

Dopamin ve Ürik Asit Tayini İçin 2-Boyutlu MoSe₂ Bazlı Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi

Sadık ÇOĞAL*¹

¹Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 15030, Burdur, Türkiye

(Alınış / Received: 12.11.2021, Kabul / Accepted: 12.09.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 20.12.2022)

Anahtar Kelimeler

Geçiş metal dikalkojenit,
Molibden diselenür,
Elektrokimyasal sensör,
Dopamin,
Ürik asit

Öz: İki boyutlu (2D) geçiş metal dikalkojenit (TMD) malzemeler sundukları üstün özelliklerden dolayı son yıllarda çok dikkat çekmektedirler. Bu çalışmada, TMD malzemelerin önemli bir üyesi olan molibden diselenür (MoSe₂) hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve çeşitli yöntemlerle yapısal ve morfolojik açıdan incelenmiştir. Analiz sonuçları, MoSe₂'ün birkaç katmanlı formda elde edildiğini göstermiştir. MoSe₂ daha sonra elektrot modifikasyonunda kullanılmış ve dopamin (DA) ve ürik asitin (UA) eş zamanlı elektrokimyasal tayininde uygulanmıştır. Diferansiyel puls voltametri (DPV) ile gerçekleştirilen tayin çalışmalarından DA için 9.98 – 155 µM arasında ve UA için 19.96 – 310 µM arasında lineer tayin aralıkları belirlenmiştir. Aynı zamanda, geliştirilen sensör askorbik asit (AA) girişiminden etkilenmemekte, kararlı ve tekrar üretilebilir özelliklere sahiptir.

Development of MoSe₂-based Electrochemical Sensor for Detection of Dopamine and Uric Acid

Keywords

Transition metal
dichalcogenide,
Molybdenum diselenide,
Electrochemical sensor,
Dopamine,
Uric acid

Abstract: In the recent years, two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenide (TMD) materials have attracted much attention due to their unique properties. In this work, molybdenum diselenide (MoSe₂), as an important member of TMD materials, was synthesized via hydrothermal method and characterized in terms of structural and morphological analyses. The characterization results exhibited that MoSe₂ was formed in few layers. Then, the obtained MoSe₂ was used in electrode modification and applied for electrochemical simultaneous determination of dopamine (DA) and uric acid (UA). Differential pulse voltammetry (DPV) studies exhibited linear detection ranges of 9.98 – 155 µM and 19.96 – 310 µM for DA and UA, respectively. Moreover, the developed sensor is not affected by ascorbic acid (AA) interference and showed high stability and reproducibility.

1. Giriş

Askorbik Asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA) insan biyolojik sistemlerinde birlikte bulunan üç önemli moleküldür. Bu moleküller fizyolojik süreçlerde önemli rol oynamaktadır. Bu üç molekülden, dopamin (DA), memelilerin sinir, kardiyovasküler ve hormonal sistemlerinde bulunan önemli bir katekolamin nörotransmitterdir ve bu molekül beynimiz ve bedenimiz hakkındaki bilgi iletimini sağlamaktadır. Dopamin, stres, davranış ve dikkat gibi bilişsel işlevlerin düzenlenmesinde önemli rol oynamaktadır. DA'nin beyin sıvısındaki normal konsantrasyonu 0.01-1 µM dolayındadır [1]. Anormal DA konsantrasyonu, Şizofreni, Parkinson ve Alzheimer gibi hastalıklarla sonuçlanan nörolojik bozukluklara neden olmaktadır. Örneğin DA konsantrasyonu Parkinson hastalığında 1.22 ng/mL

seviyesi ile neredeyse tamamen tükenme arasında değişirken, serumdaki 1.89 ile 189 ng/mL arasındaki düşük konsantrasyonların gözlenmesi Alzheimer ve Şizofreni gibi hastalıkların belirtilerine neden olmaktadır [2]. Diğer bir yandan, AA, çeşitli gıdalarda, içeceklerde ve ilaçlarda antioksidant olarak kullanılan bir moleküldür. Askorbik asit, kısırlık, AIDS, kanser, soğuk algınlıkları ve mental hastalıklara karşı korunmak ve mücadele etmek için kullanılmaktadır [3]. Ürik asit ise, pürin metabolizmasının birincil son ürünüdür. Bu molekülün üretimi günlük olarak gerçekleşmekte ve fazlası idrar yoluyla düzenli olarak atılmaktadır. Çeşitli nedenlerle UA'in vücuttan atılamaması durumunda vücuttaki konsantrasyonu artmakta ve gut hastalığı ile sonuçlanan hiperürisemiye neden olmaktadır [4]. Ayrıca, UA konsantrasyonunun artışı kan ve idrarda asit miktarının artmasına yol açmaktadır ve bu durum da

çeşitli hastalıkları beraberinde getirmektedir. Bu nedenlerden dolayı, sözü edilen hastalıkların erken evrede ve hızlı bir şekilde teşhis edilmesi, uygulanacak tıbbi tedavilerin etkinliğini arttırmak açısından oldukça önem arz etmektedir.

AA, DA ve UA analizi genellikle çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak, bu yöntemler, pahalı ve kompleks cihazlarda gerçekleştirilmesinin yanında analizleri gerçekleştirmek için alanında eğitimli kişilere ihtiyaç duymaktadır. Bundan dolayı, hızlı, yerinde tayin yapabilen, basit ve maliyeti düşük yöntemlerin geliştirilmesi yukarıda bahsedilen hastalıklarla etkin mücadele açısından oldukça önemlidir.

Son zamanlarda, AA, DA ve UA tayini için elektrokimyasal sensörler kullanılmaya başlanmış ve gelecek vadeden sonuçlar elde edilmiştir [5-6]. Basitlik, hızlılık, yüksek hassasiyet ve duyarlılık gibi özelliklerin yanında nörotransmitterleri canlı organizmalarda algılama yeteneğine ve in vivo gerçek zamanlı analiz yapabilme gibi nedenlerden dolayı, nörotransmitterlerin ve metabolitlerinin elektrokimyasal yöntemlerle tayini oldukça önem arz etmektedir. Ancak, modifiye edilmemiş Pt, Au ve camısı karbon gibi çalışma elektrotları kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal analizler, AA, DA ve UA yükseltgenme potansiyellerinin üst üste binmesinden dolayı dezavantajlara sahiptir [7]. Bundan dolayı, AA, DA ve UA'nın yükseltgenme potansiyellerini birbirinden ayırıp eş zamanlı tayinlerinin gerçekleştirilmesi elektrokimyasal analiz açısından oldukça önemli bir konudur. Bunu gerçekleştirmek için, araştırmacılar, çalışma elektrotlarını çeşitli malzemelerle modifiye etmeye çalışmaktadırlar [8-9]. Bununla birlikte, dopamin sensörlerinde kullanılan elektrotların çoğu değerli metaller olan Au ve Pt içermektedir. Değerli metaller hem maliyeti arttırmakta hem de düşük zehir toleranslarından dolayı DA sensörlerinin kararlılığını düşürmektedir. Bu nedenle, değerli metaller içermeyen malzemeler kullanılarak yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip elektrotların geliştirilmesi oldukça ilgi çeken bir araştırma konusudur.

TMD malzemeler üzerine yayınlanan çalışmalar incelendiğinde, bu malzeme grubunun önemli bir üyesi olan MoSe₂'ün, molibden disülfür (MoS₂) ile çok benzer özellikler sergilemesine rağmen daha az çalışıldığı görülmektedir. Oysaki, MoSe₂, yapısındaki selenyum atomunun metalik özelliğinden dolayı MoS₂'ye göre daha iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir (iletkenlik Selenyum için 1×10^{-3} S/m ve Kükürt için 5×10^{-28} S/m) [10-11]. Bu özellik, MoSe₂'yi elektron aktarımının önemli olduğu çeşitli elektrokimyasal uygulamalarda daha avantajlı kılmaktadır [12]. Diğer bir yandan, teorik ve deneysel çalışmalar, MoSe₂ yapısındaki hem Mo'nin hem de Se kısımlarının elektrokatalitik uygulamalar için aktif olduğunu da göstermiştir [13]. Bu özelliklerin yanında, MoSe₂'nin büyük yüzey alanına sahip olması ve katmanları

arasındaki mesafenin daha büyük olması daha iyi elektrokimyasal özellikler sergilemesine olanak vermektedir [14]. Bütün bu özellikler, MoSe₂'nin çeşitli uygulamalar için dikkate değer özelliklere sahip yeni bir malzeme olarak üzerinde dikkatlice durulması gerektiğini ortaya koymaktadır. MoSe₂, MoS₂'ye alternatif olabilecek malzemelerden bir tanesidir ve bu malzeme üzerine yapılan çalışmalar günden güne artmaktadır. Diğer bir taraftan, literatürde dopamin tayini için MoSe₂ yapısı içeren sadece bir çalışmaya rastlanmıştır. Zang vd. tarafından yayınlanan bu çalışmada sensör sülfür doplanmış-MoSe₂ nanoyapılı grafen (NSG) ve altın ile birlikte MIP (moleküler baskılı polimerler) yöntemi ile hazırlanmış ve elektrokimyasal dopamin tayininde kullanılmıştır [15]. Bu çalışmada, AA ve UA'nın girişim çalışmalarını yapmış olsa da AA, DA ve UA'nın birlikte tayini için herhangi bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Ayrıca, elektrokimyasal sensör olarak kullanılan yapıda MoSe₂'nin yanında değerli bir metal olan altın ve grafen de kullanılmıştır. Bu çalışmada ise, hidrotermal yöntem ile elde edilen MoSe₂ nanokatmanları doğrudan GCE elektrotunun modifikasyonunda kullanılarak UA ve DA'nın AA varlığında eş zamanlı tayini için bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. MoSe₂ nanokatmanlarının sentezi

MoSe₂ daha önce yayınlanan çalışmalara benzer şekilde sentezlenmiştir [16-17]. İki mmol (158 mg) selenyum tozu 10 mL hidrazin hidrat (%50-60) içerisinde dispers edilir. Aynı bir kaptaki, 1 mmol (241,95 mg) sodyum molibdat (Na₂MoO₄) 20 mL deiyonize su içerisinde çözülür. Her iki çözelti bir saat boyunca karıştırılır. Daha sonra, çözeltiler karıştırılır ve Mo:S oranı 1:2 olan turuncu-kırmızı bir çözelti elde edilir. Bu çözelti, 45 mL'lik teflon bir kaba aktarılır ve paslanmaz çelik bir otoklava yerleştirilir. Otoklav bir fırın içerisinde 200 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca tutulur. Reaksiyon kendiliğinden oda sıcaklığına soğuduktan sonra elde edilen siyah katı madde santrifüj kullanılarak 6000 rpm'de çöktürülür ve ardından deiyonize su ile en az üç defa yıkanarak santrifüj edilir. Son olarak ürün bir etüv içerisinde 60 °C'de kurutulur.

2.2. Elektrot modifikasyonu

Öncelikle, GCE çalışma elektrotu temizlenir. Bunun için, elektrotun yüzeyi alümina kullanılarak parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanır ve etanol içerisinde ultrasonik banyoda 10 dk tutulur. Son olarak, elektrot tekrar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Bu temizleme işlemi, çalışma elektrotunun yüzeyinde herhangi bir madde kalmadığından emin olmak için her kaplamadan önce dikkatli bir şekilde yapılır. Hidrotermal yöntem ile elde edilen MoSe₂ nanokatmanları 4 mg/mL olacak şekilde dimetil formamid (DMF) içerisinde ultrasonik banyo

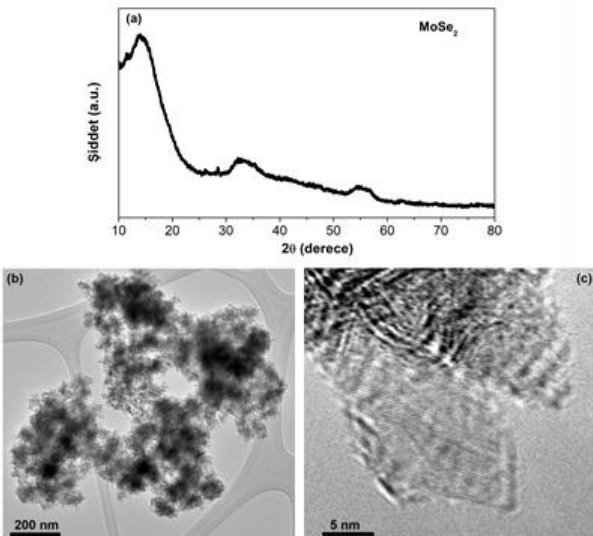
kullanılarak dispers edilir. Bu dispers çözeltiden 10 µL alınarak GCE yüzeyine damlatılır ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Bu şekilde GCE-MoSe₂ elektrotu hazırlanmış olur.

2.3. Karakterizasyon

Sentezlenen malzemelerin yapısal karakterizasyonları Bruker D8 Advance marka X-ışınları kırınımı (XRD) cihazı ve morfolojik analizleri ise Tecnai F20 marka transmisyon elektron mikroskobu (TEM) cihazı ile kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar ise Ivium CompactStat marka potansiyostat/galvanostat cihazı ile üç elektrotlu elektrokimyasal sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde, çalışma elektrotu olarak GCE, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır.

3. Bulgular

Hidrotermal yöntem ile elde edilen MoSe₂'ün kristal yapısı XRD ile karakterize edilmiştir. Şekil 1a, MoSe₂ nanokatmanlarının XRD desenini göstermektedir. XRD deseninde gözlenen 13.94, 32.24 ve 54.65° pikler MoSe₂ hegzagonal yapısının sırasıyla (002), (100) ve (110) düzlemlerinden ileri gelmektedir (JCPDS card no. 29-0914). Bu yapıda, (002) pikinin geniş olması MoSe₂ birkaç katmanlı formda oluştuğunu göstermektedir [16]. Sentezlenen MoSe₂ nanokatmanlarının yüzey morfolojisi ise transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 1b'deki TEM görüntüsü MoSe₂ nanokatmanlarını ve Şekil 1c'de gösterilen yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü ise MoSe₂'ün birkaç katmanlı formda elde edildiği göstermektedir.



Şekil 1. MoSe₂ nanokatmanlarının a) XRD ve (b ve c) TEM görüntüleri

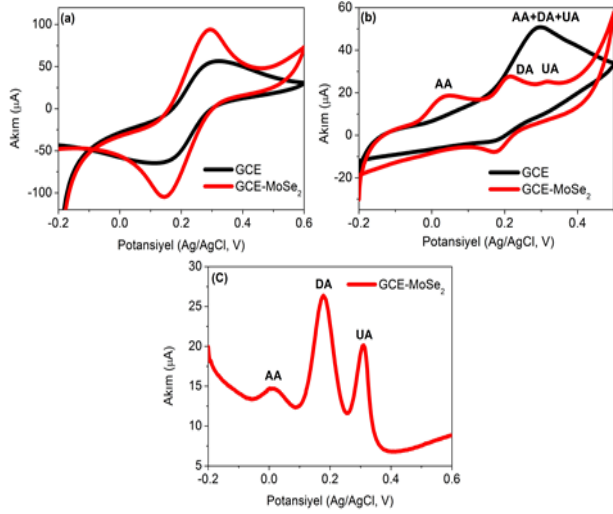
MoSe₂ ile modifiye edilen GCE elektrotunun elektrokimyasal davranışları 0.1 M KCl içerisinde hazırlanmış 5.0 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} çözeltisinde döngüsel voltametri ile incelenmiştir. Şekil 2a

modifiye edilmemiş GCE ve GCE-MoSe₂ elektrotlarının -0.2 - +0.6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen döngüsel voltamogramlarını göstermektedir. Bu voltamogramlar incelendiğinde, MoSe₂ ile modifiye edilen elektrotun modifiye edilmemiş elektrota göre ferri/ferrosiyandır redoks çiftine karşı daha yüksek yükseltgenme ve indirgenme pik akımları sergilediği gözlenmiştir. Bu durum, GCE-MoSe₂ elektrotunun daha iyi elektrokimyasal davranışa sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

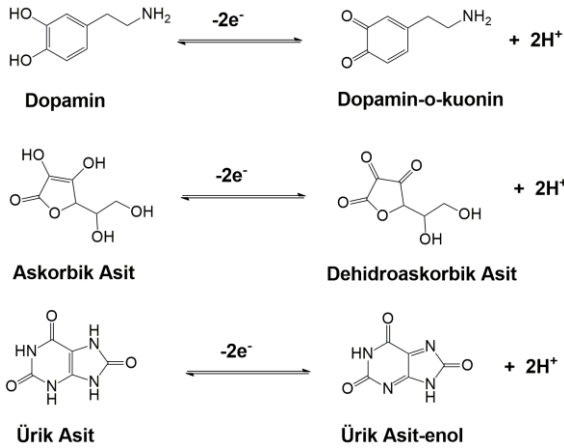
GCE ve GCE-MoSe₂ elektrotlarının AA, DA ve UA'e karşı elektrokatalitik davranışları ise 1.46 mM AA, 0.36 mM DA ve 0.55 mM UA içeren 0.1 M PBS (pH 7.0) tampon çözeltisinde öncelikle döngüsel voltamogramları alınarak incelenmiştir. Şekil 2b, -0.2 - +0.5 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen döngüsel voltamogramları göstermektedir. AA, DA ve UA modifiye edilmemiş GCE elektrotu üzerinde 298 mV'da tek bir yükseltgenme piki gösterirken, GCE-MoSe₂ elektrotu üzerinde AA 48 mV'da, DA 216 mV'da ve UA 318 mV'da yükseltgenme piki göstermiştir. Bu sonuçlar, GCE-MoSe₂ elektrotunun AA, DA ve UA'ya karşı modifiye edilmemiş elektrota göre daha iyi elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Daha iyi elektrokatalitik aktivite, MoSe₂'ün 2-boyutlu yapısından ileri gelen yüzey alanının büyük olması ve iyi iletkenlik özellikleri ile açıklanabilmektedir [18]. Ayrıca, GCE-MoSe₂ elektrotu üzerinde AA, DA ve UA moleküllerinin yükseltgenme piklerinin ayrıldığı görülmektedir. Bu durum, biyolojik ortamlarda bulunan bu üç elektroaktif biyolojik molekülün elektrokimyasal olarak birlikte tayin edilebileceğini göstermektedir. GCE-MoSe₂ elektrotunun AA, DA ve UA'ya karşı elektrokatalitik davranışları DPV yöntemi ile de incelenmiştir. Çalışmalar DPV'nin CV'ye göre daha hassas sonuçlar verdiğini göstermiştir [19]. Şekil 2c, -0.2 - +0.6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen diferansiyel puls voltamogramını göstermektedir. Bu voltamogram incelendiğinde, AA, DA ve UA sırasıyla 10, 178 ve 310 mV'da birbirinden net bir şekilde ayrılan yükseltgenme pikleri sergilemiş ve CV'ye göre yükseltgenme piklerinin daha keskin ve daha yüksek pik akımlarına sahip olduğunu göstermiştir. Bundan dolayı, söz konusu analitlerin elektrokimyasal tayini için DPV yöntemi seçilmiştir.

DA, AA ve UA'nın molekül yapıları ile yükseltgenmiş formları Şekil 3'de gösterilmiştir. DA'nın yükseltgenme prosesi katekol grubunun o-kuinon yapısına dönüşmesine ve AA'nın yükseltgenme prosesi furan halkasına bağlı hidroksil gruplarının karbonile yükseltgenmesine dayanmaktadır. UA'nın yükseltgenmesi ise köprü çift bağının önce hidroksile yükseltgenmesi ve ardından dehidrasyonu şeklinde gerçekleşmektedir. AA, DA ve UA'nın asitlik sabitleri (pKa) sırasıyla 4.10, 8.87 ve 5.40'dır. Bundan dolayı, pH 7 ve altında DA katyonik formda bulunurken, AA ve UA anyonik formda bulunmaktadır. Bu durum, DA'nın MoSe₂ ile modifiye edilmiş elektrot üzerinde DA'nın

elektrostatik etkileşimlerle tutunmasını sağlarken AA ve UA'nın itilmesine neden olabilmektedir. Elektrot üzerinde DA ve UA'nın farklı şekilde etkileşmesi bu iki molekülün yükseltgenme piklerinin birbirinden ayrılmasına ve birlikte tayin edilmelerine olanak vermektedir [20].



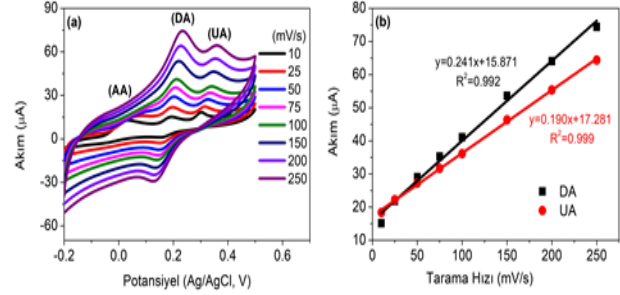
Şekil 2. a) Modifiye edilmemiş GCE ve GCE-MoSe₂ elektrotlarının 0.1 M KCl içerisinde hazırlanmış 5.0 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} çözeltisindeki döngüsel voltamogramları. b) Modifiye edilmemiş GCE ve GCE-MoSe₂ elektrotlarının 1.46 mM AA, 0.36 mM DA ve 0.55 mM UA içeren 0.1 M PBS (pH 7.0) çözeltisindeki döngüsel voltamogramları ve c) GCE-MoSe₂ elektrotunun 1.46 mM AA, 0.36 mM DA ve 0.55 mM UA içeren 0.1 M PBS (pH 7.0) çözeltisindeki diferansiyel puls voltamogramı.



Şekil 3. Dopamin, askorbik asit ve ürik asidin molekül yapıları ve yükseltgenme reaksiyonları.

GCE-MoSe₂ elektrotunun elektrokimyasal davranışları ayrıca farklı tarama hızlarında döngüsel voltamogramları alınarak çalışılmıştır. Şekil 4a, 1.46 mM AA, 0.36 mM DA ve 0.55 mM UA içeren pH 7.0 tampon çözeltisinde farklı tarama hızlarında (25-400 mV/s) alınan döngüsel voltamogramları göstermektedir. Tarama hızı arttıkça DA ve UA için anodik ve katodik pik akımlarının arttığı ve tarama hızları ile lineer bir şekilde değiştiği görülmüştür (Şekil 4b). DA ve UA için anodik ve katodik eğrilerin regresyon eşitlikleri ve R² değerleri Şekil 4b'de verilmiştir. Bu durum, GCE-MoSe₂ üzerinde DA ve

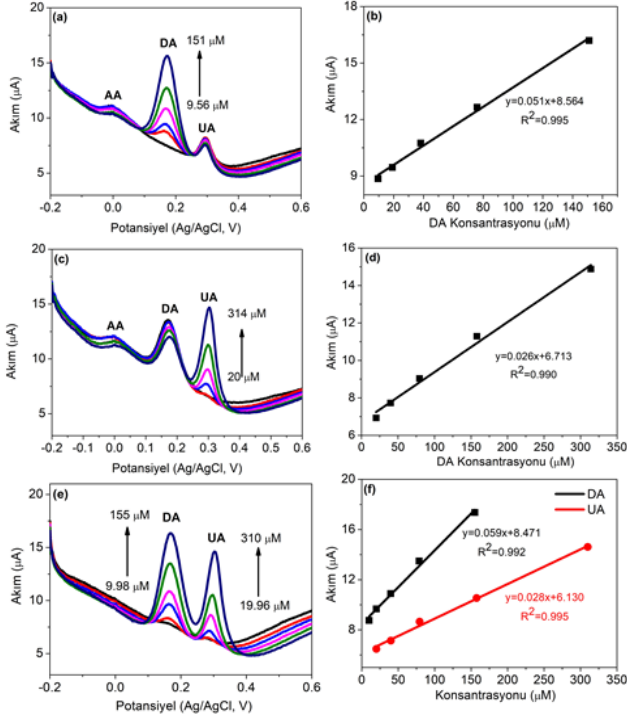
UA'nın elektrokimyasal reaksiyonunun tipik bir adsorpsiyon kontrol prosesi olduğunu göstermektedir [21]. DA ve UA'nın aksine AA'ya ait yükseltgenme pikinin belli bir döngüden sonra kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, AA'nın DA ve UA ile karşılaştırıldığında GCE-MoSe₂ elektrotunun yüzeyine farklı şekilde adsorplanması ile açıklanabilmektedir [22]. Bundan dolayı, bu çalışma kapsamında hazırlanan modifiye elektrotun DA ve UA'nın birlikte tayini için kullanılabilirliği görülmektedir.



Şekil 4. Dopamin, (a) GCE-MoSe₂ elektrotunun 1.46 mM AA, 0.36 mM DA ve 0.55 mM UA içeren tampon çözeltide farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltamogramları. (b) Anodik ve katodik pik akımlarının tarama hızına karşı eğrileri.

Elektrokimyasal tayin çalışmaları için yukarıda da belirtildiği gibi DPV yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle, diğer iki türün konsantrasyonu sabit tutularak ayrı ayrı DA ve UA tayini gerçekleştirilmiştir. Daha sonra DA ve UA eş zamanlı olarak tayin edilmiştir. Şekil 5a 0.2 mM AA ve 0.05 mM UA varlığında DA konsantrasyonunun düzenli bir şekilde artırılmasıyla elde edilen DPV eğrilerini göstermektedir. Şekil 5b ise, Şekil 5a'dan elde edilen akım değerlerinin DA konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon grafiğini göstermektedir. AA ve UA varlığında DA için 9.56 – 151 µM arasında lineer tayin aralığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, 0.2 mM AA ve 0.05 mM DA varlığında UA tayini gerçekleştirilmiş (Şekil 5c) ve Şekil 5d'de gösterilen kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. AA ve DA varlığında, UA için 20-314 µM arasında lineer tayin aralığı belirlenmiştir. DA ve UA tayini birlikte gerçekleştirilmiş ve elde edilen DPV eğrileri Şekil 5e'de verilmiştir. Şekil 5f ise, DA ve UA'nın eş zamanlı tayinine ait kalibrasyon eğrilerini göstermektedir. Bu grafiklerden yola çıkarak DA için 9.98 – 155 µM arasında ve UA için 19.96 – 310 µM arasında lineer tayin aralıkları belirlenmiştir. Tayin limiti (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) parametreleri ise sırasıyla 3S_b/m ve 10S_b/m eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir [23]. Bu eşitliklerdeki S_b kör tampon çözeltisinde gerçekleştirilen ölçümlerin (N=10) standart sapmasını ve m kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade etmektedir. Bu eşitliklere göre, LOD değerleri DA için 4.12 µM ve UA için 9.13 µM olarak ve LOQ değerleri DA için 13.76 µM ve UA için 30.42 µM olarak hesaplanmıştır. Daha önce yayınlanan çalışmalara bakıldığında şimdiye kadar dopaminin elektrokimyasal tayini için sadece bir çalışmanın yayımlandığı görülmüştür. Zang vd. [15] tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada, MoSe₂/NSG/Au

kompozit malzemesi MIP teknolojisi ile polipirol polimeri kullanılarak elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar dopamin sensörü olarak kullanılmış ve 0.05 µM - 1000 µM arasında lineer tayin aralığı ve 0.066 µM tayin limiti değerleri sergilediği belirlenmiştir. Yayınlanan bu çalışmada daha iyi tayin limiti elde edilmesi MoSe₂ ile birlikte grafen ve değerli bir metal olan Au kullanılması ve ayrıca özel bir baskı tekniği kullanılmasıyla açıklanabilmektedir.

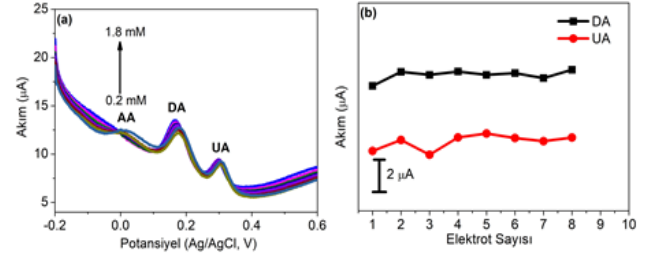


Şekil 5. (a) AA ve UA varlığında DA cevap ve (b) kalibrasyon grafiği, (c) AA ve DA varlığında UA cevap (d) kalibrasyon grafiği, (e) Eş zamanlı DA ve UA cevap ve (f) kalibrasyon grafiği.

Askorbik asitin DA ve UA'nın yükseltgenme pikleri üzerindeki etkisi DPV kullanılarak incelenmiştir. Bunun için, 0.05 mM DA ve 0.05 mM UA içeren tampon çözeltiye AA konsantrasyonu 0.2 - 1.8 mM olacak şekilde ilave edilmiş ve elde edilen DPV eğrileri Şekil 6a'da verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi, AA konsantrasyonunun artmasının DA ve UA yükseltgenme pikleri üzerindeki etkisinin çok az olduğu görülmektedir.

Geliştirilen sensörün tekrar üretilebilirliği aynı koşullarda hazırlanan sekiz elektrotla DPV kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6b'de, elektrotların 0.08 mM DA ve 0.16 mM UA içeren tampon çözeltide gerçekleştirilen DPV ölçümlerinden alınan yükseltgenme pik akımlarını göstermektedir. Elde edilen bu pik akımlarından RSD değerleri DA için %3.4 ve UA için %4.8 olarak belirlenmiş olup geliştirilen sensörün tekrar edilebilirliğinin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Sensörün kararlılığı da DPV kullanılarak incelenmiştir. Bunun için, MoSe₂ ile modifiye edilmiş GCE elektrotun 0.08 mM DA ve 0.16 mM UA içeren tampon çözeltideki DPV ölçümü alındıktan sonra buzdolabında saklanmış ve 15 gün sonra aynı

koşullarda ölçümler tekrar edilmiştir. DPV ölçümlerinden elde edilen yükseltgenme pik akımlarının incelenmesiyle geliştirilen sensörün 15 gün sonunda DA'ye karşı %97.2 ve UA'ye karşı %95.6 oranında başlangıç akımlarını koruduğu gözlenmiştir.



Şekil 6. (a) DA ve UA üzerine AA'nin girişim etkisi. (b) Tekrar üretilebilirlik.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ile 2D-MoSe₂ nanokatmanlar elde edilerek elektrot modifikasyonunda kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrot, askorbik asit ve ürik asitin eş zamanlı tayininde kullanılmıştır. DPV ile yapılan elektrokimyasal tayin çalışmalarından, geliştirilen sensörün DA için 9.98 - 155 µM arasında ve UA için 19.96 - 310 µM arasında lineer tayin aralığı sergilediği bulunmuştur. Ayrıca, sensör AA girişiminden etkilenmemekte ve aynı zamanda oldukça kararlı ve tekrar üretilebilir özelliğe sahiptir..

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK-121Z321 Nolu proje ile desteklenmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Abu Zahed, Md., Barman, S. C., Toyabur, R. M., Sharifuzzaman, Md., Xuan, X., Nah, J., Park, J. Y. 2019. Ex situ hybridized hexagonal cobalt oxide nanosheets and RGO@MWCNT based nanocomposite for ultra-selective electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. Journal of the Electrochemical Society, 166(6), B304-B311.
- [2] Zaidi, S. A. 2018. Development of molecular imprinted polymers based strategies for the determination of Dopamine. Sensors and Actuators, B: Chemical, 265, 488-497.

- [3] Arrigoni, O., De Tullio, M. C. 2002. Ascorbic acid: Much more than just an antioxidant. *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, 1569(1-3), 1-9.
- [4] Becker, B. F. 1993. Towards the physiological function of uric acid. *Free Radical Biology and Medicine*, 14(6), 615-631.
- [5] Sheng, Z. H., Zheng, X. Q., Xu, J. Y., Bao, W. J., Wang, F. B., Xia, X. H. 2012. Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 34(1), 125-131.
- [6] Jackowska, K., Krysinski, P. 2013. New trends in the electrochemical sensing of dopamine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(11), 3753-3771.
- [7] Atta, N. F., El-Kady, M. F., Galal, A. 2009. Palladium nanoclusters-coated polyfuran as a novel sensor for catecholamine neurotransmitters and paracetamol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 41(2), 566-574.
- [8] Tukimin, N., Abdullah, J., Sulaiman, Y. 2018. Review-electrochemical detection of uric acid, dopamine and ascorbic acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(7), B258-B267.
- [9] Kaya, S. I., Kurbanoglu, S., Ozkan, S. A. 2019. Nanomaterials-based nanosensors for the simultaneous electrochemical determination of biologically important compounds: ascorbic acid, uric acid, and dopamine. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49(2), 101-125.
- [10] Abouimrane, A., Dambournet, D., Chapman, K. W., Chupas, P. J., Weng, W., Amine, K. 2012. A new class of lithium and sodium rechargeable batteries based on selenium and selenium-sulfur as a positive electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4505-4508.
- [11] Eftekhari, A. 2017. Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Applied Materials Today*, 8, 1-17.
- [12] Najafi, L., Bellani, S., Oropesa-Nuñez, R., Ansaldo, A., Prato, M., Del Rio Castillo, A. E., Bonaccorso, F. 2018. Engineered MoSe₂-based heterostructures for efficient electrochemical hydrogen evolution reaction. *Advanced Energy Materials*, 8(16), Art No, 1703212.
- [13] Shu, H., Zhou, D., Li, F., Cao, D., Chen, X. 2017. Defect Engineering in MoSe₂ for the Hydrogen Evolution Reaction: From Point Defects to Edges. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (49), 42688-42698.
- [14] Upadhyay, S., Pandey, O. P. 2021. Synthesis of layered 2H-MoSe₂ nanosheets for the high-performance supercapacitor electrode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 857, Art No, 157522.
- [15] Zang, Y. J., Nie, J., He, B., Yin, W., Zheng, J., Hou, C. J., Huo, D. Q., Yang, M., Liu, F. M., Sun, Q. Q., Qin, Y. L., Fa, H. B. 2020. Fabrication of S-MoSe₂/NSG/Au/MIPs imprinted composites for electrochemical detection of dopamine based on synergistic effect. *Microchemical Journal*, 156, Art No, 104845.
- [16] Balasingam, S. K., Lee, J. S., Jun, Y. 2015. Few-layered MoSe₂ nanosheets as an advanced electrode material for supercapacitors. *Dalton Transactions*, 44(35), 15491-15498.
- [17] Cogal, S., Ramani, S., Bhethanabotla, V. R., Kuhn, J. N. 2021. Unravelling the origin of enhanced electrochemical performance in CoSe₂-MoSe₂ interfaces. *ChemCatChem*, 13(8), 2017-2024.
- [18] Guo, W., Chen, Y., Wang, L., Xu, J., Zeng, D., Peng, D. L. 2017. Colloidal synthesis of MoSe₂ nanonetworks and nanoflowers with efficient electrocatalytic hydrogen-evolution activity. *Electrochimica Acta*, 231, 69-76.
- [19] Cogal, S. 2018. Electrochemical determination of dopamine using a Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-reduced graphene oxide-modified glassy carbon electrode. *Analytical Letters*, 51(11), 1666-1679.
- [20] Cheng, J., Wang, X., Nie, T., Yin, L., Wang, S., Zhao, Y., Wu, H., Mei, H. 2020. A novel electrochemical sensing platform for detection of dopamine based on gold nanobipyramid/multi-walled carbon nanotube hybrids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(11), 2433-2441.
- [21] Li, R., Liang, H., Zhu, M., Lai, M., Wang, S., Zhang, H., Ye, H., Zhu, R., Zhang, W. 2021. Electrochemical dual signal sensing platform for the simultaneous determination of dopamine, uric acid and glucose based on copper and cerium bimetallic carbon nanocomposites. *Bioelectrochemistry*, 139, Art No, 107745.
- [22] Kim, B. K., Lee, J. Y., Park, J. H., Kwak, J. 2013. Electrochemical detection of dopamine using a bare indium-tin oxide electrode and scan rate control. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 708, 7-12.
- [23] Raghu, P., Reddy, T. M., Gopal, P., Reddaiah, K., Sreedhar, N. Y. 2014. A novel horseradish peroxidase biosensor towards the detection of dopamine: A voltammetric study. *Enzyme and Microbial Technology*, 57, 8-15.