

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**PENAZOPRIDİN HİDROKLORÜR' ÜN (PAP)
ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME ÖZELLİĞİNDEN
YARARLANILARAK İLAÇ FORMUNDA VE İNSAN
İDRARINDA KANTİTATİF TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERYEM ÇITAK

ÇANAKKALE-2007

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

PENAZOPRIDİN HİDROKLORÜR'ÜN (PAP)
ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME ÖZELLİĞİNDEN
YARARLANILARAK İLAÇ FORMUNDA VE İNSAN
İDRARINDA KANTİTATİF TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan: Meryem ÇITAK
Danışman: Doç. Dr. Selahattin YILMAZ

ÇANAKKALE-2007

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)
tarafından desteklenmiştir (Proje No:TBAG- 2173; 102T 062).

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Meryem ÇITAK, tarafından Doç. Dr. Selahattin YILMAZ yönetiminde hazırlanan “Penazopridin Hidroklorür’ün (PAP) Elektrokimyasal İndirgenme Özelliğinden Yararlanılarak İlaç Formunda Ve İnsan İdrarında Kantitatif Tayini” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Selahattin YILMAZ

Yönetici

Prof. Dr. Mahmut COŞKUN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 11 / 06 / 2007

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZ

Bu çalışmada, Penazopridin hidroklorür (PAP) adlı etken maddenin elektrokimyasal indirgenme özelliği voltametrik yöntemler ile karbon pasta elektrot kullanılarak incelendi.

Uygulanan voltametrik yöntemin doğruluk ve kesinliğini kontrol etmek amacı ile ilaç tabletinden ve insan idrarından PAP'ın geri kazanım çalışmaları yapıldı ve ilaç tabletindeki PAP miktarı da belirlendi.

Anahtar Kelimeler : Penazopridin hidroklorür (PAP), Voltametrik Yöntem, Osteryoung Kare Dalga Voltametrisi (OSWV), Karbon Pasta Elektrot, İlaç Tabletleri, İnsan İdrarı.

ABSTRACT

In this study, electrochemical properties of active compounds named Penazopridin hydrochloride (PAP) was investigated by voltammetric methods using carbon paste electrode.

In order to check accuracy and precision of applied voltammetric method, recovery experiment of Penazopridin hydrochloride (PAP) was carried out from the drug tablet and human urine. Furthermore, the amount of Penazopridin hydrochloride (PAP) was determined in drug tablets.

Keywords : Penazopridin hydrochloride (PAP), Voltammetric Method, Osteryoung Square-Wave Voltammetry (OSWV), Carbon Paste Electrode, Drug tablets, Human Urine.

SİMGELER VE KISALTMALAR

A :	Elektrodun yüzey alanı
q :	Elektrodun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarı
D :	Difüzyon katsayısı
I :	Damla ömrü sonundaki akım
I_l :	Sınır akımı
i_p :	Pik akımı
n :	Aktarılan elektron sayısı
F :	Faraday sabiti
t :	Damla ömrü
C :	Ana çözültideki madde derişimi
$C_{x=0}$:	Elektrot yüzeyindeki madde derişimi
m :	Cıvanın akış hızı
i_d :	Difüzyon akımı
X :	Ana çözülti ile elektrot yüzeyi arasındaki uzaklık
E_m :	Elektrokapiler maksimum potansiyeli
E :	Uygulanan potansiyel
DE:	Biriktirme potansiyeli
Dt :	Biriktirme süresi
K :	Çift tabakanın birim yüzey için sığası
E_p :	Pik potansiyeli
$E_{p/2}$:	Yarı pik potansiyeli
$E_{1/2}$:	Yarı dalga potansiyeli
i_c :	Kapasitif akım
A_{max} :	Damlanın maksimum alanı
t_j :	Bir iyonu taşıma sayısı
λ_j :	Bir iyonun iyonik iletkenliği
E^o :	Çözeltinin standart potansiyeli
R :	İdeal gaz sabiti
T :	Sıcaklık
I_f :	Faraday akımı
t_m :	Puls uygulaması ile akım arasında geçen zaman

α :	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
π :	Pi sayısı
$E_{1/2}^r$:	Tersinir elektrot reaksiyonunun yarı dalga potansiyeli
k_f :	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti
k_b :	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti
k_s :	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti
ΔI :	Diferansiyel puls akımı
ΔE :	Diferansiyel puls genliği
E_1 :	Puls uygulamasından önceki I_1 akımının ölçüldüğü potansiyel
E_2 :	Puls uygulamasından sonraki I_2 akımının ölçüldüğü potansiyel
σ :	Elektrot yüzey gerilimi
C^∞ :	Ana çözeltinin konsantrasyonu
C^σ :	Çözeltinin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu
TH_{v} :	Tarama hızı
E_p^A :	Anodik pik potansiyeli
E_p^C :	Katodik pik potansiyeli
I_p :	Akım yoğunluğu
λ :	Birimsiz homojen kinetik parametre
i_p^k :	Kinetik akım
i_p^d :	Difüzyon akımı
r :	Korelasyon katsayısı
DCE :	Damlayan cıva elektrot
NPP :	Normal puls polarografisi
DPP :	Diferansiyel puls polarografisi
DPV :	Diferansiyel puls voltametri
CV :	Dönüşümlü voltametri
OSWV :	Kare dalga voltametri
LOD :	Belirme sınırı (Limit of Detection)
LOQ :	Tayin alt sınırı (Limit of Quantitation)
BRT :	Britton-Robinson Tamponu
O :	Oksidasyon
R :	Redüksiyon

ÇİZELGELER

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 4.2.1.	0.04 M BR Tamponunda pH Ayarlamaları.....	49
Çizelge 4.2.2.	0.2 M Asetat Tamponunda pH Ayarlamaları	50
Çizelge 4.2.3.	0.067 M Fosfat Tamponunda pH Ayarlamaları	50
Çizelge 5.1.	2,5x10 ⁻⁵ M PAP'ın Farklı Destek Elektrolitlerdeki Voltametik Verileri.....	55
Çizelge 5.2.	2,5x10 ⁻⁵ M PAP'ın 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde tarama hızı ile akım ve potansiyel değişimi	56
Çizelge 5.3.	PAP'ın OSWV Yöntemi İle Elde Edilen Analitik Tayin Parametreleri	59
Çizelge 5.4.	Azo-Gantrisin tabletlerinden PAP'ın geri kazanım çalışmaları (5 deneyin ortalaması)	59
Çizelge 5.5.	PAP'ın OSWV Tekniğiyle İdrardaki Kantitatif Tayini	60

ŞEKİLLER

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.	PAP'ın kimyasal yapısı	1
Şekil 2.1.	(a) Damlayan cıva elektrodunda, hava ile doyurulmuş 0,1 M KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları, (b) 1. Birinci tür, 2. İkinci tür polarografik maksimumların oluşumu	8
Şekil 2.2.	Polarografi cihazının basit bir şeması	11
Şekil 2.3.	Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi	12
Şekil 2.4.	Damla ömrü süresince faraday ve kapasitif akımın değişmesi	24
Şekil 2.5.	Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu	26
Şekil 2.6.	Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı	27
Şekil 2.7.	Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi.....	28
Şekil 2.8.	Dönüşümlü voltametriye akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi	29
Şekil 2.9.	Elektrot yüzeyinde O konsantrasyonunun zaman ve uzaklığa göre değişimi	31
Şekil 2.10.	Dönüşümlü voltametriye akım potansiyel eğrisi	32
Şekil 2.11.	Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun CV voltamogramının potansiyel tarama hızı ile değişmesi	34
Şekil 2.12.	Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi	36
Şekil 2.13.	CE mekanizmasına göre yürüyen bir reaksiyonun CV'de kinetik parametrelerinin bulunacağı Nicholson ve Shain çalışma eğrisi....	38
Şekil 2.14.	Katalitik mekanizma için teorik CV voltamogramları	41
Şekil 2.15.	$ I_p^C / v^{1/2} $ 'nin $\log v$ 'ye karşı grafiği ile CV'de ECE mekanizmasının incelenmesi	42
Şekil 3.	VA 757 Voltametri Cihazı	46
Şekil 4.1.	$2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın 10-1000 mV/s tarama hızı aralığındaki CV ile voltamogramı	51
Şekil 4.2.	OSWV tekniği ile PAP'ın konsantrasyon-pik akımı değişimi	52

ŞEKİLLER (Devam)

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 4.3.	PAP'ın insan idrarındaki voltamogramları	53
Şekil 5.1.a.	$2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın pik potansiyeline pH etkisi	54
Şekil 5.1.b.	$2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın pik akımına pH etkisi	55
Şekil 5.2.a.	$2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki $v^{1/2}$ - i_p grafiği...	57
Şekil 5.2.b.	$2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki log v-log i_p grafiği	57
Şekil 5.2.c.	$2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki v- E_p grafiği	58
Şekil 5.3.	PAP'ın 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki C- i_p grafiği	58
Şekil 5.4.	PAP'ın insan idrarındaki kalibrasyon grafiği	60

İÇİNDEKİLER	Sayfa
ÖZ	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR	III
ÇİZELGELER	V
ŞEKİLLER	VI
İÇİNDEKİLER	VIII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Voltametri	2
2.2. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri	3
2.2.1. Voltametrik Kap	3
2.2.2. Destek Elektrolit	3
2.2.3. Çalışma (İndikatör) Elektrodu	4
2.2.3.1. Cıva Kökenli Elektrotlar	4
2.2.3.2. Katı Elektrotlar	4
2.2.4. Karşılaştırma (Referans) Elektrodu	6
2.2.5. Yardımcı (Karşıt) Elektrot	6
2.3. Voltametrik Analizde Temel İşlemler	7
2.3.1. Destek Elektrolitin Seçimi	7
2.3.2. pH Ayarı	7
2.3.3. Sıcaklık Kontrolü	7
2.3.4. Oksijenin Uzaklaştırılması	8
2.3.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi	9
2.3.6. Elektrotlara Yapılan Ön İşlemler	10
2.4. Voltametrik Yöntemler	10
2.4.1. Normal Polarografi	10
2.4.2 Puls Polarografisi	25

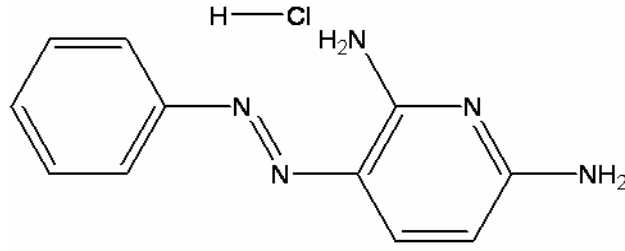
2.4.2.1 Normal Puls Polarografisi	25
2.4.2.2.Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)	25
2.4.2.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)	25
2.4.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)	28
2.4.4. Sıyırma Metotları	43
2.6. Voltametik Teknik Kullanılarak Yapılmış İlaç Analizlerine Örnekler.....	44
2.6.1. Salozosülfapiridin ve Biseptol Bileşenlerinin Civa Elektrotta Elektroanalitik Çalışması	44
2.6.2. Aktifleştirilmiş Camsı Karbon Elektrotta Ornidazol' ün İndirgenmesi ve İlaçlarda Tayini.....	44
2.6.3. Sarbutamol, Fenoterol ve Metaproterenol' ün Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Karbon Pasta Elektrotlarda Voltametik Çalışması.....	45
3. METARYEL VE YÖNTEM	46
3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	46
3.1.1. Kullanılan Kimyasal ve Biyolojik Maddeler	46
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	46
3.2. Yöntem	47
4. DENEYSEL BÖLÜM	49
4.1. PAP'ın Çözünürlüğünün Belirlenmesi	49
4.2. Destek Elektrolitlerin Hazırlanması ve pH Ayarlamaları	49
4.2.1. BR Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları	49
4.2.2. Asetat Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları	49
4.2.3. Fosfat Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları	50
4.3. PAP'ın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Voltametik Tayini	50
4.3.1. Çalışma Ortamının Belirlenmesi	51
4.3.2. Akım Türünün Belirlenmesi	51

4.3.3. Analitik Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi	52
4.3.4. Belirleme Sınırı (LOD) ve Alt tayin sınırı (LOQ) Parametrelerinin Hesaplanması	52
4.3.5. Azo-Gantrisin Tabletlerinden PAP'ın Geri Kazanımı	53
4.3.6. PAP'ın İdrarda Miktarının Belirlenmesi	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	54
ÖZET	62
SUMMARY	63
KAYNAKLAR	64
TEŞEKKÜR	67
ÖZGEÇMİŞ	68

1. GİRİŞ

Penazopridin hidroklorür (PAP) (Şekil 1.) ilaç aktif maddesini içeren Azo-Gantrisin, kemoterapötik (tedavi edici) ilaçlar gurubundaki antibiyotiklerdendir (herhangi bir organın iltihaplanması, “enfeksiyonu” durumunda kullanılan ilaçlardır) ve sülfonamidler alt başlığında yer alır. Prostatit, sistit, üretrit gibi ağırlı idrar yolu enfeksiyonlarında kullanılır (Ommaty, 2006).

Bu çalışmada, voltametrik yöntemler ile karbon pasta elektrot kullanılarak Penazopridin hidroklorür (PAP) adlı etken maddenin elektrokimyasal indirgenme özelliği incelendi. Uygulanan voltametrik yöntemin doğruluk ve kesinliğini kontrol etmek amacı ile ilaç tabletinden ve insan idrarından PAP’ın geri kazanım çalışmaları yapıldı ve ilaç tabletindeki PAP miktarı da belirlendi.



Şekil 1. PAP’ın kimyasal yapısı

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Voltametri

Voltametri, elektrokimyasal bir hücrede akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanılarak, numune hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metoda verilen isimdir.

Tarihsel olarak, voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirilmiş ve bu buluş kendisine 1959 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazandırmıştır. Elektrokimyanın önemli bir dalı olan polarografide, diğer tekniklerden farklı olarak, damlayan cıva çalışma elektrodu kullanılmaktadır (Bond, 1980).

Voltametrinin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede bulunan, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasında değeri zamanla değiştirilen gerilim uyarma sinyali uygulanarak üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelere ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır (Yıldız ve Genç, 1993; Bond, 1980).

1950'lerden önce, voltametri (özellikle klasik polarografi) kimyacılar tarafından sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayininde kullanılan en önemli metotlardan birisi olarak kullanılmaktaydı. Ancak 1950'lerin sonlarında ve 1960'ların başlarında bu analitik uygulamalar, yerini büyük ölçüde çeşitli atomik spektroskopik metotlara bırakmış ve voltametri çözeltilerdeki moleküler oksijenin tayini gibi özel uygulamalar dışındaki analizdeki önemini yitirmiştir (Skoog ve ark., 2000).

1960'lı yılların ortalarında ise klasik voltametrik tekniklerde yapılan pek çok değişiklik, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini büyük ölçüde arttırmış ve özellikle tıp, eczacılık, biyokimya ve çevre çalışmalarında yöntem geniş ve giderek artan bir

uygulama alanı sağlanmıştır (Patriarche ve ark., 1979; Brezina ve Zuman, 1958; Greef ve ark., 1990; Özkan ve ark., 1997; Şentürk ve ark., 1996).

Günümüzde ise; voltametrik ve polarografik yöntemler, eczacılık alanında ve klinik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni; düşük derişimlerde farmasötik analizlerin yapılabilmesi, numunelerin kolayca ve çok kısa bir sürede hazırlanabilmesi, analiz süresinin kısa olması, ortamda bulunan katkı maddelerinin veya safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi, bu tekniklerin ürün kalite kontrolünde kullanılabilmesidir. Tablet, kapsül, süspansiyon, şurup v.b. ilaç formülasyonlarının çözünmeyen kısımlarının veya katkı maddelerinin genelde elektroaktiviteleri bulunmadığı için herhangi bir ayırma işlemine gerek olmadan analizleri yapılabilir. Ayrıca bu yöntemlerin diğer bir avantajı da, daha ekonomik ve ilaçların analizinde çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulmasıdır (Zuman ve Brezina, 1962).

2.2. Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik hücre; voltametrik kap, destek elektrolit, karşılaştırma, çalışma ve karşıt elektrotlar olmak üzere beş ana bileşenden oluşmaktadır.

2.2.1. Voltametrik Kap

Voltametrik analizler cam, kuartz veya teflon kaplarda yürütülür. Kapın yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon yanlıgılarının en az olduğu maddelerden seçilir (Henden, 2001).

2.2.2. Destek Elektrolit

Voltametrde elde edilen akımın yalnız difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamını üstlenmek üzere destek elektrolit eklenir. Bu amaçla ortama KCl, KNO₃ gibi bir inorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. Sitrik asit / sitrat veya asetik asit / asetat gibi tampon sistemleri pH kontrolünün gerektiği konularda destek elektrolit olarak kullanılabilir.

2.2.3. Çalışma (İndikatör) Elektrodu

Voltametrde kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Bu nedenle voltametrde sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır. Bunlar cıva, platin, altın, bizmut ve karbon bazlı katı elektrotlar ile modifiye elektrotlardır. Durağan ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH'a da bağlıdır. Katodik sınırı hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitinin indirgenmesi, anodik sınırı ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler.

2.2.3.1. Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva elektrotlar, üzerinde hidrojenin çıkış potansiyelinin büyük olması nedeniyle, oldukça geniş bir katodik çalışma potansiyel aralığına ve her damlada yenilenen elektrot yüzeyine sahiptirler. Metallerle malgama oluşturma özelliğinden dolayı, metal iyonlarının metalik halde önderiştirilmesini sağlarlar. Bu özellikleri nedeniyle de voltametrde oldukça geniş bir kullanım alanı bulurlar. Damlayan cıva elektrot (DCE), asılı cıva damla elektrot, cıva film elektrotlar bu amaçla kullanılan elektrotlardır.

Bütün bu üstün özelliklerine karşın cıva elektrotların bazı sınırlamaları da vardır. Metalik cıvanın düşük pozitif gerilimde bile kolayca yükseltgenebilmesi, ($\sim +0.4V$), cıva elektrotun kullanılmasını sınırlayan en önemli özelliklerden birisidir. Ayrıca kullanılan cıvanın temizlenmesi, damlama süresinin ayarlanmasının zorluğu, cıvanın damlatılmasında kullanılan kılcalların tıkanması, cıva buharlarının toksik olması, tekniğin doğrudan doğruya uygulanamaması bu elektrotun kullanılmasındaki başlıca sorunlardır.

2.2.3.2. Katı Elektrotlar

Damlayan cıva elektrotun yukarıda belirtilen sorunlarını ortadan kaldırmak için 1940'lı yılların sonunda Skobets ve arkadaşları tarafından başlatılan ve günümüze kadar süren katı metal elektrot çalışmaları voltametriye geniş bir uygulama alanı sağlamıştır (Adams ve ark., 1958 ; Skoog ve ark., 1996).

Cıva kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dardır. Daha pozitif potansiyelerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot çalışma penceresinin buna izin vermesi, başka bir deyişle elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyelerde olması gerekir. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte; kimi sorunlara da neden olur. Deney süresince elektrot yüzeyine adsorblanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler. Katı elektrotlarda, cıva elektrotta olduğu gibi elektrot yüzeyinin yenilenmesi söz konusu olmadığından tekrar edilebilir sonuçların alınabilmesi için katı elektrotların yüzeyinin her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. *Ön işlem* adı verilen bu işlemler her metal için kendine özgü olmaktadır (Wang ve ark., 1985; Fagan ve ark., 1985; Özkan ve ark., 1994).

Voltametrde değişik tipte katı elektrotlar kullanılmaktadır. Örneğin platin, altın, bizmut ve çeşitli karbon elektrotlar gibi.

Karbon elektrotlarla yapılan voltametri hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanımaktadır ($\sim -1,8 \text{ V} - +1,8 \text{ V}$ (sulu ortamda)). (Tunçel ve ark., 1984).

Katı elektrotlar grubunda yer alan karbon elektrodun birkaç değişik şekli bulunmaktadır: Elmas, grafit, camsı karbon, karbon pasta vb. (Panzer ve ark., 1972).

Karbon pasta elektrot, toz grafitin nujol gibi organik bir sıvı ile karıştırılması yoluyla hazırlanır. Pasta hazırlandıktan sonra bir tüp (örneğin teflon tüp) içine sıkıştırılarak doldurulur. Elektriksel bağlantı için platin veya bakır bir tel kullanılır. Karbon pasta elektrotlar oldukça geniş bir potansiyel aralığına sahiptirler. Yapımları ve yenilenmeleri zaman alıcı olmayıp, zemin akımları oldukça düşüktür. Eğer karbon pasta üzerinde soğurulmuş oksijen kalmışsa, bunun indirgenmesi nedeniyle önemli miktarda bir artık akım oluşur. Bunu bir ön elektrolizle gidermede yarar vardır (Tural ve ark., 2003).

2.2.4. Karşılaştırma (Referans) Elektrodu

Voltametri de karşılaştırma (referans) elektrot olarak ikinci sınıftan metal-metal iyonu elektrotları kullanılır. Bu elektrotlar da küçük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. Akım şiddeti artınca ideal konumlarından saparlar. En çok kullanılanlar kalomel ve Ag/AgCl elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökeldiklerinden, elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve böylece potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Bu elektrotlardan katodik akım geçtiğinde ise, çözünlükten gelen metal iyonları indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrışarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur, böylece potansiyel yine değişmeden kalır.

Sudan başka çözücülerde çalışıldığında ise uygun başka karşılaştırma elektrotları kullanılır. Örneğın asetonitrilde çalışılırken Ag/Ag⁺ (Ag/AgNO₃) elektrodu kullanılır.

2.2.5. Yardımcı (Karşıt) Elektrot

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiğı için, yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı çalışma elektrodunun polarizasyon potansiyeli yanılığılı algılanır. Bunun sonucu olarak $i = f(E)$ eğrileri yatıklaşırlar ve belirli bir noktadan sonra basamak ya da pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözümlenir. Akım, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli karşılaştırma elektroduna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiğı için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı çalışma elektrodu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrodunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir.

2.3. Voltametrik Analizde Temel İşlemler

Voltametrde ortam şartlarını belirlemek oldukça önemlidir. Çünkü buna bağlı olarak akım ve potansiyelde de önemli değişimler gözlenebilmektedir.

2.3.1. Destek Elektrolitin Seçimi

Voltametrik tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analit derişiminin % 1'ini geçmemelidir. Karşıt halde saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Örneğin cıva katotta önelektroliz yapılabilir ya da MnO_2 gibi metal iyonlarını adsorplayıcı katılar kullanılabilir. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrodunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir deyişle, destek elektrolit anyonu elektrodun metal iyonu ile kompleks oluşturmamalı, katyonu veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır.

Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan bazılarının voltametrik dalgaları çakışiyorsa, destek elektrolit bu çakışmayı giderici biçimde olmalıdır.

2.3.2. pH Ayarı

Organik moleküllerin elektrot tepkimelerinin çoğunda proton görev alır. Bu nedenle akım-potansiyel ilişkileri pH'a bağımlı olur. Voltametrik çalışmalarda bu bağımlılığın oluşturacağı yanılğılardan kurtulmak için çözeltilerin tamponlanması gerekir. Seçilen tampon çalışma penceresini daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Çalışma potansiyel aralığı katodik yönde genişletilmek istendiğinde bazik tamponlar kullanılmalıdır. Analit dalgalarının örtüşmesi halinde, bunların birbirinden ayrılabilmesi için analitlerin akım-potansiyel ilişkilerinin pH'a bağımlılığı göz önüne alınarak, destek elektrolitin pH'ı ayarlanmalıdır.

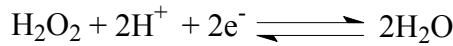
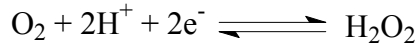
2.3.3. Sıcaklık Kontrolü

Tüm voltametrik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1°C'lik değışim, elektro etkinlerin

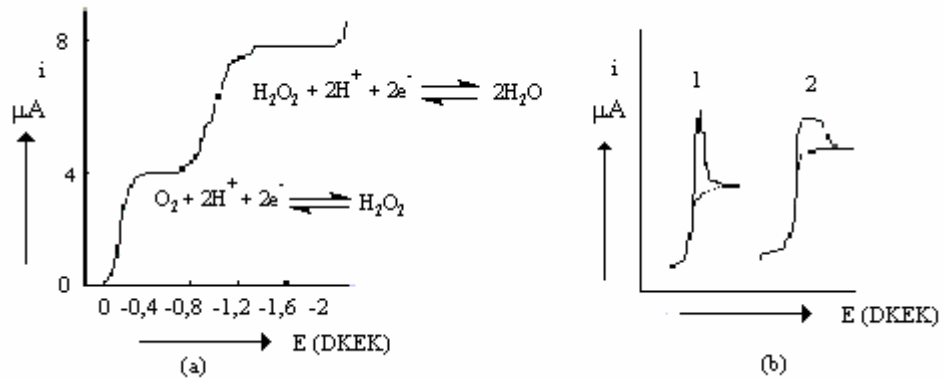
çoğunun difüzyon katsayısını %1-2 oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C aralığında sabit tutulmalıdır.

2.3.4. Oksijenin Uzaklaştırılması

Çalışma çözeltilerinde çözülmüş oksijen gazı çalışma elektrotlarında iki adımda indirgenir. Bu adımlar;



Tepkimeleriyle gösterilebilir. Bu tepkimelere ilişkin polarografik dalgalar Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Her iki indirgenme basamağı da iki elektronlu olduğundan dalga yükseklikleri yaklaşık eşittir. Ayrıca, yarı tersinir olan birinci dalganın yarı dalga potansiyeli pH değerinden bağımsız olup DKE'a karşı yaklaşık $-0,15$ V'tur. Tersinmez olan ikinci dalganın yarı dalga potansiyeli ise pH'ye bağlı olup, $-0,95$ ile $-1,30$ V arasında değişir.



Şekil 2.1. (a) Damlayan cıva elektrodunda, hava ile doyurulmuş 0,1 M KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları, **(b)** 1. Birinci tür, 2. İkinci tür polarografik maksimumların oluşumu. Noktalı eğriler yüzey etkin maddeler varlığında oluşan eğrileri göstermektedir.

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olması nedenleriyle, oksijen voltametik çalışmalarda aşağıdaki sorunları yaratır;

- a) O₂ indirgenmesi ek bir faradaik akım yaratır.
- b) O₂'nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- c) Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Bu sakıncalar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözülmüş oksijenin çözültiden N₂, He, CO₂ gibi elektroinert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazı çözültülerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir.

2.3.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi

Damlayan cıva elektrotla çalışıldığında, polarografik dalgaların sınır akım bölgelerinde ani ve derişimle çizgisel değişmeyen akım değişimlerinden ibaret olan ve polarografik maksimum denilen tepcikler oluşur (Şekil 2.1., b). Genellikle bunlar iki türdür. Ya hemen sınır akımla birlikte oluşurlar (birinci tür), ya da eğrinin düzlük kesiminde kambur biçiminde oluşurlar (ikinci tür). Maksimumlar diğer elektrotlarda oluşmaz. Bu oluşumun potansiyel ve yüzeydeki yük dengesi değişimine bağlı olarak çözültinin elektrot yüzeyindeki hidrodinamik akışından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Maksimumların yüksekliği derişimle doğru orantılı olmadığı gibi, bu oluşumlar difüzyon akımının sağlıklı ölçülmesini de engeller. Bu nedenle giderilmesi gerekir. Ortama jelatin, tritonX-100, metil kırmızısı gibi yüzey etkin maddeler katılarak giderilmeleri sağlanır. Yüzey etkin maddelerin aşırısı, sınır akım yüksekliğini de düşürdüğünden, ortamdaki derişimleri % 0,002 - % 0,001 aralığında olmalıdır. Tüm çalışma boyunca düzeyi değişmez tutulmalıdır (Tural ve ark., 2003).

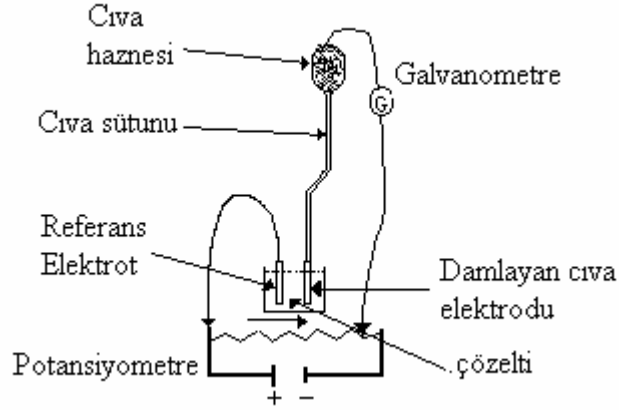
2.3.6. Elektrotlara Yapılan Ön İşlemler

Elektrooksidasyon olayları, elektroredüksiyon olaylarına oranla daha az incelenmiştir. Bunun neden, polarografide damlayan cıvanın daima yenilenerek temiz bir yüzey sağlaması ve bu nedenle de tekrar edilebilir sonuçlar elde edilebilmesidir. Ancak bu elektrot pozitif potansiyelerde yükseltgendiği için elektrooksidasyon olaylarının incelenmesi için uygun değildir. Katı elektrotlar da elektrooksidasyonda kullanabilmelerine karşın yüzey, adsorblanabilen maddelerle kaplandığından veya elektrotların kendileri yükseltgindiklerinden ve oksitle kaplandıklarından tekrar edilebilirliğin sağlanması için her deneyden önce aynı yüzey halinin oluşturulması gerekmektedir. Bu işleme ön işlem denilmektedir. Ön işlem hem elektrotun cinsine, hem deney çözeltisinin bileşimine bağlıdır. Kimyasal (Adams ve ark., 1958; Eggetsen ve Weiss, 1956; Fagan ve ark., 1985; Hershenhard ve ark., 1984; Kabasakalian ve Mc Glotten, 1958), elektrokimyasal (Ferret ve Philips, 1955; Dermiş ve Biryol, 1990; Özkan, 1994) ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal (Kolthoff ve Tanaka, 1954; Biryol ve ark., 1989; Özkan ve ark, 1994) ön işlemler olabilir.

2.4. Voltametrik Yöntemler

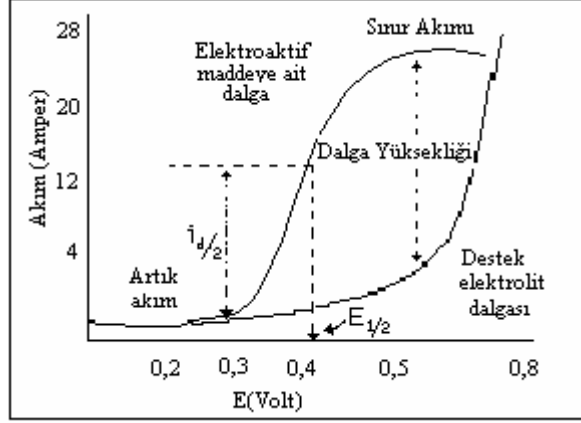
2.4.1. Normal Polarografi

Daha önce de bahsedildiği gibi polarografi, çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodunun kullanıldığı voltametrik bir yöntemdir. Şekil 2.2.'de polarografi cihazının çok basitleştirilmiş bir şekli gösterilmiştir. Damlayan cıva elektrodun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Damlayan cıva elektrot ile referans elektrot arasına bir potansiyometri yardımıyla potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir galvanometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potnsiyele karşı grafiği polarogram adını alır. Şekil 2.3.'de normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 2.2. Polarografi cihazının basit bir şeması

Polarografide akım, çalışma elektrotu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir. Katodik akımın işareti pozitif ve anodik akımın işareti ise negatif olarak kabul edilmiştir. Şekil 2.3.'deki polarogramdan görüldüğü gibi belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılmaktadır. Bu akıma sınır akımı adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçükte olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Bu özellik nedeniyle polarografi kantitatif analizlerde kullanılabilir. Akımın, sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu potansiyel yarı dalga potansiyelidir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile gösterilmektedir. $E_{1/2}$ değeri genellikle elektroaktif maddenin konsantrasyonuna bağlı değildir ve standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir. Yarı dalga potansiyelinin her madde için karakteristik olması özelliğinden dolayı polarografi kalitatif analizlerde de kullanılabilir.



Şekil 2.3. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi

Difüzyon Kontrollü Sınır Akımı

Elektroliz, karıştırılmayan durgun ortamda ve destek elektrolit eklenerek yapılırsa konveksiyon ve iyonik göç önleneceğinden akım yalnız difüzyonla gelen madde miktarına bağlı olur. DCE'ye uygulanan potansiyel, polarogramın sınır akımı bölgesinde ise ve elektron aktarım hızı elektrot yüzeyine gelen depolarize (elektroaktif maddeyi) hemen indirgeyecek veya yükseltgeyecek kadar büyük ise, akım elektrot yüzeyine difüzyonla gelen depolarizer miktarı ile belirlenir. Bu durumda akım difüzyon kontrollüdür denir. Sınır akım bölgesinde potansiyel uygulanır uygulanmaz elektrot yüzeyindeki iyon veya moleküller hemen elektrolizleneceğinden, elektrot yüzeyine çok yakın bir bölgede depolarizer konsantrasyonu sıfır olacaktır. Ana çözelti ve elektrot yüzeyindeki bu konsantrasyon farkı ile depolarizer elektrot yüzeyine doğru difüzlenecektir.

Maddeler daha derişik oldukları bölgeden daha seyreltik oldukları bölgeye Fick kanunlarına göre difüzlendir. Fick'in I. kanununa göre birim yüzeye difüzlenen madde miktarı aşağıdaki diferansiyel eşitlikle ifade edilir.

$$q(x,t) = D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (2.1)$$

Fick'in II. kanunu ise:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Elektrot yüzeyinde oluşan akım, birim yüzeye gelen madde miktarı ile orantılıdır. Akım aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$i = nFAq(0, t) \quad (2.3)$$

$q(0,t)$, elektrodun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunları olarak ifade edilen diferansiyel denklemlerin genişleyen küresel elektrot için çözülüp q değerinin Eşitlik (2.3) de yerine konmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i = 0,732 nF (C - C_{(x=0)}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikteki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir.

i : damla ömrü sonundaki akım, A.

n : aktarılan elektron sayısı, (eq/mol)

F : Faraday sabiti, (C/eq)

C : ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, mol/cm³

$C_{x=0}$: elektrot yüzeyindeki depolarizer konsantrasyonu, mol/cm³

D : difüzyon katsayısı, cm²/s

m : sıvının akış hızı, g/s

t : damla ömrü, s

Eşitlik 2.4 , polarogramın her bölgesinde geçerlidir. Sınır akımı bölgesindeki elektron transfer reaksiyonu çok hızlı olacağından $C_{x=0}=0$ 'dır. Bu eşitlik 2.4'de yerine konursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I_d = 0,732 nFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5 İlkoviç eşitliği olarak bilinir. Bu eşitlikte verilen akım damla ömrünün sonundaki difüzyon kontrollü akımdır. Damla ömrü (t) sabit bir değere sahiptir. Damlanın oluşmaya başlama ve kopma zamanı arasında akım artar. Bu artış $t^{1/6}$ ile orantılıdır. Ortalama akım damla ömrü sonundaki maksimum akımın 6/7'si kadardır. İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı 0,627 olarak değişir:

$$I_d = 0,627 nFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.6)$$

Bir polarografik deneyde cıva sütun yüksekliği (h) sabit tutulursa cıvanın akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalır. Deney sabit sıcaklıkta yapılırsa difüzyon katsayısı da sabit olacağından İlkoviç eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_d = kC \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte C ana çözelti konsantrasyonu olduğu için polarografik kantitatif analizlerde kullanılabilir. Yukarıda verilen eşitlik (2.7), koordinat sisteminin sıfır noktasından geçen bir doğru denklemdir.

Polarografide kullanılan DCE çok küçük yüzeyli bir elektrottur. Bu tür elektrotlara mikroelektrot adı verilir. Mikroelektrot üzerinde çok az miktarda madde elektrokimyasal değişikliğe uğradığı için aynı çözelti ile deney istenildiği kadar tekrarlanabilir. Yani polarografi tahripkar olmayan bir metottur.

Artık Akım

Bir polarogramın plato bölgesinde ölçülen sınır akımında hem faraday akımı hem de artık akım vardır. Dalga yüksekliği sınır akım ile artık akım arasındaki farktır. Bu akımlar arasındaki fark çözültideki analizi yapılan maddenin indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı oluşan akımdır.

Cıva damlasının yüzeyine çok yakın bir bölgedeki tabakanın özelliği elektrodun potansiyeline bağlıdır. DCE, potansiyel uygulanmadan KCl çözeltisine

daldırılırsa cıva yüzeyine tercihen Cl^- anyonları adsorplanır. Bunun sonucunda cıva negatif yük kazanmış olur.

Yüzeye adsorbe olan Cl^- iyonlarını itmek için cıva elektrodunun negatif elektrikle yüklenmesi gerekir. Yüzeydeki Cl^- iyonlarını tamamen itebilecek ve yüzeydeki yük ayrımını bozabilecek potansiyel, elektrokapiler maksimum potansiyeli olarak adlandırılır ve E_m ile gösterilir. Mesela bu değerler çeşitli çözeltiler için DKE referans elektroduna karşı aşağıda verilmiştir.

<u>Çözelti</u>	<u>E_m (Volt)</u>
0,1 F KCl	-0,461
0,1 F KBr	-0,535
0,1 F KSCN	-0,589
0,1 F KI	-0,693

E_m değerlerinin farklı olmasının nedeni anyonların elektrot yüzeyinde farklı şekilde adsorbe olmalarıdır. Yani Br^- iyonları Cl^- iyonlarından, SCN^- iyonları Br^- iyonlarından, I^- iyonları ise SCN^- iyonlarından daha kuvvetle cıva yüzeyine adsorbe olurlar.

Şimdi 0,1 F KCl çözeltisine daldırılan damlayan cıva elektrodunun tuz köprüsü vasıtasıyla bir DKE'ye bağlandığını ve hücreye $-0,461$ Voltluk potansiyel uygulandığını varsayalım. Bu potansiyelde DCE negatif elektrottur ve cıva yüzeyine birikmiş Cl^- iyonlarını itecek durumdadır. Çünkü :

$$E_h = -0,461 \text{ V,}$$

$$E_h = E_{\text{DCE}} - E_{\text{DKE}}$$

$$E_{\text{DCE}} = E_h + E_{\text{DKE}} = -0,461 + 0,244 = -0,217 \text{ V}$$

Bu potansiyelde DCE yüzeyine yakın bölgede artık K^+ ve Cl^- konsantrasyonları ana çözeltide olduğu gibi birbirine eşittir.

Eğer hücreye $-1,0$ V'luk potansiyel uygulanırsa, yani KCl'ün E_m değerinden daha negatif potansiyel uygulanırsa bu sefer elektroda yakın bölgedeki Cl^- iyonları itilecek ve K^+ iyonları elektroda doğru çekilecektir. Böylelikle elektrot yüzeyine yakın bölgede K^+ konsantrasyonu Cl^- konsantrasyonundan daha fazla olacaktır.

Elektrot yüzeyi negatif ve bu yüzeye yakın bölge pozitif yüklenince bir elektriksel çift tabaka meydana gelecektir. Çift tabakanın elektrot ve elektrolit tarafındaki yük miktarları birbirine eşittir. Yük ayrımı çözeltilerdeki anyon veya katyonların cinsine ve yönlenmesine bağlıdır. E potansiyeli uygulanmış bir çift tabakanın biriktirdiği yük miktarı,

$$q = KA (E_m - E) \text{ dir.} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte:

q : elektrik miktarı (mikrokulomb)

A : elektrodun yüzey alanı (cm^2)

E_m : elektrokapiler maksimum potansiyeli (volt)

K : çift tabakanın birim yüzey için sığası ($\mu f/cm^2$)

Bu eşitlikteki K, potansiyele bağlıdır. HCl ve alkali metal halojenürlerinde E_m potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde $40 \mu f / cm^2$, E_m den daha negatif potansiyelerde ise $18 \mu f / cm^2$ dir. Yukarıdaki eşitlikten anlaşılacağı gibi E_m den daha negatif potansiyelerde q pozitifdir. $E=E_m$ durumunda $q=0$ ve E_m potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde q negatifdir.

Bir damla ömrü süresince potansiyelin sabit kaldığı kabul edilirse kapasitif akımın ortalama değeri $q= it$ olduğu göz önüne alınarak,

$$i_c = 1 / t (KA_{max}) (E_m - E) \quad (2.9)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte A_{max} , damlanın maksimum alanıdır. A_{max} , m ve t cinsinden ifade edilir;

Buradan r_{\max} çekilip $A_{\max} = 4\pi r_{\max}$ eşitliğinde yerine konursa ve gerekli işlem yapılırsa,

$$i_c = 0,00853 K (E_m - E) m^{2/3} t^{2/3} \quad (2.10)$$

Eşitliği elde edilir. Bu eşitliğe göre kapasitif akım potansiyelle doğrusal olarak değişir. E_m ’den daha pozitif ve daha negatif bölgelerde doğrunun eğimi farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyindeki çift tabakanın özelliği her bölgede farklıdır. Başka bir ifadeyle elektriksel çift tabakanın sığası her bölgede farklıdır.

Yukarıdaki eşitlik belli bir çözelti için belli bir potansiyelde,

$$i_c = (kt^{-1/2}) m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Difüzyon akımının da $m^{2/3} t^{1/6}$ ile orantılı olduğu İlkoviç eşitliğinden bilinmektedir. O halde i_d / i_c değeri $t^{1/2}$ ile orantılıdır. Yani damla ömrü düştükçe i_d / i_c oranı düşer ve duyarlılık azalır. Bir damla ömrü süresince kapasitif akımın zamanla değişmesi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$i_c = 0,00569 K (E_m - E) m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.12)$$

İyonik Göç

İyonların elektriksel alan etkisiyle hareket etmeleri olayına iyonik göç denir. Her iyonun elektriksel alandaki hareket hızı diğerinden farklıdır. Akım, çözelti içerisinde iyonlar tarafından taşınır. Akımın bir iyon tarafından taşınan kesri o iyonun mobilitesine (iyonik iletkenliğine) bağlıdır. Bir iyonun konsantrasyonu C_i , iyonik iletkenliği λ_i ve t_i ise akımın bu iyon tarafından taşınan kesri taşıma sayısıdır.

$$t_j = C_j \lambda_j / \sum C_i \lambda_i \quad (2.13)$$

Elektroaktif madde yüksüz ise akımın taşınmasına katkısı olmaz. Elektrot katot

ve indirgenen madde katyon ise bu madde katodun oluşturduğu elektriksel alan etkisiyle elektroda doğru hareket edecektir. Yani elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanmış olacaktır. Polarografide iyonik göç istenmeyen olaydır ve en aza indirilmesi gerekir. Bu işlem maddenin taşıma sayısını küçültmekle yapılır. Örneğin 10^{-3} M $PbCl_2$ çözeltisinde Pb^{+2} nin taşıma sayısı

$$t_{Pb^{+2}} = \frac{C_{Pb^{+2}} \lambda_{Pb^{+2}}}{(C_{Pb^{+2}} \lambda_{Pb^{+2}} + C_{Cl^-} \lambda_{Cl^-})} = 0,48' \text{ dir.} \quad (2.13)$$

Bu çözeltiliye 0,002 M KCl eklenirse Eşitlik (2.13) ün paydası değişir.

$$t_{Pb^{+2}} = \frac{a}{(a + b + 0,002\lambda_{k^+} + 0,002\lambda_{Cl^-})} = 0,25 \text{ olur.}$$

Görüldüğü gibi çözeltilerde KCl konsantrasyonu arttıkça Pb^{+2} nin taşıma sayısı azalır. KCl konsantrasyonu Pb^{+2} konsantrasyonundan 100 kat fazla ise Pb^{+2} nin taşıma sayısı sıfıra yaklaşır. Böylelikle elektroaktif maddenin elektroda iyonik göçü önlenmiş olur. Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek maksadıyla analiz ortamına eklenen KCl gibi çözeltilere elektrolit adı verilir.

Destek elektrolit konsantrasyonu arttıkça sınır akımı düşmektedir. Destek elektrolit bulunmadığı zaman karıştırılmayan ortamda ölçülen akım difüzyon ve iyonik göçle elektrot yüzeyine taşınan madde dolayısıyladır. Destek elektrolit konsantrasyonu arttıkça Pb^{+2} iyonlarının iyonik göçle taşınması önlenir. Yani taşıma sayısı düşer. 1 M KCl veya 1 M KNO_3 eklendiği zaman Pb^{+2} iyonlarının yalnız difüzyonla taşındığı kabul edilir.

Destek elektrolit eklenmesinin bir diğer yararı da çözeltilinin direncini düşürerek IR potansiyelini azaltmaktır.

Maddenin elektroda en kolay bir şekilde taşınması, çözeltilinin mekanik karıştırılmasıyla yapılır. Bu olaya konveksiyon denir. Konveksiyon, klometride

istenen bir olaydır. Polarografide ise istenmediği için polarografik deneyler durgun ortamlarda yapılır.

Akım Potansiyel İlişkileri

Şekil 4'ten görüleceği gibi polarogramın plato bölgesinde akım potansiyelden bağımsızdır. Bu bölgede tam bir konsantrasyon polarizasyonu söz konusudur. Polarogramın yükselen kısmında ise akım potansiyelle değişmektedir. Bu değişimin ne şekilde olduğunu anlamak için elektrot yüzeyinde



İndirgenme reaksiyonunun meydana geldiği ve oluşan akımın difüzyon kontrollü olduğunu kabul edelim. Başlangıçta ortamda yalnız A varsa ve reaksiyon tersinir ise elektrot yüzeyi için Nernst eşitliği yazılabilir.

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln [(A)_{x=0} / (B)_{x=0}] \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.4 aşağıdaki gibi A'nın elektrot yüzeyindeki konsantrasyonuna göre yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i = i_d - 0,732 nF (A)_{x=0} D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.16)$$

$$(A)_{x=0} = (i_d - i) / 0,732nFD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.17)$$

Ortamda B oluştuğundan sonra ya cıva ile amalgam oluşturularak cıva damlası içerisine veya çözelti içerisine difüze olacaktır. Her iki durumda da A için yazılan eşitlik 2.4'e benzer eşitlik B içinde yazılabilir.

$$i = 0,732 nF ([B]_{x=0} - [B]) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.18)$$

Başlangıçta ortamda B bulunmadığından $[B] = 0$ 'dır. Yukarıdaki eşitlikte bu değer yerine konursa ve $[B]_{x=0}$ değeri çekilirse; ve aynı şekilde eşitlik 2.17'den $[B]$

$x=0$ çekilerek Nernst eşitliği yerine konursa ve düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln (D_B / D_A)^{1/2} + \ln [(i_d - i) / i] \quad (2.19)$$

$i = i_d / 2$ deki potansiyel $E_{1/2}$ olarak tanımlanır ve yarı dalga potansiyeli olarak adlandırılır. $E_{1/2}$ aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{1/2} = E^0 + (RT / nF) \ln (D_B / D_A)^{1/2} \quad (2.20)$$

Genellikle A ve B nin difüzyon katsayıları birbirine çok yakındır ve $D_A \approx D_B$ olduğundan $E_{1/2} \approx E^0$ dır. Bu nedenle eşitlik 2.19 yeniden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E = E_{1/2} + (RT / nF) \ln [(i_d - i) / i] \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.21, Heyrovski - İlkoviç eşitliği olarak bilinir.

Yarı dalga potansiyeli tersinir reaksiyonlarda madde konsantrasyonuna bağlı değildir. Her madde için karakteristik bir değeri olduğundan maddelerin polarografik olarak tanınmasında kullanılabilir. Polarografinin kalitatif uygulanması bu prensibe dayanır. Yarı dalga potansiyeli çeşitli ortam şartlarından etkilenir. Bunlardan biri, ortamda depolarizer katyon ile kompleks yapabilen bir ligandın bulunmasıdır. Bir katyon ligand ile kompleks oluşturunca daha kararlı hale geleceği için indirgenmesi zorlaşır. Dolayısıyla kompleks oluşturmuş bir katyonun yarı dalga potansiyeli daha negatif değerlere kayar. Bu kaymanın miktarından kompleksin yapısı ve oluşma sabiti hesaplanabilir. Yarı dalga potansiyelini etkileyen diğer bir faktör de ortamın pH değeridir. Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonda H^+ iyonu tüketiliyor veya oluşturuluyorsa $E_{1/2}$ ortamın pH'ı ile değişir. Mesela kinonun hidrokinona indirgenmesi ortamın pH'ına bağlıdır. Bu nedenle $E_{1/2}$ değeri pH ile değişir.

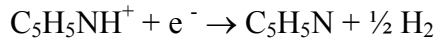
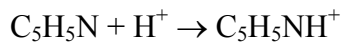
Organik reaksiyonların büyük bir kısmında kinonun indirgenmesinde olduğu gibi H⁺ reaksiyonda yer alır. Bu nedenle organik maddelerin polarografik analizinde ortam tamponlanmaktadır.

Diğer Sınır Akımları

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlara da rastlanır. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma kinetik akım adı verilir. Bazende akım, elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu ile kontrol edilir. Bu akıma adsorpsiyon akımı adı verilir.

Organik polarografide çok gözlenen bir akım türü de H⁺ iyonlarının katalitik indirgenmesi sonucu oluşan akımdır.

Normal polarografide tersinmez olan ve oldukça negatif potansiyellerde gözlenen hidrojen iyonunun indirgenme dalgası bazı maddelerin katalitik etkisi ile pozitif potansiyellere kaydırılır. Örneğin piridin molekülleri H⁺ ile birleşerek piridinyum iyonuna dönüşür. Piridinyum iyonundaki proton serbest protondan daha kolay indirgenir ve katalitik hidrojen dalgasına yol açar. Ortamda bulunan piridin H⁺ iyonunun indirgenme aşırı gerilimini düşürür. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Görüldüğü gibi elektrotta meydana gelen reaksiyon her ne kadar piridinyum iyonunun indirgenmesi gibi görünüyorsa da aslında H⁺ iyonunun indirgenmesidir. Piridin sadece katalizör etkisi göstermektedir. Bu nedenle oluşan dalgaya katalitik

hidrojen dalgası adı verilmiştir. Akımın büyüklüğü piridin konsantrasyonuna bağlıdır.

Katalitik hidrojen dalgası kinetik dalganın özel bir halidir ve bir çok bakımdan aynı özellikleri gösterirler. Fakat katalitik H dalgası kinetik sınır akımından çok büyüktür. Katalitik H dalgası ilk defa Heyrovski ve Babicka (1930) tarafından amonyak tampon çözeltisinde proteinlerde gözlenmiştir. Daha sonra Bridicka (1936), proteinlerin ve diğer kükürt içeren bileşiklerin katalitik etkilerinin amonyak tampon çözeltisine iki veya üç değerli kobalt eklenmesiyle arttığını ve katalitik dalga yüksekliğinin artan katalizör konsantrasyonu ile önce doğrusal değiştiğini daha sonra bir sınır değerine ulaştığını gözlemiştir. Katalitik dalganın sınır akımı, tampon kapasitesi arttıkça ve pH düştükçe artar. Sınır akımının katalizör konsantrasyonu ile değişimi Langmiur adsorbsiyon izotermelerinin şekline benzer.

Katalitik H dalgasının teorik eşitliklerinin türetilmesinde temel kabullenme, katalizörün elektrot olayında yer aldıktan sonra rejenere olmasıdır. Bridicka'ya göre bu yenilenme katalizörün indirgenmesinden sonra ürüne çözeltide bulunan proton verici asit tarafından proton eklenmesiyle olur. Stromber ve Klumber katalitik H dalgasına kobalt tuzlarının etkisini inceleyerek bu etkinin ampirik formülünü türetmişlerdir.

Knobloch (1960), piridin türevleri gibi azot içeren moleküllerin tampon çözeltide katalitik akımları üzerine değişik faktörleri incelemiştir. Bu incelemeler sonunda pH düştükçe ve tampon kapasitesi arttıkça katalitik sınır akımının attığı, elektrot yüzeyine adsorbe olan katalizör konsantrasyonu ile orantılı olduğu, elektrot yüzeyi tamamen kaplanınca katalizör konsantrasyonu artsa bile katalitik akımın artmadığı gözlenmiştir. Knobloch'a göre azot içeren bileşiklerden elektrokimyasal aktiviteye sahip olan partiküller katyonik (asidik) durumda olanlardır.

Organik maddelerden katalitik H dalgası verenler azot, kükürt, fosfor ve arsenik gibi paylaşılmamış elektron içerenleridir. Paylaşılmamış elektron vasıtasıyla

moleküle bağlanan proton nedeniyle katalitik H dalgası oluşabilmektedir. Böylelikle onyum bileşiği oluşur ki katotta elektrokimyasal reaksiyona bu bileşik iştirak eder. Protonlanmış onyum iyonu aşağıdaki elektron aktarım reaksiyonuna göre elektron olarak BH türüne dönüşür (Majrowski, 1953).



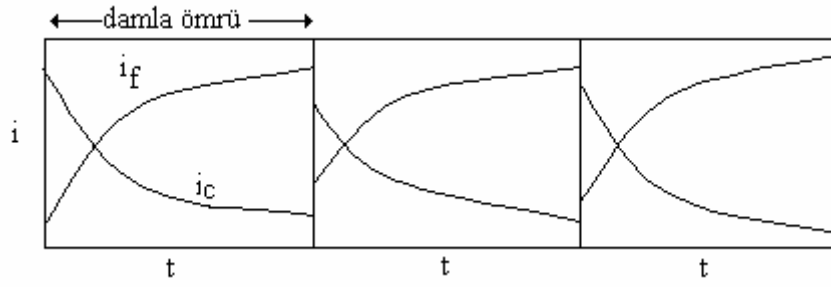
Yüksüz ve kararsız olan bu ürün serbest radikal özelliğindedir. İkinci dereceden etkileşme ile bazik tür tekrar oluşturulur.



Oluşan bazik tür (B) tekrar protonlanır, tekrar indirgenir, rejenere olur ve olay bu şekilde devam eder. Reaksiyonun her devrinde BH^+ 'nın iki protonu elektrokimyasal katalizlenme ile hidrojen molekülüne dönüştürülür. Bu yüzden her katalizör parçacığı daha fazla proton verici tüketir.

Normal polarografinin kullanımında iki önemli sınırlama vardır. Birincisi kapasitif akımın büyük olması nedeniyle duyarlılığın düşük olması, ikincisi ise adsorbsiyon olayının polarogramı etkileyerek değerlendirilmesini zorlaştırmasıdır. Damla ömrü kısaltılarak adsorbsiyon olayı kısmen ortadan kaldırılabilir. Ancak bu mahzur yok edilirken başka bir mahzur ortaya çıkar. Yani Faraday akımının kapasitif akıma oranı düşer ve bu nedenle duyarlılık sınırı azalır.

Bir damla ömrü süresince Faraday akımı zamanla artarken kapasitif akım azalır. Damlanın düşme anında Faraday akımı maksimum, kapasitif akım ise minimumdur. Şekil 2.4.'de damla ömrü süresince Faraday akımı ile kapasitif akımın değişimi görülmektedir.



Şekil 2.4. Damla ömrü süresince Faraday ve kapasitif akımın değişmesi, i_f : Faraday akımı, i_c : kapasitif akım

Akım ölçümleri damla kopmadan çok kısa bir süre önce yapılırsa, toplam akım içerisinde kapasitif akım en aza düşürülmüş olur. Tast veya Strobe polarografisi adı verilen bu metotla duyarlılığın artırılması yanında damla salınımları da yok edilmiş olur.

Bir damla ömrü esnasında gözlenen akımın ortalaması alınarak Tast polarografisinde olduğu gibi damla salınımlarının yok edildiği çizgi şeklinde polarogramlar elde edilir. Akım ortalama DC polarografi adı verilen bu polarografinin Tast polarografiden tek farkı duyarlılığın biraz daha düşük olmasıdır. Elektronik T-filtreleri yardımıyla akım artalamasının alındığı bu tekniğin fazla uygulaması yoktur.

Normal polarografideki İ-E eğrisinin birinci türevi (di/dE) veya ikinci türevi (d^2i/dE^2) potansiyele karşı grafiğe geçirilirse hem duyarlılık hem de dalgaların ayrılabilirliği artırılmış olur. Türevsel DC polarografi adı verilen bu polarografide akımın zamana göre türevi alınırken damla salınımları nedeniyle zorluklarla karşılaşılır. Bu zorluk Tast polarografide akım eğrisinin türevi alınmak suretiyle giderilmiş olur. Türevsel hem duyarlılık bakımından hem de ayrılabilirlik bakımından DC polarografiye üstündür. Ayrıca polarogramlar pik şeklinde olduğu için değerlendirilmesi daha kolaydır. Türevsel DC polarografinin fazla uygulaması yoktur. Sadece polarografik metotların geliştirilmesi anlatılırken bir fikir vermek amacıyla söz konusu edilebilecek öneme sahiptir.

Bir başka polarografik teknikte de birinde numune, diğesinde de yalnız destek elektrolit çözültisi bulunan iki hücre ile paralel çalışır. Subraktif DC polarografisi adı verilen bu teknik çift ışın yollu spektrofotometrelerdeki avantajlara sahiptir. Maddenin olmadığı, yalnız destek elektrolitin bulunduğu hücredeki akım, numune hücresindeki akımdan çıkarılır. Böylelikle hem destek elektrolitteki safsızlıklardan gelen artık akım hem de kapasitif akım yok edilmiş olur. Ancak bu tekniğin en zor tarafı her iki damlayan cıva elektrodunun senkronizasyonunu sağlamaktır. Ayrıca diğere deneysel zorluklar nedeni ile bu teknikte fazla kullanılmaz.

2.4.2 Puls Polarografisi

2.4.2.1 Normal Puls Polarografisi

Normal polarografide bir cıva damlasının oluşma ve kopma süresi içerisinde uygulanan potansiyel değişimi çok düşük olduğu için (2 – 3mV) potansiyel sabit kabul edilir. Puls polarografisinde ise damla ömrü sonuna doğru potansiyel pulsları uygulanır ve oluşan akım ölçülür. Puls uygulaması iki farklı şekilde olabilir. Birincisinde başlangıç potansiyeli temel alınarak her damla ömrü sonunda artan genlikli pulslar uygulanır. Her puls uygulanmasından sonra başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu metot normal puls polarografisi (NPP) adını alır.

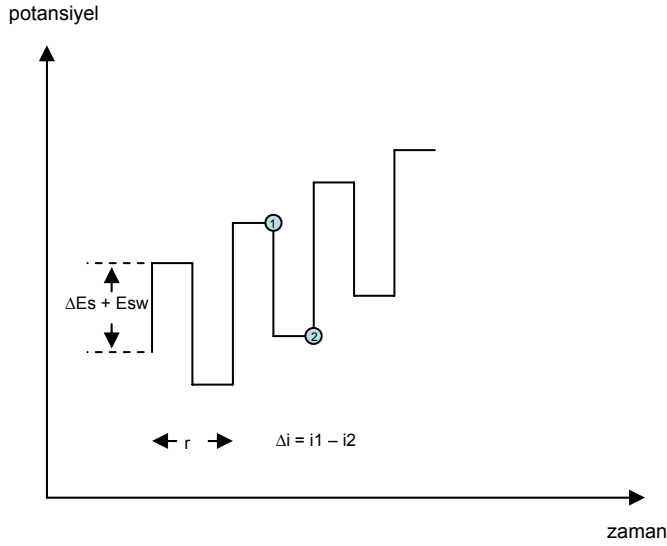
2.4.2.2. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Diferansiyel puls polarografisinde normal polarografideki artan DC voltajına damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. İkisi arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik şeklinde çıkar. Pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir ve E_p şeklinde gösterilir. Pik potansiyeli $E_{1/2}$ civarındadır

2.4.2.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa bir sürede elde edilir. Damlayan cıva elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi

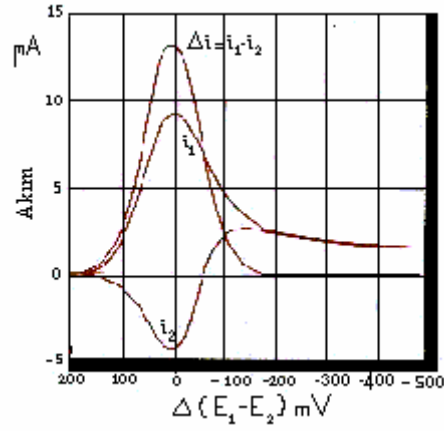
içinde, yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Kare dalga voltametri asılı cıva damla elektrodu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır.



Şekil 2.5. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur.

Şekil 2.5.'te kare dalga voltametri yönteminde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu eşit olup, bu yaklaşık 5 ms civarındadır.

Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı (ΔE_s) genellikle 10/n mV, pulsun büyüklüğü ($2 E_{sw}$) ise genelde 50/n mV dur. Sistemin bu şartlar altında çalıştırılması 20 Hz'lik puls frekansına karşılık gelir ve bu durumda 1V'luk bir tarama 0,5 sn'de yapılır. Yöntemde akım pulsun pozitif (1) ve negatif (2) kısmının sonuna doğru iki kez ölçülmekte ve bunların farkı alınmaktadır. Genellikle voltamogramlarda bu akımların farkı (Δi) grafiğe geçirilmektedir. Bununla ilgili voltamogram Şekil 2.6.'da görülmektedir. Bu fark derişimle doğru orantılıdır. Elde edilen pik potansiyeli de dc'deki yarı dalga potansiyeline karşılık gelir. Bu yöntemde tayin sınırları $10^{-7} - 10^{-8}$ M arasındadır (Yıldız ve Genç, 1993; Skoog ve ark., 2000; Smyth ve ark.,1992).



Şekil 2.6. Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı. i_1 : ileri doğru akım
 i_2 : geriye akım Δi : net akım

Bu yöntemde ölçülen difüzyon sınır akımı

$$I_d = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}}(t^1 - t_p) \text{ eşitliği ile verilir.} \quad (2.24)$$

Burada;

t^1 : Akım ölçümünün yapıldığı zaman

t_p : Pulsun uygulanmaya başladığı zaman'dır.

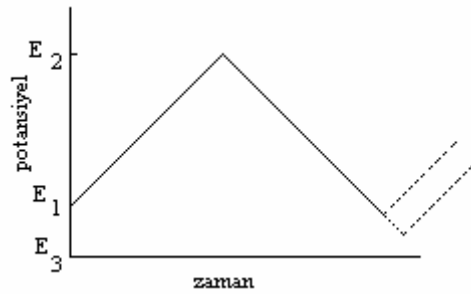
Kare dalga yöntemleri temel olarak üç şekilde uygulanır. Bunlar Barker, Osteryoung ve Kalousek yöntemleridir. Barker kare dalga voltametri / polarografisi kare dalganın en basit şeklidir. Bu formda dalga bir rampa yada merdiven şeklinde olup simetrik bir kare dalga ile sinüzoidal alternatif akım voltametrisinin uygulanmasıyla oluşmuştur. Kalousek kare dalga voltametri / polarografisi (Heyrovsky tarafından isimlendirilmiştir) kare dalganın sadece ters yarı devirlerindeki akımın ölçülmesiyle elde edilen daha küçük frekanslı (5 Hz) yöntemleri için uygulanmaktadır. En çok kullanılan kare dalga yöntemi ise Osteryoung'tır. Bu yöntem diğerlerinden, uygulanan puls periyodunun (λ), yarı puls yüksekliğinin (E_{sw}) ve uygulanan her puls sonunda potansiyelin artması ile farklılık

gösterir (Christie ve ark., 1977; Turner ve ark., 1977; Uslu ve Özkan, 2002; Demircigil ve ark., 2002).

2.4.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Mesela 5 mV/s tarama hızında damla süresi 1 s ise bir damla ömrü esnasında potansiyeldeki değişme 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100–200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik metot dönüşümlü voltametri (CV) adını alır.

CV'de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Potansiyel taraması E_1 ve E_2 arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir.



Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametri uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Gerek LSV'de gerekse CV'de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV/s'den birkaç yüz V/s'ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir.

CV'de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden

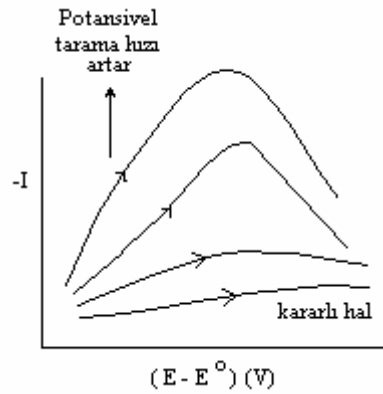
kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir. CV’de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir.

Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözültide yalnız O maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği kararlı halde olduğu gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale geçer. Potansiyel tarama hızı arttırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 2.8.’den görüleceği gibi tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar. Bunun neden böyle olduğu, O maddesinin konsantrasyon-potansiyel profilinden anlaşılabilir.



Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi

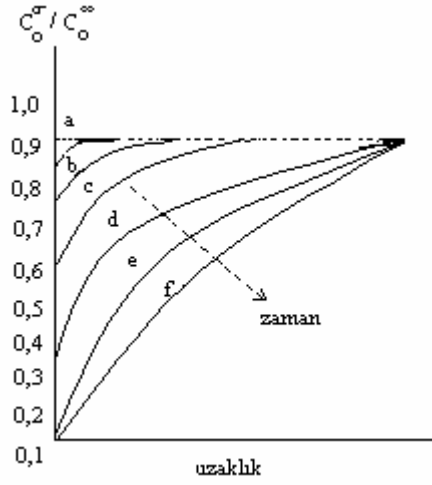
Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst Difüzyon Tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada

konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için C_o^σ / C_R^σ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_o^σ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

$$E = E^o - (RT / nF) \ln (C_R^\sigma / C_o^\sigma) \quad (2.26)$$

Bunun sonucunda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım da sabitleşir.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve E ile C_o^σ / C_R^σ ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. Onun indirgenebileceği potansiyele ulaşıldığı zaman yüzey konsantrasyonu çözeltili konsantrasyonuna eşittir ($C_o^\sigma = C_R^\sigma$). O'nun indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki O konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Bu fark sebebi ile elektrot yüzeyi ile ana çözeltili arasında konsantrasyon gradienti meydana gelecektir. Bu gradient etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bunun sonucunda akım oluşacaktır (Şekil 2.9.a). Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonu çözeltideki değerine göre daha da azalacaktır. Bu durumlar Şekil 2.9.b, c, d ve e eğrilerinde görülmektedir. Nihayet belli bir potansiyelde O'nun elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır ($C_o^\sigma = 0$) (Şekil 2.9.).



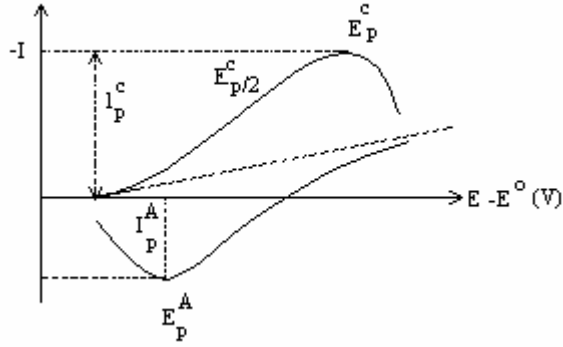
Şekil 2.9. Elektrot yüzeyinde O konsantrasyonunun zaman ve uzaklığa göre değişimi

- a) $E^0 + 90 \text{ mV}$
- b) $E^0 + 50 \text{ mV}$
- c) E^0
- d) $E^0 - 28 \text{ mV}$
- e) $E^0 - 128 \text{ mV}$
- f) $E^0 - 280 \text{ mV}$

Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür ve bu nedenle akım fazladır. Elektrot yüzündeki O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında I-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E^0 değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği

kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiliye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonunun CV voltagramı Şekil 2.10.'daki gibidir.



Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi

CV'de pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak $D_o = D_R = D$ kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = -0,4463 nF (nF / RT)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.27)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C'de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = - (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.28)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm²

D : Difüzyon katsayısı, cm²/s

v : Tarama hızı, V/s

C_o^∞ : O' nun ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm³

Görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

CV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Eğer $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orjinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kıstaslar şunlardır.

1. $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 59/n \text{ mV}$

2. $| E_p - E_{p/2} | = 59/ n \text{ mV}$

3. $| I_p^A / I_p^C | = 1$

4. $I_p \propto v^{1/2}$

5. E_p, v 'den bağımsızdır

6. E_p 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$ 'dir.

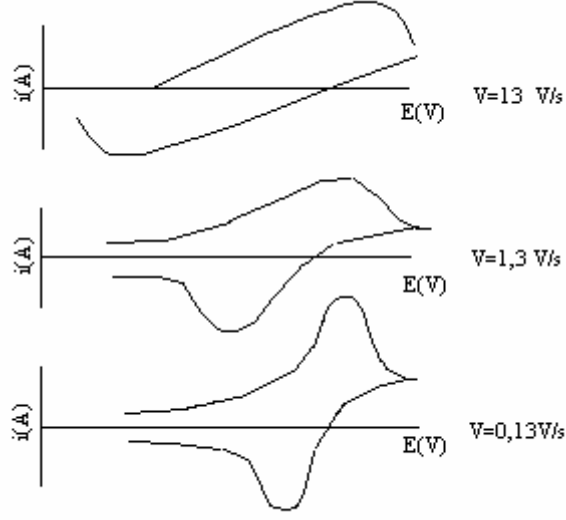
Bir sistemin tersinir olması için yukardaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Bir veya bir kaç geçerli değilse sistem tersinir değildir. I_p ve E_p 'nin v ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden biri veya birkaçı geçerli değilse elektrot reaksiyonu ya tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir.

Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı le

aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder.



Şekil 2.11. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun CV voltamogramının potansiyel tarama hızı ile değişmesi

Fick' in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözümlerse tersinmez sistemin 25 °C' de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = - (2,99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\infty)^{1/2} C_0^\infty D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2.29)$$

Burada n_∞ aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik Akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. İlaveten transfer katsayısının karekökü ile doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının 1 olduğu durumda eğer $\alpha_c=0,5$ ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75,8' i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi ters tarama pikinin (anodik pikin) gözlenmemesidir. Ancak unutmamak gerekir ki bunun tersi her zaman doğru değildir. Yani anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Mesela elektron basamağını takip eden

çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda da aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_p^C , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda E_p^C , v ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^C = K - (2,3RT / 2\alpha_C n_\alpha F) \log v \quad (2.30)$$

Bu eşitlikte, $K = E_e^\circ (RT / \alpha_C n_\alpha F) [0,78 - (2,3 / 2) \log (\alpha_C n_\alpha FD / k_s^2 RT)]$ dir. Yani tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C ' de $30 / \alpha_C n_\alpha$ mV' dur. Ayrıca dalganın şeklindeki değişme kriteri olarak alınan $|E_p - E_{p/2}|$ kaymasında farklıdır.

$$|E_p - E_{p/2}| = (48 / \alpha_C n_\alpha) \text{ mV} \quad (25^\circ\text{C}' \text{ de}) \quad (2.31)$$

Dolayısıyla E_p^C ve $|E_p - E_{p/2}|$ kaymalarından $\alpha_C n_\alpha$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir.

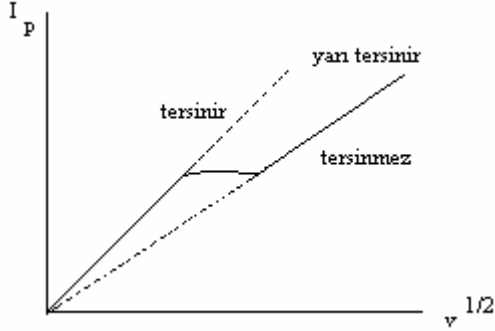
Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Ters tarama piki gözlenmez.
2. $I_p^C \propto v^{1/2}$
3. E_p^C kayması 25°C ' de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30 / \alpha_C n_\alpha$ ' dir.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_C n_\alpha)$ mV' dur. 25°C ' de.

Sistem yarı tersinir ise, yani akım hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise k_s değeri :

$$0,3 v^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm/s aralığındadır.}$$

Bu durumda I_p 'nin $v^{1/2}$ ile grafiği Şekil 2.12.'deki gibidir.



Şekil 2.12. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi

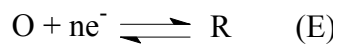
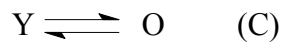
Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1. $|I_p|$, $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. $|I_p^A / I_p^C| = 1$ 'dir. (Eğer $\alpha_C = \alpha_A = 0,5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.
4. E_p^C , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir metottür. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışılır.

CE mekanizması:

Bir elektrot reaksiyonunda elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır.



Bu mekanizmaya en iyi örnek formaldehidin indirgenmesidir. Formaldehit, sulu çözeltilerinde çoğunlukla elektroaktif hidrate şekilde bulunur. Böyle bir çözeltide akım, elektroaktif monohidrat şeklin formaldehite dönüşmesi olan dehidratasyon reaksiyonunun hızı ile belirlenir.

Böyle bir CE mekanizmasında C basamağının hızı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım saf kinetik kontrollüdür. Bu durumda CV de pik gözlenmez. Bunun yerine kararlı haldeki gibi DC polarogramına benzer bir akım-potansiyel eğrisi gözlenir. Yani akım değişen potansiyelle belli bir sınır değerine ulaşır. Bu sınır akımından aşağıdaki formüle göre kimyasal reaksiyonun hız sabitleri hesaplanabilir.

$$I_L = -nFC_y D^{1/2} K (k_F + k_b)^{1/2} \quad (2.32)$$

Bu eşitlikte K kimyasal basamağın denge sabitidir. Eğer kimyasal reaksiyonun hızı çok yüksek ise CV voltamogramı normal difüzyon kontrollü elektron aktarım reaksiyonununki ile aynı olacaktır (Tersinir durum). Orta derecede hızlarda CV voltamogramının (özellikle katodik voltamogramın) şekli tersinir voltamogramdan farklı olacaktır.

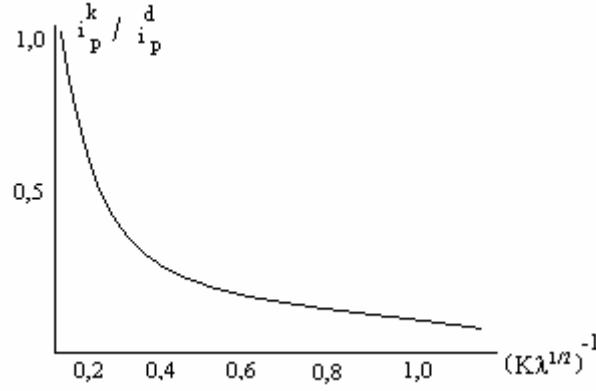
Bir elektrot reaksiyonu CE mekanizmasına göre yürüyorsa aşağıdaki kriterler geçerli olur.

1. Tarama hızı arttıkça $I_p^C / V^{1/2}$ azalır.
2. $| I_p^A / I_p^C |$ oranı v ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.

CE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonunun kinetik verilerinin bulunması için çalışma eğrilerinden yararlanılır. Nicholson ve Shain tarafından teorik voltamogramlar çizilerek çalışma eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrinin eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$i_p^k / i_p^d = 1 / [1,02 + (0,471 / K\lambda^{1/2})] \quad (2.33)$$

Bu eşitlikte i_p^k , kinetik; i_p^d , difüzyon akımı, $\lambda = [(k_F + k_b) / v] RT / nF$ ' dir. i_p^k / i_p^d , nin $[K_f \lambda^{1/2}]^{-b}$ parametresine göre çalışma grafikleri aşağıdaki şekildedir.



Şekil 2.13. CE mekanizmasına göre yürüyen bir reaksiyonun CV'de kinetik parametrelerinin bulunacağı Nicholson ve Shain çalışma eğrisi.

Deneyel olarak i_p^k bulunur ve deneyel i_p^k / i_p^d hesaplanır (i_p^d , düşük tarama hızlarında kinetik komplikasyonun olmadığı durumdaki deneyel sınır akımıdır.). sonra çalışma grafiğinden (Şekil 2.13.) $K \lambda^{1/2}$ ve buradan da kinetik sabitler hesaplanabilir.

Eğer C mekanizmasında elektron aktarım basamağı tersinmez ise CV' de anodik pik gözlenmez. Bu durum için ise ampirik olarak Nicholson ve Shain tarafından aşağıdaki eşitlik bulunmuştur.

$$i_p^k / i_p^d = 1 / [1,02 + (0,531 / K \lambda_i^{1/2})] \quad (2.34)$$

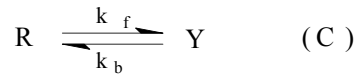
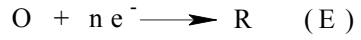
Burada $\lambda_i = [(k_F + k_b) / v] RT / \alpha_c n_\alpha F$ ' dir. Aynı şekildedir tersinir elektron aktarımında olduğu gibi çalışma eğrilerinden kinetik parametreler bulunabilir.

Bazen iki elektroaktif tür dengede bulunabilir ve bunlardan biri daha pozitif potansiyelerde gözlenebilir. Böyle bir durumda CV'de iki pik gözlenir ve pik yükseklikleri oranı potansiyel tarama hızına bağlı olarak değişir. Tarama hızı

düştükçe birinci pikin yüksekliği artar ve bu artıştan yukarıdaki gibi yalnız bir elektroaktif türün davranışlarından bulunduğu gibi kinetik parametreler bulunabilir.

EC mekanizması:

EC mekanizmasında elektron aktarım basamağını bir kimyasal basamak takip eder:



Organik elektrokimyada çok rastlanan bu mekanizmanın CV voltamogramı E ve C basamaklarının bağıl hızları ile değişir. En basit şeklinde E basamağı tamamen tersinmezdir ve bu durumda kimyasal basamağın CV voltamogramları üzerine etkisi gözlenmez ve kimyasal reaksiyonun kinetik verileri incelenemez. Elektrot reaksiyonu tersinmez bir $O + n e^{-} \longrightarrow R$ reaksiyonu gibi incelenir ve böyle bir durumda 25 °C' de;

1. Anodik pik yoktur.
2. $I_p^C, v^{1/2}$ ile doğru orantılıdır.
3. Tarama hızındaki 10 kat artışta $\Delta E_p^C = 30 / \omega_C n \alpha$ mV' dur.
4. $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\omega_C n \alpha)$ mV' dur.

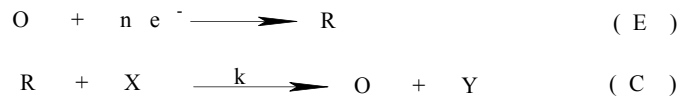
Eğer E basamağı hızlı (tersinir) ve C basamağının k_1 değeri büyük ise bu sefer elektrot reaksiyonu tersinir E basamağından ibarettir. Anodik pik gözlenmez ve tersinir CV kriterleri bu duruma daha uygun olur.

Eğer E basamağı tersinir, C basamağı tersinmez ise anodik pik gözlenir. Ancak bu pikin büyüklüğu kimyasal reaksiyonun hızına bağlıdır. Kimyasal reaksiyon hızlı ise düşük tarama hızlarında R çözeltiye difüzlenererek elektrot yüzeyinden uzaklaşacağından anodik pik tespit edilemez. Tarama hızı arttırılırsa anodik pik ortaya çıkar ve bu pikin yüksekliği artan tarama hızıyla artar. EC mekanizmasının tersinirlik kriterleri aşağıdaki gibidir.

1. $| I_p^A / I_p^C | < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1 ' e yaklaşır.
2. $I_p^C / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.
3. E_p^C , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
4. Artan v ile E_p^C negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v ' deki 10 kat artış (reaksiyon birinci dereceden ise) $30/n$ mV kaymaya neden olur. Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma $19/ n$ mV' dur.

Katalitik Mekanizma

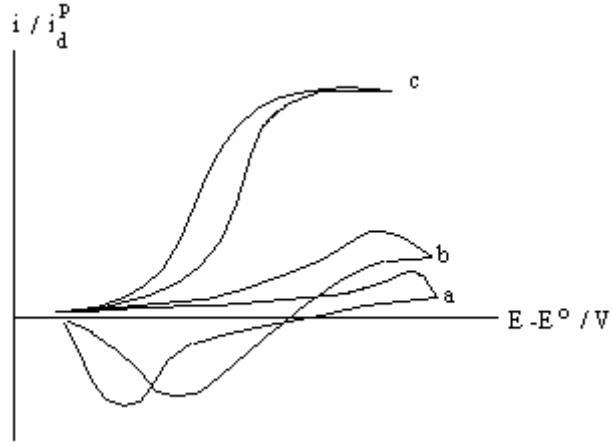
Katalitik mekanizma EC mekanizmasının özel halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten (veya yükseltgendikten) sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur;



Kimyasal reaksiyon ikinci dereceden ise bu mekanizmanın aydınlatılması çok karmaşıktır. Bu nedenle ortamda bulunan X 'in konsantrasyonu, O 'nun konsantrasyonundan çok yüksek tutularak pseudo (yalancı) birinci dereceye dönüştürülür. Yani $C_X^\infty \gg C_O^\infty$ şartı sağlanır.

Eğer E basamağı tersinir ise K 'nın küçük veya v ' nin büyük olduğu durumda kimyasal reaksiyonun bir etkisi olmaz ve tersinir bir durum gözlenir. Hız sabiti büyük veya v küçük ise ortamda O konsantrasyonu yüksek olacağından Randles-Sevcik eşitliğinden beklenen daha büyük bir katodik akım gözlenir. Tarama hızı düştükçe $I_p^C / v^{1/2}$ oranı da artar ve pik belirsizleşir. Sınır durumda I_p^C tarama hızına bağlı olmaktan çıkar ve bir plato bölgesi gözlenir. Aşağıdaki şekilde normalize edilmiş teorik CV voltamogramları farklı değerleri için çizilmiştir.

$$\lambda = (k C_X^\infty / v) (RT / nF)$$



Şekil 2.14. Katalitik mekanizma için teorik CV voltamogramları. Akım pik akımına göre normalize edilmiştir.

- a) $\lambda = 0,04$
- b) $\lambda = 0,4$
- c) $\lambda = 3,16$

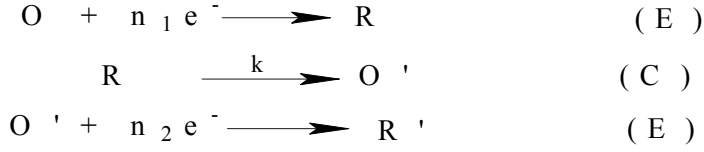
Plato bölgesindeki akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikte olduğu gibidir.

$$I_L = -nFC_0^\infty (DkC_x^\infty)^{1/2} \quad (2.35)$$

I_L' nin deneysel değerinden k hesaplanabilir. Katalitik mekanizmanın test kriterleri aşağıdaki gibidir. Bu mekanizma tarama hızının azalmasıyla $I_p^C / v^{1/2}$ oranı artan tek mekanizmadır.

1. $| I_p^C / v^{1/2} |$ oranı v arttıkça azalır.
2. I_p^C , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
3. I_p^C değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.
4. $| I_p^A / I_p^C | < 1$ dir.

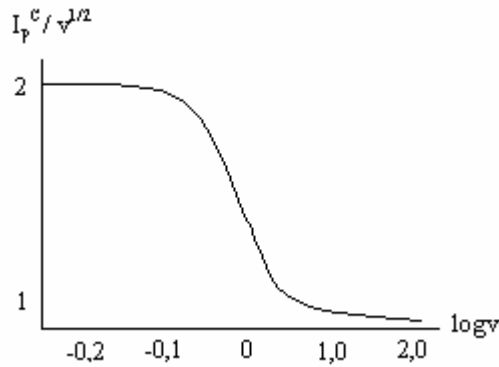
ECE mekanizması:



Bu mekanizmada ilk indirgenmeyi takiben, oluşan R maddesi bir kimyasal reaksiyonla yine indirgenebilen O maddesine dönüşür. Organik elektrokimyada birden fazla elektron aktarımının yer aldığı reaksiyonlarda çok gözlenen bir mekanizmadır.

Yalnız katodik pik göz önüne alınırsa eğer k büyükse, başka bir ifade ile kimyasal reaksiyonun hızı kütle transfer hızına göre daha büyükse elektrot reaksiyonu $(n_1 + n_2)$ elektronlu tek indirgenme şeklinde gözlenecektir. Bu mekanizmada tarama hızı artınca gözlenen elektron sayısı (n_{APP}) , $(n_1 + n_2)$ 'den n_1 'e doğru azalacaktır. Bu değişimler anodik ve daha sonraki piklerde gözlenir.

Eğer sistemde birinci taramanın $|I_p^C / v^{1/2}|$ değerleri v veya $\log v$ 'ye göre grafiğe geçirilirse ($n_1 = n_2 = 1$ için) aşağıdaki eğri elde edilir (Şekil 2.15.).



Şekil 2.15. $|I_p^C / v^{1/2}|$ 'nin $\log v$ 'ye karşı grafiği ile CV'de ECE mekanizmasının incelenmesi

Yavaş tarama hızlarında kütle transferi de yavaştır ve bu nedenle iki elektron aktarımına tekabül eden pik akımı gözlenir. Yüksek tarama hızlarında ise tersinir bir

elektron transferine karşılık gelen akım gözlenir. Kimyasal reaksiyonun hız sabiti $| I_p^C / v^{1/2} |$ değerinin $\log v$ 'ye karşı çizilen grafiğinden bulunabilir. Bu mekanizma için Nicholson ve Shain aşağıdaki eşitliği türetmişlerdir.

$$I_p^C / v^{1/2} = - \pi^{1/2} F C_0^\infty (D n F / RT)^{1/2} \{ n_1 \chi C_0^\infty + n_2 \varnothing C_0^\infty \} \quad (2.36)$$

χ ve \varnothing değerleri (kRT / nFv) 'ye göre tablolar halinde verilmiştir. Deneysel $I_p^C / v^{1/2}$ değerlerinden curve fitting yaparak k hesaplanabilir.

Bir elektrot reaksiyonunun ECE mekanizması olabilmesi için aşağıdaki kriterleri taşıması gerekir.

1. $| I_p^C / v^{1/2} |$ değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $| I_p^C / v^{1/2} | (\text{düşük } v) > | I_p^C / v^{1/2} | (\text{yüksek } v)$ ' dir.

2. $| I_p^A / I_p^C |$ oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

2.4.4. Sıyırma Metotları

Sıyırma metotları başlangıç basamağı yaygın ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal metodu kapsar. Bütün bu işlemlerde analit genellikle karıştırılan bir çözeltilde önce bir mikroelektrot üzerine biriktirilir. Bir süre sonra hassas bir şekilde ölçülen elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit daha önceden anlatılan voltmetrik yöntemlerden biri ile tayin edilir. Analizin bu ilk basamağında analit mikroelektrot yüzeyinden çözülür ve sıyırılır; bu yüzden bunlara sıyırma metotları adı verilir. Anodik sıyırma metotlarında mikroelektrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak, analitin ilk haline tekrar yükseltildiği sıyırma basamağında ise anot olarak davranır. Katodik sıyırma metotlarında ise; mikroelektrot biriktirme sırasında bir anot sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirilme işlemine uğrar, yani mikroelektrot yüzeyindeki analit konsantrasyonu yığın çözeltildeki konsantrasyonundan çok daha büyüktür.

2.6. Voltametrik Teknik Kullanılarak Yapılmış İlaç Analizlerine Örnekler

Yapılan literatür taramalarımızda PAP'ın elektrokimyasal indirgenme özelliği, ilaçlarda ve biyolojik sıvılarda (idrara veya serum gibi) tayiniyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden kaynak araştırmasında genel olarak voltametrik tekniklerle ilgili birkaç ilaç analizine örnekler verilmiştir.

2.6.1. Salozosülfapiridin ve Biseptol Bileşenlerinin Cıva Elektrotta Elektroanalitik Çalışması

Kotoucek ve arkadaşları (1996), damlayan cıva ve statik damla elektrotta klasik, doğru akım (DC) polarografisi ve hızlı taramalı diferansiyel puls voltametrisini (FSDPV) kullanarak sulu ortamda çeşitli pH değerlerinde iki sülfonamid; salozosülfapiridin(I) ve sülfamethoksazol(II) ve trimethoprim(III) 'in voltametrik davranışlarını incelemişlerdir. II'nin indirgenmesini radikal bir mekanizmayla güçlkle gerçekleştirmişlerdir. III'ün indirgenmesi için ise, son ürün olarak di ya da tetra-hidropirimidin türevini elde etmek amacı ile asitliğe bağlı 2 ya da 4 elektron metodunu kullanmışlardır. Bu maddelerin tayinini FSDPV ve adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV) ile gerçekleştirmişlerdir. Tayinin ortamın pH'sına bağlı olduğunu, ayrıca model örneklerdeki 60 ng/mL'den az konsantrasyonlar için orantılı standart sapmaların %5' den küçük olduğunu ve regrasyon eğrilerinden hesaplanan tayin sınırlarının 0,2 - 0,5 ng/mL aralığında olduğunu bulmuşlardır. Bunlara ilave olarak tabletlerde de I ve III'ü tayin etmişler ve sonuçların imalatçıların elde ettikleri bilgilerle uyumlu olduğunu bulmuşlardır.

2.6.2. Aktifleştirilmiş Camı Karbon Elektrotta Ornidazol' ün İndirgenmesi ve İlaçlarda Tayini

Özkan ve arkadaşları (1997), yeni bir ön işlemle aktifleştirilmiş camı karbon elektrotta ordinazolun elektrokimyasal indirgenmesini çalışmışlardır. Akım yoğunluğu ve potansiyele pH, konsantrasyon, tarama hızı ve çözücü yapısının (sulu ortam, su-organik çözücü karışımı) ve yüzey bastırıcının etkisini araştırmışlardır. 0,2 M H₂SO₄ ve asetat tamponunda sırasıyla 4x10⁻⁶- 6x10⁻⁴ ve 6x10⁻⁶- 6x10⁻⁴ M konsantrasyon aralığında doğrusal kalibrasyon eğrileri elde etmişlerdir. Bu tekniği ordinazolun farklı ilaç formlarında tayini için kullanmışlardır.

2.6.3. Sarbutamol, Fenoterol ve Metaproterenol' ün Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Karbon Pasta Elektrotlarda Voltametik Çalışması

Boyd ve arkadaşları (1994), modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş karbon pasta elektrotlarda 3 önemli β -agonist ilacın elektrokimyasal çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Bu bileşiklerin boş karbon pasta elektrotta, yüksek potansiyellerde keskin pikler vererek tersinmez olarak yükseltgendiğini bulmuşlardır. İkincil yükseltgenme pikini pH = 6'nın üzerinde gözlemişler ve her bileşik için 2 farklı konsantrasyonda hız belirleme adımını incelemişlerdir. Ayrıca kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak ilaçlardan geri kazanım çalışmaları da yapmışlardır.

3. METARYEL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan Kimyasal ve Biyolojik Maddeler

Bu çalışmada, H₂SO₄ (Reidel de Haen, % 96), HNO₃ (Merck, % 65), CH₃COOH (Reidel de Haen, % 100), H₃PO₄ (Carlo Erba, % 35), H₃BO₃ (Merck), NaOH (Reidel de Haen), NaH₂PO₄ (Reidel de Haen), Na₂HPO₄ (Reidel de Haen), alümina, penazopridin hidroklorür (PAP) ve azo-gantrisin (Roche İlaç Firması), argon gazı (% 99.99 saflıkta), insan idrarı ve deiyonize su kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Voltamogramlar, Metrohm 757 VA Trace Analyzer cihazları ile alındı. Voltametrik ölçümler; karbon pasta elektrot ($\phi = 3$ mm) çalışma elektrotu, platin tel yardımcı elektrot Ag/AgCl (KCl 3 M) referans elektrotlarından oluşan üçlü elektrot sisteminde yapıldı. pH ölçümleri, Metrohm 744 model pH-metre ile yapıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su, Sartorius Arium model ultra pure water systems'den elde edildi.



Şekil 3. VA 757 Voltametri Cihazı

3.2. Yöntem

Öncelikle çalışılan ilaç etken maddenin (penazopridin hidroklorür (PAP) çözünürlüğü belirlendi ve seçilen çözücüde günlük 1×10^{-3} M'lık stok çözeltisi hazırlandı. Britton-Robinson (BR) tamponu, asetat tamponu, fosfat tamponu ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi gibi destek elektrolit çözeltileri hazırlanarak, tampon çözeltilerin pH ayarlamaları yapıldı. Hazırlanan destek elektrolitlerde, penazopridin hidroklorür'ün (PAP) indirgenme özelliği; Osteryoung kare dalga voltametri (OSWV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile incelendi. Voltamogramlar, oksijeni uzaklaştırmak için çözeltiden 3 dakika argon gazı geçirildikten sonra alındı. Pik akımına ve pik potansiyeline pH etkisi araştırıldı ve bulunan deneysel sonuçlara göre, çalışma ortamı belirlendi.

Seçilen çalışma ortamında; pik akımına ve pik potansiyeline tarama hızının etkisi ise, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelendi. Elde edilen CV sonuçlarına göre, tarama hızının kare kökü ile pik akımı ($v^{1/2}-i_p$); tarama hızı ile pik akımının logaritmik ($\log v - \log i_p$) ve tarama hızı ile pik potansiyeli ($v - E_p$) değişim grafikleri çizilerek, bu grafiklerin eğimlerinden akım türü belirlendi.

Aynı ortamda, OSWV tekniği ile konsantrasyon-pik akımı (C-i); değişimi incelendi. Elde edilen sonuçlara göre kalibrasyon grafiği çizilerek, doğrusallığın gözlemlendiği konsantrasyon aralığı belirlendi.

Kalibrasyon grafiğindeki en düşük konsantrasyonun bir üstündeki konsantrasyonda tekrarlanan ölçümler alındı. Buradan elde edilen sonuçlara göre; standart sapma değeri (s) hesaplandı. Bu değer uygun eşitliklerde kullanılarak, belirme sınırı (LOD; Limit of Dedection) ve tayin alt sınırı (LOQ; limit of quantification) bulundu.

Yöntemin geçerliliği için; penazopridin hidroklorür (PAP) içeren ticari tablettten penazopridin hidroklorür'ün (PAP) geri kazanım çalışmaları yapıldı. Ayrıca bu tablette, penazopridin hidroklorür (PAP) miktarı belirlendi.

Penazopridin hidroklorür'ün (PAP) voltametik tayini için önerilen OSWV tekniği standart ilave yöntemi kullanılarak insan idrarına uygulandı. Elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğiminden yararlanılarak geri kazanım miktarları hesaplandı.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. PAP'ın Çözünürlüğünün Belirlenmesi

PAP'ın farklı çözücülerde çözünürlüğü araştırıldı ve deiyonize su ile tamamen çözüldüğü belirlendi. Tüm PAP çözeltileri deiyonize su ile hazırlandı.

4.2. Destek Elektrolitlerin Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

4.2.1. BR Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

Litrelik balonjojeye, 2,47 g H_3BO_3 konularak bir miktar deiyonize suda çözüldü. Üzerine 2,3 mL CH_3COOH ve 2,71 mL H_3PO_4 ilave edildi ve hacim deiyonize su ile litreye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 0,04 M BR tamponundan 100 mL'lik örnekler alındı ve Çizelge 4.2.1'deki hacimlerde 0,2 M NaOH ilave edilerek istenilen pH'lardaki BR tamponları hazırlandı.

Çizelge. 4.2.1. 0,04 M BR Tamponunda pH ayarlamaları

BR Tamponu (mL)	NaOH (mL)	pH	BR Tamponu (mL)	NaOH (mL)	pH
100	8,0	2,09	100	61	8,04
100	19	3,06	100	69	9,05
100	24	4,01	100	79	10,05
100	35	5,07	100	83	11,02
100	42	6,06	100	100	12,00
100	53	7,02	100	-	-

4.2.2. Asetat Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

100 mL'lik balonjojeye, bir miktar deiyonize su konularak üzerine 1,14 mL CH_3COOH ilave edildi ve hacim deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan 0,2 M CH_3COOH çözeltilisinden 20 mL'lik kısımlar alındı ve Çizelge 4.2.2'deki hacimlerde 0,2 M NaOH ilave edilerek istenilen pH'lardaki asetat tamponları hazırlandı.

Çizelge 4.2.2. 0,2 M Asetat tamponunda pH ayarlamaları

CH₃COOH (mL)	NaOH (mL)	pH
20	1,5	3,60
20	9,5	4,52
20	18,0	5,60

4.2.3. Fosfat Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

100 mL'lik balonjojeye 0,092 g NaH₂PO₄.H₂O konularak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve hacim deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı. Başka bir 100 mL'lik balonjojeye 1,19 g Na₂HPO₄.2H₂O konularak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve hacim yine deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan 0,067 M'lık çözeltilerden çizelge 4.2.3'deki hacimlerde CH₃COOH ve NaOH karıştırılarak istenilen pH'lardaki fosfat tamponları elde edildi.

Çizelge 4.2.3. 0,067 M Fosfat tamponunda pH ayarlamaları

NaH₂PO₄ (mL)	Na₂HPO₄ (mL)	PH
10,0	0,00	4,41
9,50	0,50	5,57
7,00	3,00	6,42
2,00	8,00	7,28
0,25	9,75	8,19

4.3. PAP'ın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Voltametrik Tayini

PAP'ın günlük 1×10^{-3} M'lık stok çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden uygun hacimler alınıp deiyonize su ile PAP'ın istenilen konsantrasyonlarda seyreltik çözeltileri yapıldı. PAP'ın indirgenip indirgenmediğini araştırmak amacı ile; 5×10^{-5}

M'lık çözeltisi asidik, nötr ve bazik bölgede seçilen farklı destek elektrolitlerde, 0,5 ile -0,5 V arasındaki katodik bölgede karbon pasta elektrot kullanarak Osteryoung Kare Dalga Voltametri (OSWV) ve Dönüşümlü Voltametri (CV) voltamogramları çözeltiden 3 dakika argon gazı geçirildikten sonra alındı.

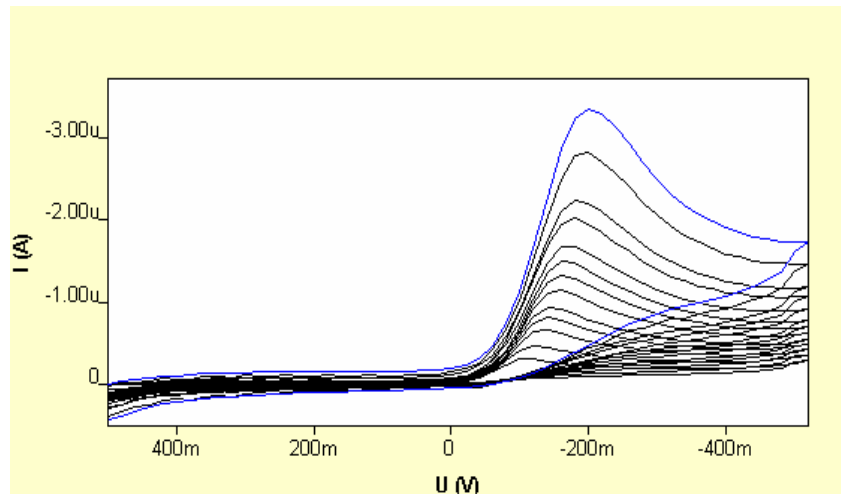
4.3.1. Çalışma Ortamının Belirlenmesi

PAP'ın indirgenliği tespit edildikten sonra, optimum şartları belirlemek amacı ile tüm destek elektrolitlerde OSWV tekniği kullanılarak pik akımının ve pik potansiyelinin pH (1 birimlik aralıklarla) ile değişimi incelendi (Şekil, 5.1.a ; Şekil, 5.1.b).

Çizelge 5.1.' de elde edilen verilere göre; çalışma ortamı olarak 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi seçildi.

4.3.2. Akım Türünün Belirlenmesi

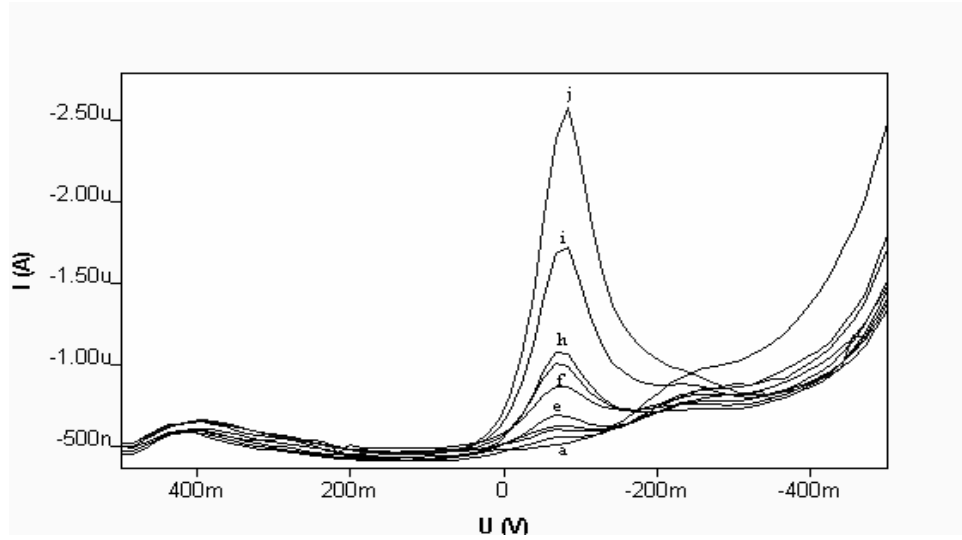
1,0 x10⁻³ M PAP'ın 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde, CV tekniği ile 10-1000 mVs⁻¹ tarama hızlarındaki voltamogramları alındı. Pik akımına ve pik potansiyeline tarama hızının etkisi incelendi. Akımın difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını belirlemek için, $v^{1/2}$ - i_p ; $\log v$ - $\log i_p$; v - E_p grafikleri çizildi (Şekil 5.2.a., Şekil 5.2.b., Şekil 5.2.c). Grafiklerin eğimlerinden akımın difüzyon kontrollü olduğu bulundu ve diğer çalışmalar buna göre yapıldı.



Şekil 4.1. 2,5x10⁻⁵ M PAP'ın 10-1000 mV/s tarama hızı aralığındaki CV ile voltamogramı

4.3.3. Analitik Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi

PAP'ın 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde, 2,5x10⁻⁸-2,5x10⁻⁶ M konsantrasyon aralığında, her bir konsantrasyon için aynı çözelti içinde OSWV tekniği ile 3'er tekrar yapılarak voltamogramları alındı. Elde edilen C ve i değerlerine göre doğrusallığın gözlemlendiği kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 5.3) ve analitik konsantrasyon aralığı 2,5x10⁻⁸-2,5x10⁻⁶ M olarak belirlendi. Kalibrasyon grafiğinden korelasyon katsayısı (r) ve eğim bulundu (Çizelge 5.3).



Şekil 4.2. OSWV tekniği ile PAP'ın konsantrasyon-pik akımı değişimi

- a) Destek elektrolit (0,5 M H₂SO₄, pH 0,51); b) 2,5x10⁻⁸; c) 5,0x10⁻⁸; d) 7,5x10⁻⁸; e) 1,0x10⁻⁷; f) 2,5x10⁻⁷; g) 5,0x10⁻⁷; h) 7,5x10⁻⁷; i) 1,0x10⁻⁶; j) 2,5x10⁻⁶ M PAP.

4.3.4. Belirleme Sınırı (LOD) ve Alt tayin sınırı (LOQ) Parametrelerinin Hesaplanması

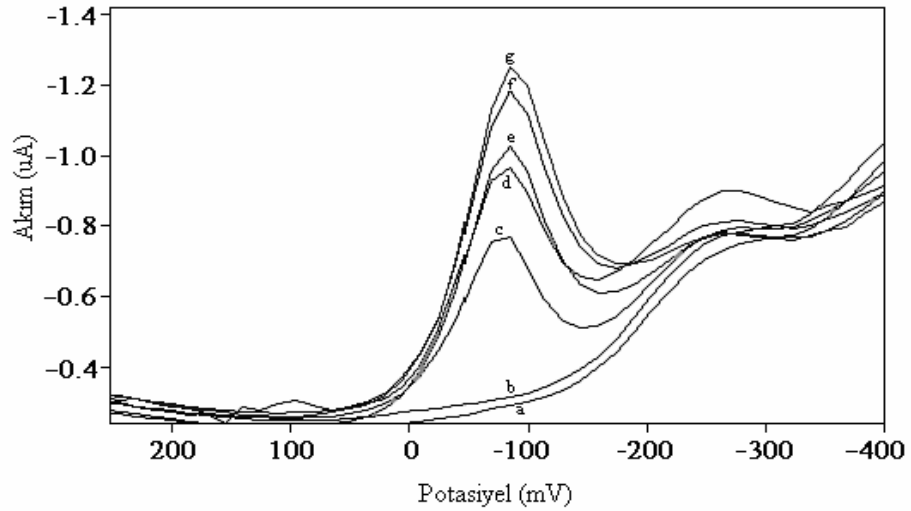
Kalibrasyon grafiğindeki en düşük değer için bir üstteki PAP konsantrasyonunda (5x10⁻⁸), 4 ayrı çözeltide 3'er tekrar yapıldı. Buradan elde edilen birbirine yakın 5 akım değeri seçildi. Bu değerlerin ortalaması alındı ve standart sapma (s) hesaplandı. Bu değer kullanılarak 3s/m formülünden LOD, 10s/m formülünden ise LOQ bulundu (Çizelge 5.3).

4.3.5. Azo-Gantrisin Tabletlerinden PAP'ın Geri Kazanımı

Geri kazanım çalışmaları, geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğini kontrol etmek amacı ile yapıldı. Bunun için; PAP'ın piyasa preparatı olan azo-gantrisin tabletlerinden (Her bir tablet 50 mg PAP içerir) 10 tablet tartılıp tabletler toz haline getirilerek azo-gantrisinin 1×10^{-3} M PAP içeren stok çözeltisi hazırlandı ve $2,5 \times 10^{-6}$ M (kalibrasyon grafiğindeki en yüksek konsantrasyon) PAP içeren çözeltiliye, konsantrasyonu yine $2,5 \times 10^{-6}$ M olacak şekilde azo-gantrisin ilave edilerek 5 tekrar yapıldı. Ölçüm sonunda eklenen PAP miktarı ile bulunan PAP miktarları kıyaslanarak, PAP'ın % geri kazanımları hesaplandı. 5 deneyin ortalaması alındı (Çizelge 5.4).

4.3.6. PAP'ın İdrarda Miktarının Belirlenmesi

Voltametrik hücreye 9,4 mL 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinden konularak voltamogramı alındı (destek). Üzerine 600 μ l 1:9 (idrar: deiyonize su) oranında seyreltilen idrar çözeltisinden ilave edilerek voltamogramı alındı (idrar destek). Daha sonra sırasıyla 1×10^{-4} M PAP içeren idrar çözeltisinden 100 μ l ve 1×10^{-4} M PAP çözeltisinden 4 kez 50 μ l ilave edilerek her ilaveden sonra voltamogramları alındı ve kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 5.4. ve Çizelge 5.5.).

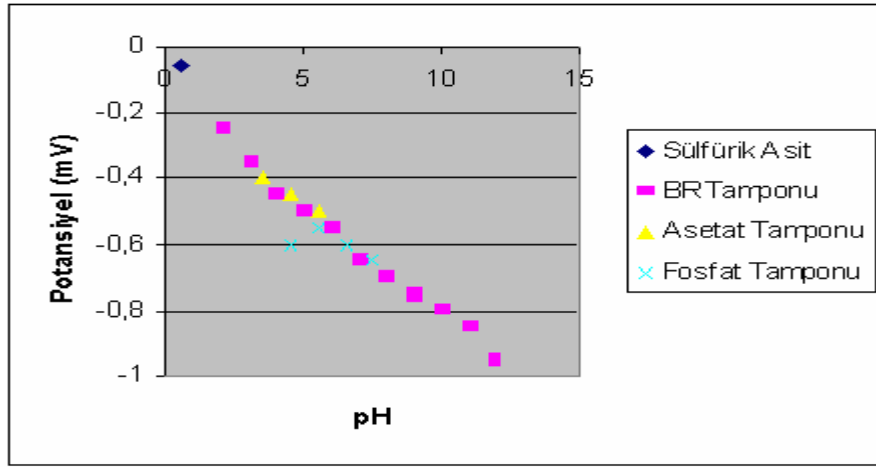


Şekil 4.3. PAP'ın insan idrarındaki voltamogramları a) Destek ($0,5 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$); b) a + 0,6 μ L seyreltilmiş idrar (1mL idrar + 9 mL deiyonize su); c) $9,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ idrarlı PAP; d) $4,9 \times 10^{-6}$; e) $9,8 \times 10^{-6}$; f) $1,5 \times 10^{-5}$; g) $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ PAP

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

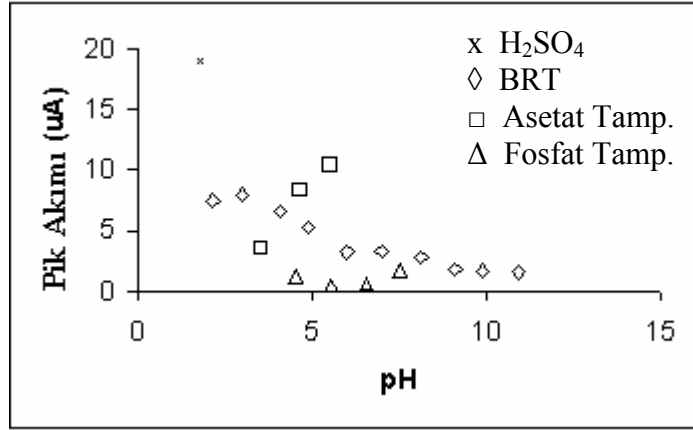
Bu çalışmada PAP adlı ilaç etken maddenin, BR, asetat, fosfat tamponları ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi gibi destek elektrolitlerde, karbon pasta elektrot kullanarak OSWV ve CV teknikleri ile elektrokimyasal davranışı incelendi.

PAP'ın indirgenip indirgenmediğini araştırmak amacı ile asidik, nötr ve bazik bölgede seçilen farklı destek elektrolitlerde OSWV tekniği ile alınan voltamogramlarda yaklaşık -60 mV civarında tek pik, CV tekniğinde ise yine -60 mV civarında tersinmez bir pik gözlemlendi. Asidik pH'daki pik akımının daha yüksek olduğu belirlendi. Bu ön verilere göre; PAP'ın indirgendiği optimum şartları belirlemek amacı ile tüm destek elektrolitlerde OSWV tekniği kullanarak pik akımının ve pik potansiyelinin pH (1 birimlik aralıklarla) ile değişimi incelendi (Şekil, 5.1.a; Şekil, 5.1.b).



Şekil 5.1.a. 2,5x10⁻⁵ M PAP'ın pik potansiyeline pH etkisi

Ep-pH grafiğine bakıldığında; BR, asetat ve fosfat tamponlarında, pH arttıkça pik potansiyelinin negatif değerlere kaydığı gözlemlendi. pH arttıkça pik potansiyelinin negatife kayması, indirgenmenin zorlaştığını ve elektrot reaksiyonunda hidrojen iyonlarının da yer aldığını göstermektedir.



Şekil 5.1.b 2,5x10⁻⁵ M PAP'ın pik akımına pH etkisi

İp-pH grafiğine göre; çalışılan tamponlarda pH arttıkça, pik akımının azalması da asidik bölgede indirgenmenin kolaylaştığını, dolayısı ile elektrot reaksiyonunda hidrojen iyonlarının yer aldığı diğer bir göstergesidir.

OSWV tekniği ile elde edilen pH-*i*_p değişiminden elde edilen verilere göre çalışma ortamı belirlendi (Çizelge 5.1.).

Çizelge 5.1. 2,5x10⁻⁵ M PAP'ın Farklı Destek Elektrolitlerdeki Voltametrik Verileri

Destek elektrolit	Konsantrasyon (M)	Çalışılan pH aralığı	Seçilen pH	Ep (mV)	Ip (µA)
Sülfürik asit	0,500	0,51	0,51	-55	30,1
BR Tamponu	0,040	2,12- 12	2,12	-254	24,7
Fosfat Tamponu	0,067	4,53- 7,52	4,53	-601	18,6
Asetat Tamponu	0,200	3,51-5,51	3,51	-393	20,2

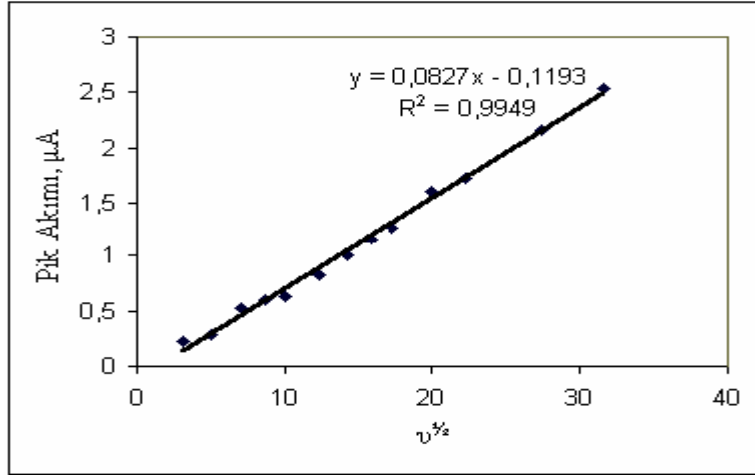
Çizelge 5.1'deki verilere göre; çalışma ortamı olarak -60 mV civarında en belirgin, keskin pikin ve maksimum akımın gözlemlendiği 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi seçildi.

Akım türünü belirlemek amacı ile; 2,5x10⁻⁵ M PAP'ın, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde CV tekniği ile 10-1000 mVs⁻¹ arasındaki tarama hızlarında alınan voltamogramlarından elde edilen akım ve potansiyel değerlerinin tarama hızı ile değişimi incelendi (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2. $2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde tarama hızı ile akım ve potansiyel değişimi

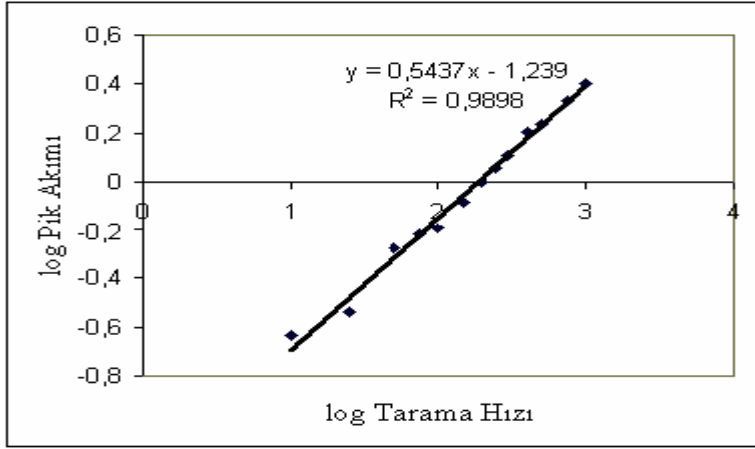
Tarama Hızı (mV/s)	$v^{1/2}$	log v	I_p (μA)	Log i_p	E_p (V)
10	3,15	1,00	-0,578	-0,23	-0,00595
25	5,00	1,40	-1,37	0,13	-0,0258
50	7,07	1,70	-2,01	0,30	-0,0357
75	8,66	1,87	-2,82	0,45	-0,0456
100	10,00	2,00	-3,45	0,54	-0,0555
150	12,25	2,18	-4,53	0,66	-0,0655
200	14,14	2,30	-5,33	0,73	-0,0754
250	15,84	2,40	-6,03	0,78	-0,0754
300	17,32	2,48	-6,31	0,80	-0,0853
400	20,00	2,60	-7,61	0,88	-0,0952
500	22,36	2,70	-8,98	0,95	-0,0952
750	27,38	2,88	-11,1	1,05	-0,105
1000	31,60	3,00	-14,6	1,16	-0,115

Çizelge 5.2'deki verilere göre, $v^{1/2}-i_p$; $\log v-\log i_p$; $v-E_p$ grafikleri çizildi (Şekil 5.2.a, Şekil 5.2.b, Şekil 5.2.c).



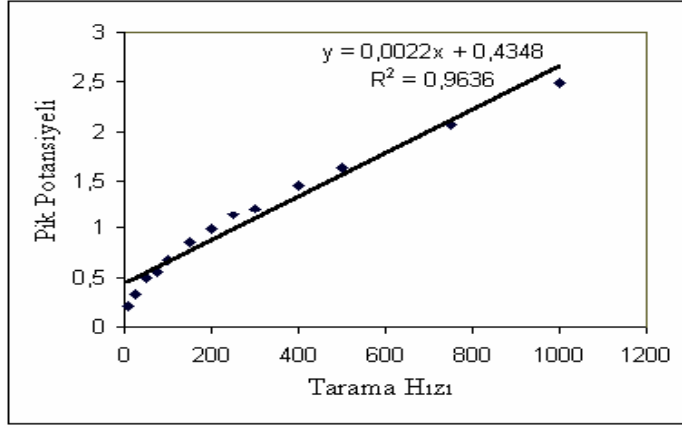
Şekil. 5.2.a. $2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın 0,5 M H_2SO_4 çözeltisindeki $v^{1/2}$ - i_p grafiği

İndirgenme pik akımının, hızın karekökü ile doğrusal olarak artmasından elde edilen $v^{1/2}$ - i_p grafiğinin eğimi, 0,0827 (korelasyon katsayısı, $r = 0,9974$) olarak bulundu. Korelasyon katsayısının 1'e yakın olması, akımın difüzyon kontrollü olduğunun önemli bir göstergesidir.



Şekil. 5.2.b. $2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın 0,5 M H_2SO_4 çözeltisindeki $\log v$ - $\log i_p$ grafiği

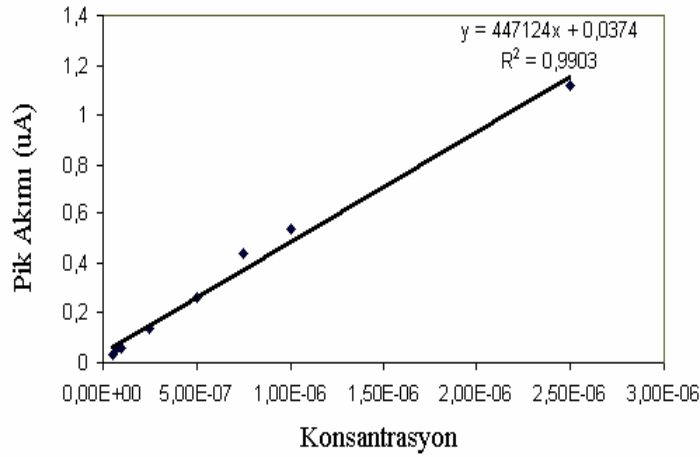
$\log v$ - $\log i_p$ grafiğinin eğiminin 0,5437 (0,5 civarında) bulunması da çözeltideki ideal davranışları (akımın difüzyon kontrollü olduğunu) göstermektedir (Demircigil ve ark., 2002).



Şekil 5.2.c. $2,5 \times 10^{-5}$ M PAP'ın $0,5$ M H_2SO_4 çözeltisindeki $v-E_p$ grafiği

$v-E_p$ grafiğinde, pik potansiyelinin tarama hızı ile kayması ise elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunun bir göstergesidir.

Analitik konsantrasyon aralığını belirlemek için; PAP'ın $2,5 \times 10^{-8}$ - $2,5 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında, $0,5$ M H_2SO_4 çözeltisinde OSWV tekniği ile alınan voltamogramlarından elde edilen C ve i_p değerlerine göre doğrusallığın gözlemlendiği kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. PAP'ın $0,5$ M H_2SO_4 çözeltisindeki $C-i_p$ grafiği

Kalibrasyon grafiğinin eğimi $4,47 \times 10^5$ korelasyon katsayısı ise, $0,996$ bulundu. Böylece analitik konsantrasyon aralığı $2,5 \times 10^{-8}$ - $2,5 \times 10^{-6}$ M olarak belirlendi. Bu kalibrasyon aralığındaki en düşükten bir üstteki konsantrasyonda (5×10^{-8} M) yapılan

tekrarlardan elde edilen akım değerlerinin standart sapması (s); $1,12 \times 10^{-3}$ olarak hesaplandı. LOD; $7,5 \times 10^{-9}$ M, LOQ ise; $2,5 \times 10^{-8}$ M olarak bulundu (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3. PAP'ın OSWV Yöntemi İle Elde Edilen Analitik Tayin Parametreleri

Parametreler	Sonuçlar
Potansiyel (mV)	-60
Kalibrasyon Aralığı (mol L ⁻¹)	$2,5 \times 10^{-8}$ - $2,5 \times 10^{-6}$
Eğim ($\mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$)	$4,77984 \times 10^5$
Eğimin Bağıl Standart Hatası	$\pm 4,1214 \times 10^5$
Kayma (nA)	$3,66 \times 10^{-2}$
Kaymanın Bağıl Standart Hatası	$\pm 1 \times 10^{-3}$
Korelasyon Katsayısı, r	0,996
Ölçüm Sayısı (n)	5
LOD (Belirme Sınırı)(mol L ⁻¹)	$7,5 \times 10^{-9}$
LOQ (Tayin Alt Sınırı) (mol L ⁻¹)	$2,5 \times 10^{-8}$
Pik Akımının Tekrarlanabilirliği (% Bağıl Standart Hata)	$7,5 \times 10^{-8}$ için 4,1 ve $1,0 \times 10^{-6}$ için 3,1

Geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğini kontrol etmek amacı ile yapılan, azo-gantrisin tabletlerinden PAP'ın geri kazanım çalışmalarında Çizelge 5.4' deki sonuçlar elde edildi.

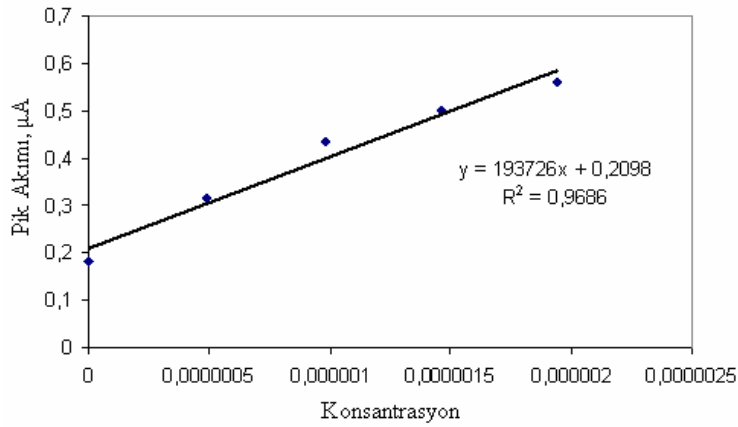
Çizelge 5.4. Azo-Gantrisin tabletlerinden PAP'ın geri kazanım çalışmaları

(5 deneyin ortalaması)

Belirtilen Miktar (mg)	50,00
Bulunan Miktar (mg)	50,70
Bağıl Standart Hata (%)	1,88
Doğruluktan Sapma (%)	1,48
Eklenen (mg)	2,50
Bulunan (mg)	2,53
Geri Kazanım (%)	101,2
Geri Kazanımın % Bağıl Standart Hatası	3,3
Doğruluktan Sapma (%)	1,20

Voltametik yöntemin geçerliliği için PAP'ın ilaca uygulama ve ilaçtan geri kazanım çalışmalarında elde edilen sonuçlardan ve voltamogramlardan, ilaç katkı maddelerinin yöntemlerimizi etkilemediği sonucuna varıldı.

PAP'ın voltametik tayini için önerilen OSWV tekniği standart ilave yöntemi kullanılarak idrara başarıyla uygulandı. PAP'ın insan idrarındaki voltamogramlarından elde edilen C ve i_p değerlerine göre doğrusallığın gözlemlendiği kalibrasyon grafiği Şekil 5.4.'de verilmiştir.



Şekil 5.4. PAP'ın insan idrarındaki kalibrasyon grafiği

İdrar örneklerinden PAP'ın geri kazanım miktarları idrar kalibrasyon grafiğinin eğiminden yararlanarak hesaplandı (Çizelge 5.5.). Önerilen tekniklerle PAP'ın idrardaki kantitatif tayini sadece idrar örneklerinin seyreltilmesini içerir ve bu nedenle zamandan tasarruf sağlar.

Çizelge 5.5. PAP'ın OSWV Tekniğiyle İdrardaki Kantitatif Tayini

Parametreler	Sonuçlar
Eklenen PAP (mol L ⁻¹)	9,90 x 10 ⁻⁷
Ölçüm Sayısı (n)	10
Bulunan PAP (mol L ⁻¹)	1,01x 10 ⁻⁶
Ortalama Geri Kazanım (%)	102,00
Bağıl Standart Hata (%)	4,16
Doğrulukta Sapma (%)	2,02

SONUÇ

Bu çalışmada; PAP adlı ilaç etken maddenin elektrokimyasal indirgenme özelliklerinden yararlanılarak kantitatif tayini için osteryoung kare dalga voltametri (OSWV) yöntemi geliştirildi.

Geliştirilen voltametrik yöntem ile PAP'ın ticari ilaçlar ve insan idrarındaki miktarı belirlendi. Ayrıca uygulanan tekniğin doğruluğunu belirlemek için PAP'ın ticari ilaç formundan geri kazanım çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlardan ilaç katkı maddelerinin uygulanan yöntemleri etkilemediği sonucuna varıldı.

Geliştirilen voltametrik yöntemler; ekonomik, hızlı ve duyarlı olması, az miktarda numune ile çalışılması ve ayırma gibi zaman alıcı işlemlere gerek duyulmadan analiz yapılabilmesi gibi üstünlükleri nedeni ile HPLC, UV gibi spektroskopik yöntemlere göre tercih edilebilir. Ayrıca geliştirilen voltametrik yöntemler ilaçların ve insan idrarı gibi biyolojik sıvıların rutin analizlerinde de rahatlıkla uygulanabilir.

ÖZET

Bu çalışmada, Penazopridin hidroklorür (PAP) adlı etken maddenin elektrokimyasal özelliği voltametrik yöntemler ile karbon pasta elektrot kullanılarak incelendi. Optimum şartları belirlemek için PAP'ın elektrokimyasal indirgenme özelliği farklı destek elektrolitlerde osteryoung kare dalga voltametri (OSWV) metodu ile çalışıldı. PAP'ın keskin pikinin ve maksimum akımının gözlemlendiği 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi destek elektrolit olarak seçildi. Pik akımına ve pik potansiyeline pH ve tarama hızının etkisi osteryoung kare dalga voltametri (OSWV) ve dönüşümlü voltametri teknikleri (CV) ile incelendi. OSWV tekniği ile elde edilen pik akımı-konsantrasyon grafiğinden; konsantrasyon doğrusallık aralığı ($2,5 \times 10^{-8}$ - $2,5 \times 10^{-6}$ M) belirlendi. Bu grafikten yararlanılarak belirme sınırı ve tayin alt sınırı hesaplandı.

Azo-Gantrisin ticari ilaç tabletlerinde PAP'ın miktarı belirlendi. Uygulan voltametrik tekniğin doğruluk ve kesinliğini kontrol etmek amacıyla yine Azo-Gantrisin ticari ilaç tabletlerinde ve insan idrarında PAP'ın geri kazanım çalışmaları yapıldı.

SUMMARY

In this study, the electrochemical properties of active compound is called Penazopridin hydrochloride (PAP) was investigated by using carbon paste electrode. The electrochemical reduction was studied in different supporting electrolytes by osteryoung square wave voltammetri technique (OSWV) to determine optimum experiment condation. Because of sharp peak and maxium current of PAP was obtained in 0,5 M H₂SO₄ solutions was selected as supporting electrolyte. The effect of pH and scan rate on peak current and peak potential were investigated by OSWV and cyclic voltammetry (CV) techniques. The linerity range of concentration was found as $2,5 \times 10^{-8}$ - $2,5 \times 10^{-6}$ M from the peak current-concentration curve obtained by OSWV technique. Using this curve, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) was calculated.

The quantitafication of PAP was determined in Azo-Gantrisin commercial drug tablet. To check accuracy and precision of applied voltametric technique recovery studies were made of PAP in Azo-Gantrisin drug tablet and human urine.

KAYNAKLAR

- Adams, R.N., Mc Clure, J.H., Morris, J.B., 1958. Chrono – Potentiometric Studies at Solid Electrodes. *Anal. Chem.*, 30, s. 471
- Biryol, İ., Kabasakaloğlu, M., Şentürk, Z., 1989. Investigation of Mechanism of The Electrochemical Oxidation of Bamipine Hydrochloride by Voltammetry. *Analyst*, 114, s. 181 – 184
- Bond, A.M., 1980. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Brezina, M., Zuman, P., 1958. *Polarography in Medicine. Biochemistry and Pharmacy*, Interscience Publishers, New York, s. 351 - 380
- Christie, J.H., Turner, J.A., Osteryoung, R.A., 1977. Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode Theory. *Anal. Chem.*, 49 (13), s. 1899 - 1913
- Demircigil, B.T., Özkan, S.A., Çoruh, Ö., Yılmaz, S., 2002. Electrochemical Behavior of Formoterol Fumarate and Its Determination in Capsules for Inhalation and Human Serum Using Differential – Pulse and Square Wave Voltammetry. *Electroanalysis*, 14 (2), s. 122 – 127
- Dermiş, S., Biryol, İ., 1990. Anodic Oxidation of Some Phenothiazine Derivatives on Pretrated Platinum and Ruthenium Electrodes. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 8, s. 999 – 1003
- Eggertsen, F.T., Weiss, F.T., 1956. Effect of Structure of Certain Amine Indicators on Oxidation Potential and Color Intensity on Oxidation. *Anal Chem.*, 28, s. 1000
- Fagan, D.T., Hu, I.F., Kuwana, T., 1985. Vacuum Heat Treatment for Activation of Glassy Carbon Electrode. *Anal. Chem.*, 57, s. 2759 – 2763
- Ferret ve Philips, 1985. *Studies in Polarography. The Rotating Platinum Electrode*. *Trans. Faraday Soc.*, 51, s. 390
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., 1990. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, London, Ellis Harwood Series in Physical Chemistry.

- Henden, E., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., 2001. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilimdalı, İzmir, s. 151 - 160
- Hershenhart, E., Mc Creedy, R.L., Knight, R.D., 1984. In Situ Cleaning and Activation of Solid Electrode Surface by Pulsed Laser Light. Anal. Chem., 56, s. 2256 – 2257
- Kabasakalian, P., Mc Glotten, J., 1958. Polarographic Oxidation of Phenothiazine Tranquilizers. Anal. Chem., 30, s. 471
- Kolthof, I.M., Tanaka, N., 1954. Rotated and Stationary Platinum Wire Electrode. Anal. Chem., 26, s. 632 - 636
- Kotoucek, M., Skopalova, J., Michalkova, D., 1997. Analytica Chimica Acta, 353, s. 61 –69
- Ommaty, R.; Vademecum Modern İlaç Rehberi, 2006, s. 359
- Özkan, S.A., Biryol, İ., Şentürk, Z., 1994. An Activation Method for Glassy Carbon Electrode. Tr. J. Chem., 18, s. 34 – 38
- Özkan, S.A., Şentürk, Z., Biryol, İ., 1997. Voltammetric Determination of Ornidazole in Pharmaceutical Dosage Forms Based on Reduction at An Activated Glassy Carbon Electrode. International J. of Pharm., 157, s. 137 – 144
- Panzer, R.E., 1972. Behaviour of Carbon Electrodes in Aqueous and Non – Aqueous System. J. Electrochem. Soc., s. 119 – 864
- Patriarche, G.J., Chateau – Gosselin, M., Vandenbalck, J.L., 1979. Polarography and Related Electroanalytical Techniques in Pharmacy and Pharmacology. Electroanalytical Chem., Vol. 11 Ed. J.A. Bard, New York: Marcel Dekker, s. 141 – 189
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1996. Principles of Instrumental Analysis. 4th Ed. Saunders College Publishing, New York, s. 538
- Skoog, D.A., Holler, F.J., West, D.M., 2000. Enstrümental Analiz İlkeleri 7. Baskı. Çeviri Editörleri Esmâ Kılıç ve Ark., Bilim Yayıncılık – Ankara, s. 489 –492
- Smyth, M.R., Vos, J.G., 1992. Analytical Voltammetry, Volume XXVII Elsevier Publications, N.Y.

- Şentürk, Z., Özkan, S.A., Uslu, B., Biryol, İ., 1996. Anodic Voltammetry of Fluphenazine at Different Solid Electrodes. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 15, s. 365 – 370
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., 2003. Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, s. 132 –144
- Turner, J.A., Christie, J.H., Vukovic, M., Osteryoung, R.A., 1977. Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode. *Experimental. Anal. Chem.*, 49 (13), s. 1904 – 1908
- Uslu, B., Özkan, S.A., 2002. Electrochemical Characterisation of Nefazodone Hydrochloride and Voltammetric Determination of the Drug Pharmaceuticals and Human Serum. *Anal. Chim. Acta*, 462, s. 49 – 57
- Wang, J., Hutchins, L.D., 1985. Activation of Glassy Carbon Electrodes by Alternating Current Electrochemical Treatment. *Anal. Chim. Acta.*, 167, s. 325 – 334
- Yıldız, A., Genç, Ö., 1993. Enstrümental Analiz. Hacettepe Üniversitesi Yayınları 1.Baskı, s. 352
- Zuman, P., Brezina, M., 1962. Polarographic Analysis in Pharmacy. Progress in Polarography. Vol. 2th Ed. P. Zuman, I.M. Kolthoff, New York, Intersence Publishers.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam, Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı ve Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Selahattin YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Araştırmalarımın yürütülmesi sırasında her türlü olanağı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yakup BARAN'a şükranlarımı sunarım.

Deneylerim sırasında yardım ve desteğini gördüğüm ÇOMÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Yrd. Doç. Dr.Yusuf DİLGİN' e ve Araş. Gör. Sultan YAĞMUR'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi manevi her türlü desteğini gördüğüm sevgili aileme ve Ozan ŞEVKETOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Meryem ÇITAK

ÖZGEÇMİŞ

Adı soyadı : Meryem ÇITAK
Doğum Yeri ve Yılı : BİNGÖL - 1982
Adres : Barbaros Mah. Mehtap Sok. Yıldız Evler Sit. B Blok D:8
ÇANAKKALE

Eğitim Durumu:

1988-1992 : Halil Rıfat Paşa İlkokulu – TOKAT
1992-1993 : Ömer Özkan İlköğretim okulu – İZMİR
1993-1996 : Havva Öziş Bakan Lisesi – İZMİR
1996-1999 : Karşıyaka Gazi Lisesi – İZMİR
1999-2004 : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü, Lisans – ÇANAKKALE
2005- : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Anabilim Dalı, Yüksek Lisans - ÇANAKKALE