

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ASKORBİK ASİDİN SEPIYOLİT KİL MODİFİYE KARBON PASTA
ELEKTROT YÜZEYİNDE ANODİK ADSORPTİF SIYIRMA
VOLTAMETRİSİ YÖNTEMİ İLE ANALİZİ**

Melike PEKİN TURAN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Melike PEKİN TURAN tarafından hazırlanan “Askorbik Asidin Sepiyolit Kil Modifiye Karbon Pasta Elektrot Yüzeyinde Anodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi Yöntemi İle Analizi” adlı tez çalışması 20/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Zehra YAZAN
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN
Gazi Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Nurcan ACAR
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Zehra YAZAN
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

20/09/2019



Melike PEKİN TURAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASKORBİK ASİDİN SEPIYOLİT KİL MODİFİYE KARBON PASTA ELEKTROT YÜZEYİNDE ANODİK ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ YÖNTEMİ İLE ANALİZİ

Melike PEKİN TURAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zehra YAZAN

Bu çalışmada, C vitamini olarak da bilinen askorbik asidin (AA) tayini için çevre dostu sepiyolit kili ile modifiye edilmiş yeni bir karbon pasta elektrot hazırlanmıştır. Elektrodun yüzey alanı ve karakteristiği dönüşümlü voltametri (DV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile araştırılmıştır. AA'nın yeni elektrot yüzeyinde tayini için diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri (AdsDPV) ve kare dalga adsorptif sıyırma voltametri (AdsKDV) olmak üzere iki yöntem geliştirilmiştir. AdsDPV için doğrusal çalışma aralığı 0,014 - 0,9 μ M, AdsKDV için doğrusal çalışma aralığı ise 0,027-10 μ M olarak belirlenmiştir. Yapılan kalibrasyon çalışmaları neticesinde her iki yöntem için de gözlenebilirlik sınırı ve alt tayin sınırı değerleri hesaplanmıştır. Geliştirilen elektrot ile yöntemlerin doğruluğu ve kesinliğinin belirlenmesi için ilaç tabletinden ve içecek numunesinden geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. İlaç tabletinden elde edilen geri kazanım değerleri AdsDPV için $98,0 \pm 3,0$ iken AdsKDV için $104,0 \pm 6,0$ 'dır. İçecek numunesindeki geri kazanım değerleri ise AdsDPV için $89,0 \pm 0,5$, AdsKDV için $104,0 \pm 0,02$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca geliştirilen bu yöntemlerle Ankara'nın Nallıhan ilçesinde yetişen kuşburnu örneklerindeki AA miktarı tayin edilmiş ve 100g kuşburnunda 0,44g AA bulunduğu belirlenmiştir.

Eylül 2019, 57 sayfa

Anahtar Kelimeler: Askorbik asit, kuşburnu, voltametri, adsorptif sıyırma voltametri, nano malzeme, karbon pasta elektrot, sepiyolit kili, modifikasyon, elektrokimyasal davranış, yöntem validasyonu.

ABSTRACT

Master Thesis

THE ANALYSIS OF ASCORBIC ACID WITH ANODIC ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRIC METHOD ON THE SEPIOLITE CLAY MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE SURFACE

Melike PEKİN TURAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Zehra YAZAN

In this paper, to determine the ascorbic acid (AA), also known as vitamin C, a new carbon paste electrode which is modified with an eco-friendly sepiolite clay was prepared. The surface area and surface characteristic of the modified electrode were investigated by using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Two methods which were differential pulse adsorptive stripping voltammetry (AdsDPV) and the square wave adsorptive stripping voltammetry (AdsSWV) were developed for the determination of AA on the new modified electrode surface. The linear working ranges were found to be as 0.014 – 0.9 μM and 0.027 – 0.010 μM for AdsDPV and AdsSWV methods, respectively. As a result of the calibration studies, the limit of quantification and the limit of detection were calculated for both methods. Recovery studies were performed to determine the accuracy and the precision of the methods with the developed electrode in drug tablets and beverage samples. The recovery values are found to be as 98.0 ± 3.0 and 104.0 ± 6.0 for AdsDPV and AdsSWV in drug tablets. As to beverage samples, 89.0 ± 0.5 and 104.0 ± 0.02 for AdsDPV and AdsSWV. In addition, the amount of AA in the rosehips grown in Nallihan district of Ankara was found as to be as 0.44g/100g by using developed methods.

September 2019, 57 pages

Key Words Ascorbic acide, rosa canina, voltammetry, adsorptive stripping voltammetry, nano material, carbon paste electrode, sepiolite clay, modification, electrochemical behaviour, method validation.

TEŐEKKÖR

Tez alışmam süresince yapmış olduğum tüm alışmalarımda her türlü bilgisini ve deneyimlerini sabırla paylaşan, her anlamda desteğini yanımda hissettiren, kıymetli danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehra YAZAN'a,

Tüm deneysel ve teknik çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli hocam Dr. Dilek ESKİKÖY BAYRAKTEPE'ye,

Her zaman yanı başımda olan, gösterdiği sabrı ve desteğinden dolayı yol arkadaşım Mehmet Tuğrul TURAN'a,

Varlıklarını her zaman hissettiren ve tez çalışmam boyunca bana hep destek olan canım ablam Merve PEKİN KELEŐ'e ve evimizin minik neşe kaynağı canım kardeşim Gaye PEKİN'e,

Bu günlere gelebilmemde en büyük paya sahip olan, desteklerini ve güvenlerini her daim üzerimde hissettiren babam Cemalettin PEKİN ve annem Sebahat PEKİN olmak üzere tüm aileme sonsuz teőkükürlerimi sunarım.

Bu tez alışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü'nce 16L0430002 no'lu "Askorbik Asidin Sepiyolit Kil Modifiye Karbon Pasta Elektrot Yüzeyinde Anodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi Yöntemi İle Analizi" konulu projeden temin edilen sarf malzemeler kullanılarak tamamlanmıştır.

Melike PEKİN TURAN
Ankara, Ağustos 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Askorbik Asit (AA)	3
2.2 Voltametik Yöntemler.....	4
2.2.1 Dönüşümlü voltametri (DV).....	5
2.2.1.1 Tersinir reaksiyonlar	6
2.2.1.2 Tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonlar	8
2.2.1.3 DV ile adsorpsiyon-difüzyon özelliklerinin incelenmesi.....	11
2.2.2 Diferansiyel puls voltametri (DPV).....	11
2.2.3 Kare-dalga voltametri (KDV)	12
2.2.4 Sıyırma voltametri (SV).....	13
2.2.4.1 Anodik sıyırma voltametri (ASV).....	14
2.2.4.2 Katodik sıyırma voltametri (KSV).....	15
2.2.4.3 Adsorptif sıyırma voltametri (AdSV)	15
2.2.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	15
2.2.6 Çalışma elektrotları	18
2.2.6.1 Katı elektrotlar	18
2.3 Kaynak Araştırması.....	23
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	27
3.2 Çözeltilerin Hazırlanması.....	28
3.2.1 Standart AA çözeltilerinin hazırlanması	28
3.2.2 Britton-Robinson(BR) tampon çözeltisinin hazırlanması	28
3.2.3 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması.....	28
3.2.4 0,1 M HCl çözeltisinin hazırlanması.....	28
3.2.5 Girişim çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	29
3.2.6 Tablet, soda ve kuşburnu örneklerinin hazırlanması	29
3.2.6.1 Stok tablet çözeltisinin hazırlanması.....	29
3.2.6.2 Stok soda numunesinin hazırlanması.....	29
3.2.6.3 Kuşburnu numunesinin analize hazırlanması.....	29
3.3 Kullanılan Elektrokimyasal Sistem ve Elektrotlar	30
3.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Diğer Cihazlar	31
3.5 Çıplak ve Modifiye Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması.....	33
3.6 Elektrokimyasal Deneylerin ve Ölçümlerin Yapılışı	34
3.7 Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	35

4.1 AA Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	35
4.2 Karbon Pasta Elektrot ve Sepiyolit Kili ile Modifiye Edilmiş Elektrodun Yüzey Morfolojilerinin DV ve EIS İle İncelenmesi	35
4.3 Askorbik Asit ile Yapılan Voltametrik Çalışmalar	37
4.3.1 Optimum sepiyolit kil miktarının belirlenmesi	37
4.3.2 pH'nın belirlenmesi.....	38
4.3.3 Tarama hızı çalışması	39
4.4 AA'nın AdsDPV ve AdsKDV ile Tayini.....	41
4.4.1 AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri için en uygun değişkenlerin belirlenmesi ..	41
4.4.1.1 En uygun biriktirme potansiyelinin belirlenmesi	41
4.4.1.2 En uygun biriktirme süresinin belirlenmesi	42
4.4.1.3 Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması	43
4.5 Girişim Etkisi.....	47
4.6 Geliştirilen Yöntemlerin Analitik Uygulamaları.....	48
5. SONUÇ.....	51
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ.....	57

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrot yüzey alanı
D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E_p^a	Anodik pik potansiyeli
E_p^k	Katodik pik potansiyeli
i	Akım
i_p^a	Anodik pik akımı
i_p^k	Katodik pik akımı
k_s	Elektrokimyasal reaksiyonun heterojen hız sabiti
n	Aktarılan elektron sayısı
p^a	Anodik pik
p^k	Katodik pik
v	Tarama hızı
α	Elektron transfer katsayısı
Γ	Elektrot yüzey derişimi
ΔE_p	Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark

Kısaltmalar

AdsDPV	Adsorptif sıyırma diferansiyel puls voltametrisi
AdsKDV	Adsorptif sıyırma kare dalga voltametrisi
BR	Britton Robinson tampon çözeltisi
C	Karbon
CKE	Camsı karbon elektrot
Co	Kobalt
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
DV	Dönüşümlü voltametri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Hg	Civa
KDV	Kare Dalga voltametrisi
KPE	Karbon pasta elektrot
Ni	Nikel
Pt	Platin
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole görünür alan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 AA'nın kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.2 Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyel - zaman grafiği.....	6
Şekil 2.3 Tersinir elektrot reaksiyonuna ait voltamogram (Wang 200).....	7
Şekil 2.4 a. Tersinmez b. Yarı tersinir elektrot reaksiyonlarına ait dönüşümlü voltametri tekniği ile kaydedilen voltamogramlar (Wang 200) ..	9
Şekil 2.5 DPV'de potansiyel - zaman değişimi	12
Şekil 2.6 KDV tekniğindeki potansiyel - zaman eğrisi ve dalga modeli (Wang 2000).	13
Şekil 2.7 Anodik sıyırma voltametrisinde a. Potansiyel - zaman dalga şekli b.Uygulanan potansiyel neticesinde elde edilen voltamogram (Wang 200) ..	14
Şekil 2.8 a. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen olayların modellendiği devre b. Faradayik empedans spektrumu (Nyquist diyagramı).....	16
Şekil 2.9 Voltametriadaki çalışma elektrotlarının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.10 Karbon pasta elektrodunun hazırlanması.....	20
Şekil 2.11 Sepiyolit kristalinin yapısı	22
Şekil 3.1 CHI 660C elektrokimyasal analiz sistemi.....	30
Şekil 3.2 Entek C4 cell stand çalışma ünitesi	31
Şekil 3.3 Human Power I+ saf su cihazı	32
Şekil 3.4 LC30H ultrasonik banyo.....	32
Şekil 3.5 HANNA HI2211, pH/ORP pH metre ve MSH-20A magnetik karıştırıcı	33
Şekil 3.6 MSH - 20S SUW220D hassas terazi	33
Şekil 4.1 Çıplak KPE ve modifiye SK/KPE'ların 5,0mM Fe(CN) ₆ ³⁻⁴ /0,1M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları (v:0,050 V/s).....	35
Şekil 4.2 KPE ve SK/KPE'nin 5,0mM Fe(CN) ₆ ³⁻⁴ /0,1M KCl ortamındaki Nyquist Diyagramı.	37
Şekil 4.3 3,0 × 10 ⁻⁴ M AA içeren çözeltide farklı sepiyolit kil yüzdelерinden elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	38
Şekil 4.4 3,0 × 10 ⁻⁴ M AA'nın BR ortamında farklı pH'lardaki diferansiyel puls voltamogramları	39
Şekil 4.5 3,0 × 10 ⁻⁴ M AA'nın BR ortamında farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.	40
Şekil 4.6 AA'nın biriktirme potansiyeli - akım grafiği a. AdsDPV b.AdsKDV	42
Şekil 4.7 AA'nın biriktirme süresi - akım grafiği a.AdsDPV b.AdsKDV	43
Şekil 4.8 AA'nın farklı derişimlerdeki AdsDPV voltamogramları ve kalibrasyon grafikleri a. KPE b. SK/KPE	44
Şekil 4.9 AA'nın farklı derişimlerdeki AdsKDV voltamogramları ve kalibrasyon grafikleri a. KPE b. SK/KPE	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 KPE'nin farklı elektrolit ortamlarındaki potansiyel pencereleri (Yılmaz 2016)	20
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal malzemeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri	27
Çizelge 4.1 KPE ve SK/KPE'nin 5,0 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} /0,1 M KCl ortamında DV yöntemiyle hesaplanan yüzey alanları.....	36
Çizelge 4.2 KPE ve SK/KPE elektrotların yüzeyinde geliştirilen yöntemlerin regresyon değişkenleri.....	47
Çizelge 4.3 AA'nın AdsDPV ve AdsKDV ile tayinine girişim yapması muhtemel türlerin etkisi	48
Çizelge 4.4 AA tayini için tablet ve soda ortamında AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri ile hesaplanan geri kazanım verileri	49
Çizelge 4.5 Kuşburnu numunesindeki AA'in AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri ile hesaplanan miktarları.	50
Çizelge 5.1 AA için geliştirilen AdsDPV ve AdsKDV yöntemlerinin literatürdeki diğer voltametrik yöntemlerle karşılaştırılması.....	52

1. GİRİŞ

C vitamini olarak bilinen AA, biyolojik sistemlerin ve multivitamin preparatlarının birçoğunda bulunan, suda çözünebilen önemli bir vitamindir. AA, insanlar ve hayvanlar için gerekli hayati bir besin maddesidir. Vücutta bağ dokusunun oluşumunda, kas, kemik, kan damarları, kılcal damarlar, dokular, deri, diş gelişiminde ve indirgenme yoluyla demir emiliminde önemli bir role sahiptir. Hayvanlar ve bitkiler ihtiyaç duydukları AA'yı kendileri sentezleyebilirken insanlar sentezleyemezler ve dışarıdan hazır olarak alırlar. AA ağırlıklı olarak meyve ve sebzelerde bulunur. Ancak AA enzimler ve atmosferik oksijen ile etkileştiğinde kolaylıkla bozunabilen kararsız bileşiktir. Aşırı ısı, ışığa maruz kalma ve ağır metal katyonlarıyla etkileşim AA'nın oksidasyonunu hızlandırabilir. AA, oksijen tutma özelliğinden dolayı antioksidan olarak kullanılır. Özellikle gıda maddelerinin raf ömrünü uzatmak için antioksidan olarak tercih edilir.

İlaç, gıda ve içecek sanayisinde yaygın olarak kullanılan AA'nın tayini büyük önem arz etmektedir. Bu yüzden AA'nın tayini için çok sayıda analitik yöntem mevcuttur. Bunlardan bazıları: Spektroskopi, titrimetri, enzimatik analiz, florimetri, kromatografi ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Ancak sayılan bu yöntemlerin bazıları zaman alıcı, bazıları maliyetli bazıları da özel eğitim operatörlerine ihtiyaç duymamaktadır. Bunun yanı sıra hassasiyet ve seçicilikleri de yetersizdir.

Elektrokimyasal yöntemler hızlı, basit, herhangi bir ön işleme gerek duyulmayan, duyarlı analizler yaptığı için son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir. Bunların yanı sıra tablet, şurup, ampul, kapsül, idrar, kan, süt, çay gibi geniş bir alanda analiz yapabilme imkânına sahip bir yöntem olması da avantajlar arasındadır.

Bu çalışmada, AA'nın tayini için karbon pasta elektrodun sepiyolit kili ile modifiye edilerek kullanılması amaçlanmıştır. Elde edilen veriler ile AA'nın tayini için belirlenen sepiyolit kili karbon pasta elektrot yüzeyinde tarama hızı, pH, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve derişim çalışmaları yapılarak AdsDPV ve AdsKDV yöntemlerinin

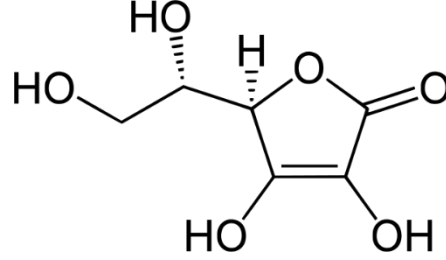
geliştirilmesi düşünölmüştür. Geliştirilmiş olan yöntemler istatistiksel olarak değeriendirilip yöntemin analitik amaç için uygun olup olmadığı araştırılmıştır.

Son olarak yapılan bu çalışma, AA içeren tablet, soda ve kuşburnu çayına uygulanmış ve standart bir yöntemle de karşılaştırılarak aralarında anlamlı bir fark olmadığı görölmüştür.



2.KURAMSAL TEMELLER

2.1 Askorbik Asit (AA)



Şekil 2.1 AA'nın kimyasal yapısı

Sistemik (IUPAC) İsimlendirmesi: 3-keto-L-gulofuranolaktan

Kapalı Formülü: C₆H₈O₆

Molekül Kütlesi: 176,12 g/mol

AA günümüzde C vitamini olarak bilinen, vücudu enfeksiyon ve hastalıklardan koruyan hayati bir besin maddesidir. AA, kollajen oluşumu, kaslar, kemik kıkırdağı, kan damarları, kılcal damarlar, deri ve dişler için oldukça önemlidir.

İnsan vücudu AA'yı sentezleyemezken çoğu memeli hayvan türlerinin karaciğerinde sentezlenebilir. İnsanlar ise C vitamini ihtiyacını meyve ve sebzelerden karşılarlar. En iyi C vitamini kaynakları; kuşburnu, kivi, portakal suyu, kavun, kızılcık, greyfurt, çilek, karpuz, ahududu, yeşilbiber, karnabahar, brokoli, karalahana, patates, domates, tatlı patates, kırmızıbiberdir (Tadese vd.2014).

C vitaminin yetersiz alındığı durumlarda; yüksek tansiyon, kalp krizi riskinde artış, katarakt gelişiminde artış, yüksek kanser riski, yetersiz büyüme, geç iyileşen yaralar, skorbut, diş çürümesi, uygunsuz kemik gelişimi, iştahsızlık, kıkırdak zayıflaması, yetersiz kollajen üretimi, cilt kanamaları gibi sağlık problemleri ile karşı karşıya

kalınmaktadır. Aksine fazla miktarlarda alındığında ise, mide tahrişlerine ve böbrek problemlerine neden olmaktadır (Tadese vd.2014).

AA, oksijen tutma özelliğine sahip bir maddedir. Bu özelliğinden dolayı da besinlerdeki renk solması ve koku kaybını önlemek amacıyla antioksidan olarak kullanılmaktadır (Turan 1991).

Tüm bu özelliklerinden dolayı AA miktarının belirlenmesi ilaç, klinik ve gıda sanayisi için büyük önem arz eder. AA miktarının belirlenmesi için şimdiye kadar pek çok yöntem kullanılmıştır. Bunlar; doğrudan titrasyon yöntemi (Okiei vd. 2009), florimetrik yöntemler (Dilgin vd. 2005), kromatografik yöntemler (Gazdik vd. 2008), spektroskopik yöntemler (Tavallali vd. 2012) ve elektrokimyasal yöntemler (Noroozifar vd. 2013, Nithya 2015) olarak sıralanabilir. Bu yöntemlerin bir kısmının zaman alıcı olması, maliyetli oluşu, bazılarının nitelikli personele ihtiyaç duyması, bir kısmının da hassasiyet ve seçiciliklerinin iyi olmaması son zamanlarda elektrokimyasal yöntemleri ön plana çıkarmıştır. Son yıllarda AA tayini için elektrokimyasal yöntemlerden biri olan voltametri ise diğer yöntemlere olan üstünlüğünden dolayı yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Az miktarda madde ile çalışabilme, kolay uygulanabilir olma, kullanılan cihazların ucuz ve basit oluşu, ön işlem gerektirmemesi, hızlı olması ve yüksek hassasiyete sahip olması üstünlükleri arasında sayılabilmektedir (Tadese vd. 2014, Nithya 2015). Bu tez çalışmasında kullanılan voltametrik yöntemlerle ilgi ayrıntılı bilgilere ise bir sonraki bölümde yer verilmiştir.

2.2 Voltametrik Yöntemler

Bütün voltametrik tekniklerin ortak özelliği, bir elektroda bir potansiyel uygulanması ve oluşan elektriğin elektrokimyasal hücre boyunca akmasının izlenmesidir. Birçok durumda, uygulanan potansiyel değişir ve akım bir süre boyunca izlenir. Böylece, tüm voltametrik teknikler; potansiyel, akım ve zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanır.

Çeşitli organik ve inorganik maddelerin kantitatif ve kalitatif olarak tayini için voltametrik tekniklerden yararlanır. Voltametrik tekniklerle; çeşitli ortamlardaki yükseltgenme-indirgenme olayları, yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemleri, elektron aktarımının kinetiği, elektrot reaksiyon mekanizması ve termodinamik özellikleri incelenebilmektedir (Izutsu 2002).

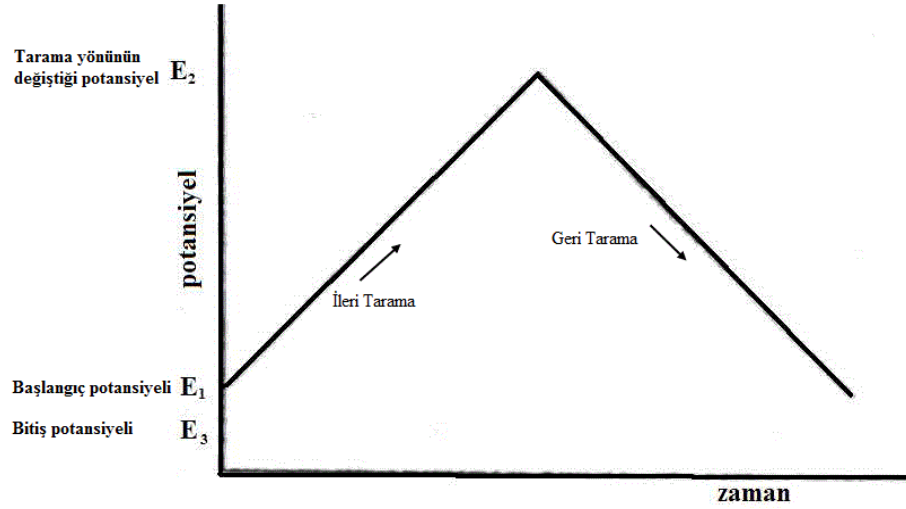
Voltametrik deneyin yapıldığı elektrokimyasal hücre; yüzeyinde analizi yapılacak maddenin indirgendiği veya yükseltgendiği bir çalışma elektrodu, elektrot potansiyeli tam olarak bilinen ve deney süresince sabit olan bir referans elektrot ve elektron aktarımını sağlayan bir karşıt elektrottan oluşur.

Voltametrik yöntemler, uygulanan potansiyele göre farklı şekillerde isimlendirilir. Sıradaki bölümde ise bu tez çalışmasında kullanılan çeşitli voltametrik yöntemlerle ilgili teorik bilgilerden bahsedilecektir.

2.2.1 Dönüşümlü voltametri (DV)

DV, kimya alanında yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir elektroanalitik teknik durumuna gelmiştir. DV, kantitatif tayinler için nadiren kullanılırken, redoks işlemlerinin, reaksiyon ara ürünlerinin, reaksiyon ürünlerinin kararlılığının, reaksiyonların kinetiğinin ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir.

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi durgun bir çözeltilde, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin hem ileri hem de geri yönde değiştirilmesiyle oluşan akım, değiştirilen potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Elde edilmiş olan bu potansiyel-akım grafiğine de “voltamogram” denir.

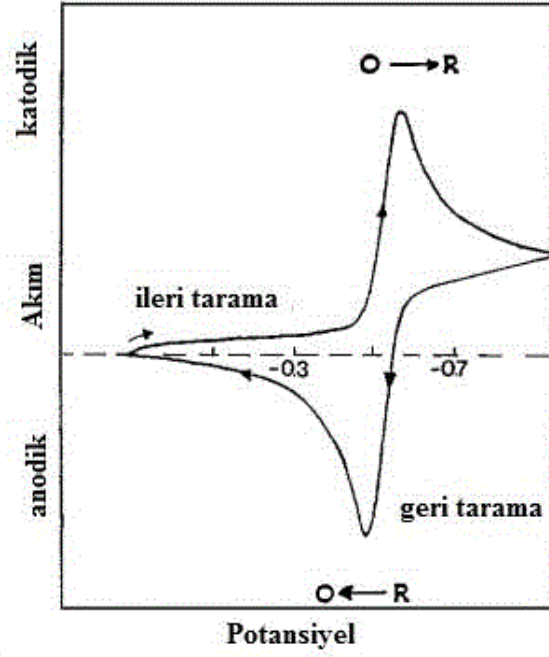


Şekil 2.2 Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyel - zaman grafiği

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrot yüzeyinde tersinir, tersinmez veya yarı-tersinir özellik gösterebilirler. Bu özellikler DV yöntemi ile incelenebilmektedir (Wang 2006).

2.2.1.1 Tersinir reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde $Yük(O) + ne^- \rightleftharpoons İnd(R)$ reaksiyonu gerçekleşir. Tersinir reaksiyonlardan, ileri yönde potansiyel taramırken oluşan yükseltgenme piki, potansiyel taraması geri yöne çevrildiği zaman yükseltgenme sırasında oluşan ürünün elektrot yüzeyinde yeniden indirgenmesi ile pikin tekrardan gözlenebildiği durumdur. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, ileri doğru yapılan taramada, $O \rightarrow R$ indirgenmesiyle katodik pik elde edilirken, potansiyel taraması geriye çevrildiğinde $R \rightarrow O$ yükseltgenmesiyle de anodik pik elde edilir. Deney sırasında elektrot yüzeyinde oluşan indirgenme, çözeltiliye difüzleneceğinden dolayı katodik pik akımı, ters pik akımı olan anodik pik akımından daha yüksek olur.



Şekil 2.3 Tersinir elektrot reaksiyonuna ait voltamogram (Wang 2000)

Tersinir elektrot reaksiyonunda pik akımı için 25 °C 'de Randles-Sevcik eşitliği yazılabilmektedir (Brown 1986).

$$i_{p(ters)} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (2.1)$$

i_p : pik akımı, Amper

n : aktarılan elektron sayısı

A : elektrot yüzey alanı, cm^2

D_o : Difüzyon katsayısı, cm^2/s

C_o : O türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm^3

v : tarama hızı, V/s

DV'de, tersinir elektrot reaksiyonlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin farkı;

$$E_p^k - E_p^a = 2(1,11) \frac{RT}{nF} \quad (25 \text{ } ^\circ C) \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir ve bu fark $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV olarak hesaplanır.

DV tekniği ile tarama hızı çalışmasından okunan i_p , $v^{1/2}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise reaksiyon tersinirdir.

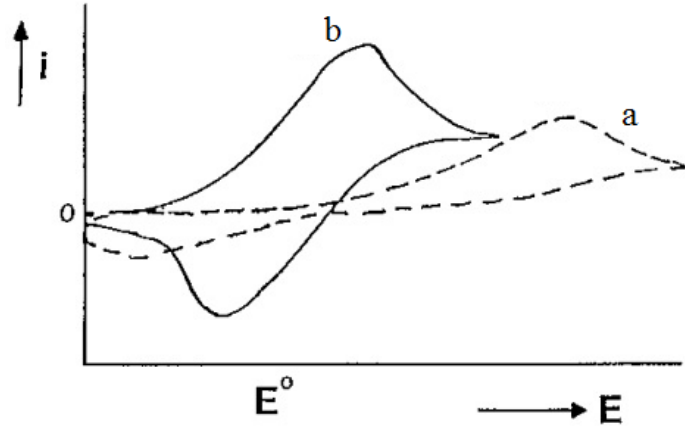
Bir sistemin tersinir olabilmesi için;

1. $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV'a eşittir.
2. E_p tarama hızı işe değişmez, sabit kalır.
3. $i_p^k/i_p^a = 1$ 'dir. Oranı tarama hızı ile değişmez.
4. $i_p/v^{1/2}$, tarama hızı ile değişmez.
5. Pikin dalga şekli tarama hızı ile değişmez.

Sayılan bu beş özelliğin hepsinin sağlanması gerekmektedir (Brown vd. 1986).

2.2.1.2 Tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonlar

Tersinmez sistemlerdeki, elektron aktarım hızının yeteri kadar hızlı olmamasından dolayı elektrodun yüzeyinde bir denge sağlanamaz ve Nernst eşitliği geçerli olmaz. şekil 2.4.a'da gösterildiği gibi, tersinmez sistemlerin önemli özelliği ters tarama pikinin gözlenmemesidir; fakat bu her zaman geçerli olmamakla birlikte reaksiyon mekanizması aydınlatılmadan tersinirlikle ilgi bir yorumda bulunmak hatalı olabilir. Çünkü yüksek hızdaki reaksiyonlarda ürünler başka bir türe dönüştüğünde ters taramalarında pik belli olmayabilir.



Şekil 2.4 a. Tersinmez b. Yarı tersinir elektrot reaksiyonlarına ait dönüşümlü voltametri tekniği ile kaydedilen voltamogramlar (Wang 2000)

Tersinmez reaksiyonlarda pik akımı için 25 °C sıcaklıktaki eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$i_p = 2,99 \times 10^5 n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.3)$$

Burada n_α hız belirleyen basamağa kadar aktarılan elektron sayısıdır. Tersinir elektrot reaksiyonundaki gibi derişim ve tarama hızının karekökü arttıkça pik akımı da artar

Tersinir durumda pik potansiyeli E_p , tersinmez durumda tarama hızı ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir:

$$E_p = E^0 + \left(\frac{RT}{\alpha n F}\right) \left[\ln \left(\frac{RT k_s}{\alpha n F}\right) \ln \nu\right] \quad (2.4)$$

Bu eşitlikten, elektron aktarım hızı arttıkça E_p ile E^0 arasındaki farkın artacağı anlaşılmaktadır. Başka bir ifade ile k_s küçüldükçe indirgenme E^0 'dan daha negatif potansiyelerde meydana gelmektedir. Yine bu eşitlikten anlaşılacağı üzere, tersinmez bir reaksiyonun pik potansiyeli tarama hızı ile değişir. Tersinmez elektron transfer reaksiyonunda tarama hızı arttıkça pik potansiyeli pozitif tarafa doğru kayar. Her 10

birimlik tarama hızı artışında kayma miktarı 25 °C'de $30/\alpha_c n_\alpha$ mV'dur. Aynı zamanda dalga şeklindeki değişme ölçütü olarak bilinen $|E_p - E_{p/2}|$ kayması da farklıdır.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_c n_\alpha} \quad (2.5)$$

Dolayısıyla, E_p kaymalarından, $i_p-v^{1/2}$ eğimi ve $|E_p - E_{p/2}|$ farklarından; $\alpha_c n_\alpha$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir.

Bir sistemin tersinmez olabilmesi için;

1. Ters potansiyel taramasında anodik veya katodik pik görülmez.
2. $i_p^k/v^{1/2}$, tarama hızı ile değişmez.
3. E_p^k kayması 25 °C'de her 10 birimlik tarama hızı artışına karşı $30/\alpha_c n_\alpha$ mV kadardır.
4. $|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_c n_\alpha}$ mV'dur. (25 °C'de)

Bu dört özelliği de sağlaması gerekir (Wang 2006).

Yarı - tersinir sistemlerde ise, pik potansiyelleri tersinir sistemlerdekinden büyük oranda farklılık gösterir. Yarı - tersinir sistemlerin voltamogramları tersinir sistemlerin voltamogramlarından daha yayvandır ve $E_p^k - E_p^a$ farkı daha fazladır (şekil 4 b) (Wang 2006).

Bir sistemin yarı- tersinir olabilmesi için;

1. $i_p/v^{1/2}$ tarama hızına bağlı değildir.
2. $\alpha=0,5$ ise $i_p^a/i_p^k=1$ 'dir.
3. E_p^k , tarama hızı ile farklılık gösterir. Bu farklılık genelde bu hızın artmasıyla negatif bölgeye doğru kayma eğilimindedir.
4. Tarama hızının artmasıyla pik genişlemesi olur.

$5.E_p^k - E_p^a$ farkı tarama hızları düşük olduğunda $59/n$ mV değerine yakındır. Tarama hızları yüksek olduğunda $59/n$ mV değerinden uzaklaşır ve bu hız arttıkça farkta artış gözlenir. (Brown vd. 1986).

2.2.1.3 DV ile adsorpsiyon-difüzyon özelliklerinin incelenmesi

Voltametricte, elektron aktarımı ya çözelti – elektrot ara yüzeyinde ya da elektrot yüzeyinde gerçekleşir.

Çözelti – elektrot ara yüzeyinde gerçekleşen aktarımlarda kinetik veya difüzyon kontrollü sistemler, elektrot yüzeyinde gerçekleşen aktarımlarda da adsorpsiyon kontrollü sistemler olarak ifade edilirler. DV tekniği ile sadece tarama hızının değiştirilmesiyle elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olduğu belirlenebilir.

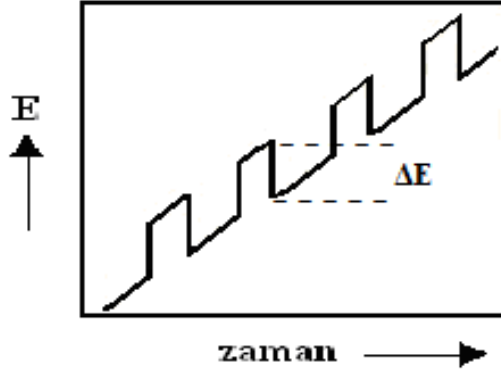
Eğer;

- ❖ Tarama hızı -1 pik akımı ($i_p - v$) grafiğe geçirildiğinde grafik doğrusal ise adsorpsiyon kontrollü,
- ❖ Tarama hızının karekökü - pik akımı ($i_p - \sqrt{v}$) grafiğe geçirildiğinde grafik doğrusal ise difüzyon kontrollü,
- ❖ Tarama hızının logaritması - pik akımının logaritması ($\log i_p - \log v$) grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğimi 1,0' e yakınsa adsorpsiyon kontrollü, 0,5'e yakınsa difüzyon kontrollüdür yorumu yapılabilir. (Wang 2006, Bard vd. 2001).

2.2.2 Diferansiyel puls voltametri (DPV)

DPV tekniği ilk olarak Barker ve Jenkin (1952) tarafından ortaya atılmış ve voltametric çalışmaların alt tayin sınırını düşürmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu tekniğin en büyük avantajı ise organik ve inorganik türlerin eser miktarlardaki tayinlerine imkân vermesidir.

Bu yöntemde, çalışma elektroduna damla bitiminden hemen önce aynı oranda pulslar uygulanır (Şekil 2.5). Akım ise, puls başlamadan önce ve puls bittikten sonra olmak üzere iki kez ölçülür ve aradaki fark potansiyele göre grafiğe geçirilerek DPV voltamogramları elde edilir. Voltamogramlardan okunan akımlar, söz konusu analitin derişimi ile orantılı olarak değişmektedir.



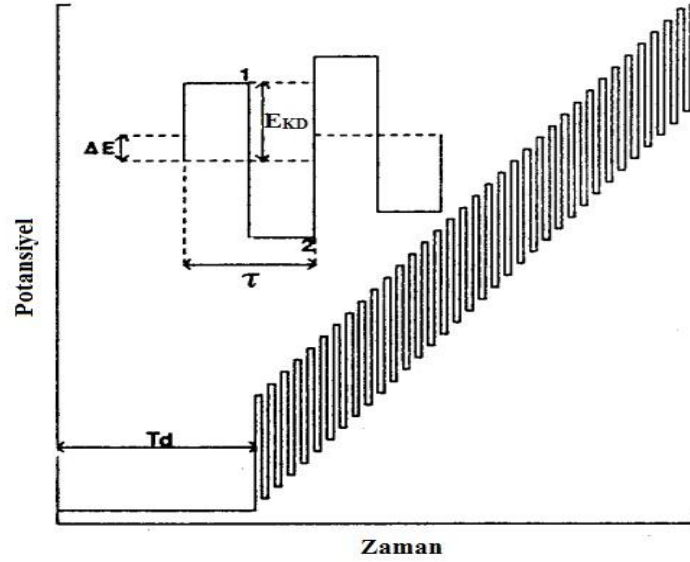
Şekil 2.5 DPV'de potansiyel – zaman değişimi

DPV, elektroanalitik yöntemler arasında en çok tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Çünkü bu yöntemle derişimi 10^{-8} M olan türlerin tayini yapılırken, birbirine çok yakın olan redoks potansiyeline sahip iki farklı türün pik potansiyelleri de birbirinden ayrılabilir (Wang 2000).

2.2.3 Kare-dalga voltametri (KDV)

KDV, son zamanlarda en çok tercih edilen elektroanalitik yöntemdir. Bunun nedeni ise, yeni cihazların hepsinde bulunabiliyor olması, iyi geliştirilmiş bir sisteme sahip olması, yüksek duyarlılığa sahip olması ve analiz süresinin hızlı olmasına dayanmaktadır. KDV'nin en büyük avantajlarından bir diğeri ise hızlı bir teknik olmasıdır. DPV ile karşılaştırıldığı zaman KDV'nin birkaç saniyede kaydettiği voltamogramı DPV'nin 2-3 dk'da kaydettiği görülmektedir (Wang 2000).

KDV’de akım, her bir kare dögüsü boyunca ileri yöndeki puls sonunda (t_1) ve geri yöndeki puls sonunda (t_2) olacak şekilde iki kere ölçülür. Potansiyel-zaman grafiğine geçirildiğinde KDV voltamogramı elde edilir. (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 KDV tekniğindeki potansiyel- zaman eğrisi ve dalga modeli (Wang 2000)

(EKD: puls genişliği, τ : kare dalga periyodu, T_d : bekleme süresi, ΔE : basamak yüksekliği, 1 ve 2: akım ölçülen noktalar)

2.2.4 Sıyırma voltametrisi (SV)

Voltametri sıyırma yöntemleri, yüksek duyarlılığı sayesinde son yıllarda hızla gelişen ve yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Eser elementlerin tayininde, karışım analizlerinde, hem organik hem de anorganik tayinlerde kullanılabilmesi, ölçümlerinin kolay olması ve kullanılan cihazların ucuz olması sebebiyle son zamanlarda en dikkat çeken yöntemlerden biri olmayı başarmıştır (Ahmad 2010).

Voltametri sıyırma teknikleri iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta analit elektrot yüzeyinde elektrolitik olarak biriktirilir ve bu basamağa biriktirme (ön deriştirme) basamağı denir. İkinci basamakta ise analit elektrot yüzeyinden ayrılır ve çözelti fazına geçer.

Sıyırma voltametrisinde analitin elektrodun yüzeyinde biriktirilmesi yönteminin değişmesi veya sıyırma basamağında uygulanan yöntemin değişmesine göre farklı şekillerde uygulanabilmektedir (Wang 2006).

2.2.4.1 Anodik sıyırma voltametri (ASV)

ASV, öncelikle metal iyonları elektrodun yüzeyinde biriktirilir. Bu adım ön deriştirme basamağı olarak tanımlanır ve bu basamak kontrollü potansiyel altında katodik olarak gerçekleştirilir.

ASV’de ön deriştirme;

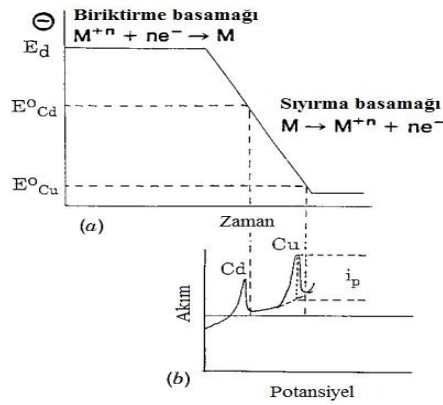


Sıyırma;



Reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir.

ASV’de potansiyel – zaman grafiği ise Şekil 2.7’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.7 Anodik sıyırma voltametrisinde a. Potansiyel – zaman dalga şekli b. Uygulanan potansiyel neticesinde elde edilen voltamogramlar (Wang 2000)

Elektrota metal iyonları birikeceğinden dolayı pik akımı çözeltinin derişimi ile orantılıdır.

2.2.4.2 Katodik sıyırma voltametrisi (KSV)

KSV, organik ve inorganik olan, civa ile çözünmeyen tuz oluşturabilen türlerin analizi için kullanılan, ASV'nin tam tersi bir yöntemdir. KSV'de analit, anodik olarak biriktirilir ve daha sonra negatif yönde bir potansiyel taraması yapılarak sıyırma basamağı gerçekleştirilir.

KSV'de biriktirme basamağında elektrot yüzeyinde oluşan çözünmeyen tuzlar elektrot yüzeyinde fazla toplanırsa sıyırma pikini bozabilir. Bundan dolayı, KSV çok seyreltik olan çözeltilerin tayini için daha uygun bir tekniktir (Brainina 1972).

2.2.4.3 Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV)

Sıyırma voltametrileri analiz edilmesi oldukça güç olan veya tayin edilemeyen eser miktarlardaki maddelerin tayini için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, çözeltideki metalin uygun bir ligantla şelat haline getirilmesi ve oluşan şelatın elektrodun yüzeyine adsorpsiyon ile kontrollü olarak biriktirilmesiyle gerçekleştirilir. Adsorplanan şelat içindeki metal katyonu, uygulanan negatif potansiyel yardımıyla indirgenir (Wang 2006, Kissinger 1996).

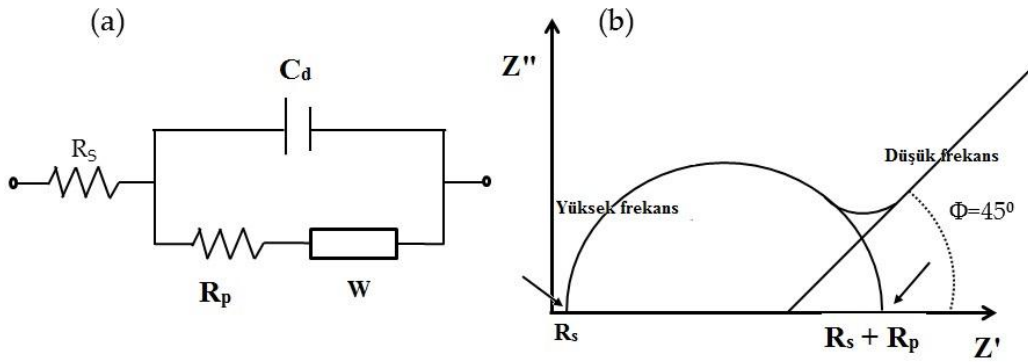
Eser elementlerin yanı sıra, AdSV tekniği bazı organik moleküllerin (ilaçlar, nükleik asitler, vitaminler, pestisitler gibi) tayininde de kullanılabilir. Moleküllerin redoks davranışına bağlı olarak, yüzeyde adsorbe edilen türün indirgenme veya yükseltgenmesiyle tayini gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda çalışma elektrodunun yüzeyi çeşitli maddelerle modifiye edilerek adsorpsiyon özelliği seçimli duruma getirilebilir (Skooq 2004).

2.2.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS tekniği, kimyasal olarak modifiye edilmiş olan elektrotların özelliklerinin incelenmesi ve elektrokimyasal reaksiyonların hızları ile ilgili bilgi edinilebilmesi

amacıyla kullanılan bir tekniktir. EIS aynı zamanda mekanizmayı ve yüzey özelliklerini bulmayı da sağlayan oldukça yararlı bir yöntemdir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar çözelti - elektrot ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen bu reaksiyonlar elektronik devre elemanları ile deneysel empedans spektrumlarıyla ilişkili olarak modellenen bir devre modelini göstermektedir. Bu devre, çözelti - elektrot ara yüzeyinde meydana gelen elektriksel çift tabaka direnci C_d , elektrolit çözeltisinin direnci R_s , elektron aktarım direnci R_p ve Warburg (W) devre elemanından oluşmaktadır. W, çözültide yer alan iyonların elektrot yüzeyine difüzyon ile taşınmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.8 a. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen olayların modellendiği devre b. Faradayik empedans spektrumu (Nyquist diyagramı)

Çözelti - elektrot ara yüzeyinin empedansı, Ohm tarafından geliştirilmiş olan aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$Z(\omega) = \frac{R_s + R_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2)} - \frac{j\omega R_p^2 C_d}{(1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2)} = Z' + jZ'' \quad (2.6)$$

EIS, düşük genlikli sinüzoidal ω frekansındaki potansiyelin elektrokimyasal hücreye uygulanması ve oluşan akımın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Oluşan faradayik empedans spektrumu ise Nyquist diyagramı olarak adlandırılır (Şekil 2.8 b.). Nyquist

eğrisi, elektrikle yüklenmiş yüzey ve elektron transfer reaksiyonu ile ilgili bilgi vermektedir. Bu eğri, elektron transfer direncini ifade eden, yüksek frekanslarda kaydedilen, bir yarım daireden ve düşük frekanslarda elde edilen, difüzyon - sınırlı olayları temsil eden doğrusal bir kısımdan oluşmaktadır. Bu diyagramlar, elektrot yüzeyindeki elektron aktarımının kinetiği ve difüzyon özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Örneğin; elektron transferinin çok hızlı olduğu durumlarda empedans spektrumu sadece doğrusal kısımdan oluşur. Elektron transferinin düşük olduğu durumlarda ise, yarım daire ve doğrusal kısımdan ibaret olup elektron transfer hızı azaldıkça yarım dairenin çapı artmaktadır. Yarım dairenin çapı ise elektron transfer direnci (R_s) olarak tanımlanmaktadır. Yarım dairenin Z' eksenini kestiği nokta R_s 'nin sayısal değerini vermektedir (Wang 2006).

R_s : Elektrolit çözeltisinin direnci

R_p : Elektron aktarım direnci

W: Warburg devre elemanı

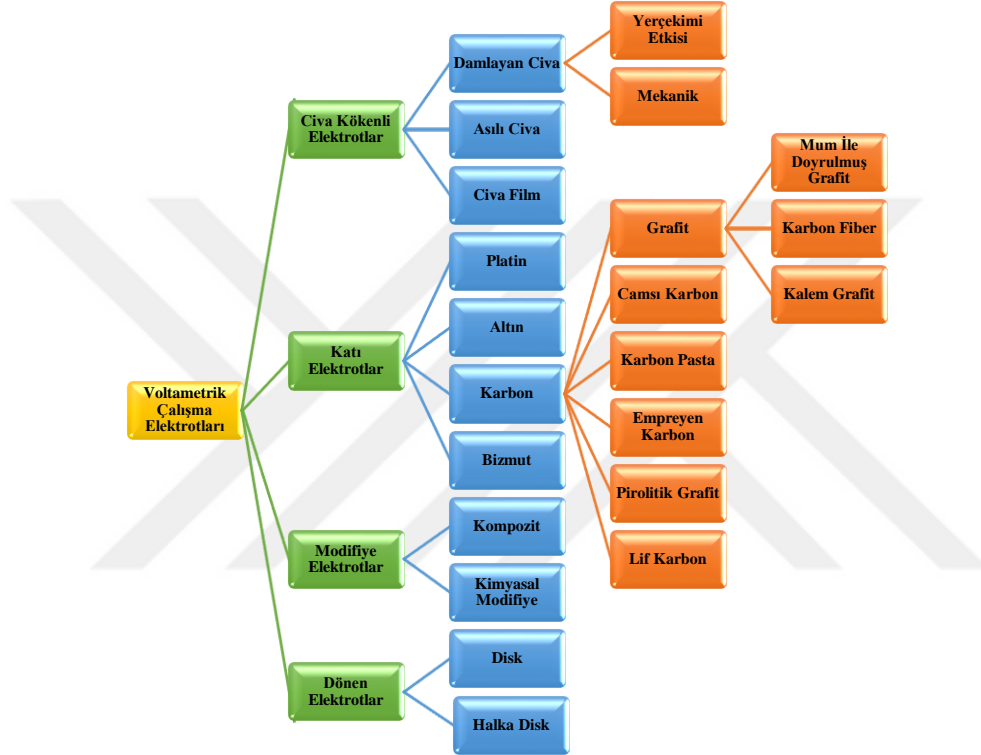
C_d : Elektriksel çift tabaka direnci

Bahsedilen tüm bu elektrokimyasal yöntemlerin performansları kullanılan çalışma elektrodunun özellikleri ile ilgilidir. Voltametrik deneyler üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmektedir. Bunlardan biri, potansiyeli deney süresince sabit olan, çözelti bileşiminden etkilenmeyen referans elektrot (Ag/AgCl), diğeri iletkenliği sağlayan karşıt elektrot (Pt tel) ve bir diğeri de yüzeyinde analizi yapılacak olan maddenin yükseltgendiği veya indirgendiği bir çalışma elektrodudur.

Voltametrik ölçümlerdeki çalışma elektrotları; tekrarlanabilir cevaplar verebilmeli, sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı, toksik etki göstermemeli, elektriksel iletkenliği iyi olmalı ve geniş bir potansiyel aralığında çalışma imkânı sağlayabilmelidir (Wang 2006). Voltametrik yöntemlerde pek çok çalışma elektrodu mevcut olup bunlarla ilgili detaylı bilgilere bölüm 2.2.6'da yer verilmiştir.

2.2.6 Çalışma elektrotları

Voltametrideki elektrotların özellikleri oldukça önemlidir. Bu sebeple voltametriye az sayıda polarlanabilen elektrotlar kullanılmaktadır. Belirtilen elektrotlar Şekil 2.9 'da şematize edilmiştir (Yılmaz 2016).



Şekil 2.9 Voltametrideki çalışma elektrotlarının şematik gösterimi

2.2.6.1 Katı elektrotlar

Voltametrik yöntemlere, 1940'ların sonlarında Skobets ve diğerleri tarafından başlatılan günümüzde de halen kullanılan katı elektrotlar geniş bir çalışma alanı sağlamıştır (Skooc 2004).

Katı elektrotların tercih edilmesindeki en büyük etken anodik yönde geniş bir çalışma aralığı sağlaması olmuştur. Ancak deney boyunca elektrodun yüzeyine adsorplanmış

safsızlıklar nedeniyle bu elektrotlar düzensiz davranış gösterebilmekte, bu durum ise tekrarlanabilirliği azaltmaktadır. Bu problemi gidermek için, katı elektrot yüzeyinin her ölçmeden sonra temizlenmesi gerekmektedir (Uslu vd. 2007).

Günümüzde voltametrik çalışmalarda pek çok katı elektrot malzemesi kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılmış olan voltametrik çalışmalarda ise bunlardan biri olan karbon elektrotlar sıklıkla tercih edilmektedir (Wang 2006).

Karbon elektrotlar

Düşük elektriksel direnç, düşük artık akım, tekrarlanabilir yüzey yapısı ve geniş bir anodik potansiyel aralığına sahip olması nedeniyle karbon, ideal bir elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir (Wang 2006, Uslu vd. 2007). Karbon elektrotlarla uygulanan voltametrik çalışmalar sulu ortamda indirgenme ve yükseltgenme bölgesinde, geniş potansiyel aralığında çalışmaya imkân vermektedir (-1.8 V) – (+1.8 V) (Tunçel 1984). Bu tez çalışmasında, karbon elektrotlardan biri olan karbon pasta elektrot (KPE) ile çalışılmış ve aşağıda daha ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

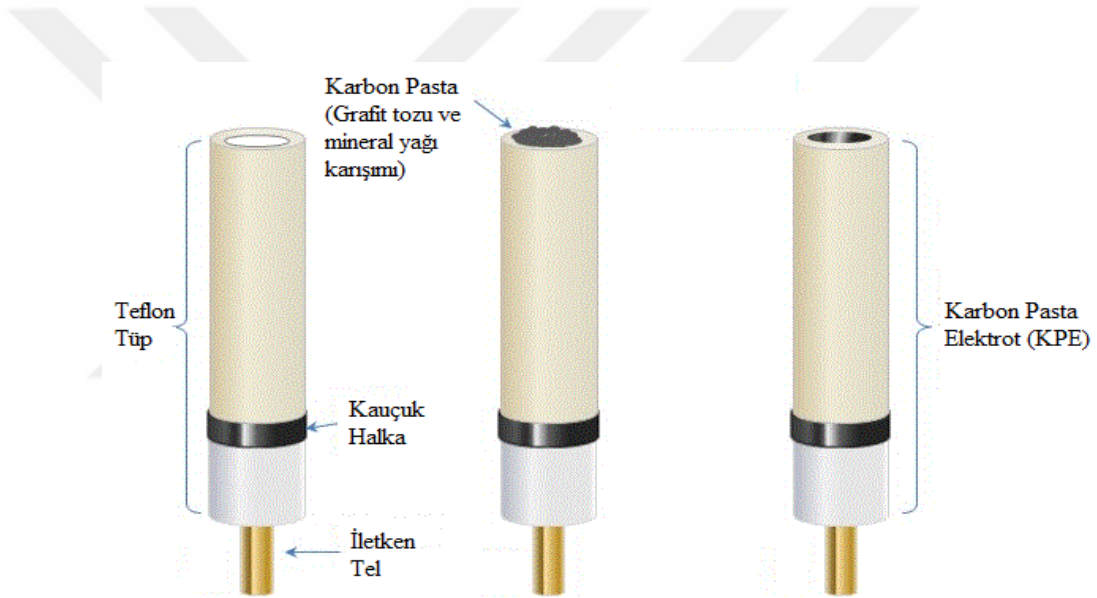
Karbon pasta elektrot (KPE)

Karbon pasta elektrotlar, grafit tozunun organik bir sıvı olan nujol (mineral yağı) ile karıştırılmasıyla oluşturulur. Pasta, hazırlanınca elektrodun gövdesine (genellikle teflon) sıkıştırılır ve elektrot doldurulur. Elektriksel iletkenlik için de platin ya da bakır tel kullanılmaktadır (Yılmaz 2016).

Karbon pasta elektrotların geniş potansiyel aralığına sahip olması, düşük artık akımlı, kolay modifiye edilebilmesi, yüksek hassasiyete ve tekrarlanabilirliğe sahip olması, hazırlanmasının ve yenilenmesinin kolay olması açısından pek çok avantaja sahiptir (Benvidi 2016).

Çizelge 2.1 KPE'nin farklı elektrolit ortamlarındaki potansiyel pencereleri (Yılmaz 2016)

Destek elektrolit	pH	Anodik sınıır (+V)	Katodik sınıır (-V)
0,1 M HCl		1,02	0,90
0,1 M KCl		1,10	1,10
0,1 M H ₂ SO ₄		1,30	-
Asetat tamponu	4,70	1,27	-
NH ₃ /NH ₄ Cl		-	1,20
0,1 M NaClO ₄		-	1,10
0,1 M NaOH			1,40



Şekil 2.10 Karbon pasta elektrodunun hazırlanması

Şekil 2.10' da da görüldüğü gibi KPE'nin hazırlanması oldukça kolaydır. KPE, modifiye edilecek madde, grafit tozu ve bağlayıcının belirlenen uygun miktarlarının karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Modifiye için kullanılacak maddenin yüzeyde aktif bölge oluşturabilme yeteneğine göre miktarı belirlenmektedir. Bu miktar ise kütlece %10 - %30 aralığında olabilmektedir (Uslu vd. 2007).

Modifikasyon işlemleri için çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Svancara ve arkadaşları bu maddeleri aşağıda belirtilen şekilde sıralamışlardır (Svancara 1999):

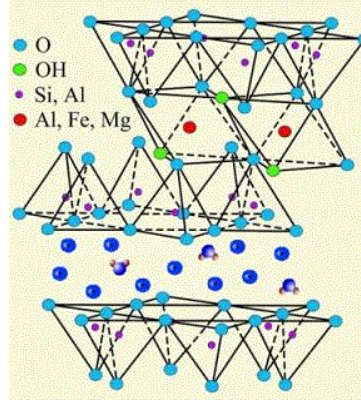
- ✓ Kimyasal bileşikler ve analitik reaktifler (asetil ferrosen, rutenyum, dimetilglioksim vb.)
- ✓ İyon değiştiriciler (amberlit, kation değiştirici reçineler)
- ✓ Kil mineralleri ve zeolitler (montmorillonit, vermiküllit, sepiyolit kili)
- ✓ Humik maddeler (sodyum humat, humik asit)
- ✓ Silika ve silika içeren maddeler
- ✓ Biyolojik materyaller (Poli (o-amino fenol), asetil kolinesteraz, algler ve kitin)

KPE'nin pek çok madde ile modifikasyonunun mümkün olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında da modifiye maddesi olarak sepiyolit kili kullanılmıştır.

Killer ve sepiyolit kili

İçerisinde silis, demir oksit, kalker, mika mineralleri bulunduran kil doğada fazla miktarda bulunan bir nanoparçacıktır. Kil; montmorillonit, illit ve kaolinit, diğer killer olmak üzere 4 grupta incelenmektedir. Kil, yapısındaki yanıcı maddelerden dolayı doğada farklı renklerde bulunabilmektedir. Kili oluşturan maddeler sulu alüminyum silikatlar olduğundan dolayı kilin suyu hapsetme özelliği mevcuttur. Bu yüzden de kil her zaman nemlidir. $m \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{SiO}_2 \cdot p \text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülü ile belirtilen kil fazla saf olduğunda Alümin Silikat (kaolinit) ismini almaktadır. Kaolinitin kimyasal formülü ise $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dur (web 1).

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) bileşiminde (Nagy ve Bradley 1955) naturel bir silikat mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş olan oksitlerin istiflenmesi ile oluşan lifli bir yapıya ve lif boyunca da kanal boşluklara sahiptir (Rodriquez 1994). Sepiyolit aynı zamanda kristalize olan kil mineralleri arasında önemli bir yere sahiptir. Sepiyolitler genel olarak toprağımsı, ince, gözenekli, kaygan ve iğne görünümlü bir yapıya sahiptir.



Şekil 2.11 Sepiyolit kristalinin yapısı

Elektrokimyada çalışma elektrodunun yüzeyini geliştirmek amacıyla son yıllarda modifiye elektrotlar sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalardan biri olan Glosch ve Bard'ın 1983 yılında yayınlamış oldukları bir çalışmada kil minerali ilk defa modifiyer olarak kullanılmıştır. Bu çalışmayla da elektrot yüzeyinde mekanizma belirleme ve tayin çalışmaları başlamıştır. 1987'de de Hernández vd. 'nin yaptığı çalışmada KPE, zeolit kili ile modifiye edilmiştir (Hernandez vd. 1987). Bu çalışma grubu 1988'de ise KPE'yi sepiyolit kil ile modifiye ederek çalışmalarına devam etmişlerdir (Hernandez vd. 1988).

Killerin geniş yüzey alanına sahip olması, organik türleri adsorbe etmesi ve iyon-değişim özelliğinin bulunması elektrot modifikasyonunda modifiyer olarak kullanılmasının sebepleri arasında gösterilmektedir.

KPE'nin kil ile modifiye edilmesi kolay bir işlemdir. Kil çok küçük kristal yapısına sahip olduğu için uygun miktarlardaki grafit tozu ile homojen olarak karışabilmektedir. Pasta yapmak için hazırlanan bu homojen karışıma bağlayıcı olarak parafin yağı eklenmektedir. Modifiye elektrodun hazırlanmasında önemli olan modifiyer madde ile grafit tozunun kütlece birleşme oranıdır. Genellikle bu oran %5 - %20 aralığında değişmektedir (Navratilova vd. 2003).

2.3 Kaynak Araştırması

Deng vd. (2012) askorbik asidin elektrokimyasını çok duvarlı karbon nanotüp-kitosan kompozit film elektrotta, destek elektrolit olarak sulu HCl çözeltisi kullanarak doğrusal taramalı voltametri tekniği ile araştırmışlardır. Biriktirme süresini ve biriktirme potansiyelini optimize ederek önderiştirme işlemini yapmış; optimum biriktirme potansiyelini 0 mV, optimum biriktirme süresini de 120 s şeklinde belirlemişlerdir. Alt tayin sınırını 0,8 µM olarak hesaplamışlardır. Bu yöntemle analitik uygulama kapsamında tablet numuneleri üzerinde de çalışılmıştır. Geliştirmiş oldukları yöntemi kapiler elektroforez, ultraviyole (UV) spektrofotometri ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemleri ile karşılaştırmışlardır.

Keyvanfard vd. (2012) yılında yaptıkları çalışmada askorbik asit tayinini çok duvarlı karbon nanotüp ile zenginleştirdikleri karbon pasta elektrotta, kare dalga voltametri yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Söz konusu çalışmada askorbik asit moleküllerinin modifiye elektrot yüzeyindeki yükseltgenmesi pH 6,0 olan fosfat tamponu ortamında difüzyon kontrollü olarak tersinmez ve $2e^- / 2H^+$ katılımıyla gerçekleştiği gösterilmiştir. Kare dalga voltametrisinde pik genişliği 50 mV ve frekansı 10 Hz olarak belirlenen optimum koşullarda askorbik asidin çalışma aralığı 0,02-0,1 µM ve alt tayin sınırı 9,1 nM olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen bu yöntem ile farmasötik örneklerde ve gerçek numunelerde askorbik asit tayininin diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir sonuçlar elde edildiği raporlanmıştır. Son olarak da yapılan bu çalışma amperometri ve diferansiyel puls voltametrisi yöntemleri ile de karşılaştırılmıştır.

Tadese vd. (2014) yılında yaptıkları çalışmada karbon pasta elektrotta dönüşümlü voltametri yöntemi ile askorbik asidin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu tayin 0,1 M fosfat tamponu ortamında pH 5,0'de gerçekleştirilmiştir. Karbon pasta elektrot için optimum oran %70 grafit tozu %30 mineral yağı olarak belirlenmiş ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Yöntemin alt tayin sınırı 0,0221 mM olarak hesaplanmıştır. Çalışma, taze olarak hazırlanmış meyve suyu numunelerine uygulanmış ve iyileştirici sonuçlar alınmıştır.

Mukdasai vd. (2015) yılında yapmış oldukları çalışmada askorbik asidin elektrokimyasal davranışını ve tayinini palladyum nanopartikülleri ve karbon monolit ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotta fosfat tamponu ortamında pH 4,0 'de incelemiştir. Çalışılan bu elektrotta pik akımının çıplak karbon pasta elektrottaki pik akımına göre fark edilebilir şekilde arttığı gözlenmiştir. Alt tayin sınırının 0,53 μM olduğu belirtilmiştir. Geliştirilen yöntem insan serum numunelerinde başarıyla uygulanmıştır. Yapılan bu çalışma girişim etkisi, tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik açısından da incelenmiş olup girişim yapan bir maddeye rastlanmamış, tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik değerlerinin bağıl standart sapması ise %2 civarında olduğu hesaplanmıştır.

Srivastava vd. (2015) yılında yaptıkları çalışmada askorbik asit tayinini manyetit nanoparçacığı ile modifiye ettikleri karbon pasta elektrot yüzeyinde diferansiyel puls voltametriyi yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışma 0,1 M fosfat tamponu ortamında pH 4,0'te yapılmıştır. Askorbik asit için doğrusal çalışma $6,59 \times 10^{-7}$ - $1,60 \times 10^{-3}$ M, alt tayin sınırı $2,26 \times 10^{-7}$ ve bağıl standart sapması %1,82 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemde gerçek numune analizi olarak multivitamin ilacı, insan kan serumu ve limon suyu kullanılmış ve tatmin edici sonuçlara ulaşılmıştır. Ayrıca yapılan bu çalışmada girişim etkisi, tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlikler de incelenmiş olup girişim yapan bir maddeye rastlanmamıştır. Tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik değerlerinin bağıl standart sapmasının ise %5'ten daha az olduğu hesaplanmıştır.

Pardakhty vd. (2016), askorbik asidin elektrokimyasal yükseltgenmesini nanoyapılı karbon pasta elektrotta, kare dalga voltametri yöntemiyle incelemiştir. Bu çalışmada karbon elektrot 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat nikel oksit nanopartikülleriyle modifiye edilerek çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Pik akımı ve pik potansiyeline pH, derişim ve tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Askorbik asidin optimum şartları olan fosfat tamponu ortamında pH 7.0 ve 0,08-380,0 μM çalışma aralığında tayin edilebileceğini göstermişler ve alt tayin sınırını 0,04 μM olarak belirlemişlerdir. Geliştirilen bu yöntem, tablet ve gerçek numune üzerindeki çalışmalarla desteklenmiştir.

Yadav vd. (2017) yılında yapmış oldukları çalışmada sistein grupları ile bentonite bağlı altın nanopartiküller ile modifiye edilen camı karbon elektrotla (GC/Au-Cys-Bt) askorbik asitin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada askorbik asitin tayini, pH 7,0 fosfat tamponu ortamında diferansiyel puls voltametri ve dönüşümlü voltametri yöntemleriyle GC/Au-Cys-Bt modifiye elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel puls voltametri yönteminde askorbik asitin çalışma aralığı 1 μM ile 25 mM, alt tayin sınırı 0,87 μM , duyarlılığı ise 0,030 $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Çalışmada ayrıca girişim etkileri incelenmiş ve akım cevabının %9,8 olduğu, bağıl standart sapma değerinin de %3,0 olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar GC/Au-Cys-Bt elektrodunun tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermiştir. Geliştirilen bu yöntemle belirlenen askorbik asit ile multivitamin şurubunda bulunan askorbik asidin mükemmel bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

Hathoot vd. (2017)'de yaptıkları çalışmada askorbik asitin tayinini nikel hekzasiyanoferrat ve poli 1,5-diaminonaftalin ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotta (NiHCF / PDAN) kare dalga voltametri ile yapmışlardır. NiHCF / PDAN ile modifiye edilmiş olan elektrodun yüzeyi taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir. Çalışma 0,1 M NaCl ortamında 0,005 Vs^{-1} tarama hızında kare dalga voltametri ile yapılmıştır. Askorbik asitin doğrusal çalışma aralığı 0,5-1,0 mM, alt tayin sınırı 0,044 μM olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada $\log i_p - \log v$ grafiğinden elde edilen eğim değeri, tipik olarak difüzyon kontrollü elektrot işlemi için olan 0,5 teorik değerinden daha fazla olduğu için çalışmanın hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Geliştirilmiş olan yöntemin serum numunelerine uygulaması da başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Dinesh vd.(2017) yılındaki çalışmalarında askorbik asit, ürik asit ve dopamin tayinini siyah karbon ve kitosan ile modifiye edilen camı karbon elektrotta (CB/Chit/GCE), 0,1 M fosfat tamponu ortamında pH 7,4'te diferansiyel puls voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada anodik pik potansiyelinin, artan tarama hızı ile pozitif tarafa kaydığı görüldüğünden dolayı reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olarak sağlandığı sonucuna varılmıştır. Çalışmada askorbik asit için doğrusal çalışma aralığı 25-1600 μM alt tayin sınır ise bütün analitler için 0,1 μM olarak

hesaplanmıştır. Askorbik asit için C vitamini tabletinden geri kazanım çalışması yapılmış ve %100'e yakın sonuçlar bulunmuştur.

Khodari vd. (2018), askorbik asidin elektroanalitik olarak tayinini gerçekleştirmek amacıyla çok duvarlı karbon nanotüple modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (ÇDKNT/KPE) kullanmışlardır. Askorbik asidin elektrokimyasal sinyali için en iyi cevabın pH 5,0 asetat tamponu ortamında ÇDKNT/KPE'de elde edildiği görülmüştür. Bu elektrot, dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri ve kare dalga voltametrisi tekniği kullanılarak geliştirilmiş olan yöntemin alt tayin sınırı $1,07 \times 10^{-8}$ M ve bağıl standart sapma değeri %1,08 olarak bulunmuştur. Tarama hızı çalışmasındaki $\log i_p - \log v$ grafiğinin eğim değerinin teorik değer olan 0,5'e yakın olmasından dolayı geliştirilen yöntemin difüzyon kontrollü gerçekleştiği görülmüştür. Geliştirilen bu yöntem uygulaması ise portakal ve limon ekstraktlarında yapılmış, geri kazanım sonuçları %96 ile %102 olarak hesaplanmıştır.

Arjmandi vd. (2018), askorbik asitin tayinini sis-diokso-bis [3-metoksi-2,2-dimetilpropandiamin]molibden ile fonksiyonlandırılmış camı karbon elektrodun yüzeyinde incelemiştir. Yöntem, dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi yöntemleriyle asetat tamponu ortamında pH 5,0'te ve difüzyon kontrollü olarak geliştirilmiştir. Kullanılan modifiye elektrotla geliştirilen yöntemin $3,0 \times 10^{-7}$ - $6,0 \times 10^{-7}$ M arasında geniş bir doğrusal çalışma aralığı verdiği, alt tayin sınırının $5,0 \times 10^{-7}$ M ve bağıl standart sapmasının %3,1 olduğu görülmüştür. Aynı zamanda girişim etkisi, tekrarlanabilirlik, seçicilik ve duyarlılık çalışmaları yapılmış; hiçbir türün girişim yapmadığı ve tekrarlanabilirliğinin %5'ten daha az olduğu hesaplanmıştır. Geliştirilen bu yöntem C vitamini tabletlerine uygulanmış ve geri kazanım sonuçları %98,4 ile %103,1 olarak hesaplanmıştır.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kullanılan kimyasal malzemelerin, saflık dereceleri ve temin edildikleri firma, Çizelge 3.1’de alfabetik sırayla verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal malzemeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Malzemeler	Temin Edildiği Firma	Saflık, %
Askorbik Asit	Sigma – Aldrich	98,0
Sepiyolit kili	Sigma – Aldrich	Saf
Grafit tozu	Sigma – Aldrich	99,99
Mineral yağı	Sigma – Aldrich	Saf
Etanol	Sigma – Aldrich	99,8
Metanol	Sigma – Aldrich	99,7
Sodyum hidroksit	Sigma – Aldrich	98,0-100,5
Hidroklorik asit	Sigma – Aldrich	36,7-38,0
Asetik asit	Sigma – Aldrich	99,8-100,5
Borik asit	Sigma – Aldrich	99,5
Fosforik asit	Sigma – Aldrich	85,0-88,0
Glikoz	Sigma – Aldrich	99,6
Sodyum klorür	Sigma – Aldrich	Saf
Potasyum klorür	Sigma – Aldrich	99,0-100,5
Magnezyum klorür	Kimetsan	98,0
Kalsiyum klorür	Sigma - Aldrich	98,0
Sitrik asit	Merck	99,5-100,5
Magnezyum nitrat	Sigma - Aldrich	99,99
Azot gazı	Oksan Koll. ŞTİ.	99,99

3.2 Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.1 Standart AA çözeltilerinin hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullandığımız askorbik asitin stok çözeltisi $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde hazırlanmıştır. Bunun için AA'nın standardından 1,76 mg tartılarak saf su ile 10 mL balon içerisinde taze olarak hazırlanmıştır. Deney esnasında da bu stok çözelti uygun destek elektrolitle seyreltilerek kullanılmıştır.

3.2.2 Britton-Robinson(BR) tampon çözeltisinin hazırlanması

Destek elektrolit olarak pH 1,81 – 11,98 aralığında kullanılabilen Britton-Robinson(BR) tampon çözeltisi kullanılmıştır. BR tampon 2,472 g borik asit, 2,29 mL asetik asit ve 2,69 mL %85'lik fosforik asit karıştırılıp hacmi saf suyla 1 L'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu tampon çözeltiye belirtilen hacimlerde 0,1 M NaOH ve 0,1M HCl çözeltilerinin ilavesiyle istenilen pH değerlerinde çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.3 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması

0,40 g NaOH bir miktar ultra saf su ile çözülmüş, çözme işlemi bittikten sonra çözeltinin hacmi 100 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2.4 0,1 M HCl çözeltisinin hazırlanması

İçerisinde bir miktar saf su bulunan bir balona, kütlece %37,0'lik yoğunluğu 1,2 g/mL olan derişik hidroklorik asitten 1,2 mL alınarak hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.5 Girişim çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Girişim çalışmaları için Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , sitrik asit ve glikoz ile yapılmıştır. Bunun için gerekli olan bu çözeltiler, uygun miktarlarda alınarak konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-2}$ M olacak biçimde hazırlanmıştır.

3.2.6 Tablet, soda ve kuşburnu örneklerinin hazırlanması

3.2.6.1 Stok tablet çözeltisinin hazırlanması

Tablet çözeltisi hazırlamak için ticari olarak satılan, her bir tabletinde 1000 mg AA içeren Redoxon tableti kullanılmıştır. Suda çözünen 5 ayrı Redoxon tablet ayrı ayrı tartılmış ve bir tabletin ortalama kütlesi belirlenmiştir. Bu 5 tablet porselen bir havanda iyice öğütülerek toz haline getirilmiş ve bu karışımdan bir tabletin kütlesine eşit miktarda tartılarak 250 mL'lik ölçülü balona aktartılmış ve ultrasonik banyoda çözünmesi sağlanmıştır. Analizlerde, stok tablet çözeltisinden uygun hacimlerde alınarak destek elektroliti içeren ortamda seyreltilerek kullanılmıştır.

3.2.6.2 Stok soda numunesinin hazırlanması

200 mL'sinde 300 mgL^{-1} vitamin C içeren soda numunesinden, derişimi $3,41 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde stok soda çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden seyreltmeler yapılarak gerekli voltametrik ölçümler alınmıştır.

3.2.6.3 Kuşburnu numunesinin analize hazırlanması

Bu çalışmada, Ankara'nın Nallıhan ilçesinden toplanan doğal kuşburnu meyvesinin kurutulmuş hali ile çalışılmıştır. Kurutulmuş olan kuşburnu 2-5 mm boyutlarında kesilmiştir. Bu şekilde kesilmiş olan kuşburnu örneklerinden 10 g tartılıp 250 mL kaynamış saf su içerisinde $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış olan ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

Beklemeler 5, 15, 30 ve 60 dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Sonrasında bu çözeltilerden alınan örnekler direkt olarak destek elektroliti içeren deney hücresine ilave edilmiş ve voltametrik ölçümleri alınmıştır.

3.3 Kullanılan Elektrokimyasal Sistem ve Elektrotlar

AA'nın tayini için yapılan tüm analizler şekil 3.1'de gösterilen CHI 760B elektrokimyasal analiz cihazında gerçekleştirilmiş, ölçüm için de üçlü elektrot sistemi bağlantısı içeren BAS C3 marka katı elektrot standı ve hücreleri kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.1 CHI 660C elektrokimyasal analiz sistemi



Şekil 3.2 ENTEK C4 cell stand çalışma ünitesi

Bu üçlü elektrot sisteminde BASi MF2050 karbon pasta elektrot çalışma elektrodu, 3 M NaCl içerisinde saklanan Ag/AgCl elektrot (BAS MF-2021) referans elektrot ve Pt tel (BAS MW-1032) olarak ta karşıt elektrot kullanılmıştır.

3.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Diğer Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler, Human Power I⁺ marka saf su cihazından temin edilen saf su ile hazırlanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Human Power I⁺ saf su cihazı

LC30H marka ultrasonik banyo elektrotların temizlenmesi, çözeltilerin çözünmesi ve kuşburnunun sabit bir sıcaklıkta kalmasını sağlamak için kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 LC30H ultrasonik banyo

pH ölçümleri için HANNA marka HI2211 model pH/ORP kullanılmıştır. pH metrenin kalibrasyonu ise oda sıcaklığında saklanan ve pH değerleri 4,0; 7,0 ve 10,0 olan ticari tampon çözeltiler ile yapılmıştır (Şekil 3.5).

Tüm çözeltileri karıştırmak için marka ve modeli MSH-20A olan magnetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 HANNA HI2211, pH/ORP pH metre ve MSH-20A magnetik karıştırıcı

Çalışma esnasında kullanılan modellerin tartımları 0,01 mg hassasiyetindeki Shimadzu marka AUW220D model hassas terazi ile yapılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 MSH -20S SUW220D hassas terazi

3.5 Çıplak ve Modifiye Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında modifiye malzemesi olarak sepiyolit kili kullanılmıştır. Uygun miktarlardaki sepiyolit kili ve grafit tozu 10 μ L mineral yağı ile bir petri kabında pasta haline gelinceye kadar karıştırılmıştır. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi çapı ve derinliği 3,0 mm olan elektrot gövdesinin içine yerleştirilerek elektrot yüzeyi parafilm kâğıdı ile parlatılmıştır.

Hazırlanan elektrotlar çalışma elektrodu olarak elektrokimyasal sistemde kullanılmıştır. Tekrarlanabilir sonuçlar alabilmek için her ölçüm sonunda elektrotlar AA'nın çözücüsü olan saf su ile yıkanmış ve daha sonra 30,0 s ile 60,0 s arasında azot gazı geçirilmiştir.

3.6 Elektrokimyasal Deneylerin ve Ölçümlerin Yapılışı

Yapılan tüm voltametrik ölçümler toplam hacmi 10,0 mL olacak şekilde destek elektrolit ve standart AA çözeltisi içeren bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Her deneyin başında 1,0 dakika ve ölçüm aralarında da 30'ar saniye arayla yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiştir. Standart AA'yı eklemeyen önce zemin sinyalinin kaydedilmesi amacıyla destek elektrolitin voltametrik ölçümü alınmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında, standart AA çözeltisi hücreye eklendikten sonra geniş bir potansiyel aralığında voltametrik ölçümleri alınmış ve sinyal alınan potansiyele göre uygun bir potansiyel penceresi belirlenmiştir.

3.7 Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu

Hazırlanan çıplak karbon pasta ve sepiyolit kili modifiye elektrodun yüzey karakterizasyonu için standart bir redoks probu olan 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ /0,1 M KCl çözeltisi ortamında elektrotların yüzey alanlarının hesaplanması amacıyla DV yöntemi kullanılarak voltamogramları alınmıştır. Voltamogramlar 0,05 mVs^{-1} tarama hızında (-0,2) – (+0,8) V potansiyel aralığında kaydedilmiştir.

Bölüm 3.5' te açıklandığı şekilde hazırlanan karbon pasta elektrotların EIS ölçümlerini almak amacıyla 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ /0,1 M KCl çözeltisi ortamına hazırlanan modifiye elektrotlar, referans ve karşıt elektrotlar daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir elektrot için 1,0 - 10^5 Hz frekans değerleri arasında, 0,005 V genlik uygulanarak Nyquist eğrileri kaydedilmiştir.

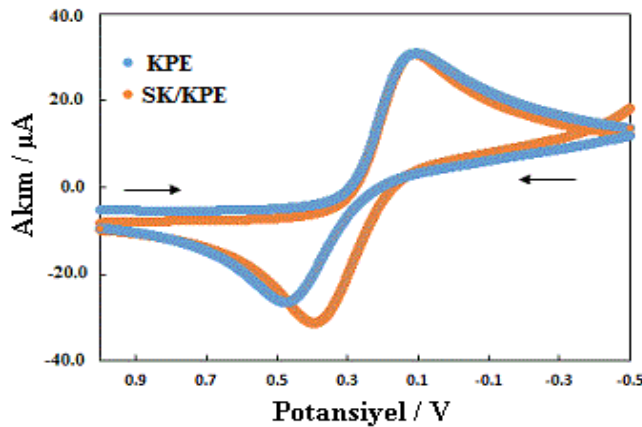
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 AA Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Bu tez çalışması kapsamında, insan sağlığı için önemli maddelerden biri olan askorbik asitin tayini için elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. AA'in elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmek amacıyla ilk olarak çıplak ve sepiyolit kili modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrotların yüzey morfolojileri incelenmiş ve en uygun elektrot tespit edilmiştir. Daha sonra, yöntem geliştirmek amacıyla AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri uygulanmıştır.

4.2 Karbon Pasta Elektrot ve Sepiyolit Kili ile Modifiye Edilmiş Elektrodun Yüzey Morfolojilerinin DV ve EIS İle İncelenmesi

Bölüm 3.5'te anlatıldığı gibi hazırlanan çıplak karbon pasta ve sepiyolit kili modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonu DV ve EIS yöntemleri ile yapılmıştır. Bu amaçla, standart bir redoks probu olan 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 0,1 M KCl çözeltisi kullanılmıştır. DV deneyleri, 50 mV/s tarama hızında (-0,5 V) - (+1,0 V) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Çıplak KPE ve modifiye SK/KPE'ların 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ /0,1 M KCl çözeltisinde elde edilen voltamogramları (v :0,050 V/s)

Şekil 4.1’de de belirtildiği gibi 5,0 mM Fe(CN)₆^{3-/4-}/0,1 M KCl çözeltisinde SK/KPE’ye ait yükseltgenme pik akımının çıplak KPE’ye göre daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu durum da elektrot yüzeyinde elektron transfer hızının fazla olduğunu göstermektedir (Bard ve Faulkner 2001). Ayrıca katodik pik potansiyeli ile anodik pik potansiyelinin farkı (ΔE_p) KPE’de 0,33V iken SK/KPE’de 0,28V olduğu dikkat ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre, SK/KPE’nin yüzeyinde tersinirliğin ve elektron aktarım hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan KPE ve SK/KPE elektrotların yüzey alanlarının hesaplanması amacıyla, yine 5,0 mM Fe(CN)₆^{3-/4-}/0,1 M KCl çözeltisinde farklı tarama hızlarında (5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 200,0; 300,0; 400,0; 500,0 mV/s) kaydedilen DV voltamogramlarından elde edilen akımlar ve Randles-Sevcik eşitliği (eşitlik 2.1) yardımıyla hem çıplak KPE hem de sepiyolit kili içeren SK/KPE’nin yüzey alanları hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). (Fe(CN)₆^{3-/4-} türleri için difüzyon katsayısı D: $7,6 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹, n:1,0 olarak alınmıştır).

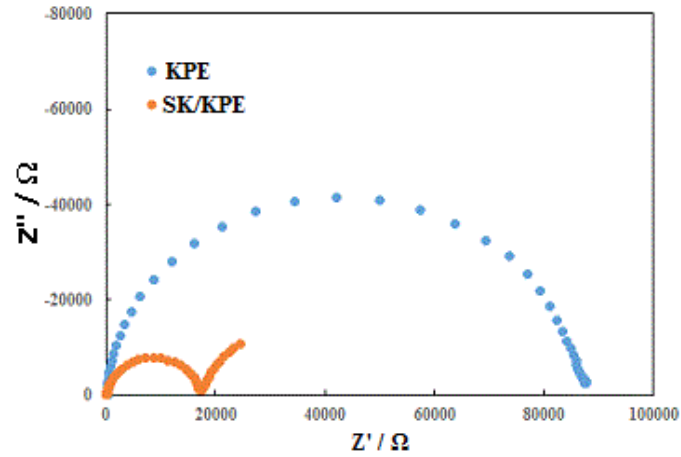
Çizelge 4.1 KPE ve SK/KPE’nin 5,0 mM Fe(CN)₆^{3-/4-}/0,1 M KCl ortamında DV yöntemiyle hesaplanan yüzey alanları

Elektrot	Yüzey Alanı (A), cm²
KPE	0,066 ($\pm 0,0012$)
SK/KPE	0,090 ($\pm 0,0004$)

Çizelge 4.1 incelendiğinde sepiyolit kili ile modifiye edilen elektrodun yüzey alanının çıplak KPE ye oranla yaklaşık 1.3 kat daha fazla olduğu gözlenmektedir.

Hazırlanan elektrotların elektron transfer kapasitesi elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Bölüm 3.7 de anlatıldığı üzere DV ile elde edilen sonuçları desteklemek amacıyla KPE ve SK/KPE yüzeyleri, bir diğer yöntem olan EIS ile incelenmiştir. KPE ve SK/KPE’nin Bölüm 2.2.5 ‘te bahsedildiği gibi Nyquist eğrileri alınmıştır (Şekil 4.2). Nyquist eğrilerinde, yüksek frekanslarda kaydedilmiş olan yarım

dairenin çapının artması elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızının yavaş, yarım dairenin çapının azalması ise elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızının ise daha hızlı olduğunu göstermektedir (Wang 2006). Şekil 4.2’ de çıplak KPE’nin yarım daire çapının yaklaşık 90000 Ω , SK/KPE elektrodunun yarım daire çapının ise yaklaşık olarak 18000 Ω olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, SK /KPE yüzey direncinin düşük, iletkenliğinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

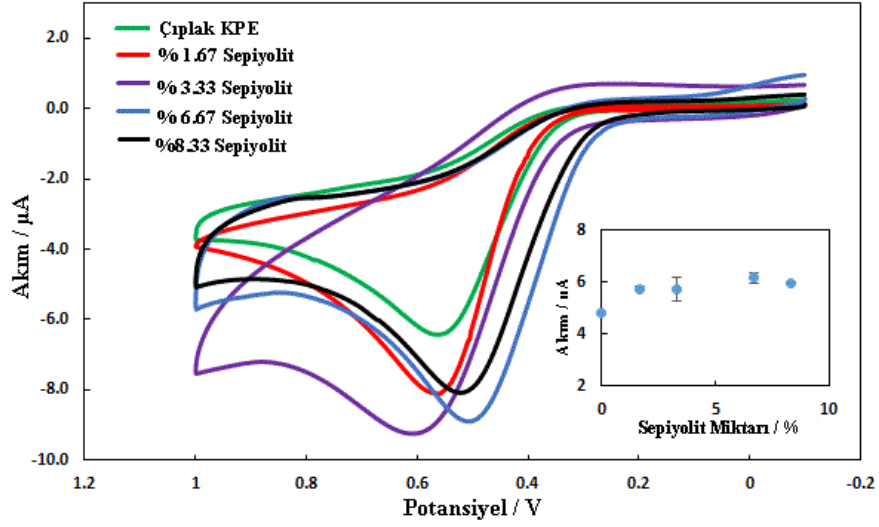


Şekil 4.2 KPE ve SK/KPE’nin 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ /0,1 M KCl ortamındaki Nyquist diyagramı

4.3 Askorbik Asit ile Yapılan Voltametrik Çalışmalar

4.3.1 Optimum sepiyolit kil miktarının belirlenmesi

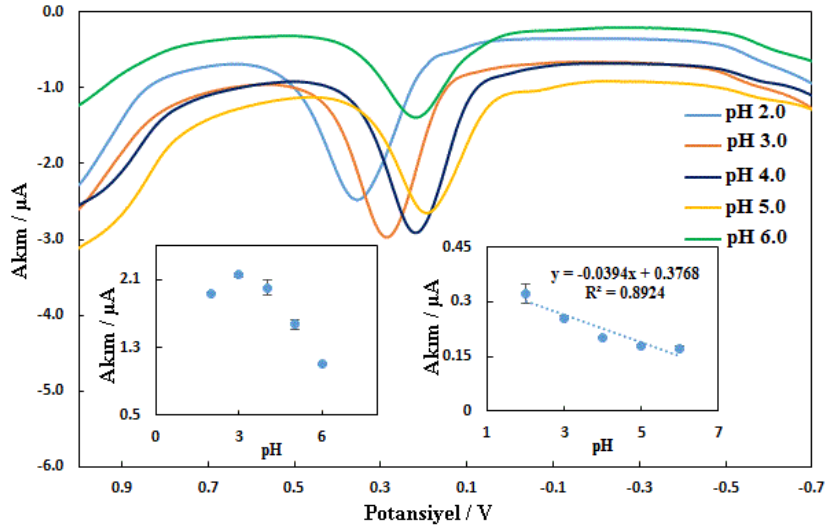
Modifiyer olarak kullanılan sepiyolit kil miktarının AA’nın yükseltgenme piki üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, toplam pasta miktarı 30,0 mg olacak şekilde modifiye malzemesi ve grafit tozu karışımları hazırlanmıştır. Karışımlardaki sepiyolit kil miktarı 0,0 mg ile 3,0 mg aralığında değiştirilerek KPE’ler hazırlanmıştır (Şekil 4.3). Şekil 4.3 incelendiğinde pik akımının yüksek olması ve pik şeklinin daha keskin olması sebebiyle AA’nın tayini için en uygun elektrodun % 6,67 oranında sepiyolit kili içeren elektrot olduğu görülmüştür.



Şekil 4.3 $3,0 \times 10^{-4}$ M AA içeren çözeltide farklı sepiyolit kil yüzdelерinden elde edilen dönüşümlü voltamogramları

4.3.2 pH'nın belirlenmesi

AA'nın SK/KPE yüzeyinde elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla pik akımına pH etkisi araştırılmıştır. Geniş bir pH çalışma aralığına (2,0 – 12,0) sahip olan Britton-Robinson (BR) tamponu kullanılmıştır. Bu amaçla, $3,0 \times 10^{-4}$ M AA içeren çözeltide pH 1,0'er birim arttırılarak DV yöntemiyle pH taraması yapılmıştır (Şekil 4.4). Şekil 4.4'e bakıldığında maksimum pik akımının pH 3,0'de olduğu görülmektedir. pH 6,0'dan sonra piklerde yarıma görülmüştür. Bu nedenle daha yüksek pH değerlerine çıkılmamıştır. Şekil 4.4'ten de görüleceği gibi en fazla pik akımı pH 3,0'da elde edilmiş olup, bu değer AA'nın yükseltgenmesi için en uygun pH değeri olarak belirlenmiştir.

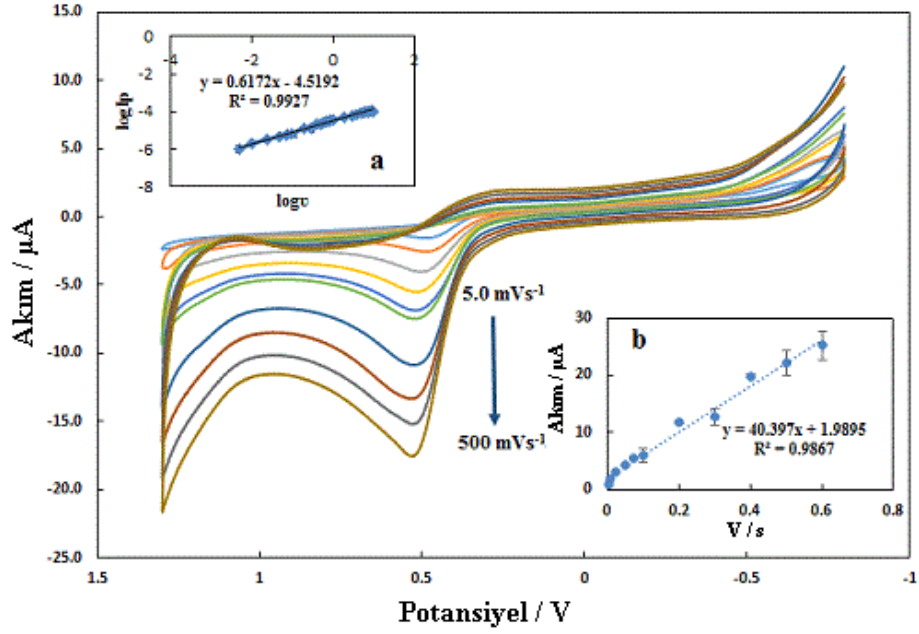


Şekil 4.4 $3,0 \times 10^{-4}$ M AA'nın BR ortamında farklı pH'lardaki diferansiyel puls voltamogramları

4.3.3 Tarama hızı çalışması

En uygun pH değeri belirlendikten sonra, AA'nın SK/KPE yüzeyindeki tersinirlik, yarı tersinirlik, tersinmezlik, adsorpsiyon özellikleri gibi elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla DV yöntemi kullanılmıştır. Bu özelliklerin belirlenmesi için pH 3,0 BR tamponu ortamında 10^{-4} M AA varlığında 0,005 - 0,5 V/s aralığında tarama hızı çalışması gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.5'te AA'nın farklı tarama hızlarında kaydedilen DV voltamogramları görülmektedir. Şekil 4.5 incelendiğinde, tarama hızının artmasıyla AA'ya ait olan yükseltgenme pik potansiyeli pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Aynı zamanda geri taramada AA'ya ait bir indirgenme pikine rastlanmamıştır. Bu sonuçlar neticesinde AA'ya ait pikin tersinmez bir redoks davranışı sergilediği düşünülmektedir (Bard vd. 2001).



Şekil 4.5 $3,0 \times 10^{-4}$ M AA'nın BR ortamında farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları

AA'nın SK/KPE yüzeyine taşınmasının adsorpsiyon veya difüzyon ile olup olmadığı, yine 0,005 - 0,500 V/s aralığında yapılan tarama hızı çalışmasıyla elde edilen pik akımlarının tarama hızı ile değişim grafikleri çizilerek incelenmiştir. Tarama hızının artışıyla pik akımının doğrusal olarak artması maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olabileceğini düşündürmektedir (Ganesh ve Kumara Swamy 2015). Bu düşüncüyü doğrulamak amacıyla pik akımının logaritması ile tarama hızının logaritması ($\log i_p - \log v$) grafiğe geçirilmiştir. Grafikten elde edilen eğim değerinin 0,617 olduğu Şekil 4.5 a' da görülmektedir. Teorik olarak, $\log i_p - \log v$ grafiğinden elde edilen eğimin değeri 0,5 ile 1,0 aralığında değişmektedir. Eğimin 1,0'e yakın olması maddenin elektrot yüzeyine adsorpsiyon ile taşındığını göstermektedir (Wang 2006). AA için elde edilen sonuçlar ise, AA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesinin difüzyon şartları altında adsorpsiyon kontrollü olduğunu düşündürmektedir (Topal vd. 2013).

4.4 AA'nın AdsDPV ve AdsKDV ile Tayini

Bu tez çalışmasında AA'nın voltametrik olarak tayin edilmesi amacıyla adsorptif sıyırma voltametri yöntemlerinden yararlanılmıştır. Adsorptif sıyırma yönteminin geliştirilmesinde adsorspsiyonu ve sıyırmayı etkileyen iki etken vardır. Birinci etken biriktirme potansiyeli iken ikinci etken ise biriktirme süresidir. Bu amaçla, geliştirilecek olan AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri için en uygun biriktirme potansiyeli ve süre değerleri aşağıda belirlenmiştir.

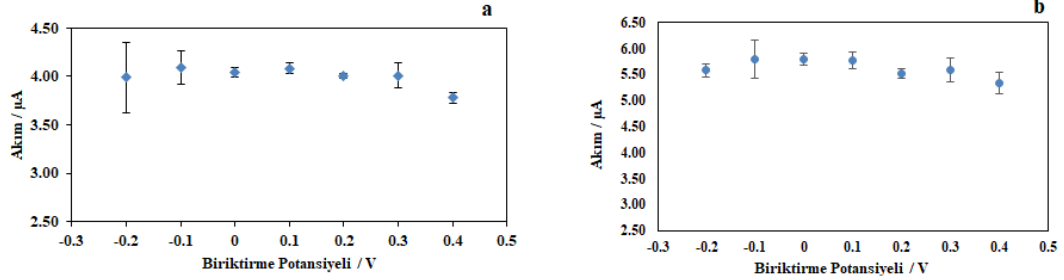
4.4.1 AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri için en uygun değişkenlerin belirlenmesi

4.4.1.1 En uygun biriktirme potansiyelinin belirlenmesi

AA'nın tayini için AdsDPV yöntemini geliştirilmek amacıyla SK/KPE elektrodu yüzeyinde biriktirme potansiyeli parametresi optimizasyonu, $1,0 \times 10^{-5}$ M AA içeren çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir (pH=3,0). AA'nın tayini için AdsDPV yönteminde biriktirme süresi 30,0 s'de sabit tutularak, biriktirme potansiyeli -0,3 ile 0,4 V arasında 0,1'er V'luk artışlarla değiştirilmiştir. Ölçümler her bir potansiyel için en az 3 defa okunarak kaydedilmiştir. SK/KPE yüzeyinde, her iki yöntem için değiştirilen biriktirme potansiyeline karşı akım değişimi grafiği Şekil 4.6 a.' da verilmiştir. Şekil 4.6 a. İncelendiğinde, AA'nın pik akımı biriktirme potansiyeli -0,1 V'da en yüksek değere ulaşmıştır. -0,1 V'den sonra pik akımında önemli derecede bir azalış görülmüştür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, en yüksek pik akımı -0,1 V'de elde edilmiş ve bu değer, AdsDPV yönteminde en uygun biriktirme potansiyeli olarak seçilmiştir (Şekil 4.6 a.).

AdsKDV yöntemi için belirlenmiş olan şartlarda $3,0 \times 10^{-4}$ M AA SK/KPE elektrot yüzeyinde en uygun biriktirme potansiyelini belirleme çalışması yapılmıştır. 30,0 s'de sabit tutulan biriktirme süresinde, biriktirme potansiyeli -0,3 ile 0,4 V arasında 0,1'er V'lik artışlarla AdsKDV ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, biriktirme potansiyeli – akım grafiği çizilmiştir. Belirtilen her potansiyelde 3'er kez akım okuması yapılarak ortalama değer hesaplanmıştır. Şekil 4.6 b'de görüldüğü gibi biriktirme

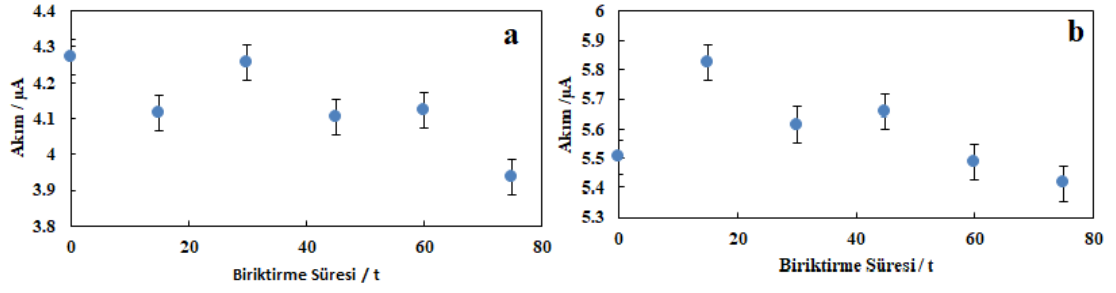
potansiyeli -0,3 V ile -0,1 V aralığında AA'nın pik akımı artmış, -0,1 V'den sonra ise pik akımında giderek azalmalar görülmüştür. Tüm bu sonuçlara göre AdsKDV yönteminde optimum biriktirme potansiyeli -0,1 V olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6 b.).



Şekil 4.6 AA'nın biriktirme potansiyeli – akım grafiği a. AdsDPV b. AdsKDV

4.4.1.2 En uygun biriktirme süresinin belirlenmesi

Biriktirme potansiyeli optimize edildikten sonra uygun ortam şartlarında $1,0 \times 10^{-5}$ M AA çözeltisi ortamında biriktirme süresi optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla hem AdsDPV hem de AdsKDV yöntemleri için SK/KPE elektrot yüzeyinde biriktirme süresi 0 – 75,0 s aralığında değiştirilerek AA'nın voltamogramları kaydedilmiştir. Elde edilen akımlar biriktirme süresine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.7 a, b). Şekil 4.7a ve b'de gösteriliği gibi, AdsDPV yönteminde 0,0 s'de AA'nın pik akımının en yüksek olduğu, AdsKDV yönteminde de 0,0 s'den 15,0 s'ye doğru AA'nın pik akımında bir artış görülürken 15,0 s'den sonra AA'nın pik akımında bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre, AdsDPV ve AdsKDV yönteminde en uygun biriktirme süresi sırasıyla 0,0 s ve 15,0 s olarak belirlenmiştir.

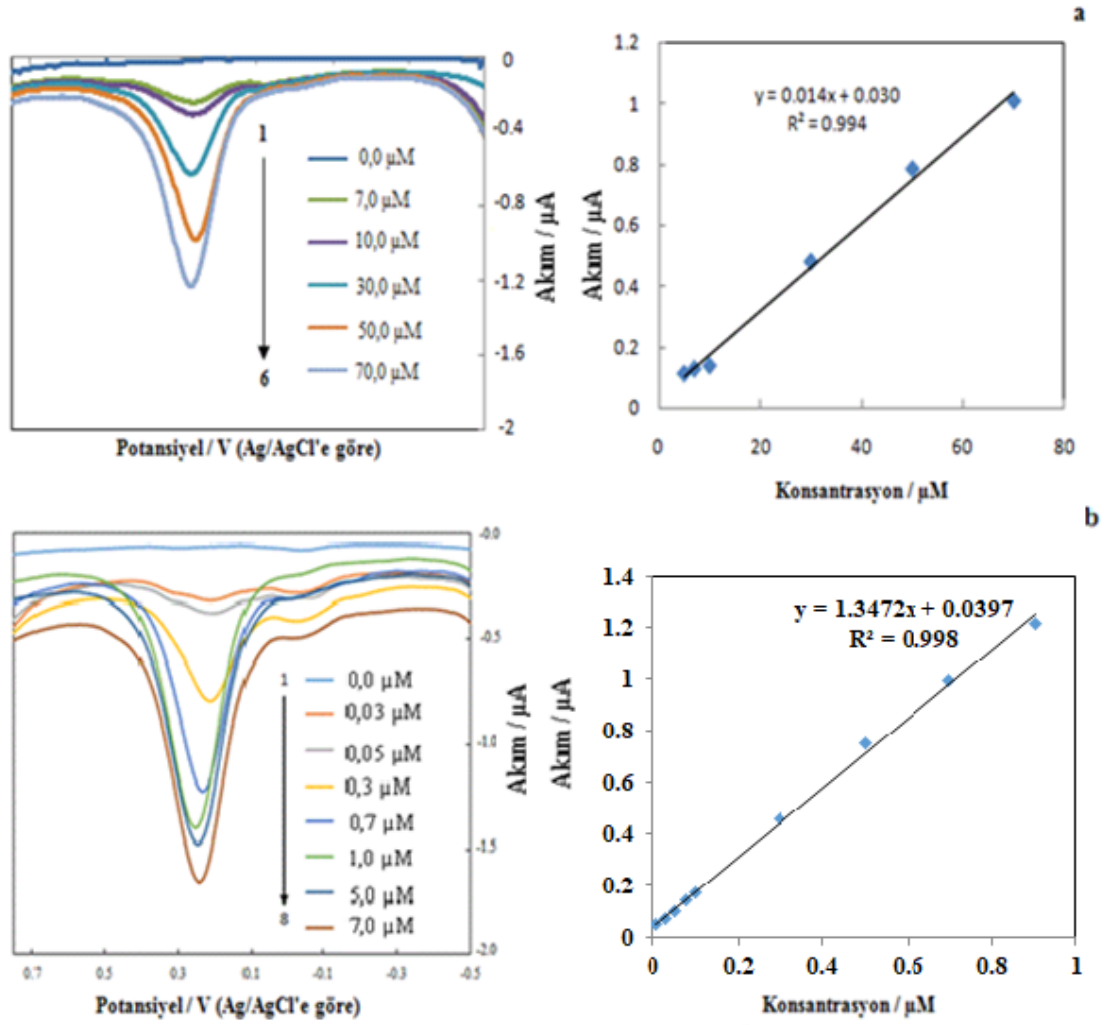


Şekil 4.7 AA'nın biriktirme süresi – akım grafiği a. AdsDPV b. AdsKDV

4.4.1.3 Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması

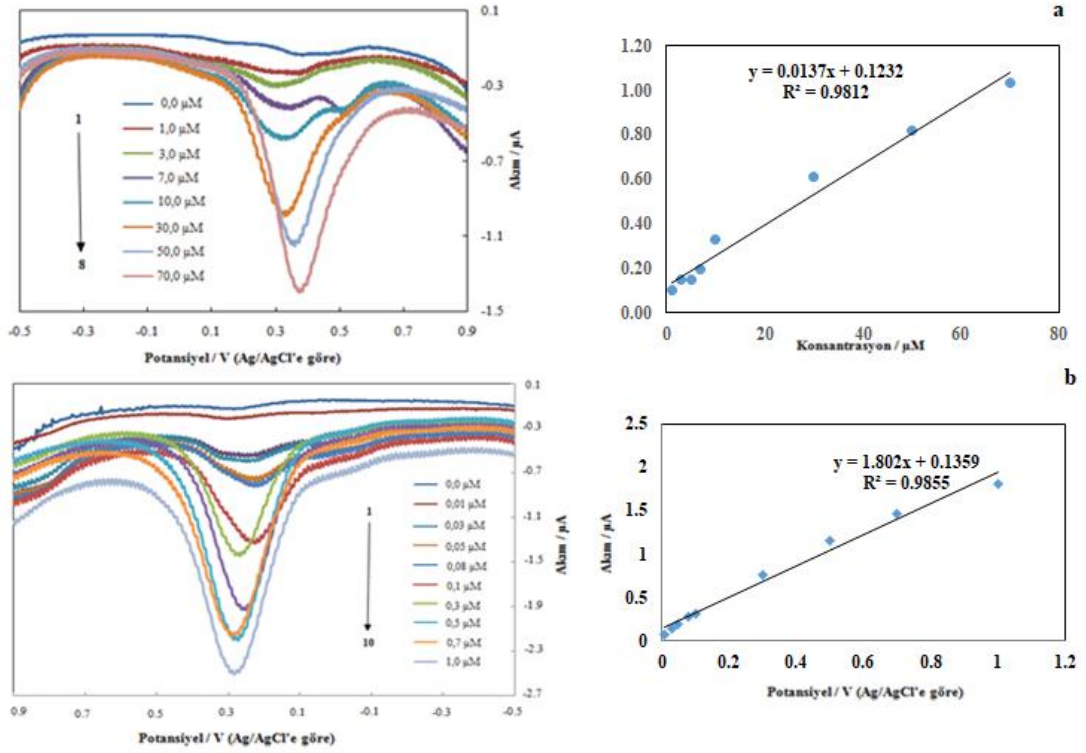
Belirlenmiş olan en uygun ortam şartları, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli değerleri kullanılarak AdsDPV ve AdsKDV yöntemlerinde, farklı derişimlerde elde edilen akımlarla hem KPE hem de SK/KPE yüzeylerinde kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Voltamogramlar ve kalibrasyon grafikleri AdsDPV için Şekil 4.8 ve AdsKDV için Şekil 4.9'da verilmiştir.

Şekil 4.8 incelendiğinde; AA derişimi arttıkça pik akımlarının hem KPE hem de SK/KPE yüzeyinde doğrusal olarak değiştii görülmüştür. AA için KPE yüzeyinde geliştirilen AdsDPV yönteminin doğrusal çalışma aralığı 0,056 – 70,0 μM 'dır. SK/KPE yüzeyinde ise bu çalışma aralığı 0,014 – 0,9 μM 'dır. Doğrusal çalışma aralığının regresyon katsayısı, her iki elektrot için de 0,99'dan büyük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). Bu durum her iki elektrotta da oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin doğrusallığının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8 AA'nın farklı derişimlerdeki AdsDPV voltamogramları ve kalibrasyon grafikleri a. KPE b. SK/KPE

Şekil 4.9 incelendiğinde; AdsKDV yönteminde, AA derişimi arttıkça pik akımlarının hem KPE hem de SK/KPE yüzeylerinde doğrusal olarak değiştii görülmüştür. AA için KPE yüzeyinde geliştirilen AdsKDV yöntemini doğrusal çalışma aralığı 0,046 – 70,0 μM , SK/KPE yüzeyinde geliştirilen AdsKDV yönteminin doğrusal çalışma aralığı ise 0,027– 1,0 μM olduğu görülmektedir. Doğrusal çalışma aralığının regresyon katsayısının her iki elektrot yüzeyinde de 0,97'den büyük olduğu görülmektedir. (Çizelge 4.2) Bu durum her iki elektrodun da doğrusallığının yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9 AA'nın farklı derişimlerdeki AdsKDV voltamogramları ve kalibrasyon grafikleri a. KPE b. SK/KPE

Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri yardımıyla gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 4.2'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre modifiye elektrot yüzeyinde geliştirilen AdsDPV yönteminin daha düşük gözlenebilme ve tayin sınırlarına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

$$\text{LOD} = 3s/m \quad (4.1)$$

$$\text{LOQ} = 10s/m \quad (4.2)$$

m: Kalibrasyon eğrisinin eğimi

s: Kalibrasyon eğrisinin doğrusal çalışma aralığında yer alan ve en düşük derişime yakın bir derişimde elde edilen akımların standart sapması

Çizelge 4.2'den görüleceği üzere, SK/KPE elektrot yüzeyinde, her iki yöntem için elde edilen AA'nın pik akımı ve pik potansiyeli değerlerinin gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik değerleri %10'luk %BSS değerinden küçüktür. Bu sonuçlar ise, yeni geliştirilmiş olan elektrodun tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Tüm bu regresyon değişkenlerinin yanı sıra, geliştirilen SK/KPE'nin ömrü ve tekrar üretilebilirliği de çalışılmıştır. Elektrodun kararlılığının belirlenmesi amacıyla hazırlanan elektrodun $7,0 \times 10^{-6}$ M AA içeren çözelti ortamında AdsDPV yöntemi ile her hafta akım değerleri okunmuştur. Elde edilen akım değerlerine göre, 4 hafta sonunda ilk hafta okunan akım değerinin %96,0 oranında korunduğu gözlenmiştir. Buna göre geliştirilmiş olan elektrodun en az 1 ay kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

SK/KPE'nin tekrar üretilebilirliğinin tayin edilmesi amacıyla aynı şartlarda 5 farklı modifiye elektrot hazırlanmıştır (SK/KPE). Elektrotların $5,0 \times 10^{-6}$ M AA içeren çözelti ortamındaki akımları AdsDPV yöntemiyle kaydedilmiştir. Her bir elektrot için elde edilen ortalama akım değerlerinin yüzde bağıl standart sapması (%BSS) 4,0'den daha küçük olduğu görülmüştür. Bu değer %10'dan küçük olması, geliştirilmiş olan yeni elektrodun tekrar üretilebilirliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2 KPE ve SK/KPE elektrotların yüzeyinde geliştirilen yöntemlerin regresyon değişkenleri

Regresyon değişkeni	KPE		SK/KPE	
	<u>AdsKDV</u>	<u>AdsDPV</u>	<u>AdsKDV</u>	AdsDPV
Pik potansiyeli, V	0,336	0,288	0,324	0,240
Doğrusal çalışma aralığı, μM	0,046- 70,0	0,056-70,0	0,027-10	0,014-0,9
Duyarlık	0,015	0,014	1,823	1,347
Kalibrasyon eğrisinin kesim noktası, μA	0,098	0,030	0,139	0,0397
Gözlenebilme sınırı (LOD), μM	0,014	0,017	0,008	0,0042
Tayin sınırı (LOQ), μM	0,046	0,056	0,027	0,0141
Regresyon katsayısı (R^2)	0,975	0,994	0,990	0,998
Gün içi akım tekrarlanabilirliği (%BSS)	-	-	1,54	3,84
Gün içi potansiyel tekrarlanabilirliği (%BSS)	-	-	0,99	2,82
Günlerarası akım tekrarlanabilirliği (%BSS)	-	-	9,48	3,11
Günlerarası potansiyel tekrarlanabilirliği (%BSS)	-	-	2,50	2,48

4.5 Girişim Etkisi

AA tayini için SK/KPE elektrot yüzeyinde geliştirilen voltametrik yöntemlere, magnezyum, kalsiyum, sodyum, potasyum, ve glikoz gibi bazı türlerin girişim etkileri

araştırılmıştır. Bu amaçla, belli bir derişimde AA (1×10^{-6} M) bulunan ortama, girişim yapabilecek türün derişimi AA'nın derişiminden 1000 kat fazla olacak şekilde eklenmiştir. Girişim yapan tür eklenmeden önce AA'nın pik akımı kaydedilmiş ve sonrasında her bir türün eklenmesinden sonra AA'nın pik akımı ayrı ayrı kaydedilmiştir. Elde edilen veriler ışığında, girişim yapan türün eklenmesinin ardından AA'nın pik akımında meydana gelen $\% \Delta i_p$ Eşitlik 4.3 yardımıyla hesaplanmış olup, hem AdsDPV hem de AdsKDV için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Söz konusu çizelge incelendiğinde, girişim etkisi incelenen türler için hesaplanan $\% \Delta i_p$ değerlerinin $\%10$ 'un altında olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum ise, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve glikoz türlerinin, AA'nın AdsDPV ve AdsKDV yöntemleriyle tayinlerine herhangi bir girişim etkilerinin olmadığını göstermektedir (Pardakhty vd., Deng vd.)

$$\Delta i_p = \frac{i_{AA} - i_{AA(\text{girişim yapan tür varken})}}{i_{AA}} \times 100 \quad (4.3)$$

Çizelge 4.3 AA'nın AdsDPV ve AdsKDV ile tayinine girişim yapması muhtemel türlerin etkisi

Girişim yapabilecek tür	$\% \Delta i_p$	$\% \Delta i_p$
	AdsDPV	AdsKDV
Mg ⁺²	1,03	0,08
Ca ⁺²	0,72	0,78
Na ⁺	5,56	2,29
K ⁺	3,87	5,20
Glikoz	3,18	4,72

4.6 Geliştirilen Yöntemlerin Analitik Uygulamaları

AA için yapılmış olan kalibrasyon ve girişim çalışmalarından elde edilen sonuçlar neticesinde, SK/KPE elektrodu ve ilgili yöntemler yardımıyla AA'nın tablet, soda ve

kuşburnu örneklerinde tayini gerçekleştirilmiştir. Tablet, soda ve kuşburnu örnekleri Bölüm 3.2.6’da anlatıldığı şekilde analize hazırlanmıştır.

Geliştirilen iki yöntemin kalibrasyon ve girişim çalışmalarından elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, SK/KPE yüzeyinde piyasadan alınan C vitamini tableti ve soda içeceği ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Bu numunelerin belirli derişimde çözeltileri hazırlanmıştır. Doğrusal çalışma aralığına denk gelecek şekilde, farklı derişimlerde AA içeren numunelerin pik akımları ölçülmüş ve en küçük kareler yöntemiyle doğrudan kalibrasyon için elde edilmiş olan doğru denkleminde yerine yazılarak, okunan akıma karşılık gelen derişim değeri hesaplanmıştır. Çizelge 4.4’de ise, numune içerisinde bulunan ve deneysel olarak elde ettiğimiz sonuçlar gösterilmiştir. Çizelge 4.4’de görüldüğü üzere, AA’nın tablet ve soda örneklerinden elde edilen geri kazanım değerleri her iki yöntem için % 98,0 ile % 104,0 arasında değişmektedir. Bu sonuçlara göre, geliştirilen voltametrik yöntemlerle AA’nın tablet ve soda örneklerinden voltametrik tayininin doğrudan, herhangi bir ön işlem gerektirmeden başarıyla gerçekleştirilebileceğini söylemek mümkündür.

Çizelge 4.4 AA tayini için tablet ve soda ortamında AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri ile hesaplanan geri kazanım verileri

Örnek	Yöntem	Eklenen AA miktarı (μmolL^{-1})	Bulunan AA miktarı (μmolL^{-1})	Ortalama Geri Kazanım %	t-test. t_d
Redoxan tablet	AdsDPV	0,100	0,098	98,0 \pm 3,0	1,86
C vitaminli soda		0,100	0,104	104,0 \pm 6,0	1,85
Redoxan tablet	AdsKDV	0,100	0,098	101,9 \pm 2,0	1,72
C vitaminli soda		0,100	0,104	98,8 \pm 5,5	0,44

Geliştirilen voltametrik yöntemlerle, kuşburnu ekstrakte edilerek içeriğindeki AA miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle bölüm 3.2.6.3’de açıklandığı şekilde kuşburnu numunesi analize hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneden alınan 1,0’er mL’lik kısımlar 9 ml BR tamponu (pH=3.0) ile deney hücresinde karıştırılarak voltametrik ölçümler AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri ile kaydedilmiştir. Kaydedilen voltamogramlardan okunan akım değerleri, doğrudan kalibrasyon yöntemiyle elde edilen doğru denkleminde yerine yazılarak kuşburnu ekstresinin içerisinde bulunan AA derişimi hesaplanmış ve buradan da 100 g kuşburnu içerisinde yer alan AA’nın g cinsinden miktarı hesaplanmış ve Çizelge 4.5’de verilmiştir. Elde edilen sonuç, literatürde yapılmış olan benzer çalışmalarla (Yamankaradeniz 1983, Karasakal 2007) karşılaştırılmıştır ve kuşburnunun 100 gramında bulunan AA miktarının, literatürde bulunan miktarlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5 Kuşburnu numunesindeki AA’in AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri ile hesaplanan miktarı

Süre/dk	AdsDPV (g/100g)	AdsKDV g/100g)
30	0,440 ± 0,006	0,388 ± 0,057

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında AA'nın sepiyolit kili ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot yüzeyinde tayini için voltametrik yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak çıplak karbon pasta elektrot ve sepiyolit kil modifiye karbon pasta elektrotlar hazırlanmıştır. Bu elektrotların karakterizasyonu, DV ve EIS yöntemleriyle yapılmıştır. Performanslar karşılaştırıldığında SK/KPE'nin KPE'ye göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

SK/KPE yüzeyinde askorbik asite ait bir yükseltgenme piki elde edilmiştir. Askorbik asite ait pikin tersinmez bir redoks davranışı sergilediği ve adsorpsiyonun baskın olduğu belirlenmiştir.

Askorbik asit tayini için AdsDPV ve AdsKDV yöntemleri kullanılarak KPE ve SK/KPE yüzeyinde yöntem geliştirme çalışmaları yapılmıştır ve her iki elektrodun başarı ölçütleri karşılaştırılmıştır. Geliştirilen yöntemlerden AdsDPV yönteminin AdsKDV'ye göre daha duyarlı olduğu görülmüştür.

Geliştirilen yöntemler, literatürlerdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde, bu tez çalışması ile SK/KPE yüzeyinde geliştirilmiş olan AdsDPV yönteminin diğer voltametrik yöntemlere göre gözlenebilme sınırının daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.1 AA için geliştirilen AdsDPV ve AdsKDV yöntemlerinin literatürdeki diğer voltametrik yöntemlerle karşılaştırılması

Elektrot	Yöntem	Doğrusal Çalışma Aralığı, μM	LOD, μM	LOQ, μM	Uygulaması	Kaynak
NiO/MWCNTs/[Bmim]B F ₄ /CPE	KDV	0,08-380	0,04	-	Tablet	Padakhty vd.2016
MWCNTs-CHIT/ABPE	DTV	1-400	0,8	-	Tablet	Deng vd.2012
PdNPs/CME/CPE	DPV	3,266-40,51	0,53	-	Serum	Mukdasai vd.2015
CPE	CV	70-2 \times 10 ⁴	22,1	73,5	Meyve Suyu	Tadese vd.2014
MWCNT/CPE	KDV	0,02-0,1	0,0091	-	İdrar, Meyve Suyu, Tablet	Keyvanfard vd.2012
GC/Au-Cys-Bt	DPV	1-25	0,87	-	Şurup	Yadav vd.2017
NiHCF/PDAN/GCE	KDV	500-1000	0,044	-	Serum	Hathoot vd.2017
CB/Chit/GCE	DPV	25-1600	0,1	-	Tablet	Dinesh vd.2017
Fe ₃ O ₄ -CME	DPV	0,659-1600	0,226	-	Tablet	Srivastava vd. 2015
MWCNTs/CPE	KDV	0,1-140	0,107	0,035	Tablet, Meyve Suyu, İdrar	Khodari vd.2018
Cis-[Mo(O) ₂ L]/CS/CPE	DPV	3-6000	0,5	-	Tablet	Arjmandi vd. 2018
SK/KPE	AdsDPV AdsKDV	0,014-0,9 0,027-10	0,0042 0,008	0,0141 0,027	Tablet, Soda, Kuşburnu	Bu çalışma.

AA tayini için geliştirilmiş olan yeni voltametrik yöntemlerin gün içi ve günler arası akım ve potansiyel tekrarlanabilirliği SK/KPE yüzeyinde incelenmiş ve bağıl standart sapmaları (BSS) hesaplanmıştır. Çizelge 4.2’de verilen % BSS değerleri, modifiye elektrot yüzeyinde geliştirilmiş olan yöntemlerin tekrarlanabilirliklerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca, askorbik asit için geliştirilen SK/KPE elektrodunun tekrar üretilebilirliğinin oldukça iyi olduğu da, hesaplanan %BSS değerlerinden anlaşılmıştır.

Askorbik asitin tayininde girişim yapması muhtemel türlerin etkisi araştırıldığında, bu türlerin herhangi bir girişim etkilerinin olmadığı ve geliştirilmiş yöntemlerin seçiciliklerinin oldukça iyi olduğu görülmüştür.

Askorbik asit için geliştirilen voltametrik yöntemlerin tablet ve soda numunelerinde geri kazanım çalışmaları yapılmış ve elde edilen geri kazanım sonuçlarına göre bu ortamlarda askorbik asitin yüksek doğrulukla tayin edilebileceği görülmüştür.

Ankara’nın Nallıhan ilçesinden toplanan kuşburnu örnekleri kurutularak ekstrakte edilmiş (Masek 2017) ve içeriğindeki askorbik asit miktarı araştırılmıştır. Benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında 100 g kuşburnundaki askorbik asit miktarları birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Bu sonuçlar ise, bu tez çalışması ile AA tayini için geliştirmiş olduğumuz AdsDPV ve AdsKDV yöntemlerinin doğruluğunu teyit eder niteliktedir

KAYNAKLAR

- Alghamdi, A. H. 2010. Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 1-7.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Application*, 2nd edition, John Wiley and Sons inc. New York, USA.
- Benvidi, A., Dalirnasab, S., Jahanbani, S., Tezerjani, M. D., Ardakani, M. M., Mirjalili, B. B. F., and Zare, R. 2016. Development of a Carbon Paste Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide and an Imidazole Derivative for Simultaneous Determination of Biological Species of N-acetyl-L-cysteine, Uric Acid and Dopamine. *Electroanalysis* 28:1625–1633.
- Brainina, Kh. Z. 1972. *Stripping voltammetry in chemical analysis*. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Brown, E. R. and Sandifer, J. R. 1986. *Physical Methods in Chemistry: Electrochemical Methods*; Rossiter, BW, Hamilton, JH, Eds.
- Deng P., Z Xu Z., Li J. 2013. Simultaneous determination of ascorbic acid and rutin in pharmaceutical preparations with electrochemical method based on multi-walled carbon nanotubes–chitosan composite film modified electrode, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 76, 234–242.
- Dılgın, Y., Nıslı, G., 2005, Fluorimetric Determination of Ascorbic Acid in Vitamin C Tablets Using Methylene Blue, *Chem. Pharm. Bull.* 53(10) 1251—1254
- Erdurak-Kiliç C.S., Uslu B., Doğan B., Özgen U., Özkan S.A., Coşkun M. 2006. *J Anal Chem* 61:1113–1120.
- Gazdik, Z., Zitka, O., Petşlova, J., Adam, V., Zehnalek, J., Horna, A., Reznicek, V., Beklova, M. and Kizek, R. 2008. Determination of Vitamin C (Ascorbic Acid) Using High Performance Liquid Chromatography Coupled with Electrochemical Detection, *Sensors*, 8, 7097-7112.
- Hernandez, L., Hernandez, P. and Sosa, Z. 1988. Determination of phenol by differential pulse voltammetry with a sepiolite-modified carbon paste electrode, 525–527.
- Hernandez, P., Alda, E. and Hernandez, L. 1987. Determination of mercury (II) using a modified electrode with zeolite. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 327:676-678.
- Tavallali, H., Pouresmaeil, S., 2012. Determination of ascorbic acid by modified method based on photoluminescence of silver nanoparticles, *International Journal of ChemTech Research*, 4 304-310.

- Izutsu, K. 2002. *Electrochemistry in nonaqueous solutions*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Karasakal A. 2007. Kuşburnu Bitkisinde Spektrofotometrik Yöntemle Askorbik Asit Tayini. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya Bölümü, İstanbul.
- Kissinger, P. T. 1996. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*:76-84-716.
- Masek A., Latos M., Chrzescijanska E., Zaborski M., 2017. *International Journal Of Electrochemical Science*: 12- 10994 –11005.
- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh M. And Tavakkoli, H. 2013. Electrochemical Determination of Ascorbic Acid Using Modified Glassy Carbon Electrode by Multiwall Carbon Nanotube-Nafion in Chloroacetic Acid Media, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 119-124.
- Nagy and Bradley, 1973. Chapter 10 Sepiolite, *Developments in Sedimentology*, 127-130.
- Navrátilová, Z. and Kula, P. 2003. Clay modified electrodes: Present applications and prospects. *Electroanalysis* 15:837–846.
- Nithya M. 2015. Electrochemical Sensing of Ascorbic Acid on ZnO-decorated Reduced Graphene Oxide Electrode, *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 6, 164.
- Okiei W., Ogunlesi M., Azeez L., Obakachi V., Osunsanmi M., Nkenchor G. 2009. The Voltammetric and Titrimetric Determination of Ascorbic Acid Levels in Tropical Fruit Samples, *International Journal of Electrochemical Science*, 4,76-287.
- Pardakhty A., Ahmadzadeh S., Avazpour S., Gupta V.K. 2016. Highly sensitive and efficient voltammetric determination of ascorbic acid in food and pharmaceutical samples from aqueous solutions based on nanostructure carbon paste electrode as a sensor,*Journal of Molecular Liquids*, 216, 387–391.
- Rodriquez, V., M.A., Lopez Gonzalez, J., Banares Munoz, M.A. 1994. Acid activation of a Spanish sepiolite: physico-chemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Minerals*, 29(03), 361-367.
- Skoog, D. A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R. 2004. *Analitik kimya temel ilkeler*. Çeviri, Sekizinci baskı, Ankara.
- Svancara, I. Schachl, K. 1999. Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chemicke Listy* 93; 490-499.

- Swamy, B.E. Kumara, Ganesh, P.S. 2016. Voltametric resolution of catecol ABD hydroquinone at eosin Y film modified carbon paste electrode, *Journal of Molecular Liquids*, 220, 208-215.
- Tadese, A., Subramanian P. A., Woldu A. and Pal, R. 2014. Electrochemical determination and comparison of ascorbic acid in freshly prepared and bottled fruit juices: A cyclic voltammetric study, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(5):880-888.
- Tunçel, N., Ayrar, M.N., Biryol, İ. 1984. İn vivo ve in vitro elektrokimyasal oksijen tayini. *Doğa Bilim Dergisi*, 8: 82-89.
- Turan, B. 1991. Kuşburnundan C Vitamini izolasyonu ve çekirdek yağlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Uslu, B. and Ozkan, S. A. 2007. Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals. *Analytical Letters* 40:817–853.
- Wang, J. 2000. *Analytical Electrochemistry*, John Wiley and Sons Inc. New York, USA.
- Wang, J. 2006. *Analytical Electrochemistry*. John Wiley and Sons Inc. New York, USA.
- Web 1, mta.gov.tr
- Yamankaradeniz, R. (1983). Kuşburnu Değerlendirme Olanakları. *Gıda*. Temmuz-Ağustos, 79-84.
- Yılmaz, S. 2016. Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya. Gazi Kitabevi, Türkiye, 287.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melike PEKİN TURAN
Doğum Yeri : Altındağ / ANKARA
Doğum Tarihi : 22 / 06 / 1990
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu Kurum ve Yılı

Lise : Mimar Sinan Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı), ANKARA
(2008)
Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi,
Kimya Bölümü (2013)
Tezli Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı (2013 – 2019)

Yayımlar (SCI ve SCIE)

1. **Melike Pekin**, Dilek Eskiköy Bayraktepe & Zehra Yazan (2017). Electrochemical sensor based on a sepiolite clay nanoparticle-based electrochemical sensor for ascorbic acid detection in real-life samples. Ionics, 23 (12), 3487-3495
2. Mesude Falay, Mehmet Senes, Doğan Yücel, Turan Turhan, Simten Dağdaş, **Melike Pekin**, Namık K. Nazaroğlu, Gülsüm Özet (2018). What should be the laboratory approach against isolated prolongation of a activated partial thromboplastintime? Journal of Clinical Laboratory Analysis 32,6