir iyileşme gösterdiği görülmektedir. FeFSTS’nin ise kayda değer bir etkisi olmamıştır. pH 6-9 arasında ise KUE ve KUE/MeFSTS elektrotlarıyla elde edilen akım değerleri birbirine çok yakın olup herhangi bir iyileşme görülmemektedir. Sonraki çalışmalar en iyi sonucun elde edildiği KUE/CuFSTS ile sürdürülmüştür.



Şekil 2. Farklı pH'lardaki BRT'de DV kullanılarak KUE ve KUE/MeFSTS-15dk ile 0,50 mM dopamine ait yükseltgenme pik akımları (v : 50 mV/s).

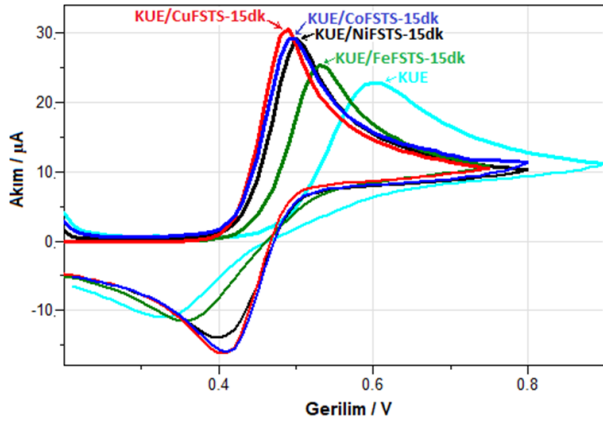
Şekil 3'te KUE/CuFSTS-15dk elektrodu kullanılarak 0,50 mM dopamin içeren farklı pH değerlerindeki BRT içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Şekilde aynı zamanda dopamin içermeyen boş çözelti (pH 2,0) davranışı görülmektedir. Görüldüğü gibi pH 7,0'den düşük değerlere gidildiğinde dopamin yükseltgenme gerilim değerleri daha büyük gerilimlere kaysa da pik akımı artmakta ve pikler daha keskin (belirgin) hale gelmektedir.

Ayrıca pH 7,0'den büyük değerlerde yükseltgenme pik akımları hem KUE hem de KUE/MeFSTS'ler için oldukça düşmektedir. Ayrıca pH 8,0'de elde edilen voltamogramdan görüldüğü gibi pikler yayvanlaşmaya başlamakta ve iki farklı gerilim değerinde birbirinden ayrık pikler gözlenmeye başlamaktadır.



Şekil 3. KUE/CuFSTS-15dk ile 0,50 mM dopamin içeren farklı pH'lardaki BRT'de elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (v : 50 mV/s).

Şekil 4'te en iyi sonuçların elde edildiği pH 2,0 BRT'de 0,50 mM dopamin varlığında KUE ve KUE/MeFSTS-15dk elektrotları ile elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Görüldüğü gibi dopamin öncelikle yükseltgenmekte ve geri döngüde yükseltgenme ürününün indirgenmesi gözlenmektedir. Bu nedenle doğrudan dopaminin yükseltgenmesine ait pik değerleri ile çalışılması uygundur.



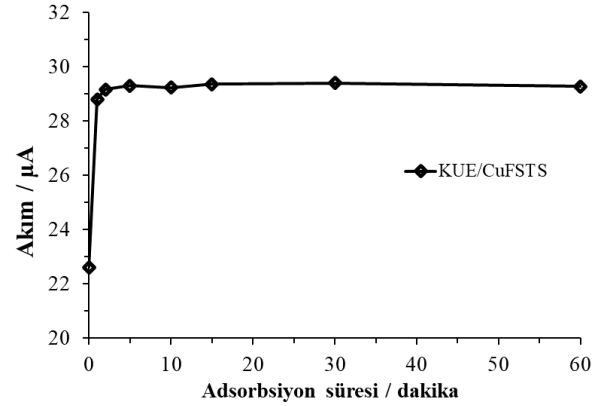
Şekil 4. pH 2,0 BRT'de KUE ve KUE/MeFSTS-15dk ile 0,5 mM dopamin için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (v : 50 mV/s).

Ayrıca modifiye elektrotlar kullanıldığında dopaminin yükseltgendiği gerilim değerleri düşmektedir. Dopaminin yükseltgenmesi KUE ile 0,60 V değerinde elde edilirken KUE/CuFSTS-15dk ile 0,490 V'ta, KUE/CoFSTS-15dk ile 0,495 V'ta, KUE/NiFSTS-15dk ile 0,500 V'ta ve KUE/FeFSTS-15dk ile 0,530 V'tadır. En çok iyileşmenin gözlemlendiği CuFSTS modifiye elektrot ile dopamin en düşük gerilimde yükseltgenmektedir.

3.2. CuFSTS'ın KUE Yüzeyine Adsorbsiyon Süresinin Belirlenmesi

Metaloftalosiyanın karbon kökenli elektrot yüzeylerine kuvvetle adsorplandığı bilinmektedir (Barrera *et al.* 2006). Bu nedenle KUE yüzeyine CuFSTS'nin adsorbsiyonunda en uygun süreyi bulabilmek için bir seri deney yapılmıştır. Bu deneylerde KUE 1,0 mM'lık CuFSTS sulu çözeltisine daldırılıp, farklı süreler için (1-60 dk.) adsorpsiyona tabi tutulmuştur. 0,50 mM dopamin içeren pH 2,0 BRT tamponunda DV ile elde edilen yükseltgenme pik akım değerlerinin grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'te 5. dakikaya kadar olan adsorpsiyon süreleri için pik akımının hızla arttığı sonrasında adsorpsiyon süresinin artmasının pik akımını daha fazla iyileştirmede olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bize CuFSTS'nin KUE yüzeyine adsorpsiyonunun 5 dakika gibi kısa bir süre içinde gerçekleştiğini ve adsorpsiyon için daha fazla süreye ihtiyaç olmadığını göstermektedir. Şekilde sıfırıncı dakika için verilen değer sadece KUE ile elde edilen akımı ifade etmektedir. Sonuçlar KUE yüzeyine CuFSTS

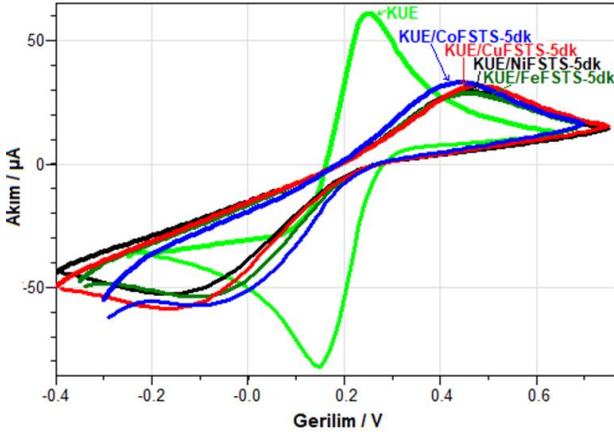
adsorpsiyonun 5 dakikada tamamlandığını gösterdiğinden sonraki çalışmalar 5 dakikada modifiye edilen elektrotlar ile sürdürülmüştür.



Şekil 5. Farklı adsorpsiyon sürelerinde hazırlanan KUE/CuFSTS ile 0,50 dopamin içeren pH 2,0 BRT ortamında elde edilen akım değerlerinin grafiği.

3.3 KUE/CuFSTS-5dk Elektrodunun Elektrokimyasal Karakteristikleri

Modifiye elektrotların karakterizasyonu için $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çifti kullanılır ve $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ redoks çiftinden elde edilen elektrokimyasal cevap elektrot ara yüzünün karakteristiğini yansıtır. KUE ve MeFSTS'ler ile modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal davranışı 5,0 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltide DV yardımıyla incelenmiştir. Şekil 6 bahsedilen koşullarda KUE/MeFSTS-5dk elektrotları ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlara aittir. Şekilden görüldüğü gibi KUE için redoks (yükseltgenme ve indirgenme) piki çiftlerinin pik-pik ayrımı (ΔE_p) 100 mV'tur. KUE yüzeyine MeFSTS'lerin adsorpsiyonu sonrası redoks piki çiftlerinin ΔE_p değerleri değişmektedir. KUE/MeFSTS-5dk elektrotlarına ait ΔE_p değerleri ve ilişkili oldukları anodik ve katodik gerilim değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Modifikasyon sonrası anodik (A_p) ve katodik pik gerilimlerinin (K_p) değişmesi KUE'un yüzey karakteristiğinin değiştiğini göstermektedir.



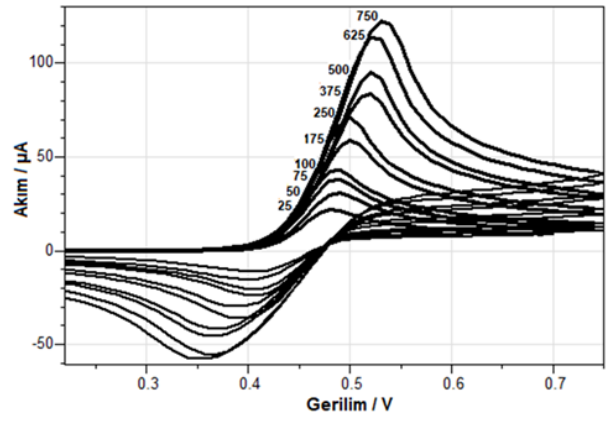
Şekil 6. KUE ve KUE/MeFSTS-5dk elektrotları ile 5,0 mM $K_3(Fe(CN)_6)$ ve 0,10 M KCl içeren çözeltide elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (v : 50 mV/s).

Çizelge 1. KUE ve KUE/MeFSTS-5dk elektrotları için redoks piki çiftlerinin pik-pik ayrımı.

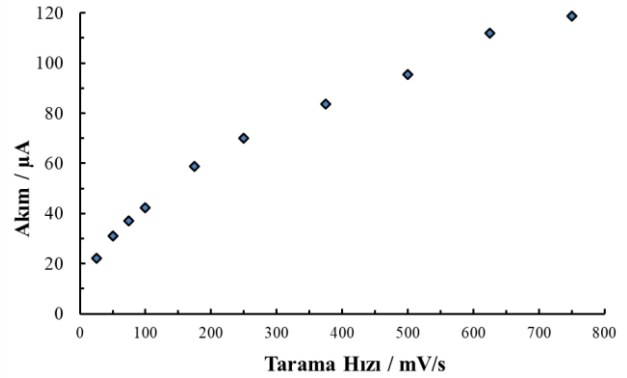
Elektrot	Ap (mV)	Kp (mV)	ΔEp (mV)
KUE	250	150	100
KUE/CuFSTS-5dk	480	170	650
KUE/NiFSTS-5dk	455	165	620
KUE/CoFSTS-5dk	454	124	578
KUE/FeFSTS-5dk	460	110	570

Voltametik ölçümlerde akımın difüzyon kontrollü mü yoksa adsorpsiyon kontrollü mü olduğunun belirlenmesi de gerekir. Adsorpsiyon kontrollü ise sıyırma yöntemlerinin difüzyon kontrollü ise normal voltametik yöntemlerin kullanılması uygun olacaktır. Akım türünün belirlenmesi için DV yöntemi yaygın kullanılır ve bu çalışmada da tercih edilmiştir. Bu yöntemde 10^{-4} ile 10^{-5} M civarında analit varlığında 10-1000 mV/s arası tarama hızlarında voltamogramlar alınarak akım değişimi incelenir (Yılmaz 2012).

KUE/CuFSTS-5dk elektrodunun akım türünü belirlemek için pH 2,0 BRT içinde 0,50 mM dopamin için sırasıyla 25, 50, 75, 100, 175, 250, 375, 500, 625 ve 750 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 7). Şekil 7'deki voltamogramlardan dopamin için elde edilen yükseltgenme akım değerlerinin tarama hızına karşı grafiği ise Şekil 8'de görülmektedir.

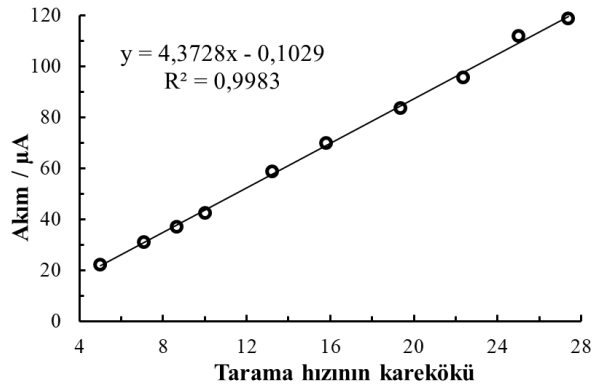


Şekil 7. KUE/CuFSTS-5dk ile 0,50 mM dopamin içeren pH 2,0 BRT içinde farklı tarama hızlarında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar.



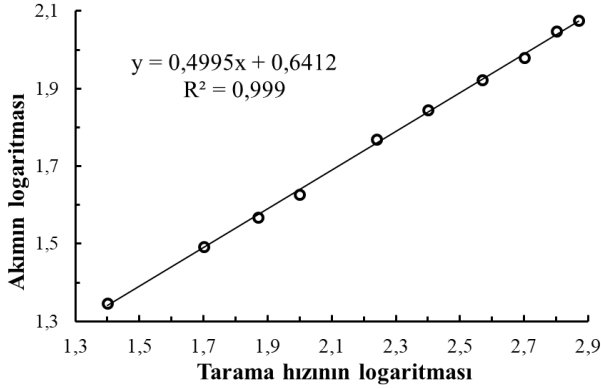
Şekil 8. KUE/CuFSTS-5dk ile 0,50 mM dopamin içeren pH 2,0 BRT'de farklı tarama hızlarında elde edilen yükseltgenme akımları.

Şekil 9'da ise yükseltgenme pik akım değerlerinin tarama hızlarının kareköküne karşı grafiği verilmiştir. Bu grafiğin doğrusal olması ve kolerasyon katsayısının 1'e yakın olması (0,9983) akımın difüzyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir (Yılmaz 2012).



Şekil 9. KUE/CuFSTS-5dk ile 0,50 mM dopamin içeren pH 2,0 BRT için elde edilen tarama hızının karekökü-pik akımı değerleri grafiği.

Akımın difüzyon kontrollü olduğunun bir diğer delili ise tarama hızının logaritmasına karşı akımın logaritması grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru eğiminin 0,5 civarında olmasıdır. KUE/CuFSTS-5dk için tarama hızı logaritmaları ve akım logaritmaları değerlerinin grafiği Şekil 10'da gösterilmiştir. Şekil 10'daki grafiğin eğimi 0,4995 değerinde olup difüzyon kontrollü bir akım olduğunun başka bir kanıtıdır (Yılmaz 2012).

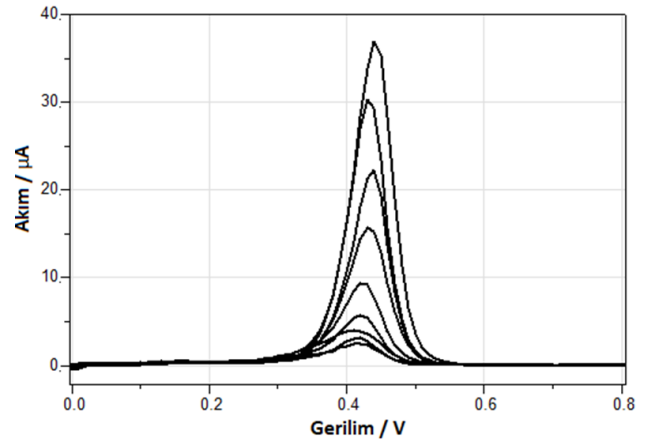


Şekil 10. KUE/CuFSTS-5dk elektrodu ile 0,50 mM dopamin içeren pH 2,0 BRT için tarama hızı logaritması-pik akımı logaritması değerleri grafiği.

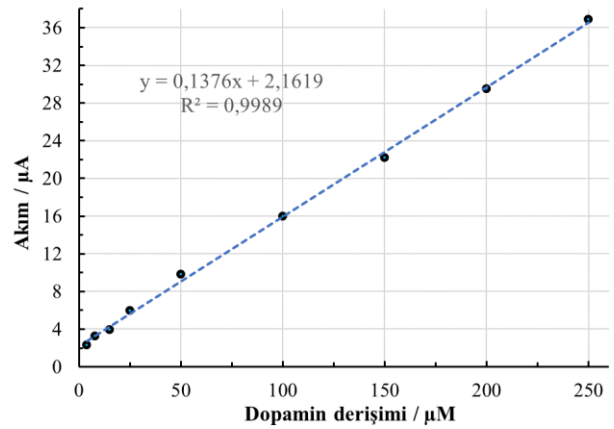
Akımın difüzyon kontrollü olması sıyırma yöntemlerinin kullanılmasının performansı çok iyileştirmeyeceğinin bir belirtisi olarak değerlendirildiğinden KUE/CuFSTS-5dk ile dopamin tayinlerinde doğrusal çalışma aralığı, tayin sınırı vb. analitik parametreler DPV yöntemiyle çalışılmıştır.

3.4 Dopaminin Yükseltgenme Akımına Derişimin Etkisi

KUE/CuFSTS-5dk kullanıldığında dopamin derişimi artışıyla elektrokimyasal cevabın nasıl değiştiği DPV yöntemiyle incelenmiştir. Elektroanalitik ölçümler farklı derişimlerde dopamin içeren pH 2,0 BRT çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 11'de doğrusal cevabın elde edildiği 4,0-250 μ M aralığında elde edilen DP voltamogramları görülmektedir. DPV yöntemiyle elde edilen yükseltgenme pik akımı değerlerine karşı dopamin derişimi grafiği Şekil 12'dedir. Şekil 12 incelendiğinde pik akımının 4,0-250 μ M'a aralığında doğrusal olduğu görülmektedir. Ayrıca dopamin tayin sınırı 1,3 μ M olarak hesaplanmıştır ($3\sigma/m$). Bu sonuçlar oldukça düşük derişim değerlerinde doğrusal bir cevap elde edildiğini göstermektedir.

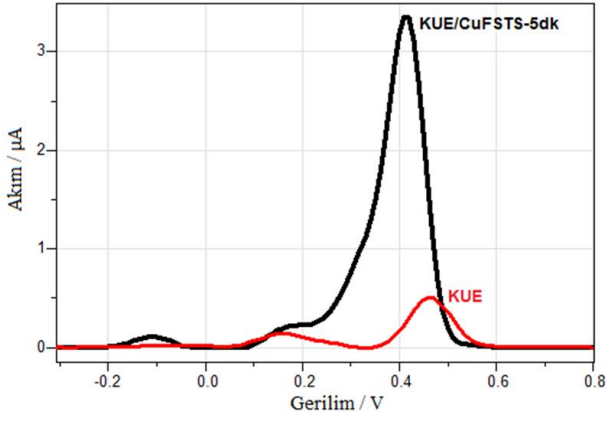


Şekil 11. KUE/CuFSTS-5dk ile pH 2,0 BRT'de farklı dopamin derişimlerine (4, 8, 15, 25, 50, 100, 150, 200, 250 μ M) ait DP voltamogramları.



Şekil 12. KUE/CuFSTS-5dk ile pH 2,0 BRT çözeltisinde DPV yöntemi ile farklı dopamin derişimlerinde elde edilen yükseltgenme pik akımlarının grafiği.

Ayrıca yapılan modifikasyonun elektrokatalitik etki nedeniyle çok düşük dopamin derişimlerinde de oldukça etkili olduğu Şekil 13'ten de açıkça görülmektedir. Şekil 13'de 10,0 μ M dopamin içeren pH 2,0 BRT içerisinde DPV yöntemiyle KUE ve KUE/CuFSTS-5dk ile elde edilen voltamogramlar görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 10,0 μ M derişimde KUE/CuFSTS-5dk ile dopamin için elde edilen yükseltgenme pik akımı değeri KUE ile elde edilenden 7 kat fazladır. Bu şartlarda dopaminin yükseltgenmesi KUE ile 0,465 V ta gerçekleşirken KUE/CuFSTS-5dk ile 0,415 V'ta gerçekleşmektedir. Yükseltgenmenin 50 mV daha düşük değerde gerçekleşmesi elektrokatalitik etkinin bir başka göstergesidir.



Şekil 13. KUE ve KUE/CuFSTS-5dk ile 10,0 µM dopamin içeren pH 2,0 BRT’de elde edilen DP voltamogramları.

3.5 KUE/CuFSTS-5dk Elektrotlarının Yeniden Üretilebilirliği

KUE/CuFSTS-5dk elektrotlarının yeniden üretilebilirliğini tespit etmek için aynı şartlarda elde edilen elektrotların yükseltgenme pik akımları 25,0 µM dopamin içeren pH 2,0 BRT çözeltisinde DPV yöntemiyle belirlenmiştir. Farklı KUE/CuFSTS-5dk elektrotları ile yapılan 4 ölçüm sonucu belirlenen DPV pik akımlarının bağıl standart sapması % 4,25 olarak hesaplanmıştır.

4. Sonuçlar

Dopamin tayininde kullanılacak modifiye elektrot geliştirilmesi amaçlanan bu çalışmada karbon temelli bir elektrot olan KUE yüzeyi dört farklı tür metaloftalosiyanın [Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II)] tetrasülfonat bileşiği ile adsorpsiyon yoluyla modifiye edilmiştir. Dopamin tayinlerine etki edecek ortam pH’sının etkisini belirlemek amacıyla BRT tamponunda pH değeri 2-9 arasında her bir modifiye elektrodun dönüşümlü voltametik cevabı KUE’ya göre DV yöntemi kullanılarak karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. En yüksek yükseltgenme pik akımına pH 2,0 BRT içinde KUE/CuFSTS-15dk elektrodu ile ulaşılmıştır. Bu pH değerinde KUE ile kıyaslandığında pik akımında % 30’luk lik bir iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca daha düşük derişimlerde pik akımındaki iyileşme çok daha fazladır. Örneğin 10 µM’lık dopamin içeren pH 2,0 BRT içinde KUE’ye kıyasla KUE/CuFSTS-5dk elektrodu ile DPV kullanılarak elde edilen yükseltgenme pik akımında 7 katlık bir

iyileşme meydana gelmiştir. KUE/CuFSTS elektrotlarının performansına adsorpsiyon süresinin etkisi incelenmiş ve 5 dakikada tüm KUE yüzeyi CuFSTS ile kaplanmıştır. KUE/CuFSTS-5dk elektrotlar elektrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir ve akımın difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

KUE/CuFSTS-5dk elektrodu ile DPV kullanılarak gerçekleştirilen dopamin ölçümlerinin 4-250 µM aralığında doğrusal olduğu belirlenmiş olup tayin sınırı 1,3 µM olarak hesaplanmıştır. Modifiye elektrotların yeniden üretilebilirliği % 4,25 dir. Elde edilen sonuçların dopamin tayinleri için bazı ilave modifikasyonlarla daha da ileri düzeylere taşınması mümkündür. Bunun dışında özellikle yüksek performansla sıvı kromatografi sistemlerinde elektrokimyasal dedektör sistemlerinin duyarlılığını arttırmak için de kullanılabilir.

Teşekkür

Bu çalışmaya 16.MÜH.ALTY.09 numaralı proje ile destek veren Afyon Kocatepe Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Co(II) ve Fe(II) MeFSTS’ları sağlayan Prof. Dr. Hayrettin TÜRK’e teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Alencar, W.S., Crespilho, F.N., Santos, M.R.M.C., Zucolotto, V., Oliveira, O.N., Silva, W.C., 2007. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine layer-by-layer films, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 12817–12821.
- Barrera, C., Zhukov, I., Villagra, E., Bedioui, F., Páez, M.A., Costamagna, J. ve Zagal, J.H., 2006. Trends in reactivity of unsubstituted and substituted cobalt-phthalocyanines for the electrocatalysis of glucose oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **589**, 212-218.
- David, I.G., Popa, D.-E. and Buleandra, M., 2017. Pencil graphite electrodes: A versatile tool in electroanalysis, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **Volume 2017**, Article ID 1905968, 22 pages.
- Deon, M., Caldas, E.M., da Rosa D.S., de Menezes, E.W., Dias, S.L.P., Pereira, M.B., Costa, T.M.H., Arenas, L.T., Benvenuto, E.V., 2015. Mesoporous silica xerogel modified with bridged ionic silsesquioxane used to immobilize copper tetrasulfonated phthalocyanine

- applied to electrochemical determination of dopamine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **19**, 2095–2105.
- Demuru, S. Nela, L., Marchack, N., Holmes, S.J., Farmer, D.B., Tulevski, G.S., Lin, Q., and Deligianni, H., 2018. Scalable nanostructured carbon electrode arrays for enhanced dopamine detection, *ACS Sensors*, **3**, 799-805.
- Geraldo, D. A., Togo, C. A., Limson, J. ve Nyokong, T., 2008. Electrooxidation of hydrazine catalyzed by noncovalently functionalized single-walled carbon nanotubes with CoPc. *Electrochimica Acta*, **53**, 8051-8057.
- Goux, A., Bedioui, F., Robbiola, L., Pontie, M., 2003. Nickel tetraaminophthalocyanine based films for the electrocatalytic activation of dopamine. *Electroanalysis*, **15**, 969-974.
- Kumara Swamy, B. E., Venton, B. J., 2007. Carbon nanotube-modified microelectrodes for simultaneous detection of dopamine and serotonin in vivo, *Analytist*, **132**, 876-884.
- Malem F., Mandler D., 1993. Self-Assembled monolayers in electroanalytical chemistry: Application of mercapto carboxylic acid monolayers for the electrochemical detection of dopamine in the presence of a high concentration of ascorbic acid, *Analytical Chemistry*, **65**, 37–41.
- Manjunatha, R., Suresh, G.S., Melo, J.S., D'Souza, S.F., Venkatesha, T.V., 2010. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using polystyrene sulfonate wrapped multiwalled carbon nanotubes bound to graphite electrode through layer-by-layer technique, *Sensors Actuators B*, **145(2)**, 643–650.
- Obirai, J., Bedioui, F., Nyokong T., 2005. Electro-oxidation of phenol and its derivatives on poly-Ni(OH)TPhPyPc modified vitreous carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **576**, 323-332.
- Özcan, L., Altuntaş, M., Büyüksağış, A., Türk H. Yurdakal, S., Electrochemical Determination of bisfenol A with pencil graphite electrodes modified with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) phthalocyaninetetrasulfonates. *Analytical Sciences*, **3**, 881-886.
- Pillay, J., Ozoemena, K.I., 2007. Electrochemical properties of surface-confined films of single-walled carbon nanotubes functionalised with cobalt(II)tetraaminophthalocyanine: Electrocatalysis of sulfhydryl degradation products of V-type nerve agents. *Electrochimica Acta*, **52**, 3630-3640.
- Santos, C.S., Ferreira, R.T., Calixto, C.M.F., Rufino, J.L., Garcia, J.R., Fujiwara, S.T., Wohnrath, K., Pessoa, C.A. 2014, The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine, *Journal of Applied Electrochemistry*, **44**, 1047–1058.
- Tapsoba, I., Bourhis, S., Feng, T., Pontie, M., 2009. Sensitive and selective electrochemical analysis of methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a new type p-NiTSPc/p-PPD coated carbon fiber microelectrode (CFME). *Electroanalysis*, **21**, 1167-1176.
- Xue, C., Han, Q., Wang, Y., Wu, J., Wen, T., Wang, R., Hong, J., Zhou, X., Jiang, H., 2013. Amperometric detection of dopamine in human serum by electrochemical sensor based on gold nanoparticles doped molecularly imprinted polymers. *Biosensors and Bioelectronics*, **49**, 199-203.
- Weber, J.H. ve Busch, D.H., 1965. Complexes derived from strong field ligands. XX. The effect of extraplanar ligands on the properties of transition metal 4,4',4''-tetrasulfophthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, **4**, 472-475.
- Wu D., Li Y., Zhang Y., Wang P., Wei Q., Du B., 2014. Sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid enhanced by amino-group functionalized mesoporous Fe₃O₄@Graphene sheets, *Electrochimica Acta*, **116**, 244–249.
- Yılmaz, S., 2012. Uygulama Örnekleriyle Elektro Analitik Kimya, Kriter Yayınları, 2. Baskı, İstanbul.
- Yu, D., Zeng, Y., Qi, Y., Zhou, T., Shi, G., 2012. A novel electrochemical sensor for determination of dopamine based on AuNPs@SiO₂ core-shell imprinted composite. *Biosensors and Bioelectronics*, **38**, 270-277.
- Zhang, D., Wu, L., Chow, D. S.-L., Tam, V. H., Rios, D. R., 2016. Quantitative determination of dopamine in human plasma by a highly sensitive LC–MS/MS assay: Application in preterm neonates, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **117**, 227–231.