



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEY MODİFİKASYONU YÖNTEMİ İLE ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN SEÇİCİ VE HASSAS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Nur İZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜZEY MODİFİKASYONU YÖNTEMİ İLE ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN SEÇİCİ VE HASSAS SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Nur İZİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2019, 83 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Dr. Öğr. Üyesi Melike BİLGİ KAMAÇ
Dr. Öğr. Üyesi Tuğçe GÖVER

Bu çalışmada, Askorbik Asit (AA) tayini için yeni bir yaklaşım önerilmiştir. Altın (Au) ve camsı karbon (GC) elektrot yüzeyleri L-cysteine ve *o*-fenilendiamin (*o*-PDA) ile modifiye edildi. Dönüşümlü voltametri düzeneğinde platin tel, Ag/AgCl ve katı elektrotlar; sırasıyla karşıt, referans ve çalışma elektrotu kullanılarak hazırlandı. Optimum koşulları belirlemek için elektrokimyasal deneyler farklı potansiyel aralıklarında, solventlerde, tarama hızlarında, döngülerde ve çeşitli pH'larda hazırlanan çözeltilerde gerçekleştirildi. Askorbik asit çözeltisi ve taze limon suyu içinde bir dizi modifiye elektrot analiz edildi. Ayrıca hazırlanan modifiye elektrotların yüzey özelliklerini incelemek amacıyla Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) ölçümleri yapıldı. Yapılan SWV analizleri ile modifiye edilmiş Au ve GC elektrotların, AA'ya duyarlılığı araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Altın Elektrot, Askorbik Asit, Camsı Karbon Elektrot, Dönüşümlü Voltametri, L-cysteine, Modifikasyon, o-Fenilendiamine.

ABSTRACT

MS THESIS

SELECTIVE AND SENSITIVE SENSOR DEVELOPMENT FOR ASCORBIC ACID DETECTION BY SURFACE MODIFICATION METHOD

Nur İZİ

SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMİSTRY

Advisor: Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL

2019, 83 Pages

Jury
Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL
Dr. Öğr. Üyesi Melike BİLGİ KAMAÇ
Dr. Öğr. Üyesi Tuğçe GÖVER

In this study, a new approach for the determination of Ascorbic Acid (AA) was proposed. Gold (Au) and glassy carbon (GC) electrode surfaces was modified with L-cysteine and *o*-phenylenediamine (*o*-PDA). In the cyclic voltammetry, platinum wire, Ag/AgCl and solid electrode were prepared using counter, reference and working electrode respectively. To determine optimum conditions, electrochemical experiments were performed at different potential ranges, solvents, screening rates, cycles and in solutions prepared at various pH. A number of modified electrodes were analyzed in ascorbic acid solution and fresh lemon juice. In addition, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy Dispersion X-Ray (EDX) measurements were performed to examine the surface properties of the modified electrodes. The sensitivity of the modified Au and GC electrodes to AA was investigated by SWV analysis.

Keywords: Gold Electrode, Ascorbic Acid, Glassy Carbon Electrode, Cyclic Voltammetry, L-cysteine, Modification, o-Phenylenediamine.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmam boyunca yardımlarını, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Tuğçe GÖVER'e,

Çalışmam boyunca gerek organik alanda gerekse yüzey ölçümleri alanında ve tedarik konusunda bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a, Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a ve Prof. Dr. Mustafa Özmen'e,

Bu tez çalışmasını 18201046 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini bana daima hissettiren babama, anneme ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler.

Nur İZİ

KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ..... **iii**

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

ŞEKİLLER VE TABLOLAR DİZİNİ ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Biyosensörler 2
1.2. Askorbik Asit (C Vitamini) 7
1.2.1. Askorbik asitin özellikleri 8
1.3. Elektrokimya 13
1.4. Voltametri 14
1.4.1. Voltametri Deneyinde Kullanılan Elektrotlar 14
. 1.4.2. Voltametri Çeşitleri 17
1.4.2.1. Puls voltametrisi 18
1.4.2.2. Diferansiyel puls voltametrisi 19
1.4.2.3. Kare dalga voltametrisi 19
1.4.2.4. Sıyırma voltametrisi 20
1.4.2.5. Doğrusal Taramalı voltametri 20
1.4.2.6. Dönüşümlü voltametri 21
1.5. Modifikasyon 23
1.5.1. Modifikasyon yöntemleri 23
1.6. Yüzey analizi 24
1.7. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) 25
1.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 28
1.9. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi 29

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **31**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **35**

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 35
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 36
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması 38
3.4. Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi 38

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA **40**

4.1. Yalın Elektrotların Yüzey Testleri 40
4.1.1. Au elektrot için yüzey testleri 40
4.1.2. GC elektrot için yüzey testleri 41

4.2. Au Elektrotun L-Cysteine Çözeltisi ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 42
4.2.1. Optimum pH'ın belirlenmesi 43
4.2.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi 44
4.2.3. Optimum derişimin belirlenmesi 45
4.2.4. Uygun tarama hızının belirlenmesi 45
4.3. GC Elektrotun L-Cysteine Çözeltisi ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 46
4.3.1. Optimum pH'ın belirlenmesi 47
4.3.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi 48
4.3.3. Optimum derişimin belirlenmesi 49
4.3.4. Uygun tarama hızının belirlenmesi 49
4.4. Au Elektrotun o-PDA Çözeltisi ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 50
4.4.1. Optimum pH'ın belirlenmesi 51
4.4.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi 52
4.4.3. Optimum derişimin belirlenmesi 53
4.4.4. Optimum tarama hızının belirlenmesi 53
4.5. GC Elektrotun o-PDA Çözeltisi ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 54
4.5.1. Optimum pH'ın belirlenmesi 55
4.5.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi 56
4.5.3. Optimum derişimin belirlenmesi 57
4.5.4. Optimum tarama hızının belirlenmesi 57
4.6. Modifiye Elektrotlar ile Askorbik Asit Tayini 58
4.6.1. L-cysteine ile modifiye edilen elektrotların AA tayinindeki karakterizasyonu 58
4.6.2. o-PDA ile modifiye edilen elektrotların AA tayinindeki karakterizasyonu 60
4.7. Modifiye Edilen Elektrot Yüzeylerinin Taze Limon Suyu ve C Vitamini Tableti ile Karakterizasyonu 62
4.8. Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Karakterizasyonu 64
4.9. SEM ve TEM Analizleri 65
4.9.1. L-cysteine/Au elektrot analizleri 65
4.9.2. o-PDA/Au elektrot analizleri 66
4.9.3. L-cysteine/GC elektrot analizleri 67
4.9.4. o-PD/GC elektrot analizleri 68
4.10. EDX Analizleri 69
4.11. Modifiye Elektrotların SWV ile AA Analizi 73
4.12. Modifiye Yüzeylerin AA'de Seçiciliğinin Araştırılması 74
4.12.1. L-cysteine/Au elektrot analizleri 74
4.12.2. L-cysteine/GC elektrot analizleri 75
4.12.3. o-PDA/Au elektrot analizleri 76
4.12.4. o-PDA/GC elektrot analizleri 77

5. SONUÇ 78

KAYNAKLAR 80

ÖZGEÇMİŞ 83

KISALTMALAR ve SEMBOLLER

AA : Askorbik Asit
ACN : Asetonitril
Au : Altın
BR: Britton-Robinson Tampon Çözeltisi
CV : Dönüşümlü Voltametri
DMSO : Dimetil sülfoksit
DPV : Diferansiyel Puls Voltametrisi
E: Potansiyel
E_0: Standart Potansiyel
E_{pa} : Anodik pik potansiyeli
E_{pc} : Katodik pik potansiyeli
EDX : Enerji Dağıtıcı X-Işını
EIS : Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi
GA : Glutamik Asit
GC : Camsı Karbon
GLY : Glisin
I_p: Akım Yoğunluğu, A/cm^2
i_{pa} : Anodik pik akımı
i_{pc} : Katodik pik akımı
M : Molar
ms: Milisaniye
mV : Milivolt
mV/s : Tarama hızı, V/s
n: Mol sayısı
o-PDA : o-Fenilendiamin
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobisi
SV : Sıyırma Voltametrisi
SWV: Kare Dalga Voltametrisi
TBATBF : Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobisi
UA : Ürik Asit
V: Volt
µA : Akım

ŞEKİLLER ve TABLOLAR DİZİNİ

Şekil 1.1: Kimyasal sensörler için genel model

Şekil 1.2: Biyosensör tasarımının temel bileşenleri

Şekil 1.3: Farklı Kimyasal Sensör Modelleri

Şekil 1.4: Askorbik asitin kimyasal yapısı (C Vitamini)

Şekil 1.5: L-Askorbik Asitin dönüşümlü olarak dehidro-L-Askorbik asite okside olması

Şekil 1.6: Askorbik asit redoks döngüsü ve katabolik yollar

Şekil 1.7: (a) Askorbik asit sentezinden sorumlu olan yolun basitleştirilmiş şematik gösterimi ve (b) C vitamininin geri dönüşümü ve bozunmasında yer alan reaksiyonların sadeleştirilmiş şematik gösterimi

Şekil 1.8: Elektroanalitik uygulamaların şematik gösterimi

Şekil 1.9: Dönüşümlü voltametri düzeneği ve çalışma elektrot şekilleri

Şekil 1.10: (a) dönüşümlü voltametride kullanılan hücre ve elektrotlar ve (b) dönüşümlü voltametri voltamogramı

Şekil 1.11: Voltametri Çeşitleri

Şekil 1.12: Kare dalga voltametrisinde voltajın zamana göre değişimi

Şekil 1.13: Sıyırma voltametrisinin uyarma sinyali ve voltamogramı

Şekil 1.14: (a)Potansiyel-Zaman dalga formu ve (b) 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı

Şekil 1.15: Yüzey analizinin şematik gösterimi

Şekil 1.16: Lineer bir sistemdeki sinüzoidal akım yanıtı

Şekil 1.17: Lissajous Figürünün Kökeni

Şekil 1.18: Zaman sabitli Bode Grafiği

Şekil 1.19: SEM cihazının iç görüntüsü

Şekil 1.20: TEM cihazının iç görüntüsü

Şekil 1.21: TEM ve SEM cihazının çalışma prensibinin görüntüsü

Şekil 4.1: Yalın Au elektrotun referans elektroduna (Ag/Ag+) karşı ferrosen ile yüzey testi

Şekil 4.2: Yalın Au elektrotun referans elektrotuna (Ag/Ag+) karşı HCF ile yüzey testi

Şekil 4.3: Yalın GC elektrotun referans elektrotuna (Ag/Ag+) karşı ferrosen ile yüzey testi

Şekil 4.4: Yalın GC elektrotun referans elektrotuna (Ag/Ag^{+}) karşı HCF ile yüzey testi

Şekil 4.5: L-cysteine çözeltisi ile Au elektrot yüzeyinin +0,2/+1,5 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.6: L-cysteine'nin Au elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

Şekil 4.7: Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin ferrosen testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.8: Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.9: Farklı pH'lara sahip L-cysteine çözeltisiyle modifiye edilen elektrotun, 1 mM Ferrosen testlerinden elde edilen akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Şekil 4.10: pH'ı 7,0 olan L-cysteine çözeltisinin farklı döngülerde Au elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra ferrosen testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.11: Farklı derişimlerdeki L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrotun ferrosende analizi

Şekil 4.12: L-cysteine/Au elektrotun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.13: Au elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında L-cysteine çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.14: L-cysteine çözeltisinin GC elektrot yüzeyine -1,95/+1,9 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.15: L-cysteine'nin GC elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

Şekil 4.16: GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin ferrosen testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.17: GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.18: Farklı pH'lara sahip L-cysteine çözeltisiyle modifiye edilen elektrotun, Ferrosen testlerinden elde edilen akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Şekil 4.19: pH'ı 2,7 olan L-cysteine çözeltisinin farklı döngülerde GC elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra ferrosen testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.20: Farklı derişimlerdeki L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrotun ferrosende analizi

Şekil 4.21: L-cysteine/GC elektrotunun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.22: GC elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında L-cysteine çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.23: o-PDA çözeltisi ile Au elektrot yüzeyininin 0/+0,8 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.24: o-PDA'nin Au elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

Şekil 4.25: Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.26: Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin ferrosen testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.27: Farklı pH'lara sahip o-PDA çözeltisiyle modifiye edilen Au elektrotun, HCF ile analizi sonucu oluşan akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Şekil 4.28: pH'ı 5,0 olan o-PDA çözeltisinin farklı döngülerde Au elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra HCF testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.29: Farklı derişimlerdeki o-PDA ile modifiye edilen Au elektrotun HCF'de analizi

Şekil 4.30: o-PDA/Au elektrotunun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.31: Au elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında o-PDA çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.32: o-PDA çözeltisi ile GC elektrot yüzeyine -0/+0,8 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.33: o-PDA'nin GC elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

Şekil 4.34: GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.35: GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin ferrosende testinde elde edilen voltamogramları

Şekil 4.36: Farklı pH'lara sahip o-PDA çözeltisiyle modifiye edilen elektrotun, HCF testlerinden elde edilen akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Şekil 4.37: pH'ı 5,0 olan o-PDA çözeltisinin farklı döngülerde GC elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra HCF testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.38: Farklı derişimlerdeki o-PDA ile modifiye edilen GC elektrotun HCF'de analizi

Şekil 4.39: o-PDA/GC elektrotunun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.40: GC elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında o-PDA çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.41: L-cysteine ile modifiye Au elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisi içerisindeki voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

Şekil 4.42: L-cysteine ile modifiye GC elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisi içerisindeki voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

Şekil 4.43: Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin L-cysteine/Au elektroda karşı grafiği

Şekil 4.44: Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin L-cysteine/GC elektroda karşı grafiği

Şekil 4.45: AA çözeltisinin L-cysteine/Au elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

Şekil 4.46: AA çözeltisinin L-cysteine/GC elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

Şekil 4.47: o-PDA ile modifiye Au elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisine karşı voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

Şekil 4.48: o-PDA ile modifiye GC elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisine karşı voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

Şekil 4.49: Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin o-PDA/Au elektroda karşı grafiği

Şekil 4.50: Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin o-PDA/GC elektroda karşı grafiği

Şekil 4.51: AA çözeltisinin o-PDA/Au elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

Şekil 4.52: AA çözeltisinin o-PDA/GC elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

Şekil 4.53: L-cysteine/Au elektrotunun taze limon suyu ile analizi

Şekil 4.54: L-cysteine/Au elektrotunun C vitamini tableti ile analizi

Şekil 4.55: L-cysteine/GC elektrotunun taze limon suyu ile analizi

Şekil 4.56: L-cysteine/GC elektrotunun C vitamini tableti ile analizi

Şekil 4.57: o-PDA/Au elektrotunun taze limon suyu ile analizi

Şekil 4.58: o-PDA/Au elektrotunun C vitamini tableti ile analizi

Şekil 4.59: o-PDA/GC elektrotunun taze limon suyu ile analizi

Şekil 4.60: o-PDA/GC elektrotunun C vitamini tableti ile analizi

Şekil 4.61: L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş Au elektrotlarının Nyquist eğrisi

Şekil 4.62: L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş Au elektrotlarının Bode eğrisi

Şekil 4.63: L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının Nyquist eğrisi

Şekil 4.64: L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının Bode eğrisi

Şekil 4.65: L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin farklı boyutlardan görünümü

Şekil 4.66: o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin farklı boyutlardan görünümü

Şekil 4.67: L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin farklı açılardan görünümü

Şekil 4.68: o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin farklı açılardan görünümü

Şekil 4.69: L-cysteine/Au elektrot yüzeyindeki elementlerin EDX görüntüsü

Şekil 4.70: Elementlerin spektrumu

Şekil 4.71: L-Cysteine/GC elektrot yüzeyindeki elementlerin EDX görüntüsü

Şekil 4.72: Elementlerin spektrumu

Şekil 4.73: L-Cysteine/Au elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları

Şekil 4.74: L-Cysteine/GC elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları

Şekil 4.75: o-PDA/Au elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları

Şekil 4.76: o-PD/GC elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları

Şekil 4.77: pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin AA, GA, GLY ve UA' de analizinin voltamogramları

Şekil 4.78: pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.79: pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.80: pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.81: pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin AA,GA,GLY ve UA' de analizinin voltamogramları

Şekil 4.82: pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.83: pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.84: pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.85: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin AA,GA,GLY ve UA' de analizinin voltamogramları

Şekil 4.86: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.87: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.88: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.89: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin AA,GA,GLY ve UA' de analizinin voltamogramları

Şekil 4.90: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.91: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı

Şekil 4.92: pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

Tablo 1.1: Kimyasal Ve Biyokimyasal Sensörlerin Özellikleri Ve Yararları

Tablo 1.2: TEM ve SEM analizinin farkları

Tablo 3.1: L-cysteine maddesinin özellikleri

Tablo 3.2: *o*-Fenilendiamin maddesinin özellikleri

Tablo 3.3: AA maddesinin özellikleri

1. GİRİŞ

Kimyasal formülü ($C_6H_8O_6$) veya C vitamini adı verilen askorbik asit (AA) yapısal olarak glikoz ile ilgili altı karbonlu bir bileşiktir. Dönüştürülebilir iki bileşikten oluşur. Yani L-askorbik asit, indirgen bir madde ve oksitlenmiş türev olan L-dehidroaskorbik asit içerir. Kimyasal adı 2-okso-L-treo-heksono-1,4-lakton-2,3-enediol olarak bilinir (Moser U. 1990). Vücuttaki akut askorbik asit eksikliği, kırılgan kan damarlarına, bağ dokusu hasarına neden olur. Bu ölüm riskini arttırır. Askorbik asit, insanlarda metabolik fonksiyonlar için gerekli olan temel besinlerden biridir. Askorbik asit güçlü bir indirgeyicidir. Vücutta üretilen potansiyel olarak zararlı serbest radikalleri etkisiz hale getirme yeteneğine sahiptir. Antioksidan savunma sisteminde, bağışıklık ve enfeksiyonlara karşı direnci güçlendiren oldukça etkili bir vitamindir. Bazı çalışmalara göre, C vitamini DNA mutasyonlarını önler. Bu, kanser ve kronik hastalıkların tedavisinde önemlidir. Kromatografi, titrimetri, voltametri, potansiyometri vb. gibi askorbik asitlerin tayininde kullanılan pek çok yöntem vardır. Askorbik asit, elektrokimyasal olarak aktif bir vitamindir ve voltametrik yöntem kullanılarak belirlenmesi geleneksel elektrotlara göre potansiyelinin yüksek olması, tekrarlanabilirliği ve duyarlılığının yüksek olması nedeniyle dikkat çekmiştir. (Zheng X. 2009).

Modifiye edilmiş altın elektrotlar hassas ve seçicidir. AA'yı belirlemek için geliştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Elektrot seçimi, istenen potansiyelin büyüklüğüne bağlıdır. Bu potansiyel sistematik olarak değişir. Bu, elektrot yüzeyindeki oksidasyon ve indirgeme ile AA tayininin seçiciliğini ve hassasiyetini arttırır (Bisa 2015).

Bu çalışmada, modifiye edilmiş altın (Au) ve camsı karbon (GC) elektrot yüzeylerinin AA örneğine karşı dönüşümlü voltametri tekniği ile duyarlılığı ve seçiciliği incelenmiştir.

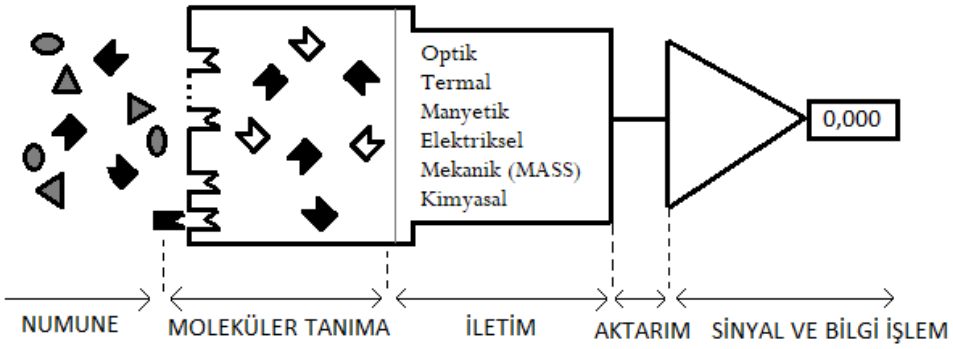
Çalışma sırasında kullanılan kimyasal ve diğer malzemelerin seçiminde özen gösterilmiş, kimyasal maddeler saf halde satın alındığından saflaştırmaya tabi tutulmamıştır. Malzemelerin daima temiz olması sağlanmıştır. Cihazların ise kalibrasyonuna her zaman dikkat edilmiştir. Bu itinalı çalışma neticesinde deneylerde kullanılan malzemelerin herhangi bir hata oluşturduğu düşünülmemektedir. Çalışma tamamıyla Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

1.1. Biyosensörler

Geçici bir taslakta IUPAC komisyonu tarafından desteklenen bir tanım şöyledir: Analitik kimyasal sensörler, kimyasal bileşiklere veya iyonlara selektif olarak ve geri dönüşümlü olarak cevap veren ve konsantrasyona bağlı olarak elektrik sinyalleri üreten minyatür transdüserlerdir. IUPAC Analitik Kimya Genel Komisyonu tarafından yeni bir taslak ile daha ayrıntılı ve daha genel bir tanımlama ile kimyasal sensörlerin geniş bir tanımı olduğunu vurgular. Bu taslak ise şöyledir;

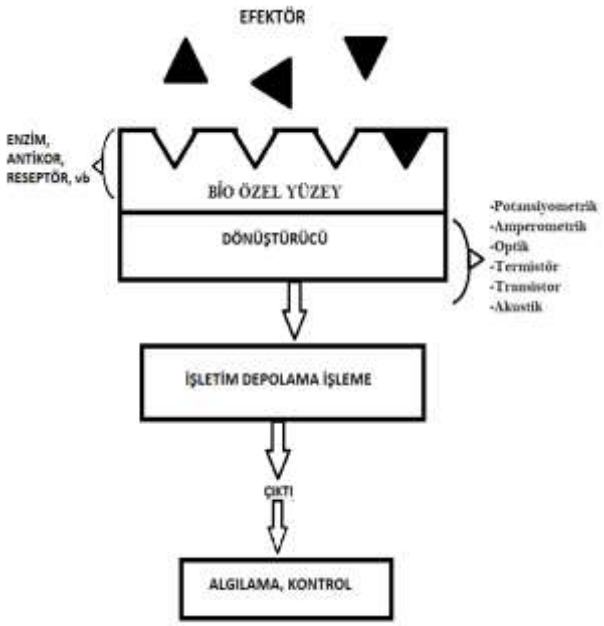
Kimyasal bir sensör, belirli bir numune bileşeninin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine kadar değişen kimyasal bilgileri analitik olarak faydalı bir sinyal haline dönüştüren cihazdır.

Kısıtlı tanıma ek olarak, kimyasal sensörler optik olarak, gravimetrik olarak, kalorimetrik olarak veya Şekil 1.1'de gösterildiği gibi çeşitli yollarla gerçekleştirilen transdükleme işleminin geniş bir yelpazesini içerir.



Şekil 1.1. Kimyasal sensörler için genel model (Wise, 1990)

Bir biyosensör, analitin konsantrasyonunu ölçülebilir bir elektrik sinyaliyle ilişkilendiren birbiriyle yakın temasta bulunan, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki transdüserden oluşan bir sistemdir. Kimyasal dönüştürücü, alanı fiziksel dönüştürücü ile algılanan ve elektriksel bir sinyal haline dönüştürülen başka bir kimyasal ve /veya fiziksel özelliğe dönüştürür. Kimyasal dönüştürücü genellikle analitin dönüşümü ile birlikte biyosensör için seçicilik sağlayan biyokimyasal veya biyolojik bir sistemdir. Çok çeşitli fiziksel dönüştürücüler vardır ve her biri kimyasal dönüştürücü tarafından üretilen kimyasal veya fiziksel özelliklere uyacak şekilde seçilmelidir (Wise, 1990).



Şekil 1.2. Biyosensör tasarımının temel bileşenleri (Spichiger-Keller, 1998)

Biyomolekülü içeren biyospesifik yüzey, ortamdaki analitle (efektör) etkileşime girer. Bu etkileşim veya bu etkileşimin ürünleri, bir elektronik sinyal ile sonuçlanmak üzere bir dönüştürücü tarafından tespit edilir. Sinyal daha sonra sensörün işlevine uyacak şekilde yükseltilir ve ilerletilir.

Tam prosedür, analitik kimyacı için normalde önemli bir beceri ve otomasyon ve robotik duygusu gerektirdiğinden dolayı zorlayıcıdır. Bir analitik problemin çözümünde genellikle birkaç farklı teknik ve araç kullanmak gereklidir. Analitin belirlenmesi ile sonuçların sunulması arasında, örneğin gelişmiş ayırıcı basamaklar veya kromatografik kolonların seçilmesi ve değerlendirilmesi, spesifik detektörlerin bağlanması, bir akış hücresi belirlenmesi veya karışan çözeltilerin ve çözücülerin ortadan kaldırılması gibi ek adımlar gerekli olabilir (Spichiger-Keller, 1998).

Seçicilik, özgüllük ile ilgilidir. Seçicilik, müdahale eden bir türün aynı sinyal türüne, örneğin aynı dalga boyuna veya çalışma potansiyeline, ancak hedef analitinkinden farklı bir yoğunluğa karşılık geldiği anlamına gelir.

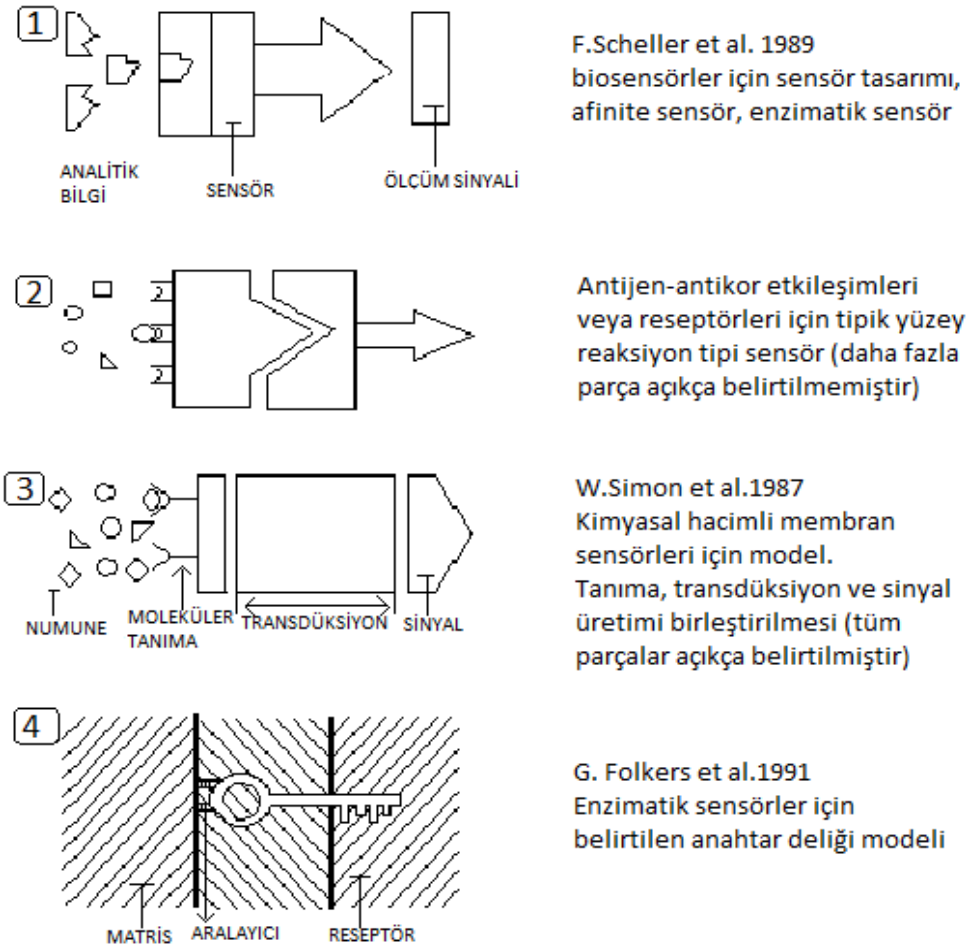
Diğer taraftan özgüllük, belirli bir substrata veya ürüne tepki olarak belirli bir sinyal veya sinyal değişikliği üreten bir biyoreseptörün, örneğin bir enzimin eşsiz özelliğini karakterize eder. Bir enzimin, müdahale eden bir substrata çapraz reaktivite gösterdiği durumda, birincil substratınkinden açıkça farklı bir sensör tepkisi ile sonuçlanan (örn., farklı dalga boyu, farklı çalışma potansiyeli) farklı bir ürün ürettiği varsayılmaktadır.

Genellikle bir biyosensör seçiciliği hem hedef analit hem de müdahale eden türlere karışık bir tepki verme imkanı verir. Bu nedenle tipik bir uygulama için seçicilik katsayısının karakterize edilmesi, bu tür biyosensörlerin spesifitesine dayanmaktan daha faal olabileceğini düşündürmektedir.

Kimyasal sensörlerin bir alt grubu olan biyosensörler, yüksek bir doğal selektivite ile çalıştıkları halde, birçok durumda istikrar ve yaşam boyu oldukça sınırlı olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal ve biyokimyasal sensörlerin en önemli özellikleri Tablo 1.1'de gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Kimyasal ve Biyokimyasal Sensörlerin Özellikleri ve Yararları

ÖZELLİKLER	YARARLARI
Hedeflenen özgüllük, seçicilik	çok yönlülük, özel sistemler
Kompleks örneklerde seçici analiz	kullanım kolaylığı, reaktifsiz veya reaktifle zayıf çalışma
Kısa yanıt süresi	hızlı ölçümler ve yüksek numune üretimi
Elektronik işleme ve kalibrasyonun elektronik kontrolü	tüketici dostu, testin güvenliğini sağlama
Çevrilebilme	sürekli ölçümler, düşük atık, analit tüketimi yok
Enzimatik kararlı durum	analit / substratın enzimatik dönüşümü
Kullanılabilirlik, düşük maliyet	tek kullanımlık veya değiştirilebilir elemanlar



Şekil 1.3. Farklı Kimyasal Sensör Modelleri (Spichiger-Keller, 1998)

Gözlenebilme sınırı, seçicilik ve dinamik menzil, kimyasal veya fizikokimyasal ilkelere göre ligand veya optik dönüştürücü ve çevresindeki yığın ortamı değiştirerek kaydırılabilir. Tıp analizi ve biyoteknoloji kadar farklı alanlardaki uygulamaları başarılı olmuştur (Spichiger-Keller, 1998).

Biyosensörlerin performansını etkileyen faktörler şunlardır;

Kararlılık; bir enzimin yeterli koşullar sağlandıktan sonra pratik olarak kullanılabilirliğinin göstergesidir. Materyal değişimi yapmadan ne kadar analiz yapılabileceğinin ölçüsü, biyosensörünün ömrünün uzunluğunu belirler. Kararlılık, kullanılan enzimin fiziksel duyarlılığına bağlı olduğu gibi pH, ısı, nem, ortamdaki O_2 derişimi gibi parametrelere de bağlıdır.

Duyarlılık; kalibrasyon grafiği, biyosensör duyarlılığının bir ölçüsüdür. Eğim ile duyarlılık doğru orantılıdır. Bir analit derişime karşı yanıt ne kadar büyük ise duyarlılığın da o kadar iyi olduğu sonucu elde ederiz.

Seçicilik; kompleks bir matris içerisinde enzim elektrotun tek başına bir ölçüm cihazı olarak kullanılmasını sağlar. Bu seçicilik, biyosensörün temel bileşenlerinden biri olan biyomolekülün, hedef analite karşı duyarlılığını ve ölçüm sırasında diğer maddelerden etkilenmemesini sağlamaktadır.

Yanıt süresi; ölçüm ortamında analitin ilave edilmesi ile meydana gelen sinyal değişiminin tekrar kararlı bir hale ulaşıncaya kadar geçen zaman aralığını ifade etmektedir. Bu süre elektrot materyaline, destek maddelerin cinsine, biyomolekül yapısına, biyomoleküle olan ilgiye ve analitin elektrot yüzeyindeki yükseltgenme/ indirgenme potansiyeline bağlı olarak değişmektedir.

Tekrarlanabilirlik; çalışma ortamı ve koşulları açısından büyük değişimlerin gözlendiği enzim elektrotlarında tekrarlanabilirlik denemelerinin yapılması bir zorunluluktur. Oldukça basit olan bu yöntemde; aynı koşullar altında, aynı substrat ile art arda ölçümlerin alınması sonucu elde edilen değerlerin standart sapma ve korelasyon katsayılarının hesaplaması işlemleri gerçekleştirilir. Biyosensör uygulamalarının iyi olması ile tekrarlanabilirlik doğru orantılıdır.

Doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı; biyosensörün, gerçek numunelerde kullanımı için en önemli özelliklerinden biri olan kantitatif tayininden sorumlu olan doğrusallığıdır. Ölçüm ortamına ilave edilen analit ile değişen konsantrasyona bağlı olarak, elde edilen sinyallerin de doğrusal olarak değişimi gözlemlenmelidir. Bu değişimin gösterdiği lineer bölge "doğrusal çalışma alanı" olarak tanımlanmaktadır. Doğrusal grafiğin alt sınırı ise "gözlenebilme sınırı" olarak tanımlanmaktadır.

Kullanım ömrü; yapılan ölçümlere ve ölçülen analitin derişimine bağlı olarak değişmektedir. Kullanım ömrü, sensörün saklama koşulları ve çalışma koşulları olarak incelenmelidir. Bu faktör, ömrünün yanı sıra kalibrasyon sıklığı, kararlılık, tekrarlanabilirlik gibi parametride etki altına almaktadır.

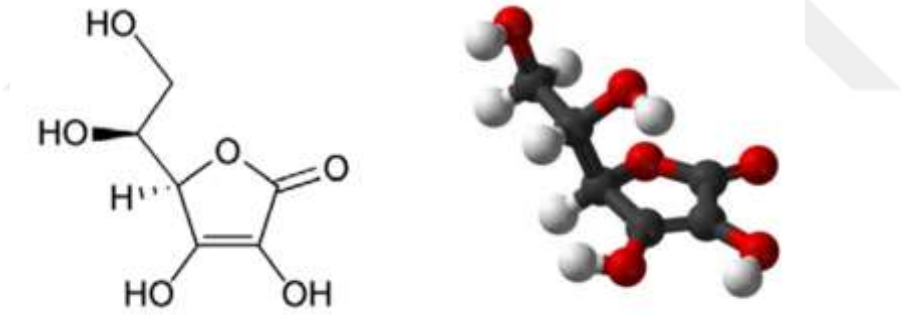
Biyouyumluluk; biyosensörlerin tıbbi uygulamalarda kullanılması için, bulunduğu ortamda diğer biyolojik elementlerin aktivitelerinden etkilenmemesi önemlidir.

Taşınabilirlik; biyosensörlerin taşınabilir olması kullanım açısından kolaylığı ifade eder. Acil durumlarda fikir sahibi olmak veya diğer sebeplerle başka analizin mümkün olmadığı durumlarda kullanılmaktadır. Fakat pratik amaçla tasarlanan bu sistemin basitleştirilmiş olması, karışık sistemlerdeki hassasiyeti gösterememektedir (Tok, 2014).

1.2. Askorbik Asit (C Vitamini)

C vitamininin önemi ilk olarak 1747'de keşfedilmiştir. 16. yüzyılda denizde yaşayan denizciler iskorbüt denilen bir hastalıktan ölmüşlerdir. İngiliz deniz doktoru James Lind, turunçgiller verildiğinde denizcilerin tedavi edildiğini keşfetmiştir. Bulgularını, 1753'te gözlemlenen sonuçlara dayanan bir hipotez geliştirerek "İskorbüt Hastalığının Davranışı"nda yayınlanmıştır. Daha sonradan C vitamini olarak adlandırılacak şeyin önemini anlayan ilk kişiydi. Suda çözünebilen C vitamini ilk olarak doğal kaynaklardan izole edilmiş ve yapısal olarak Szent-Gyorgyi, Waugh ve King tarafından karakterize edilmiş ve yine ilk olarak 1930'ların başında Haworth ve Hirst tarafından sentezlenmiştir. 1937'de ise Szent-Gyorgyi'nin Tıpta Nobel Ödülü tarafından kabul edilmiştir .

Askorbik asit ($C_6H_8O_6$) veya C vitamini, glikoz ile yapısal olarak ilişkili olan altı karbonlu bir bileşiktir. İki birbirine bağlanabilir bileşik, yani L-askorbik asit, bir indirgeyici madde ve L-dehidroaskorbik asit olan oksitlenmiş türev içerir. L-dehidroaskorbik asitin kimyasal adı, 2-okso-L-threo-heksono-l, 4-lakton-2,3-enediol'dür (Roche 2010).



Şekil 1.4. Askorbik asitin kimyasal yapısı (C Vitamini)

İnsan vücudundaki C vitamini metabolitleri dehidroaskorbik asit, 2,3-diketogulonik asit ve oksalik asittir. İdrar yoluyla elimine edilirler. İdrar atılımı yaklaşık 1.2-1.8 mg / dL'lik plazma askorbat konsantrasyonları ile başlamaktadır. Çoğu bitki ve hayvan, glukozdan askorbik asit sentezler. İnsanlar ve diğer bazı primatlar (ör., Maymunlar, kobay fareler, sıçanlar), gulonolakton oksidazı (GULO) kodlayan geni inaktive eden mutasyonlar sonucu endojen olarak C vitamini sentezleme yeteneğini kaybetmişlerdir. Bu enzim, C vitamininin glikoronik asit yolu ile biyosentezi için gereklidir. Güçlü bir indirgeyici madde olan askorbik asit, vücudun fizyolojik metabolik

solunum süreçleri tarafından üretilen potansiyel olarak zararlı, serbest radikalleri söndürme yeteneğine sahiptir. (Roche, 2010). Bu nedenle insanlar dışarıdan takviye ile bu vitamini elde ederler. Doğada en yaygın turunçgillerde olmak üzere meyve ve sebzelerde bol miktarda bulunurken, hayvansal ürünlerde süt ve ciğerde düşük miktarda bulunmaktadır.

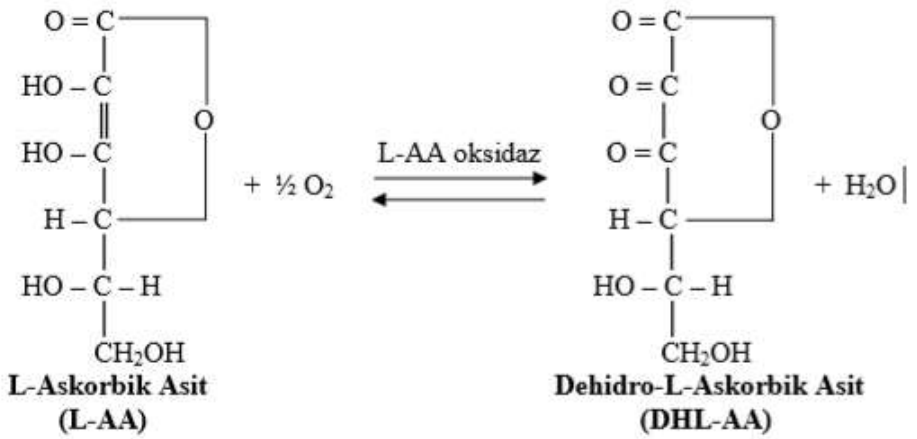
C vitamini suda çözünebilir ve tüm insanlar için çok önemlidir. Çünkü kolajen üretiminde bulunur ve kolajen hayati öneme sahiptir. Hücrenin içinde olan ve daha sonra hücre dışındaki kolajene dönüştürülmüş "procollagen" adı verilen bir öncü molekülün oluşmasına yardımcı olur. Kolajen, dokuları oluşturmak için hücreleri birbirine bağlayan gluelike bir maddedir. Bağ dokularında bulunan liflerin en boludur. Bağ dokusu insan vücuduna şekil verir ve organlarını destekler (Bariyanga, 2015).

C vitamini; sağlıklı kemiklerin, dişlerin, diş etlerinin, bağların ve kan damarlarının büyümesi ve korunması için de hayati öneme sahiptir ve önemli metabolik fonksiyonlarda rol oynar. Folik asit kullanımı ve demirin emilmesi için gereklidir. Ayrıca enfeksiyona ve yara iyileşmesine karşı normal immün yanıtlar için de gereklidir. Anti-aging kozmetik ürünlerinin bir bileşeni olarak sodyum askorbat ve askorbil palmitat gibi bir türev formunda yaygın olarak kullanılır. Sağlıklı yetişkinlerde askorbik asit için minimum günlük gereksinim 40 ila 60 mg'dır (Sheraz, 2011).

1.2.1. Askorbik asitin özellikleri

- Kimyasal ismi L-askorbik asit olan C vitaminin kapalı formülü $C_6H_8O_6$'dır.
- Molekül ağırlığı: 176g/mol
- Erime noktası: 192°C
- Su, aseton, etanol ve metanol de çözünür.
- Kloroform, benzen, eter ve petrol eterinde çözünmez.
- Çeşitli izomerleri vardır (L-AA, D-AA, D-izoAA = eritorbikasit).
- L-AA hariç diğer izomer formunda hiçbir biyolojik aktivitesi yoktur. Yani C vitamini görevinde değildir.
- Askorbik asit, özellikle oksijen, ısı ve ışık ile kolayca oksidasyona uğrar ve pH 5-6'da stabil haldedir.
- Beyaz ve kristal halde bir bileşiktir. Suda çözünür bir ketolakton'dur. Kristal halde dayanıklı olmasına rağmen çözelti halinde kolaylıkla parçalanabilir. Doğrudan veya dolaylı olarak enzimler ile de parçalanabilmektedir. Oksidaz enzimi ile doğrudan

oksidasyona uğrarken; liposigenaz, peroksidaz, fenol oksidaz gibi enzimler ile dolaylı olarak oksidasyona uğramaktadır. Bu yüzden askorbik asit, vitaminler arasında en az stabil hale sahiptir.



Şekil 1.5. L-Askorbik Asitin dönüşümlü olarak dehidro-L-Askorbik asite okside olması (Dizlek, 2007)

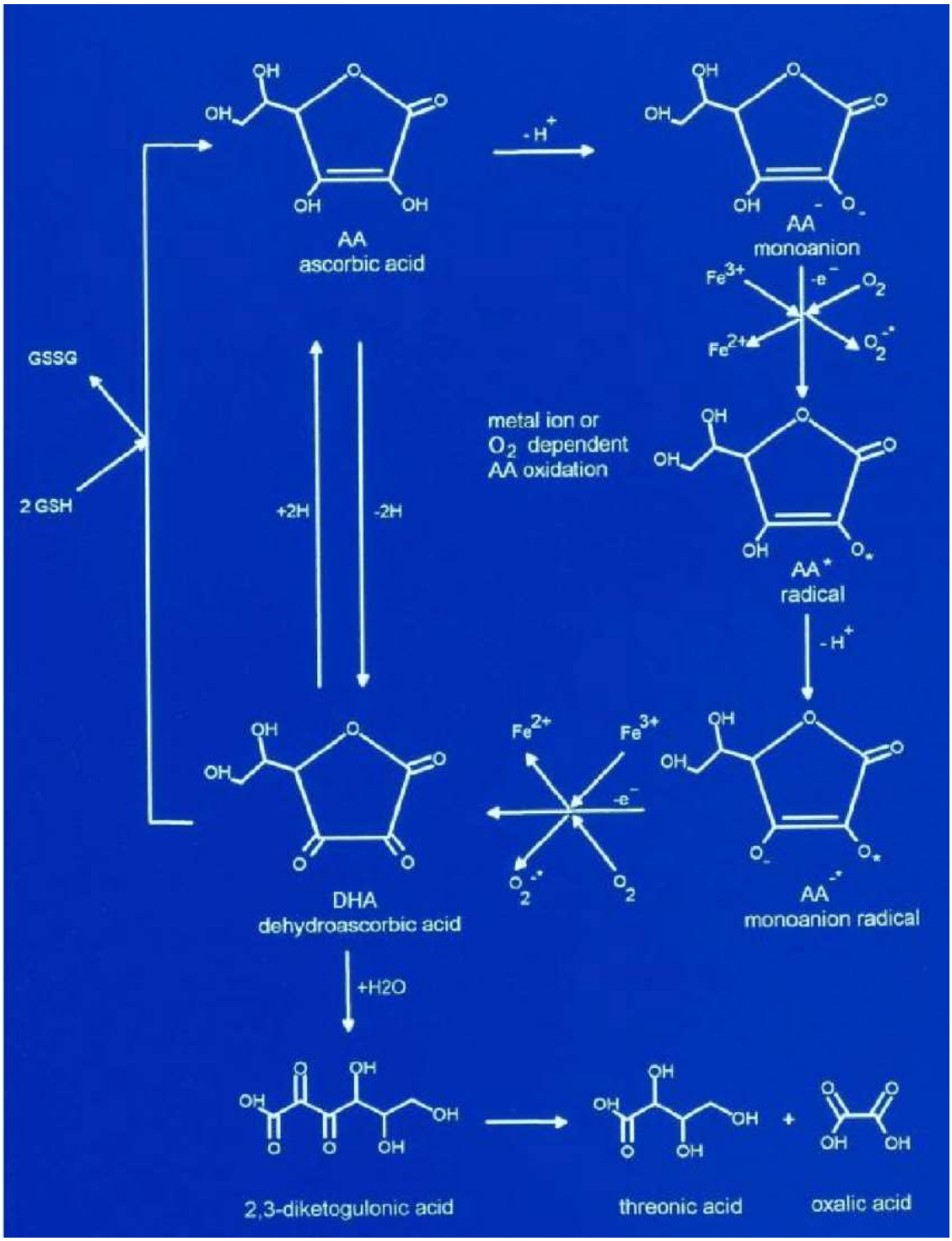
Askorbik asidin lenantiyomeri, genellikle C vitamini olarak bilinir. C vitamininin moleküler yapıları ve oksitlenmiş şekli dehidroaskorbik asit, glikozinkine benzerdir. C vitamini asidiktir, vinil karboksilik asit gibi davranır, burada çift bağ hidroksil grubu karbonları ve karbonil arasındaki elektron çiftlerini rezonans eder. İkili bağın pozisyonunda farklılık gösteren, onaylanmamış form için iki rezonans yapısı vardır. Askorbik asit hızlı bir şekilde proton transferi ile iki dengesiz diketon totomerine dönüştürülür. Enolün protonu (stabil form) kaybolur ve bir diketon üretmek için çift bağdaki elektronlar tarafından yeniden reaksiyona sokulur. C vitamini geri dönüşümlü oksidasyon ve redüksiyona uğrar ve bir çok biyosentetik yolda hidroksilasyon reaksiyonlarını hızlandıran biyolojik sistemlerde redoks ajan olarak önemli bir rol oynar. Vücutta öncelikle azalmış haliyle bulunur. Oksitlenmiş formu olan dehidroaskorbik asit (DHA) ayrıca antiskorbutik (ispirto önleyici) aktiviteye sahiptir, çünkü hücre içinde kolayca askorbik aside indirgenir. Bir invivo antioksidan olarak, askorbik asit elektronları bağışlar ve ayrıca kolayca glutatyon ile indirgenmiş formuna dönüştürülür. C vitamini, amino asit, hormon, kolajen ve karnitin sentezi ve metabolizmasında yer alan birçok enzimin aktivitesi için özel olarak gereklidir. Bu reaksiyonlar içerisinde askorbat, doğrudan veya dolaylı olarak, prostetik metal iyonları gerektiren enzimlere indirgenmiş formda elektronlar bağışlar. Örneğin C vitamini, kolajen biyosentezinde prolil ve lisil hidrolelaz için bir kofaktör olarak görev yapar. Vitaminler , esas olarak vücuttaki

reaksiyonlar için katalizörler olarak işlev gören organik moleküllerdir . Bir katalizör , kimyasal reaksiyonun daha az enerji kullanarak ve normal şartlara göre daha az zaman kullanarak gerçekleşmesine izin veren bir maddedir (Bariyanga 2015). Prolil ve lisil hidroksilazların bir kofaktörü olarak askorbat, kolajene elastikiyetini sağlayan moleküler çapraz bağlamanın önemli bir parçasıdır. Hidroksile olmayan kolajen kararsızdır ve subkutan doku, kıkırdak, kemik ve dişlerin normal yapısı için gereken üçlü helezonu oluşturamaz. Hücrelerin kollajen fibrillerini ve hücre içi oluşum maddesini biriktirememesi gecikmiş yara iyileşmesine yol açar. Askorbik asit, hidroksiprolin oluşumunu destekleyen kolajen sentezinde rol oynar.

Oksijen konsantrasyonunun değişimi, numunenin glikoz konsantrasyonuyla ilgilidir. Oksijen Clark elektrodu üzerinde, birçok başka enzimatik elektrot dayanmaktadır; bazılarının karşılık gelen enzimatik reaksiyonları;

$$Askorbik\ asit + O_2 \xrightarrow[oksidaz]{askorbat} Dehidroaskorbik\ Asit + H_2O$$ (Moser U., 1990)

Fizyolojik konsantrasyonlarda C vitamini, Reaktif Oksijen Türleri (ROS)'un neden olduğu oksidatif hasara karşı hücreleri koruyan güçlü bir serbest radikal toplayıcıdır. Askorbik asidin antioksidan özelliği, potansiyel olarak zararlı reaktif oksijen türleri (ROS)'ni azaltma ve nispeten stabil bir askorbil serbest radikali oluşturma yeteneğine bağlanır. Askorbat bir indirgeyici madde olarak hareket etme yeteneğine sahiptir. Askorbat tarafından verilen bir elektron, askorbil radikali ayrıca monodehidro askorbat (MDHA) veya yarı dehidroaskorbat (SDA) olarak adlandırılır. Dehidroaskorbat (DHA) elektron vermek için daha fazla oksitlenebilir. DHA kararsızdır ve hızla parçalanır, diketo-L-gulonik asit üretir, bu da oksalik ve L-trikonik aside dönüşür (Şekil 1.6). Fizyolojik pH'ta askorbat'ın asit formu büyük ölçüde iyonize edilir. Çünkü askorbik asitin pKa_1 değeri 4.25'dir.

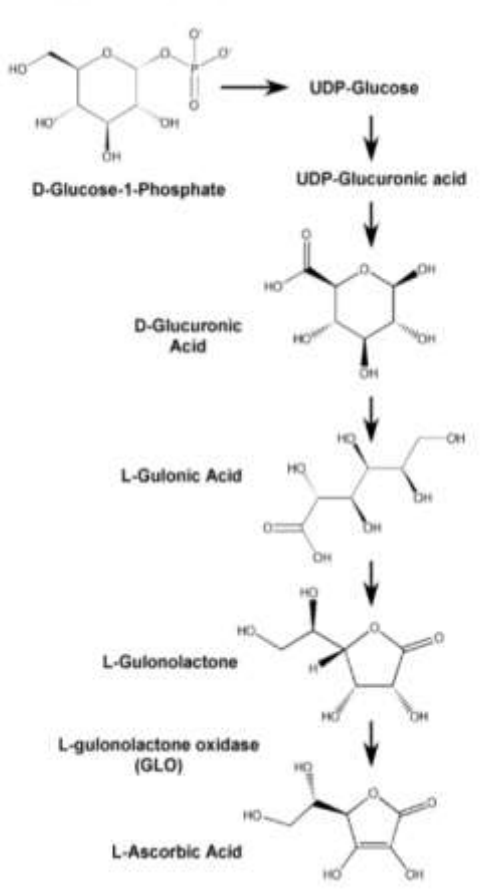


Şekil 1.6. Askorbik asit redoks döngüsü ve katabolik yollar (Lonescu,2011)

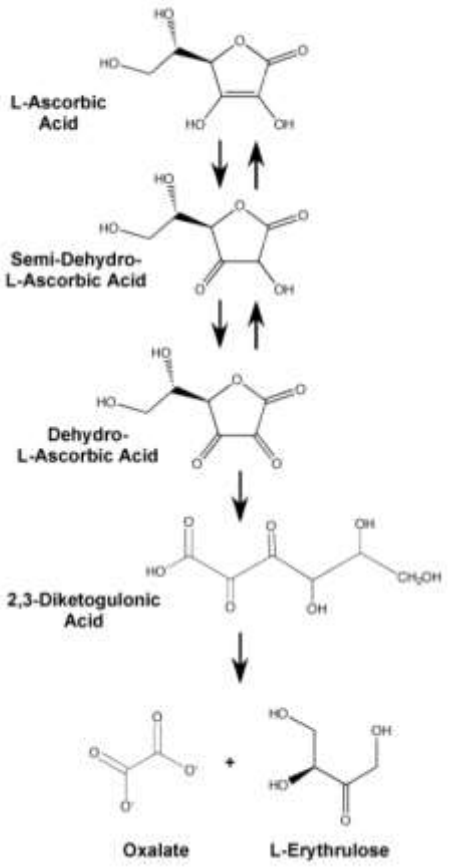
Yukarıdaki reaksiyonlar, iki farklı askorbat oksidasyonu ürünü olduğunu göstermektedir: monodehidro askorbat ve dehidroaskorbat, sırasıyla bir ve iki elektron transferini temsil eder.

Askorbik asit (C vitamini) suda çözünen bir vitamin olarak güçlü bir indirgeyicidir ve geçiş metalleri, ışık, oksijen ve ısıya duyarlıdır. Güçlü bir antioksidan olarak, gıda

sektöründe askorbik asit koruyucu olarak kullanılır. İnsanlar, kemiklerin, dişlerin ve kan damarlarının bakımı için çok önemli olan kolajen, karnitin ve nörotransmiter biyosentezi gibi birçok fizyolojik ve biyokimyasal fonksiyon için askorbik aside bağımlıdır. Çoğu bitki, hayvan ve tek hücreli organizmadan farklı olarak insanlar, dönüşümde son aşamadan sorumlu olan enzimin eksikliği nedeniyle kendi askorbik asit kaynağını sentezleyemezler. Bu enzim gulonolakton oksidaz'dır. Askorbik asit sentezinden sorumlu olan yolun basitleştirilmiş şematik gösterimi Şekil 1.7a ve şekil1.7b'de gösterilmiştir. Meyve, sebze ve takviyeleri içeren diyet kaynaklarından elde edilmelidir. C vitamininin iyi besin kaynakları arasında narenciye, yeşil sebzeler, biber, papaya ve domates bulunur. Bununla birlikte, saklama ve işleme sırasında C vitamini seviyesi azalır. Genel olarak taze tüketilmesi tavsiye edilir.



Şekil 1.7a. Askorbik asit sentezinden sorumlu olan yolun basitleştirilmiş şematik gösterimi



Şekil 1.7b. C vitamininin geri dönüşümü ve bozunmasında yer alan reaksiyonların sadeleştirilmiş şematik gösterimi

1.3. Elektrokimya

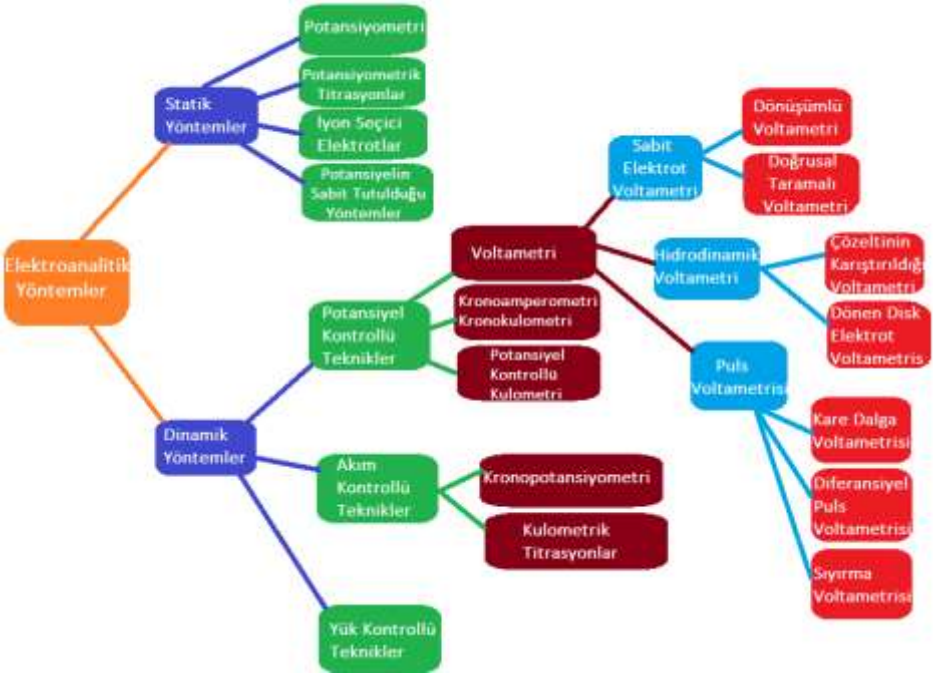
Elektrokimya; elektrik enerjisinin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını inceler. Yani maddeler arası elektron transfer işlemidir.

Elektrokimyasal uygulamalar maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesinde ortaya çıkan kimyasal dönüşümlerin, fiziksel değişimlerin, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini incelemektedir (Mülazımoğlu 2008).

Elektrokimyasal uygulamalar, elektrot ve ona uygun çözelti ile oluşturulan sisteme elektriksel uygulama maruz bırakılarak bu etkiye verdiği cevabın ölçülmesidir. Akım kavramı adı da verilen bu cevap ile sistem hakkında bilgi oluşturulur. Bu uygulama ile oluşan reaksiyonun gerçekleşebilmesi için elektrokimyasal hücreye, çözücüye, destek elektrolite ve elektrotların kapsadığı bir dış devreye ihtiyaç vardır.

Elektrokimyasal uygulamalarda çeşitli verilerin incelenmesiyle farklı teknik ve grafikler (potansiyel-akım, zaman-yük ve zaman-akım) oluşturulur.

Elektroanalitik uygulamalar ise; elektrokimyasal özellikteki kalitatif ve kantitatif uygulamaları kapsayan yöntemlerin tümüdür. Elektroanalitik uygulamaların en yaygın ve kabul görülen sınıflandırması ise 2'ye ayrılmaktadır. Bunlar yine akım üzerinden oluşturulan net akımın sıfırda(denge) statik halindeki teknikleri ve net akımın sıfır olmadığı dinamik halindeki teknikleridir (Anonim, 2016). Bu teknikler Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Elektroanalitik uygulamaların şematik gösterimi (Anonim, 2016)

1.4. Voltametri

Voltametri, elektrokimyasal analizde bir tekniktir ve akımın, çalışma elektrotunun potansiyelinin bir fonksiyonu olarak kaydedildiği bir elektrolizdir. Voltametri, voltaj çalışma teknikleri olarak da adlandırılan mikro çalışma elektrotları kullanılarak yapılan mikro boyutta elektrolizdir (Bisa, 2015).

Yani voltametri; çalışma elektrotunun yüzey alanı birkaç milimetre kareden küçük olan mirkoelektrotlara uygulanan potansiyelin fonksiyonu açısından akımın ölçülmesi ilkesine dayanan elektrokimyasal yöntemdir. Elde edilen akım, spektroskopide bir spektrumun elektrokimyasal eşdeğeridir. Oksidasyon veya indirgeme reaksiyonunda yer alan türler hakkında niceliksel ve niteliksel bilgi sağlar.

Voltametriyi ilk olarak Nobel Kimya ödülü sahibi Çekoslovak kimyacı J.Heyrovski, 1920'lerin başında voltametrinin özel tekniği olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirmiştir (Skoog, 2004). O zamandan bu yana pek çok voltametri formu hızla geliştirilerek diğer analitik yöntemlere göre daha duyarlı, seçici, basit ve analiz kolaylığı gibi avantajı oldukça fazla bir yöntem haline gelmiştir.

Voltametrinin kimyacılar tarafından kullanılmasının diğer başlıca önemli nedenleri:

- Yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması
- Farklı ortamlarda oluşan redoks tepkimelerinin incelenmesi
- Kimyasal olarak modifiyelenmiş elektrot yüzeyinin elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, gibi temel konularda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Skoog, 2004).

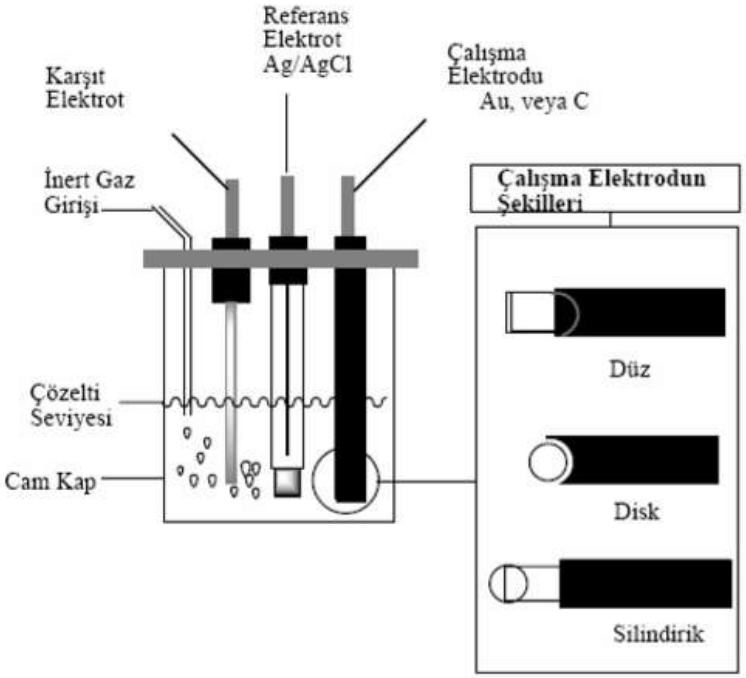
1.4.1. Voltametri Deneyinde Kullanılan Elektrotlar

Reaksiyonu gerçekleştirebilmek için üç elektrotlu sistem tercih edilir. Bu elektrokimyasal hücre içerisinde çalışma, karşıt ve referans elektrot bulunmaktadır. Voltametride, çalışma elektrotuna (potansiyelini referans elektrotun sabit potansiyeline göre değiştirerek) zamana bağlı bir potansiyel uyarım sinyali uygularız. Çalışma ve referans elektrotlar arasında geçen akımı ölçeriz. Karşıt elektrot genellikle bir platin teldir. Referans elektrot ise genellikle bir doymuş kalomel elektrot (SHE) veya bir Ag/AgCl elektrotudur (Harvey, 2019). Polarize olmayan ikinci sınıftan metal-metal iyonu elektrotlar kullanılır. Bu elektrotlardan anodik akım geçirilerek metaller yükseltgenir ve ortamda artan klorürle çökelir. Böylece elektrot yüzeyinin derişimi değişmez ve potansiyeli akımdan bağımsız olur. Katodik akım geçirildiğinde ise çözünürlükten dolayı

oluşan metal iyonları indirgenir ve elektrot yüzeyindeki çökelek ayrışarak, tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur. Ayrıca potansiyeli sabit kalır (Şen,2014).

Çalışma elektrotları ise;

- Civa, platin, altın, rutenyum, gümüş gibi inert metaller ,
- Pirolitik grafit ve camsı karbon,
- Çinko oksit, iridyum oksit gibi yarı iletken elektrotlardır.
- Tel, levha, disk biçiminde olan katı elektrotların sabit, döner veya titreşen tipleri vardır (Analitikkimyalab, 2017).



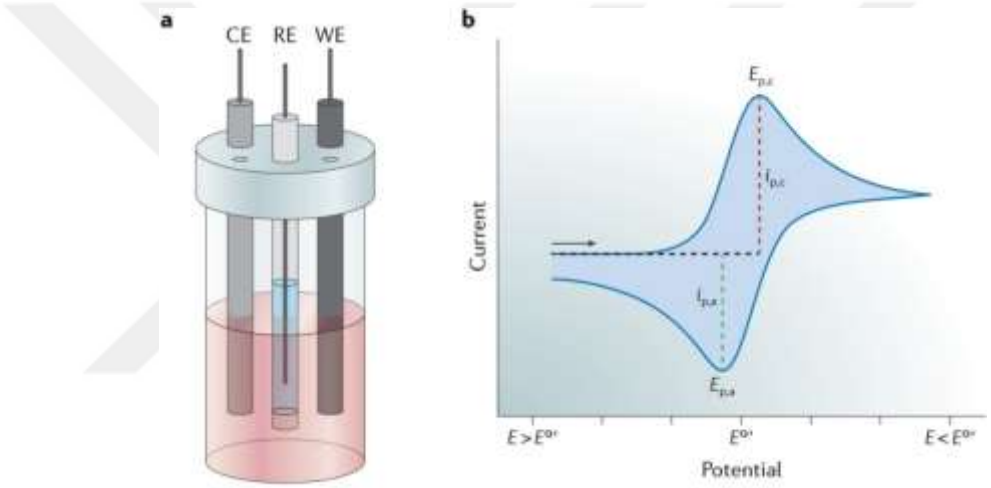
Şekil 1.9. Dönüşümlü voltametri düzeneği ve çalışma elektrot şekilleri (Bisa, 2015)

Şekil 1.9'daki gibi dönüşümlü voltametri deneyimizde bu düzeneğe sahip olan çalışma, referans ve karşıt elektrotlar kullanılacaktır. Bu elektrotların özellikleri ve işlevleri ise; Referans elektrot (Ag/AgCl) veya SCE); sabit ve bilinen bir potansiyele sahiptir. Dönüşüm, referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyel farkından oluşan potansiyel ile gerçekleşmektedir. Karşıt elektrot; aynı zamanda iletken elektrot (counter) olarak da bilinmektedir.

Voltametri üzerindeki çalışma elektrotu reaksiyona girmez, ancak numunedeki aktif elektrotlara cevap verir. Elektrot seçimi, numuneyi test etmek için istenen potansiyelin büyüklüğüne bağlıdır.

Potansiyel, sistematik olarak değişir. Böylece kimyasal, elektrotun yüzeyindeki oksidasyona ve indirgemeye maruz kalır. Voltametride elektrolit hücresindeki elektrotlardan biri polarize edilir. Sistemdeki işlem bir voltaj akımı eğrisini takip eder. Bu metot, çözeltilerin bileşimini ve nicel analizini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Karşıt elektrotun görevi belli bir kaynaktan çözelti ortamına akım sağlamak ve bu akımı doğru bir şekilde sürdürmektir.

Çalışma elektrotu; dönüşümlü voltametri çalışmasında kullanılan en önemli elektrottur. Platin, gümüş, altın, camsı karbon, nikel ve paladyum gibi değişik materyallerden yapılabilmektedir. Analitin (elektrolit çözeltisinde çözünen madde), yükseltgeme ve indirgeme aşamaları burada gerçekleşmektedir (Bisa, 2015).



Şekil 1.10. (a) dönüşümlü voltametride kullanılan hücre ve elektrotlar (b) dönüşümlü voltametri voltamogramı (Skoog, 2004)

İlk olarak Şekil 1.10(a)'da görüldüğü gibi tipik basit bir döngüsel voltametri hücresini ve üç elektrot ile temas eden analit çözeltisini içerir ve bir çalışma elektrotu (WE), bir karşı elektrot (CE) ve bir referans elektrot (RE)'dan oluşmaktadır. Her biri, çalışma elektrotu (ilgili elektrokimyasal olayın meydana geldiği yerde) ve referans elektrotu (diğer elektrotların potansiyellerinin ölçüleceği sabit bir referans noktası olarak işlev görür) arasında potansiyel bir fark uygulayan bir potansiyota da bağlıdır. Yardımcı elektrot olarak da bilinen karşı elektrot, devreyi tamamlayarak akımın geçmesine izin verir.

İkinci olarak Şekil 1.10(b)'de ise; Tersine çevrilebilir tek elektronlu bir redüksiyon geçiren bir çözelti türü için bir dönüşümlü voltamogramdır. Potansiyel negatif

yönde tarandığında, analitin indirgenmesi katodik bir akım ile sonuçlanır, bunun büyüklüğü ($i_{p,c}$) potansiyel bir Ep'de en yüksektir (Lee, 2017).

Voltametri tekniğinde elektroda uygulanan potansiyel aralığın sınırlarını, kullanılan çalışma elektrotu, çözücü ve elektrolitin türleri belirlemektedir. Bu elektrolitler çözücü, destek elektrolit, tampon ve diğer maddelerden oluşan birkaç bileşen içerir. En önemlisi ise çözücünün varlığıdır. Çözücülerde istenen en önemli özellik yüksek dielektrik sabitine (≥10) sahip olmasıdır. Bazı çözücülerin dielektrik sabiti şu şekildedir; su(80), DMSO(46,7), ACN(37,5). Polaritesi düşük olan çözücülerde ise ortama destek elektrolit eklenerek iletkenlik sağlanır. Sulu ortamda çeşitli tuzlar, asit ve bazlar destek elekrolit olarak kullanılmaktadır.

Elektroanalitik deneylerin çoğu sulu ortamda yapılmaktadır. Bu yüzden elektrokimyasal çözücülerin en önemli maddesi su'dur. Suyun toksik olmaması, çok yüksek saflıkta eldesi, ucuzluğu, çok sayıda ve türde maddeyi çözebilmesi avantajlarıdır. Ancak büyük moleküllü organik bileşikleri çözmesindeki zorluk ve hidrojen iyonları bulundurmasından dolayı protik bir çözücü olması dezavantajıdır. Protik özelliğinden dolayı elektroanalitik reaksiyonlarda elektrolitin tamponlanması işlemi güçleştirmektedir.

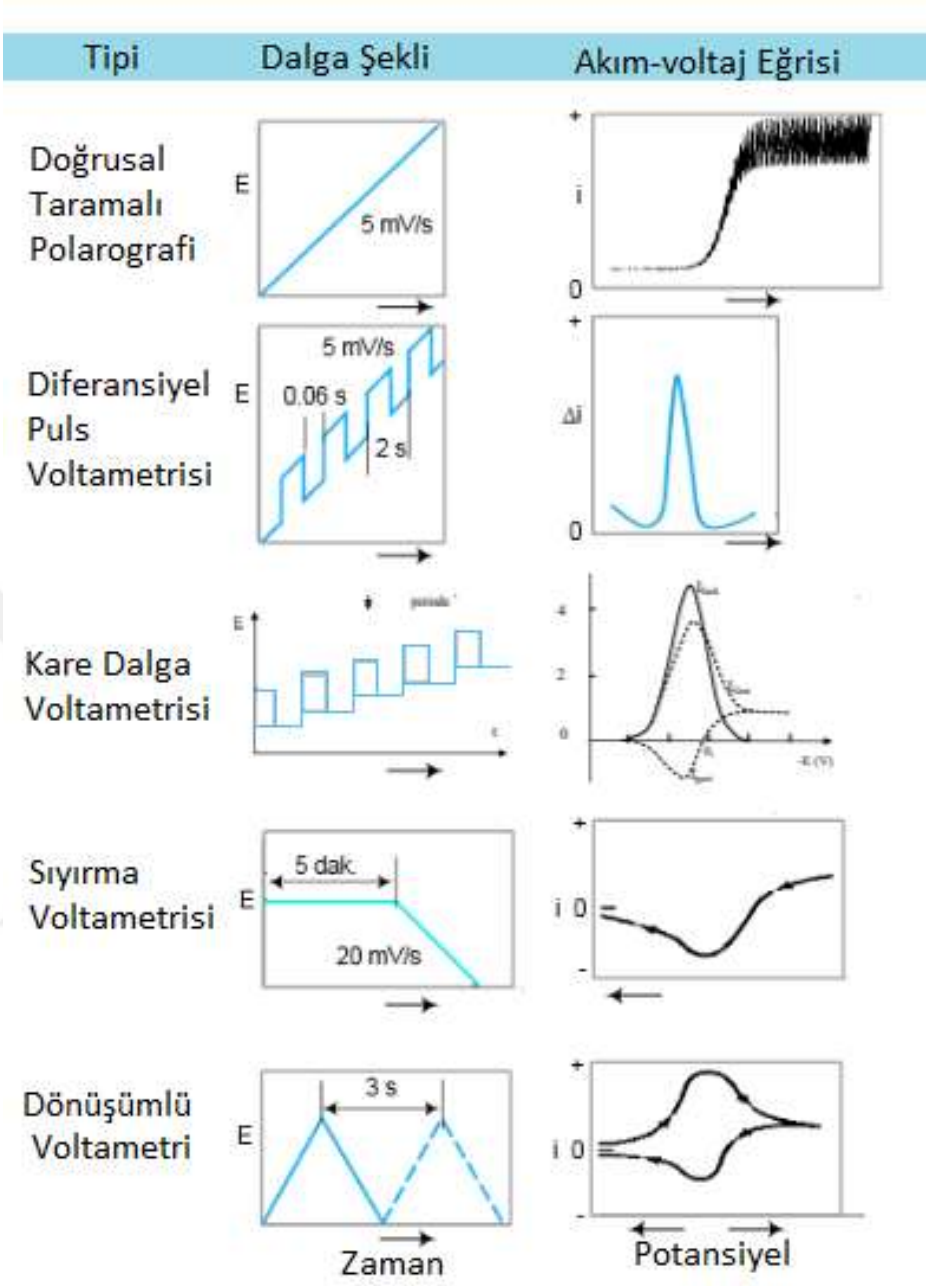
Bazı durumlarda suyun bu dezavantajlarından dolayı ikincil çözücüler kullanılır. Bu çözeltiler su ile karıştırılarak ilave çözücü seçimi ile hazırlanır. Ancak çözücü kadar referans elektrot seçimi de önemlidir. Referans elektrotta dikkate değer bir sıvı temas potansiyelinin ortaya çıkmasına sebep olmamak için susuz referans elektrot tercih edilmelidir.

Elektrokimyasal türlerin bazıları sadece aprotik olan susuz çözücülerde çözünmektedir. Susuz aprotik çözücüler ise erimiş tuzlar ve ACN gibi maddelerdir. Sulu veya karışık çözücüler kadar avantajları olmasa da reaksiyon mekanizmalarının istenilen tarzda olması bir avantajdır. Ancak bu maddelerin saflaştırılması, suyun saflaştırılması kadar kolay değildir. Atmosferdeki su ve oksijen ile reaksiyon vermeleri hatta bozunmaları dezavantajlarıdır (Öztekin, 2008).

1.4.2. Voltametri Çeşitleri

Çalışma elektrotunun voltajı değiştirilirken akım sinyaller ile ölçülür. Bu sinyallerin en basit olanı potansiyelin zamanla doğrusal olarak değiştirildiği polarografi tipi olan doğrusal taramalıdır. Ancak bu teknik tayin sınırının düşük olması ve yavaş olması nedeniyle artık önemini yitirmiştir (Skoog, 2004).

Diğer voltametri tipleri şekil 1.11’ te gösterilmiştir;



Şekil 1.11. Voltametri Çeşitleri

1.4.2.1. Puls voltametrisi

Analitik kimyada her geçen gün yeni tekniklerin geliştirilmesi ile elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyelin farklı dalga biçimleri ölçülmeye başlanmış, puls tekniğinin üstünlükleri ortaya konulmuştur.

Günümüzde puls tekniklerindeki yüksek duyarlılık, kolaylık ve seçicilikten dolayı geniş alana sahip önemli uygulama alanları kazanmıştır.

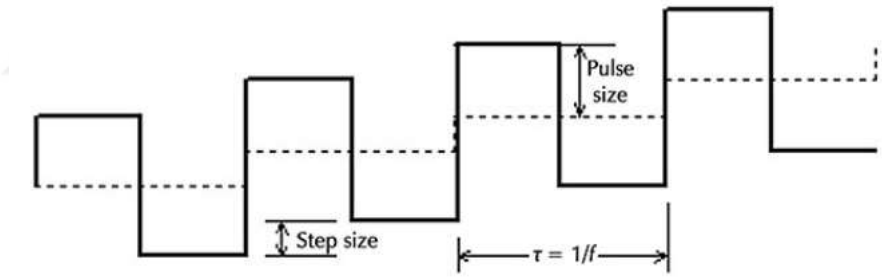
1.4.2.2. Diferansiyel puls voltametrisi (Dpv)

Puls tekniğinin en önemli ve kullanımı yaygın olan yöntemleri, diferansiyel puls ve kare dalga yöntemidir. Diferansiyel puls yönteminde akım ölçümü her puls süresi sonunda yapıldığı için kapasitif akımın etkisini en minimum seviyededir (Bilici, 2012).

Yani, bu yöntemde faradayik akımın kapasitif akıma oranı göz önündedir. Ölçümler çalışma elektrotuna uygulanan puls değeri ve uygulamadaki akım değerine bağlıdır. Puls ölçümleri uygulamadan önce ve uygulama bitmeden ölçülerek iki kez alınır. Net akım ise kapasitif akımın yok edilme işlemi olarak bilinen son akım ile ilk akımın farkından hesaplanır (Zorluoğlu, 2012).

1.4.2.3. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Hücre akımı, referans ve çalışma elektrotları arasındaki zaman içinde ölçülür. Hücre gerilimi ise bu elektrotlar arasında ölçülür. Gerilim her adımda aniden arttırılır ve bu ani sıçrama kare dalga ile çakışır. Analiz boyunca kare dalga kutupsallığı tersine çevirir. Tekrarlanan bu seri, numuneye uygulanan karakteristik bir voltaj dizisini oluşturur.



Şekil 1.12. Kare dalga voltametrisinde voltajın zamana göre değişimi (Instruments, 2019).

Hem kare dalga döngüsünde hem de voltaj serilerinde tek bir adımın uzunluğu zaman(*τ)*'dır. Döngü uzunluğunun tersi ise 1 / zaman(*τ)* frekansıdır.

Deneyin tarama hızı ise her adımın(mV) zamana oranıdır.

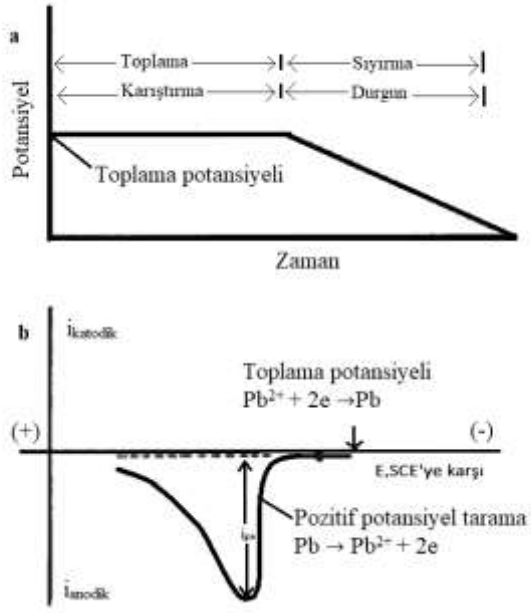
Sonuç olarak kare dalga voltametrisi, bir çözeltideki düşük konsantrasyonlarda bile analitin kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesinin hızlı bir yoludur (Instruments, 2019).

1.4.2.4. Sıyırma voltametrisi (Sv)

Bu yöntemde organik ve inorganik maddelerin eser miktarları ile tayin yapılabilmektedir. En duyarlı yöntemler arasında sıyırma yöntemi ilk sırada yer alır.

Elektroda uygulanan sabit potansiyel halinde çözeltideki madde indirgenerek veya yükseltgenerek elektrotun yüzeyinde çözünmez hale getirilir, daha sonra elektroda pozitif (anodik) yada negatif (katodik) yönde tarama uygulanır. Elektrot yüzeyinde toplanan madde, bu redoks ile elektrot yüzeyinden sıyrılarak tekrar çözeltiye aktarılmaktadır. Bu aşamadaki akım ölçülerek madde miktarı tayin edilmektedir (Zorluoğlu, 2012).

Sıyırma analizinin uyarma sinyali ve tipik voltamogramı Şekil 1.13'da gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Sıyırma voltametrisinin uyarma sinyali ve voltamogramı (Öztekin, 2008)

1.4.2.5. Doğrusal taramalı voltametri

Bu metot, voltametrik metotların ilk ve en basit metodudur. Çalışma potansiyelinin 2-5 mV'lik hız ile arttırılıp azaltılması prensibine dayanmaktadır. Elektroaktif ve durgun bir çözeltide çalışma elektrotu ile referans elektrotunun arasında doğrusal bir artış uygulanan potansiyelin uygulandığı ve bu sırada geçen akımın ölçüldüğü metottur. Doğrusal taramalı voltametri tekniğinde potansiyel tarama hızı 0,01-1000 mV/s arasında değişmektedir. Ancak düşük tayin sınırı, yavaş olması, zor kullanımı gibi nedenlere bağlı olarak analitik çalışmalarda önemini yitirmiştir (Bilici, 2012).

1.4.2.6. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri genellikle nitel amaçlar doğrultusunda yaygın olarak kullanılan elektroanalitik tekniktir. Elektroaktif türleri incelemek için ise ilk kullanılan yöntemdir (Skoog, 2004).

Dönüşümlü voltametri tepkimelerindeki termodinamik sonuçlar, elektron aktarımının kinetiğini ve tepkimedeki adsorbsiyon ve difüzyon olaylarının etkisini net, güvenilir ve sağlam verdiği için bu yöntem sık kullanılmaktadır (Zorluoğlu, 2012).

Dönüşümlü voltametri ile bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri ölçülebilmektedir. Bir bileşiğin yükseltgenme potansiyeli düşük ise yapısındaki elektronu kolay uzaklaştırır. Bu özellikteki bileşikler, iyi bir potansiyelde süper iletken özellikler sergileyebilmektedirler (Bisa, 2015).

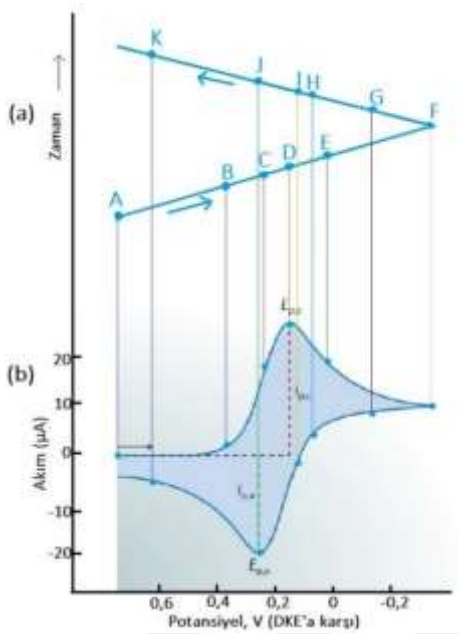
Dönüşümlü voltametrinin redoks potansiyellerinin ölçülmesi avantajına ek; bileşiklerin elektro aktivite özelliklerinin çalışılması ve belirlenmesi, elektrot yüzeyinin kaplanması gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Aydın, 2007).

Dönüşümlü voltametri deneyinde durgun elektrotun, durgun olan çözeltide, uygun potansiyel değişimi uygulanarak, akım sinyalinin oluşması sağlanır. Potansiyelin belirlendiği aralıkta tarama sağlandıktan sonra potansiyelin başlangıçtaki değerine gelerek tarama bitirilir. Bu döngü defalarca tekrarlanabilir. Taramanın başlangıç potansiyeline geri dönmesine ise dönüş potansiyeli denir.

Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin fonksiyonu sonucu oluşan akım eğrisine voltamogram denir. Dönüşümlü voltamogramda önemli parametreler bulunur. Bunlar;

- Katodik pik potansiyeli (E_{pc})
- Anodik pik potansiyeli(E_{pa})
- Katodik pik akımı(i_{pc})
- Anodik pik akımı(i_{pa})

Bu parametrelerin ölçüm tarzı şekil 1.14'de gösterilmektedir.



Şekil 1.14. (a)Potansiyel-Zaman dalga formu ve (b) 6,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1,0 M KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı (Skoog, 2004)

Tersinir reaksiyonda, anodik ve katodik pik akımı mutlak olarak eşit, işaret olarak zıttır. Bu reaksiyonda 25°C'de pik potansiyel farkının (ΔEp), anodik pik potansiyelinin katodik pik potansiyelinin farkının mutlak değerine eşit olması beklenir. Veya pik potansiyel farkının (ΔEp); 0,059 sayısının yarı reaksiyonda kullanılan elektron sayısına oranının sonucu çıkan değere eşit olması beklenir.

$\Delta Ep = \left| E_{pa} - E_{pc} \right| = 0{,}059/n$ (n= yarı reaksiyonda kullanılan elektron sayısı)

Elektron aktarım reaksiyonunda tarama büyüdükçe ΔEp büyüyorsa, bu sonuç sağlam bir tersinmezlik göstergesidir. Farklı tarama hızlarındaki ΔEp değeri bulunursa aktarım reaksiyon kinetiğinin yavaş olup olmadığı anlaşılabilir (Skoog,2004).

Voltametri çalışmalarında bir tepkimenin tersinir veya tersinmezliğinin belirlenmesinde aşağıdaki kriterler kullanılır:

• Epk-Epa= 59/n mV veya Ep-Ep/2= 57/n mV'tur.

• Ep tarama hızı ile değişmez.

• ipa / ipk= 1'dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.

• ip/v1/2, tarama hızıyla değişmez.

• Dalga şekli tarama hızıyla değişmez. Potansiyel tarama hızı arttırılırsa tepkimede kararsız hal difüzyonu artar.

Biz bu tezimizde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak araştırmamızı gerçekleştireceğiz.

1.5. Modifikasyon

Bir çok iletken yüzeylerinin kimyasal yol ile değiştirilmesiyle hazırlanan yeni elektrotlar, elektrokimyada kullanılan en ideal ve kapsamlı alanlardan biridir (Skoog, 2004).

Bir elektrota bir potansiyel uygulandığında bir elektron indirgenme/ yükseltgenme gibi hareket edebilir. Buna ek olarak, elektrot çözeltide bulunuyorsa akımın ölçülmesi, elektrotların çözelti elektrot ara yüzünü çaprazlamasının çok doğru bir şekilde izlenmesini sağlar. Bununla birlikte bu türden yalın elektrotlar, kirletmeye eğilimli olup, kirletme elektrokimyasal verimliliğini büyük ölçüde düşürmektedir. Modifiye ile bu sorun ortadan kalkmaktadır (Wise, 1990).

Bu modifiye işlemini birkaç farklı şekilde yapmak mümkündür. Örneğin; istenilen maddelerin adsorplanması, bileşiklerin yüzeye kovalent bağ ile bağlanması veya elektrot yüzeyinin istenilen film ile kaplanması gibi yöntemler kullanmak mümkündür (Skoog,2004).

Modifikasyon işleminden önce yüzeyin temizliği ve parlatılması en temel ve en önemli işlemdir. Parlatma işlemi ile yüzeydeki çizik ve oyuklar giderilir. Bu işlem uygulanırken elmas veya alümina tozu kullanılır. Bu işlemden sonra etrafındaki parçacıkları uzaklaştırmak amacıyla sudan geçirme ve sonikasyon işlemi uygulanmalıdır (Mülazımoğlu, 2008).

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar esas olarak seçilen bir malzemenin ince bir filmi ile kaplanmış bir taban (baz) elektrotundan oluşur. Kaplamanın yapısına bağlı olarak, elektrot üzerinde kirletmeye karşı dirençlilik veya spesifik bir reaksiyon için gerekli olan fazla potansiyelin değişmesi gibi farklı özellikler elektrot üzerinde verilebilir. Bir elektrotta biyoelektrosentez de büyük yararlanabilecek kimyasal modifikasyonlarla yeni katalitik özellikler de indüklenebilir (Wise, 1990).

1.5.1. Modifikasyon yöntemleri

Analitik ve sentetik uygulamalarda özel şelat yapıcı ligandlar içeren seçici merkezler ile modifiye edilen elektrotlar ilgi görmektedir. İmmobilize edilen şelatlar, Fe(II) ve Cu(I) gibi uygun metal iyonları ile aktifleştirilir ve dönüşümlü voltametri ile yüzeye modifiye edilir.

Tek tabaka (SAM) ve Langmuir-Blodgett (LB) yöntemleri ise organik bir çözeltiye katı substratın daldırılmasıyla tek tabaka veya çok tabaka şeklinde yüzeye kolayca tutunmaktadır.

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonunda, molekülde amin grubu varsa N_2^+ grubuna dönüşerek modifikasyon sırasından ayrılır. Molekül elektroda C atomundan bağlanır. Diazonyum tuzunun sentezinde en önemli kriter 0°C'yi geçmemesidir. Bu yüzden ekzotermik olan çıkış maddesi tetrafloroborik asitte (HBF_4) çözündürüldüğünde diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu elde edilir. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda voltametri tekniği ile yüzeye modifiye edilir.

Amin oksidasyonu modifikasyonunda, amin grubunun bulunduğu molekülün sulu ortamda dönüşümlü voltametri ile elektrot yüzeyine modifiye edilmesidir. Molekül elektroda amin grubundan bağlanır. Bu yöntemde genellikle ilk döngüde yüzeye tutunma sağlanır. Pozitif tarama yapılarak bu tutunmanın piki net gözlemlenir. Bu yöntem ile modifiye edilen elektrotlar, diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrotlar kadar kararlı değildir.

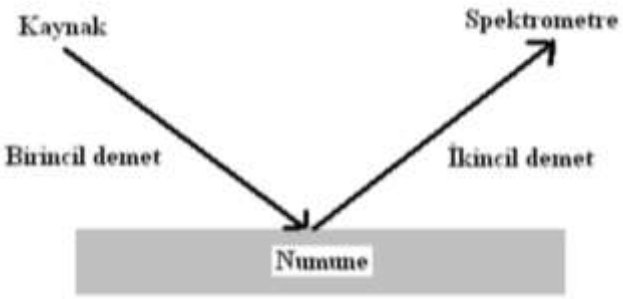
Alkol oksidasyonu ile modifikasyonda ise amin oksidasyonu yöntemi ve diazonyum tuzu yöntemi ile benzer özellikler içerir. Sulu ortamda çalışılır ve hidroksil grubu içeren bir molekülün dönüşümlü voltametri tekniği ile yüzeye modifiye olması sağlanır (Mülazımoğlu, 2008).

1.6. Yüzey Analizi

Hayatımızda fiziksel ve kimyasal değişikliklerin tümünün başlangıcı maddelerin birbiri ile temasının sonucudur. Bu bakımdan temas yüzeylerinin incelenmesi alanında yapılan her çalışma fiziksel ve kimyasal özelliklerin bilinmesi ve tanınmasının önemini ve kolaylığını daha da arttırmaktadır.

Dünya çapında yapılan tüm araştırmalarda yeni bir malzeme türü geliştirirken öncelikle yüzey karakterizasyonu ilk yapılması gereken çalışma özelliğine sahiptir. Malzemenin türü, boyutu ne olursa olsun bulunduğu veya kullanıldığı ortam ile temas ettiği yer, malzemenin yüzeyi olma özelliğini taşımaktadır (Uslu, 2017).

Son yıllarda yüzey analizinde pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan biri olan spektroskopik yöntem ile katının yüzey tabakası hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi elde edilir. Bir numune için yüzey analizinin şematik gösterimi Şekil 1.15'de gösterilmiştir. Katı numunenin foton, elektron, iyon yada moleküllerle ışınlaması sonucu oluşan birincil demeti yayarken; yüzeye çarpması sonucu katı yüzeyden yine foton, elektron iyon yada moleküllerden oluşan ikincil bir demet yayar. Meydana gelen ikincil demet, spektroskopik yöntemlerle incelenir (Öztekin, 2008).



Şekil 1.15. Yüzey analizinin şematik gösterimi (Öztekin, 2008)

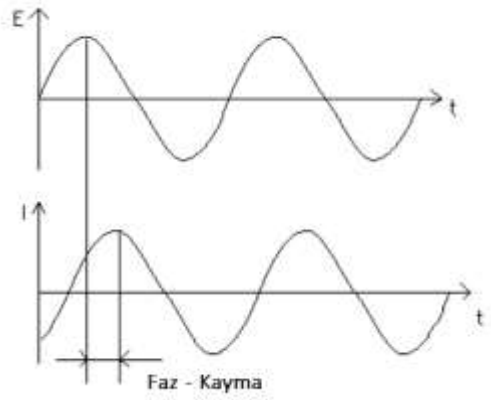
1.7. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Direnç, bir devre elemanının elektrik akımına karşı dayanma yeteneğidir. Ohm yasasına göre ise; gerilim(E) ve akım(I) arasındaki oran olarak tanımlamaktadır.

Dünyamızda çok karmaşık davranış sergileyen devre elemanlar bulunmaktadır. Bu elemanlar bizleri basit direnç kavramının çok ötesine taşır. Bu yüzden genel bir devre parametrisi olan impedans tekniği tercih edilmektedir. İmpedans tekniği de direnç gibi bir devrenin elektrik akımının akışına dayanma kabiliyetinin bir ölçüsüdür fakat direncin aksine basitleştirici özellikler ile sınırlı değildir.

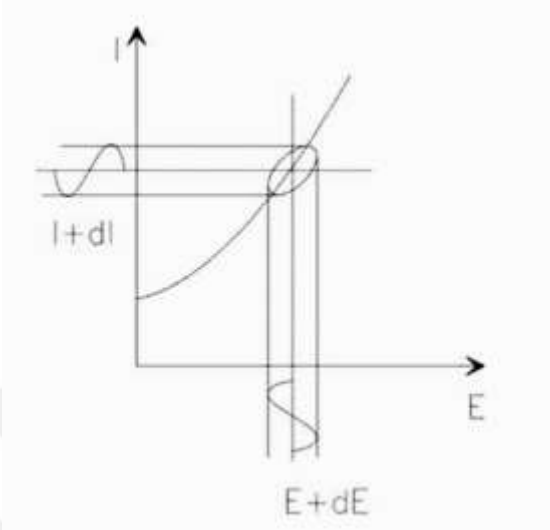
Elektrokimyasal impedans tekniği bir elektrokimyasal hücreye uyarma frekansı olan AC potansiyeli uygulanarak hücreden geçen akımı ölçer. Yani bu potansiyelin cevabı bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali ise sinüzoidal fonksiyonların toplamı olarak analiz edilir. Sadece uyarma akım potansiyeli (AC) ölçülebildiği için büyük ve doğrusal olmayan DC potansiyeline olan tepki ölçülememektedir.

İmpedans tekniğinde uyarma sinyali küçük ölçüdedir. Bu, hücrenin tepkisi doğrusal olarak yapıldığı için sinüzoidal bir potansiyele verilen cevap aynı frekansta sinüzoidal olacaktır fakat faz olarak kayma yaşanacaktır.



Şekil 1.16. Lineer bir sistemdeki sinüzoidal akım yanıtı (Instruments 2019)

Uygulanan sinüzoidal sinyali E(t) bir grafikte X eksenine ve sinüzoidal yanıt sinyalini I(t) Y eksenine çizecek olursak sonuç oval olur. Bu ovale "Liisajous Figürü" denir. Modern EIS enstrümantasyonunda osiloskop taramalarında Lissajous Rakamlarının Analizi bir ölçüm metodu olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.17. Lissajous Figürünün Kökeni (Instruments 2019)

İmpedansın formül olarak gösterimi şöyledir;

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi$$

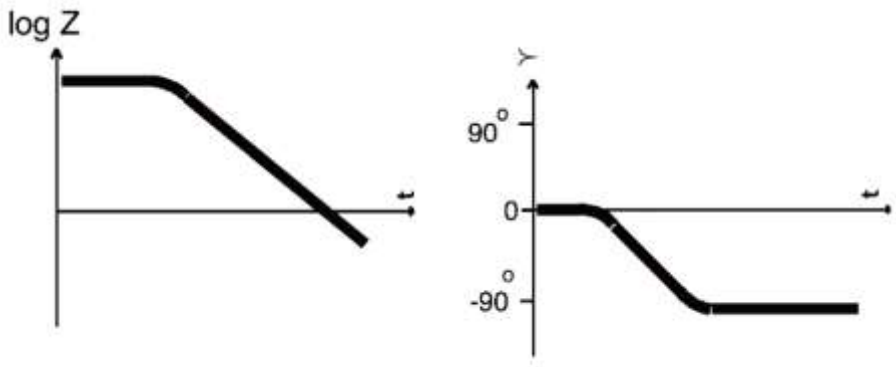
$$E_t = E_0 \exp(j\omega t)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi)$$

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi)$$

İmpedans formülündeki Z (ω) ifadesi 2 kısım olarak hayali ve gerçeklik barındırır. Hayali kısım, indüktörlerden oluşur ve frekans ile doğru orantılıdır. Gerçek kısım, dirençten geçen akım ve direnç üzerindeki voltaj ile aynı fazda kalır. Bu gerçek kısım X eksenine, hayali kısım(negatif) ise Y eksenine çizilirse bir "Nyquist Eğrisi" elde ederiz. Nyquist eğrisinde her nokta bir frekansı ifade eder. Bu noktalardan birini kaydetmek için hangi frekansın kullanıldığını belirtmek mümkün değildir. Bu durum Nyquist eğrisinin dezavantajların biridir.

Başka yöntemlerinden biri ise Bode grafiğidir. Bode grafiğinde impedans; X ekseninde logaritma frekansı ile impedansın mutlak değerini, Y ekseninde ise faz kaymasını çizer. Bode grafiğinin Nyquist eğrisinden farkı frekans bilgisini göstermektedir.



Şekil 1.18. Zaman sabitli Bode Grafiği

EIS ölçümlerinin doğruluğu için uzun zaman ve sabit durum gereklidir. Sabit durum çözelti çeşidine göre oldukça zordur. Sabit olmayan bu sistemler çok farklı sonuçlar elde etmemize neden olur. Bu zorluğun nedenleri şu şekilde sıralanabilir;

- Çözelti safsızlıklarının adsorpsiyonu,
- Bir oksit tabakasının büyümesi,
- Çözelti içinde reaksiyon ürün oluşumu,
- Kaplamanın bozunması,
- Sıcaklığın değişmesi (Instruments 2019).

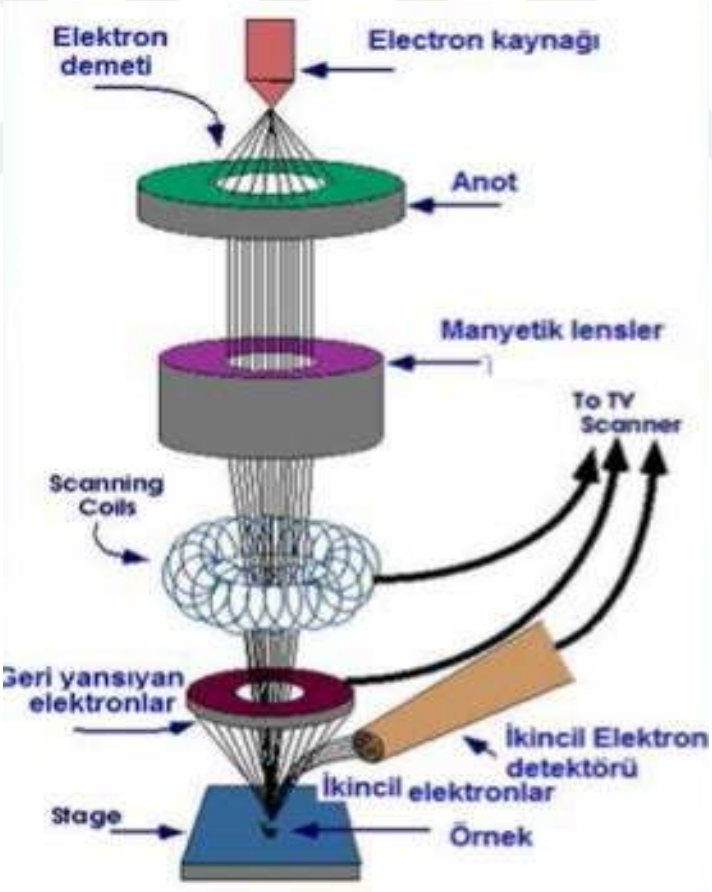
1.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

1930 yılında Manfred Von Ardenne tarafından geliştirilmiştir.

SEM analizinin çalışma prensibi küçük alanda odaklandırılan yüksek enerjili elektronların yüzeyi taramasıdır. Yüzeyin topografik yapısının net görüntüsünü elde etmemizi sağlar.

Numune üzerine yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar odaklandırılır. Ardından bu elektron demeti numunenin yüzeyinde taratılır. Taratma sırasında elektron ve numune atomlarının etkileri algılayıcılar tarafından toplanır ve sinyalden geçerek katot ışınları tüpünün ekranına görüntü aktarılır.

SEM cihazının genel kullanım alanları; medikal, adli tıp, metallerin incelenmesi, bilimsel araştırmalar, biyolojik bilimler, kaplama karakterizasyonu, doku ve organın yapısal ve işlevsel araştırılması gibi yaygın ve etkin kullanım olanaklarını içerir (Erdoğan 2019).



Şekil 1.19. SEM cihazının iç görüntüsü

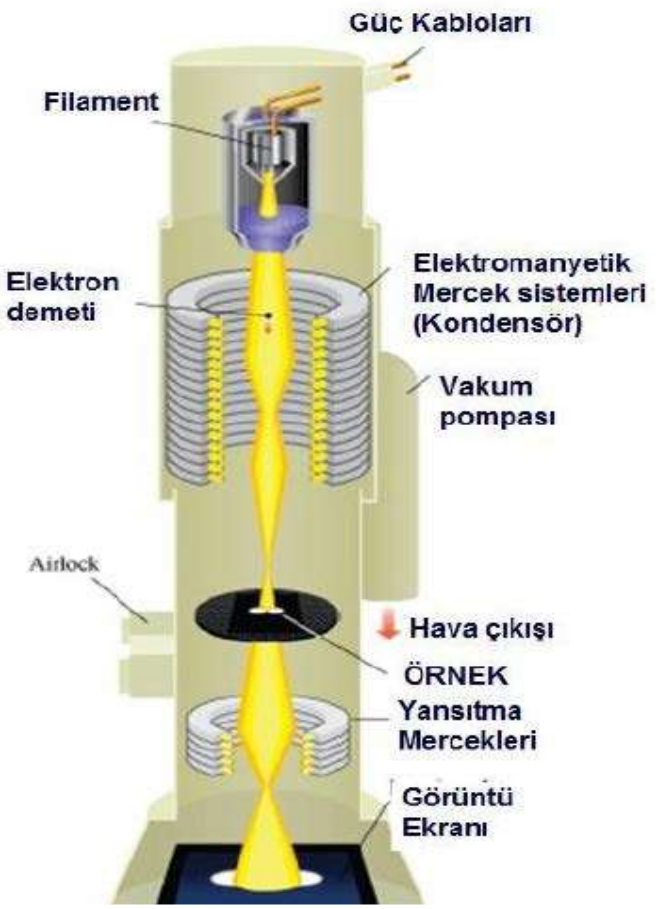
1.9. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

TEM'in prensibi ince bir numuneden elektronların geçirilmesiyle görüntüsünün alınmasına dayanır.

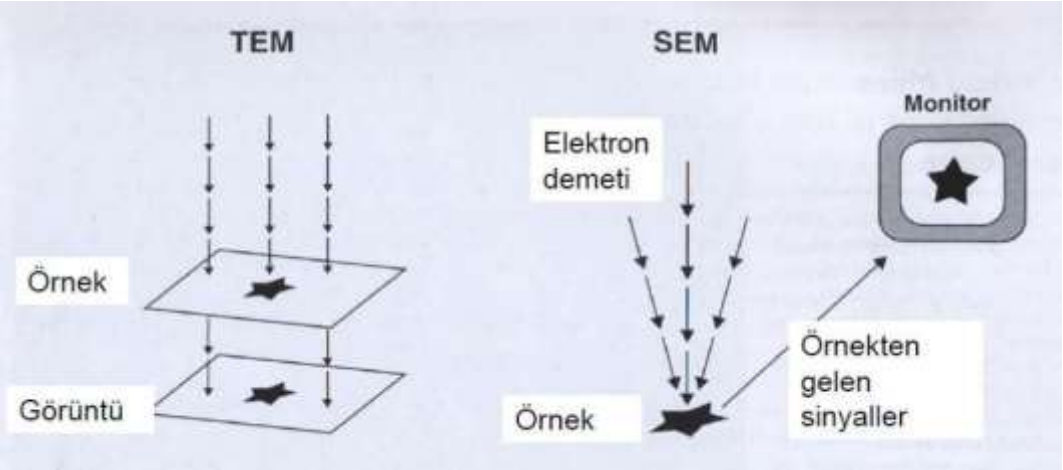
TEM; elektron demeti kondensör lens sistemi kullanılmasıyla numune üzerine odaklandırılır. Oluşan görüntü kesişim noktasına odaklandırılarak bu görüntü floresan ekran üzerine düşürülür (Çetin 2013). Ruska ve Tnoll tarafından 1932'de icat edilmiştir. İlk bakteri resmi ise 1937'de çekilmiştir.

Daha sonraları Von Ardenne tarafından 1938'de geliştirilmiştir. TEM'in en önemli olanağı aynı bölgeden aynı anda numune görüntüsünün yanında kırınım bilgisini(yapısal) de elde edebiliyor olmasıdır. TEM sayesinde malzemenin kristal yapısı incelenebilmektedir (Özcan 2014).

TEM cihazının kullanım alanları; biyoloji ve tıp alanında, madde bilimlerinde, yeryüzü biliminde iç yapıların görüntülenmesi gibi kullanıma sahiptir (Erdoğan 2019).



Şekil 1.20. TEM cihazının iç görüntüsü



Şekil 1.21. TEM ve SEM cihazının çalışma prensibinin görüntüsü

Tablo 1.2. TEM ve Sem analizinin farkları (Uslu 2017)

TEM	SEM
Cisimden geçen ışınlar görüntüyü oluşturur.	Yansıyan elektron ışınlarından görüntü oluşturulur.
Numune en ince ayrıntısına kadar incelenebilir.	Numunenin sadece yüzey morfolojisi incelenir.
Numunesi ince film şeklindedir.	Numunesi büyük ve hacimlidir.
Numune hazırlığı zor ve uzun zaman gerektirir (numuneler genellikle 3mm çapında ve 80um'den incedir).	Numune hazırlığı kolay ve kısa zamanda gerçekleşir.
İki boyutlu olarak incelenirler.	Üç boyutlu olarak incelenir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Zhang ve ark. tarafından (2018) yapılan “Highly selective and sensitive sensor based on an organic electrochemical transistor for the detection of ascorbic acid” adlı çalışmada askorbik asidin (AA) tespiti için moleküler olarak basılmış bir polimer (MIP) ile modifiye edilmiş çalışma elektrotu içeren bir organik elektrokimyasal transistör sensörü (OECT) hazırlanmıştır. Modifiye edilmiş elektrotların adım adım imalatını ve MIP / Au elektrotlarının adsorpsiyon kapasitesini izlemek için döngüsel voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri yapmışlardır. Elektrotların yüzey morfolojisini incelemek için atomik kuvvet mikroskopisi kullanılmıştır. Göreceli AA konsantrasyonunun 1 μM ila 100 μM arasındaki değişimiyle, MIP-OECT sensörü, 10 nM'lik düşük bir tespit limiti (S/N> 3) ve optimal koşullarda 75,3 μA akım değişikliği, duyarlılığı göstermiştir. Ek olarak, MIP-OECT sensörünün fizibilitesini göstermek için C vitamini içeceği analiz edilmiştir. Önerilen prensibi kullanarak, gelişmiş MAP filmleriyle organik elektrokimyasal transistörlerin modifikasyonu yoluyla geliştirilmiş performansa sahip diğer birkaç sensör oluşturulabileceği kanısına varılmıştır. Bu OECT'in fonksiyonunun ve MIP'lerin seçici özgüllüğünün birleşimi, oldukça hassas ve seçici bir sonuç vermiştir (Zhang 2018).

Skrovankova ve ark. tarafından (2015) yapılan “Determination of Ascorbic Acid by Electrochemical Techniques and other Methods” adlı çalışmada Askorbik Asitin belirlenmesi için florimetrik yöntem kullanılarak AA ve o-fenilendiamin (OPDA) arasındaki yoğunlaşma reaksiyonuna dayanan bir inceleme yapılmıştır. AA'nın dehydroascorbic acid (DHA)'ya oksidasyonu ve OPDA ile reaksiyon için oksidan (DCPIP, N-bromosüksinimid ve iyodon) kullanmışlardır. Ortak OPDA yönteminin duyarlılığı, oksidanın boş etkisi nedeniyle düşük etki ettiğini gözlemlemişlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüp/çinko oksitle (SWCNT/ZnO) modifiye edilmiş bir camsı karbon elektrotta AA analizine başarıyla uygulanmıştır. Gerçek tropik meyve örneklerinde AA analizi için çalışma elektrodu olarak camsı bir karbon elektrodu, referans olarak Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarak Pt teli ve dönüşümlü voltametri yöntemi kullanmışlardır. MgB^{2-} yüzeyinde AA tayini için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Sonuç olarak elektrokimyasal tekniklerde tayin için farklı tipte elektrotlar uygun olduğuna, polimer filmlerle birlikte kimyasal olarak modifiye edilmiş çeşitli elektrotlar kullanmanın önemine değinmişlerdir. AA ile biyolojik bir sistem kullanan elektrokimyasal biyosensörler ve AA'nın düşük saptama sınırlarına sahip voltametrik

yöntemler AA değerlendirmesinde büyük ilgi çektiğinin önemini vurgulamışlardır (Skrovankova 2015).

Ferancova ve ark. tarafından (2016) yapılan “Electrochemical impedance spectroscopy for monitoring of alkaline phosphatase reaction with substrate” adlı çalışmada elektrokimyasal impedans spektroskopisi, alkalin fosfataz ve bunun substratları arasındaki reaksiyonun izlenmesi için kare dalga voltametrisi ile karşılaştırma yapmışlardır. Bununla birlikte, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) genellikle diğer elektrokimyasal yöntemlerden daha hassas ve kullanışlı olabilir. Üç farklı substratların (1-naftil fosfat (1-NPP), 2-fosfo-1-askorbik asit (AAP) ve hidrokinon difosfat (HQDP) ; elektroaktif ürünlerini izleyerek (1-naftol (NP), askorbik asit (AA) ve hidrokinon (HQ) üzerindeki EIS analizi yapılmıştır. EIS sonuçları SWV ile karşılaştırılmıştır. SWV ölçümünün optimum koşulları ise: Potansiyel aralık: -0.8 V ila 1.0 V (1-NPP), -0.2 V ila +1.2 V (AAP), -0.5 V ila +0.6 V (HQDP) olarak belirlenmiştir (Ferancova 2017).

Thiagarajan ve ark. tarafından (2009) yapılan ”Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid” adlı çalışmada camsı bir karbon elektrot (GCE), hafif asidik ortamda (0.1 mol H_2SO_4) elektrokimyasal oksidasyon ile modifiye edilmiştir ve askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asidin (UA) bireysel ve eşzamanlı tayini için uygulanmıştır. Oksitlenmiş GCE, elektrokimyasal işlem sırasında oluşumu fonksiyonel gruplara dayanan tek bir redoks çifti (E_0'=−2.5 mV) göstermiştir. GCE, bu türlerin (AA, DA ve UA) yalın GCE ile karşılaştırıldığı oksidasyon sürecindeki aşırı potansiyelleri başarılı bir şekilde azaltmakta olduğu görülmüştür. Oksitlenmiş GCE'nin kendine özgü bir sadeliği, kararlılığı, yüksek hassasiyeti olduğu ve AA, DA ve UA'nın eş zamanlı belirlenmesi için iyi bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür (Thiagarajan 2009).

Wang ve ark. tarafından (2017) yapılan “A novel ratiometric electrochemical biyosensor for sensitive detection of ascorbic acid” adlı çalışmada PCN-333 (Al) metal-organik çerçeveleri (MOF'ler) (PCN, gözenekli koordinasyon ağı anlamına gelmektedir) kullanarak katalizör olarak Ketjen siyahını (KB) kapsüllemek için PCN-333(Al) metal-organik çerçevelerini (MOF'ler) kullanarak yeni bir askorbik asit (AA) oranmetrik biyosensör hazırlamıştır. AA ve tiyoninin (Thi) aynı anda bir referans sinyali olarak oksidasyonu, PCN-333 (Al) MOF'lerinin gözeneklerinde KB ve Thi'nin kapsüllenmesi, sadece KB ve Thi'nin verimliliğini arttırmadığı için, PCN-333 (Al) MOF'larının elektrot yüzeyinde KB ve Thi'nin yapışmasını veya toplanmasını etkili bir şekilde önleyebileceği

için biyosensörlerin stabilitesini arttırmıştır. Çünkü gözeneklerde sıkıca hareketsiz hale getirildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, PCN-333 (Al) MOF'ları, biyosensörlerin seçiciliğini arttırmak için seçici olarak hedef analitleri gözeneklerinde biriktirebilmiştir. 0.05 V'da KB ile katalize edilen AA'nın oksidasyon pik akımı, artan AA konsantrasyonuyla birlikte artarken, Thi'nin −0.24 V'da oksidasyon pik akımı sabit kalmıştır; bu, AA saptaması için yeni bir oranlı biyosensör ile sonuçlanmıştır. Oranmetrik biyosensör 14.1 ± 0.2 ila (5.5 ± 0.1) 10103 μM (R^2 = 0.998) arasında daha geniş bir lineer aralık ve yüksek doğruluk, seçicilik, tekrarlanabilirlik ve hassasiyet ile 4.6 ± 0.1 μM düşük saptama limiti sergilemiştir. Oranmetrik elektrokimyasal yaklaşım sadece AA tespiti için yeni bir yöntem değil, aynı zamanda diğer analitlerin hassas tespiti için yeni bir yol açacağı kanısına varılmıştır (Wang 2017).

Cui ve ark. tarafından (2012) yapılan “Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using helical carbon nanotubes modified electrode” adlı çalışmada yeni bir karbon materyali olarak sarmal karbon nanotüpleri (HCNT'ler) hazırlanmıştır ve HCNT'ler tarafından modifiye edilmiş camsı karbon elektrotun (GCE) ürik asit (UA), askorbik asit (AA) ve dopamin (DA) elektroksidasyonuna yönelik katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Yalın GCE ile karşılaştırıldığında HCNT'ler modifiye edilmiş GCE (HCNTs / GCE), AA, DA ve UA'nın oksidasyonuna karşı daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, HCNT / GCE'de AA ve DA ile DA ve UA arasındaki tepe noktaları sırasıyla 102 ve 245 mV olarak tespit edilmiştir. Böylece AA, DA ve UA'nın eşzamanlı olarak belirlenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği öngörülmüştür. AA, DA ve UA'nın birlikte var olma sisteminde, AA, DA ve UA için doğrusal yanıt aralığı sırasıyla 7.5–180 μM, 2.5–105 μM, 6.7–65 μM ve tespit sınırları (S/N)= 3) sırasıyla 0,92 μM- 0,8 μM -1,5 μM bulunmuştur (Cui 2012).

Ngai ve ark. tarafından (2013) yapılan “Voltammetry Detection of Ascorbic Acid at Glassy Carbon Electrode Modified by Single-Walled Carbon Nanotube/Zinc Oxide” adlı çalışmada tek duvarlı karbon nanotüp/çinko oksitle (SWCNT/ ZnO) modifiye edilmiş camsı bir karbon elektrotu (GCE) hazırlamak için prosedür geliştirilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotun döngüsel voltametri çalışması, oksidasyon potansiyelinin yaklaşık 240 mV daha düşük bir potansiyele kaydığını ve pik akımının yalın GCE'ye kıyasla 2.0 kat arttığını göstermiştir. Elde edilen modifiye elektrot reaksiyonun iyi tanımlanmış bir redoks çiftinin olmadığını gözlemlenmiştir. Ayrıca SWCNT/ZnO ile modifiye edilmiş elektrotlardan çok iyi sonuçlar alınarak gelecek vaat eden bir askorbik asit sensörünün oluştuğu bildirilmektedir (Ngai 2013).

Bilal ve ark. tarafından (2006) yapılan “Electrochemical copolymerization of o-toluidine and o-phenylenediamine” adlı çalışmada O-toluidin (OT) ve o-fenilendiaminin (OPD) elektroaktif kopolimerlerini sulu sülfürik asit içinde elektro sentezlenmişlerdir. Kopolimerlerin karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri kullanmışlardır. Voltamogramlar, farklı OPD konsantrasyonları için farklı davranışlar sergilemişlerdir. Optimum koşullarda, kopolimerizasyon oranının homopolimerizasyon oranları arasında olduğu belirtilmiştir. Elde edilen poli(OPD-ko-OT), karşılık gelen homopolimerlere kıyasla redoks aktivitesinin genişletilmiş faydalı bir potansiyel aralığını göstermektedir. Elektrokimyasal aktivite üzerindeki tarama hızı ve pH'nın etkisi incelenmiştir. Kopolimer, pH 9.0'da bile elektrokimyasal olarak etkin olduğu görülmüştür. Çünkü kopolimerler POT'dan tamamen farklı bir potansiyel maksimum iletkenlik bölgesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte kopolimerlerin iletkenlikleri, POT'tan 2 - 2.7 büyüklük düzeyinde, daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır (Bilal 2006).

Law. ve ark. tarafından (2003) yapılan “A novel electro-optical sensor format with generic applicability for exploitation with NAD(P) dependent enzymes” adlı çalışmada NAD(P) için genel uygulanabilirliği olan yeni optik olarak sorgulanmış bir enzim elektrotunun geliştirilmesini anlatmaktadır. Bu çalışmada numune, piruvat kinaz, heksokinaz, glukoz-6-fosfat dehidrojenaz ve diaporaz enzimlerini içeren çoklu bir enzim yolu kullanılmıştır. Bu analizin son substratı olan diklorofenol indofenol (DCPIP), bir destek polietilen tabakasının yüzeyi üzerindeki iletken bir altın kaplama üzerine elektrokimyasal olarak polimerize edilmiş, ultra ince bir o-fenilendiamin polimer filmi içinde hareketsizleştirilmiştir. Diklorofenol indofenol (DCPIP), bir $\lambda_{max=}$ ~ 600 nm ile spektrumun görünür bölgesi içinde absorbe edilmiştir. Azaldığında, bu dalga boyundaki molar emme katsayısı önemli ölçüde azalmış ve DCPIP etkili bir şekilde renksiz hale gelmiştir (DCPIPH3). Ultra ince altın katmanları (B/10 nm kalınlıkta), yaklaşık 520 nm dalga boylarında minimum bir optik absorpsiyon sergilerler ve bu nedenle, spektrumun bu bölgesi içindeki ışık, polimer/altın/polietilen optrotu vasıtasıyla nispi kolaylıkla iletilebilmektedir. Sonuç olarak, bu elektro-optik sensörün bir numune içindeki adenozin trifosfat(ATP) konsantrasyonlarını belirlemek için nasıl kullanılabileceğini göstermektedir. ATP varlığında, test çözeltide gerçekleştirildiğinde, DCPIP için maviden renksiz bir renk değişikliği gözlenmiştir. Ayrıca DCPIP, polimerik bir film içinde altın kaplı elektrotların yüzeyine sabitlendiğinde, DCPIP'in (DCPIPH) üçüncü bir redoks durumuna karşılık gelen maviden kırmızıya bir renk değişikliği gözlemlenmiştir (Law 2003)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu tez çalışmasında ilgili firmalardan temin edilen kimyasal maddeler, saflaştırma işlemi uygulanmadan direkt kullanılmıştır.

VWR firmasından Sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4), sodyum dihidrojen fosfat dihidrat (NaH_2PO_4 x $2H_2O$), sodyum asetat trihidrat ($C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$) tedarik edilmiştir.

Merck firmasından sodyum klorür (NaCl), konsantre sülfürik asit (H_2SO_4), orto-fosforik asit (%85), Borik asit, Sitrik asit monohidrat, Ferrosen ($C_{10}H_{10}Fe$) tedarik edilmiştir.

Isolab firmasından asetonitril (≥99,9%) (C_2H_3N) tedarik edilmiştir.

Alfa Aesar firmasından *o*-Fenilendiamin (*o*-PD) (%98), Glisin (%99), Ürik Asit (%99), L-Glutamik Asit (%99), Potasyum hekzasiyanoferrat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$, Potasyum hekzasiyanoferrat(II) trihidrat $K_4[Fe(CN)_6]$ **x** $3H_2O$, tedarik edilmiştir.

J.T.Baker firmasından Sodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) ve L(+)Askorbik asit tedarik edilmiştir.

Riedel-de haén firmasından Potasyum klorür (KCI) ve konsantre asetik asit (HAc) tedarik edilmiştir.

Acros Organics firmasından L-sistein tedarik edilmiştir ve +4 °C'de saklanmıştır.

Nanografi firmasından Alüminyum oksit (Al_2O_3) ve kadife yüzeyli zımpara kağıdı tedarik edilmiştir.

NaAc, NaCl, ve fosfat tampon çözeltileri (PBS); NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, HAc and H_3PO_4 ile hazırlanmıştır. Ayrıca pH metrenin kalibrasyonu için pH'ı 4, 7 ve 10 olan tampon çözeltiler kullanılmıştır.

Deney boyunca ultra saf su ve taze hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan bütün çözeltiler buz dolabında muhafaza edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında Prof. Dr. Zafer YAZICIGİL danışmanlığında yapılmıştır. Çalışmadaki elektrokimyasal karakterizasyon, yüzey hazırlama gibi teknikler için Gamry Referance 600 cihazı kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler grafik olarak görülebildiği gibi, Windows alt yapılı Echem Analyst yazılımı ile karşılaştırmak mümkün olmuştur.

Ayrıca bu çalışmada; 3 elektrotlu Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sisteminde çalışma, referans ve karşıt elektrotlar kullanılmıştır. C3 hücre sitemindeki elektrotlar; BAS model MF-2012 GC çalışma elektrodu, BAS model MF-2013 Au çalışma elektrotu, platin tel yardımcı elektrot ve BAS model MF-2052 sulu ortamda $Ag/AgCI/KCI_{doy}$ referans elektrotu kullanılmıştır.

Deney sırasında adsorbsiyon oluşumunu engellemek ve ortamda oluşabilecek oksijen varlığına engel olarak inert ortam oluşturabilmek için argon gazı kullanılmıştır.

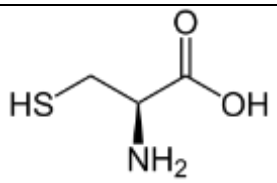
Çözeltilerin hazırlanmasında AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı ile ölçüm yapılmıştır.

Elektrot yüzeylerinin temizlenmesi ve çözeltilerin hazırlanmasında Bandelin RK 100 model sonikatör kullanılmıştır. pH ölçümlerinde ise JENWAY 3010 model pH metre kullanılmıştır.

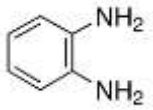
Çalışma boyunca kullanılan tüm cihazların kalibrasyonunun belirli periyot aralıkları ile yapılmasına özen gösterilmiştir.

Kullanılan bazı kimyasalların özellikleri Tablo 3.1, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

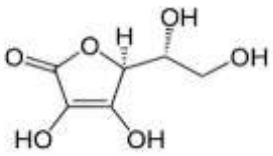
Tablo 3.1. L-cysteine maddesinin özellikleri

Maddenin Adı	L-Sistein
Maddenin IUPAC Adı	L-Cysteine
Elde Edilişi	Ticari
Maddenin Molekül Ağırlığı	121,16 g/mol
Maddenin Kapalı Formülü	$C_3H_7NO_2S$
Maddenin İki Boyutlu Yapısı	

Tablo 3.2. *o*-Fenilendiamin maddesinin özellikleri

Maddenin Adı	o-Fenilendiamin
Maddenin IUPAC Adı	o-Phenylenediamine
Maddenin Kısa Adı	o-PD
Elde Edilişi	Ticari
Maddenin Molekül Ağırlığı	108,1 g/mol
Maddenin Kapalı Formülü	$C_6H_8N_2$
Maddenin İki Boyutlu Yapısı	

Tablo 3.3. AA maddesinin özellikleri

Maddenin Adı	Askorbik Asit
Maddenin IUPAC Adı	Ascorbic Acid
Maddenin Kısa Adı	AA
Elde Edilişi	Ticari
Maddenin Molekül Ağırlığı	176,13 g/mol
Maddenin Kapalı Formülü	$C_6H_8O_6$
Maddenin İki Boyutlu Yapısı	

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- 0,1 M TBATFB çözeltisi için; Tetrabütilamonyum tetrafloroborat, asetonitril ile hazırlanmıştır.
- 1 mM HCF çözeltisi için; $K_3Fe[CN]_6$, BR-2 (pH:2) ile hazırlanmıştır.
- BR(pH:2) tampon çözeltisi için; asetik asit, borik asit ve KCI (0,1M) kullanılarak fosforik asit eşliğinde pH'ı 2'ye ayarlanmıştır. Saf su hazırlanmıştır.
  (Potasyum klorür kullanılmasının amacı: ortamdaki iyonik şiddetin sabit tutulmasıdır)
- 1mM Ferrosen çözeltisi için; $(C_2H_5)_2Fe$, TBATFB çözeltisi ile hazırlanmıştır.
- Fosfat tamponları için istenilen pH'a göre; sülfirik asit, fosforik asit, sodyum dihidrojenfosfat, asetik asit, sodyum asetat, disodyum hidrojen fosfat, borik asit gibi kimyasal maddeler uygun miktarlarda kullanılarak saf su ile tamamlanmıştır.
- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğinde elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılan 1,0 mM potasyum ferri/ferrosiyanür ($Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$) çözeltisi, 100 mM KCI'de 1:1 oranında hazırlanmıştır.
- L-Cysteine çözeltisi için; istenilen derişimi için uygun miktar alınarak istenilen pH tamponu ile tamamlanmıştır.
- *o*-Fenilendiamin çözeltisi için; istenilen derişim için uygun miktar alınarak istenilen pH tamponu ile tamamlanmıştır.

3.4. Çalışma Elektrotunun Temizlenmesi

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrot yüzeyinin temizliğine özen gösterilmemesi halinde yüzeyde bulunan adsorblanmış maddeler elektron transferini engelleyerek pik akımlarında ve potansiyelinde yanlış sonuçlara neden olmaktadır.

Elektrokimyasal çalışmalarda deney ve modifikasyon işlemine başlamadan önce kullanılan çalışma elektrotunun temiz olması doğru ve güvenilir sonuçlar elde etmemiz açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden çalışmamızın en önemli olan ve titizlikle yapılması gereken kısımlarından biri de temizleme işlemidir.

Elektrotlar öncelikle kadife yüzeyli zımpara kâğıtları üzerinde eşit sayıda saat yönünde ve saat yönünün tersi yönde dairesel hareketler ile temizlenmiştir. Ardından elektrot saf suyla yıkanarak 0,3 ve 0,05 mm boyutlarına sahip alümina tozu süspansiyonu ile zımpara kağıdı üzerinde eşit sayıda dairesel yönde hareketler ile temizlemesi sağlanmıştır. Farklı boyutlara sahip alümina tozunun birbirine karışmamasına dikkat

edilerek büyük boyuttan küçük boyuta doğru temizlenmiş, boyutlar arası geçişte elektrot yüzeyi saf su ile alümina tozu tozundan arındırılmıştır. Alümina tozu işleminin sonunda elektrotlara önce saf suda daha sonra asetonitril de 3'er dakika olmak üzere toplam 6 dakika sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 0,1 M H_2SO_4 hücresine alınarak dönüşümlü voltametride -0,2 ile +1,5 tarama aralığında 10 döngü temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde safsızlıkların kalmış olma ihtimaline karşı yüksek basınçlı argon gazı ile temizleme işleminin son adımı tamamlanmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve parlamış olan elektrotlar, elektroanalitik analizler için hazır duruma getirilmiştir.

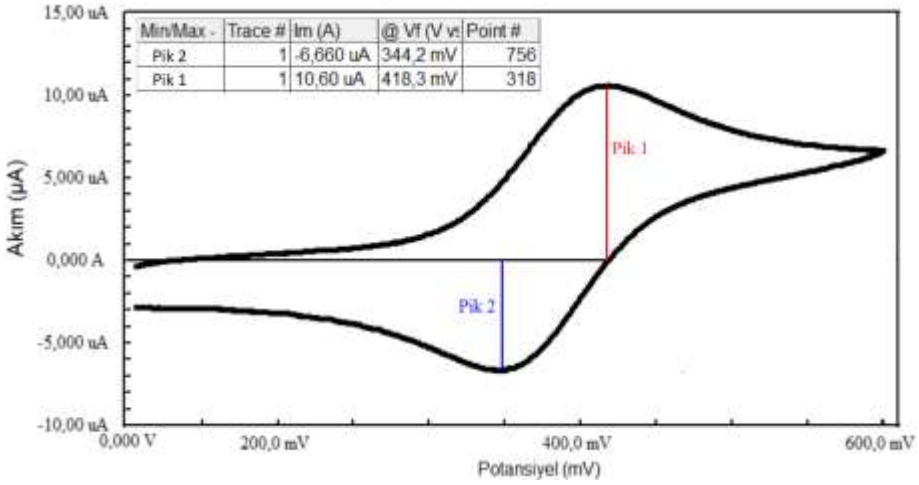
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu araştırma bulguları 4 ana bölüm üzerinde uygulanmıştır. İlk bölüm; Au ve GC elektrot yüzeylerinin L-cysteine ve *o*-PDA ile modifiye edilmesi, ikinci bölüm; modifiye elektrot yüzeylerinde ferrosen ve HCF ortamında optimum şartların belirlenmesi ve yalın yüzey ile karşılaştırılması, üçüncü bölüm; modifiye edilmiş elektrotlar ile Askorbik Asit, taze limon suyu ve takviye edici olarak eczanelerde satılan C vitamini tayini; dördüncü bölüm ise modifiye elektrot yüzeylerinin SWV, SEM, TEM, EDX ile karakterizasyonundan oluşmaktadır. Modifiye edilen elektrotların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinin ardından bu veriler doğrultusunda söz konusu maddeler ile nicel tayin için voltametrik yöntemlerin geliştirilebileceği görülmüştür. Söz konusu maddelerin elektrokimyasal davranışı için fosfat tamponunun kullanılması yapılan deneylerin geliştirilmesine uygun görülmüştür.

4.1. Yalın Elektrotların Yüzey Testleri

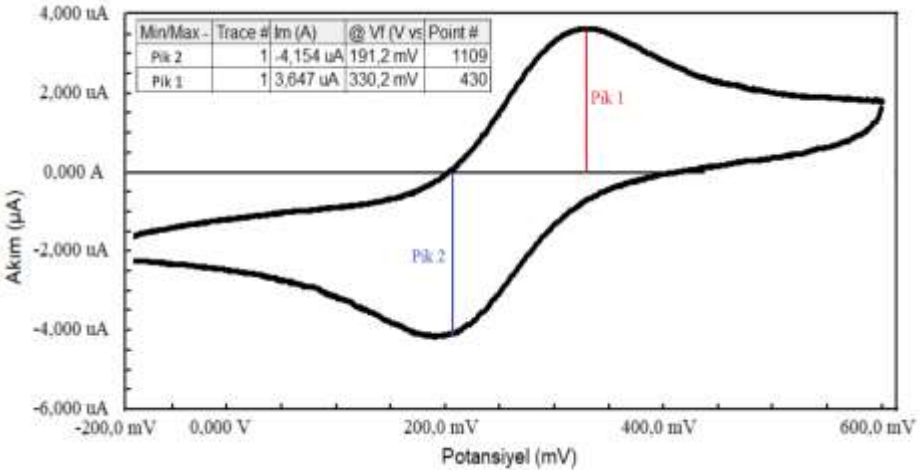
4.1.1. Au elektrot için yüzey testleri

Önceden belirtilen teknikler ile temizlenen Au elektrot, TBATFB ile hazırlanan 1mM ferrosen çözeltisinde CV tekniği ile +0,1/+0,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında, yalın yüzey testleri yapılmıştır. Bu testlere ait voltamogram Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Yalın Au elektrotun referans elektrotuna (Ag/Ag^{+}) karşı ferrosen ile yüzey testi

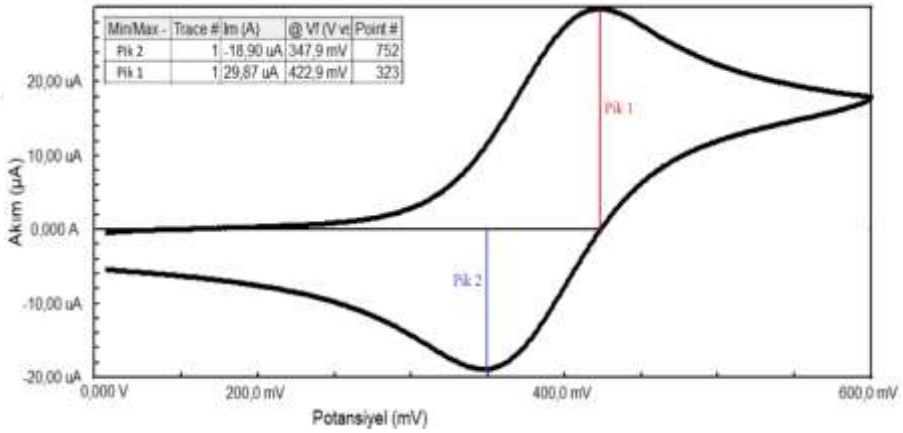
Önceden belirtilen teknikler ile temizlenen Au elektrot, BR-2 ile hazırlanan 1mM HCF çözeltisinde CV tekniği ile -0,1/+0,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında, yalın yüzey testi yapılmıştır. Bu teste ait voltamogram Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Yalın Au elektrotun referans elektrotuna (Ag/Ag^{+}) karşı HCF ile yüzey testi

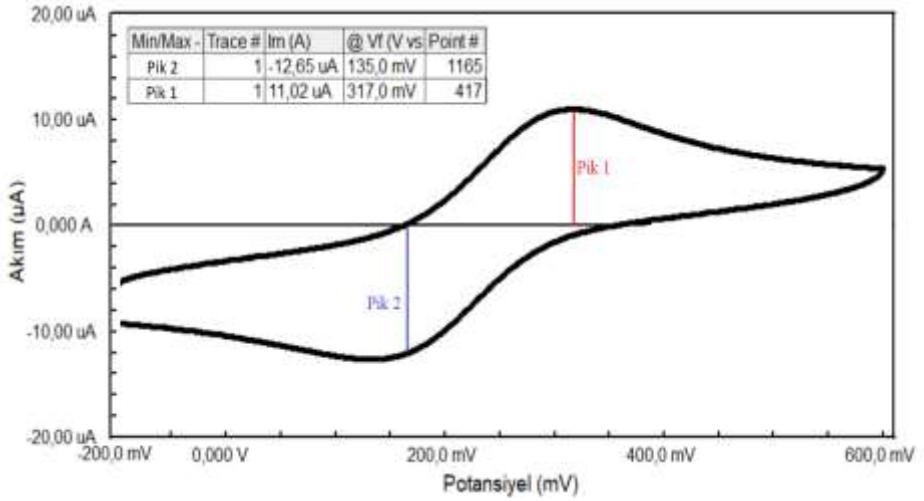
4.1.2. GC elektrot için yüzey testleri

Önceden belirtilen teknikler ile temizlenen GC elektrot, TBATFB ile hazırlanan 1mM ferrosen çözeltisinde CV tekniği ile +0,1/+0,6 V potansiyel aralığında 100mV/s tarama hızında, yalın yüzey testi yapılmıştır. Bu testlere ait voltamogram Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Yalın GC elektrotun referans elektrotuna (Ag/Ag^{+}) karşı ferrosen ile yüzey testi

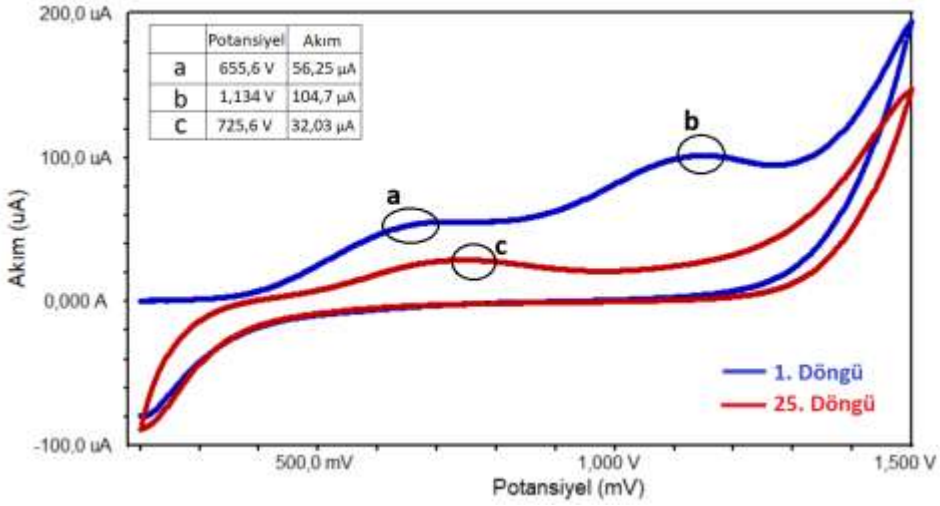
Önceden belirtilen teknikler ile temizlenen GC elektrot, BR-2 ile hazırlanan 1mM HCF çözeltisinde CV tekniği ile -0,1/+0,6 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında, yalın yüzey testi yapılmıştır. Bu testlere ait voltamogram Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Yalın GC elektrotun referans elektrotuna (Ag/Ag^{+}) karşı HCF ile yüzey testi

4.2. Au Elektrotun L-Cysteine Çözeltisi ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Au elektrotun L-cysteine çözeltisi ile modifiye edilmesi bu çalışmanın elektrokimyasal ilk basamağını oluşturmaktadır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen değerler modifikasyon işlemlerinde uygulanmıştır. İlk döngü de akım yüksek iken 25. döngü de akım azalarak stabil kalmıştır. Akımın stabil kalması elektrot yüzeyinin modifiye olduğunu ve daha fazla maddenin yüzeyde tepkimeye girmesine izin vermediğini göstermiştir. Şekil 4.5'de L-cysteine/Au modifikasyon voltamogramı gösterilmiştir.

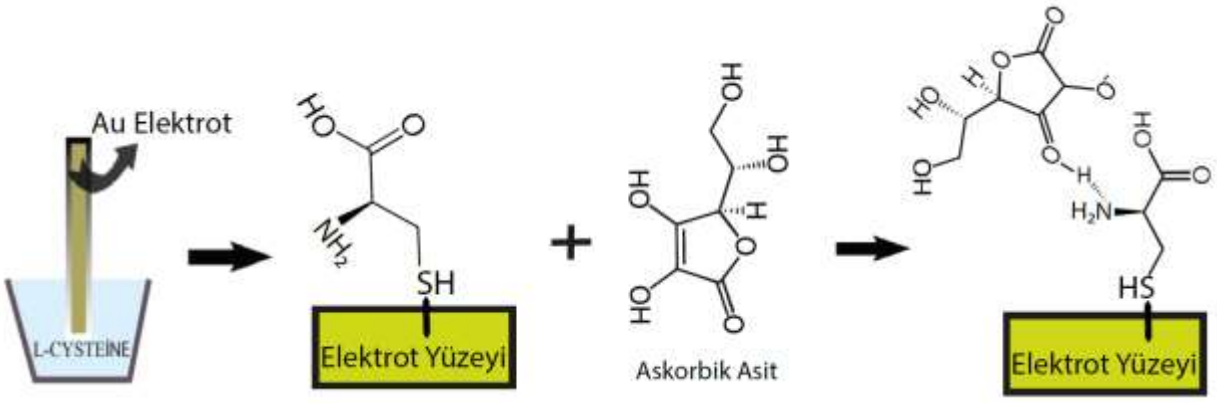


Şekil 4.5. L-cysteine çözeltisi ile Au elektrot yüzeyinin +0,2/+1,5 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.5'deki voltamogramda (a) piki L-cysteine çözeltisinde bulunan azot atomunu, (b) piki ise kükürt atomunu göstermektedir. İlk döngüde her iki pik de

görülmektedir. 25. döngüde azot atomunun piki (c) halen görülebilirken, kükürt atomu piki görülmemektedir. Bu da göstermektedir ki L-cysteine maddesi elektrot yüzeyine kükürt atomları üzerinden tutunmuştur. Ayrıca kükürt atomunun altın yüzeyindeki boşluklara çok iyi tutunduğu literatürlerden de bilinmektedir (Carro,2019).

L-cysteine'nin Au elektrot yüzeyine modifiye edilmesi ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli, Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. L-cysteine'nin Au elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

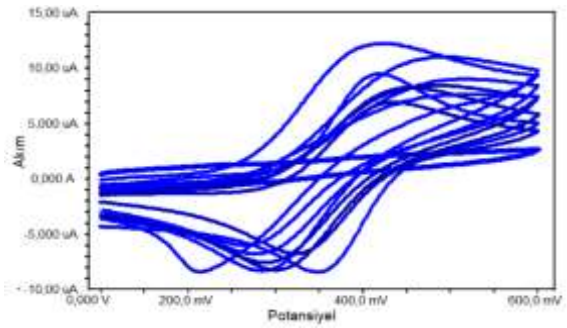
4.2.1. Optimum pH'ın belirlenmesi

Belirtilen tekniklerle temizlenen altın elektrot yüzeyi, argon gazı ile oksijenden arındırılmış farklı pH'lara sahip $5x10^{-3}$ M L-cysteine çözeltisi içerisinde -1,95 ile +1,9V tarama aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 ve 50 döngü ile modifikasyon işlemine tabi tutulmuş, 30 döngüde daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

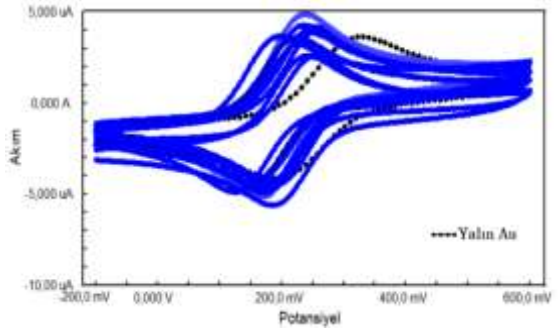
Hazırlanan çözeltilerin pH'ları ise şu şekildedir; pH=2,0; pH=2,7; pH=3,0; pH=3,7; pH=4,7; pH=5,0; pH=5,7; pH=6,02; pH=6,50; pH=7,02; pH=7,32; pH=8,0.

Modifiye edilen elektrot yüzeyi kurutularak 1,0 mM ferrosen çözeltisinde CV tekniği ile analiz edilmiştir. Elde edilen voltamogram Şekil 4.7'de gösterilmiştir. pH'lar ile elde edilen akım değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.9'da verilmiştir.

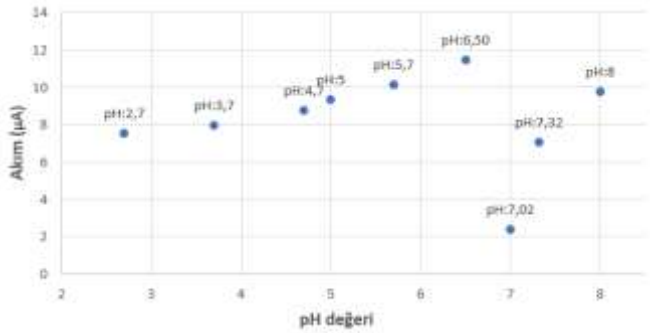
Tüm bu işlemler Au elektrot yüzeyine HCF çözeltisi içerisinde de testleri yapılmış ve HCF çözeltisi içerisinde olumlu sonuç alınamamıştır. Elektrot yüzeyinin HCF çözeltisi içerisinde elektron transferine izin verdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin ferrosen testinde elde edilen voltamogramları



Şekil 4.8. Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları

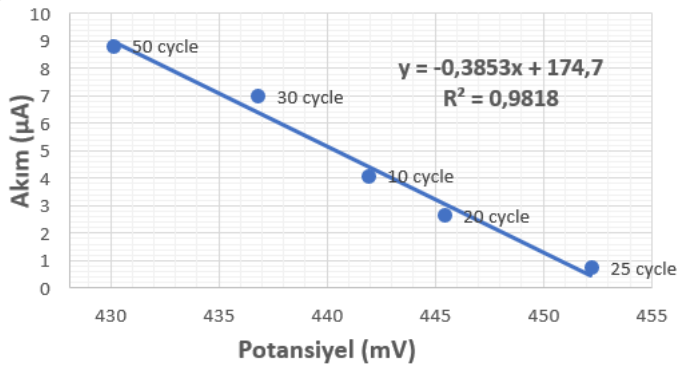


Şekil 4.9. Farklı pH'lara sahip L-cysteine çözeltisiyle modifiye edilen elektrotun, 1 mM Ferrosen testlerinden elde edilen akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Tüm bu çalışmalar doğrultusunda Au elektrot için optimum pH'ın 7,02 olduğuna ve ferrosen çözeltisine iyi yanıt verdiğine karar verilmiştir.

4.2.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi

Optimum pH şartının pH=7,02 olduğuna karar verilen altın elektrot için hangi döngü sayısının uygun olacağına karar vermek için 10-20-25-30 ve 50 döngüde CV tekniğiyle analizi yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



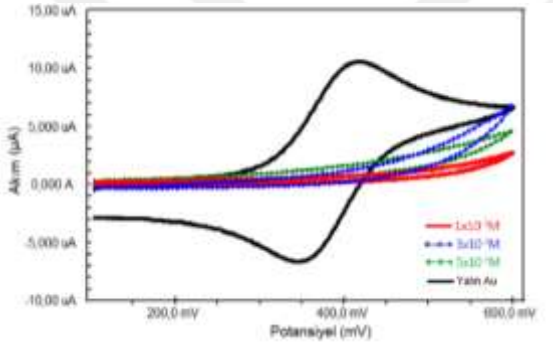
Şekil 4.10. pH'ı 7,0 olan L-cysteine çözeltisinin farklı döngülerde Au elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra ferrosen testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere Au elektrotun 25 döngüde modifiye edilmesi, akımın elektron transferine en az izin verdiği ve en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Daha az döngüde elektrotun modifikasyonun tam olmadığı ve daha fazla döngüde ise elektrot yüzeyinden sıyrıldığı anlaşılmıştır.

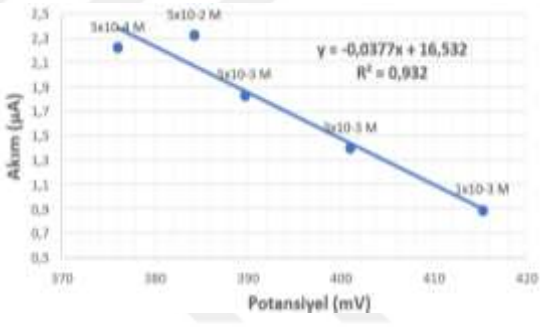
4.2.3. Optimum derişimin belirlenmesi

Optimum koşulların belirlendiği şartlara uygun olarak $1x10^{-3}$- $3x10^{-3}$ - $5x10^{-3}$ derişimlerde, pH=7,02'de hazırlanan L-cysteine çözeltisi, CV tekniği ile 25 döngüde altın elektrot yüzeyine modifiye edilmiş ve kurutulan yüzey ferrosen testine tabi tutulmuştur. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Tüm derişimlerdeki akım değerlerinin potansiyele karşı grafiği, Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Farklı derişimlerdeki L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrotun ferrosende analizi

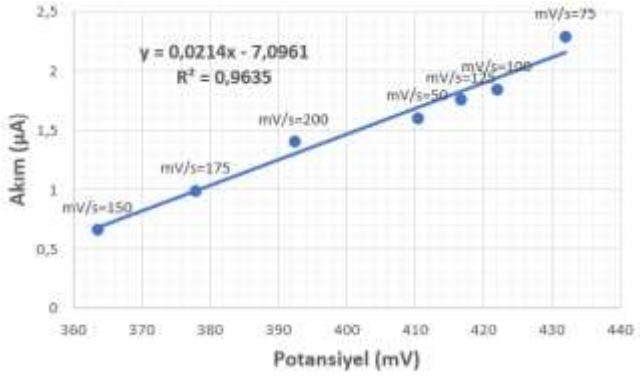


Şekil 4.12. L-cysteine/Au elektrotun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Yapılan analizlerden elde edilen veriler ışığında Au elektrotun modifikasyonunda L-cysteine çözeltisinin optimum derişiminin $1x10^{-3}$ M olduğuna karar verilmiştir

4.2.4. Optimum tarama hızının belirlenmesi

Belirlenen optimum pH, optimum döngü ve optimum derişim şartları altında L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyi, 50-75-100-125-150-175-200 mV/s tarama hızlarında ferrosen çözeltisinde test edilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde optimum tarama hızının 150 mV/s olduğu bulunmuştur. Elde edilen veriler ile oluşturulan Akıma karşı potansiyel grafiği Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

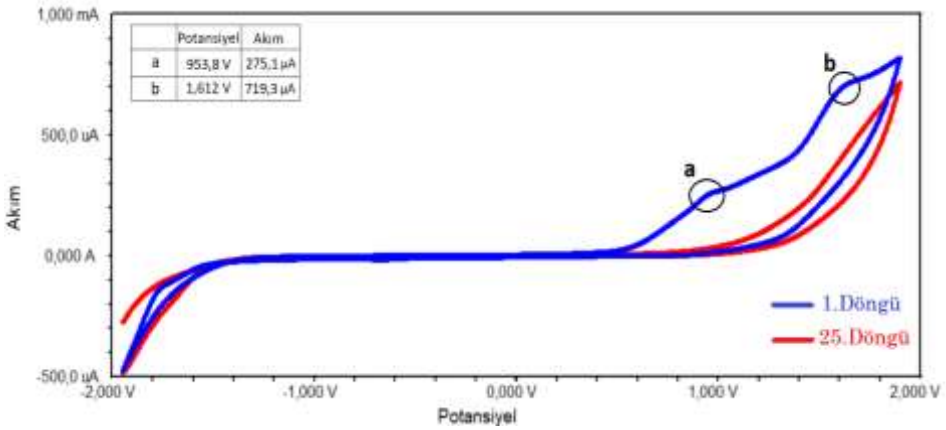


Şekil 4.13. Au elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında L-cysteine çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

Akıma karşı potansiyel verileri ile oluşturulan grafikler de elde edilen eğrinin doğrusal olması ($R_{L\text{-cysteine}}^2$, değerinin 1'e yakın olması) gerçekleşen reaksiyonun tersinir olduğunu gösterirken eğimin 0,5'e yakın olması ise difüzyon kontrollü olduğunu, sıfıra yakın olması ise adsorbsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.3. GC Elektrotun L-Cysteine Çözeltisi İle Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

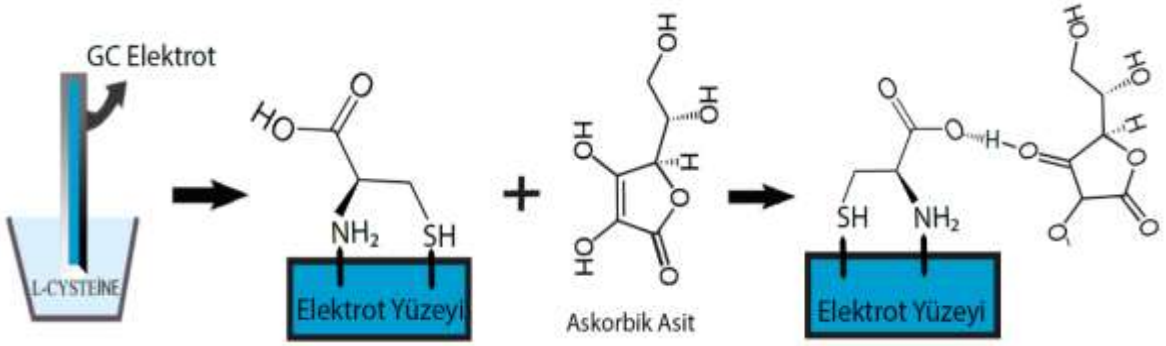
GC elektrot için, L-cysteine çözeltisinin optimizasyon koşulları belirlenmiştir. İlk döngü de akım yüksek iken 25. döngü de akım azalarak stabil kalmıştır. Akımın stabil kalması, elektrot yüzeyinin modifiye olduğunu ve daha fazla maddenin tepkimeye girmesine izin vermediği göstermiştir. Şekil 4.14'de L-cysteine/GC modifikasyon voltamogramı gösterilmiştir.



Şekil 4.14. L-cysteine çözeltisinin GC elektrot yüzeyine -1,95/+1,9 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.14'deki voltamogramda (a) piki L-cysteine çözeltisinde bulunan azot atomunu, (b) piki ise kükürt atomunu göstermektedir. İlk döngüde her iki pik de görülmektedir. 25.döngüde ise azot atomunun ve kükürt atomunun piki görülmemektedir.

Bu göstermektedir ki L-cysteine maddesi GC elektrot yüzeyine kükürt ve azot atomu ile tutunmuştur. Elektrotda bulunan C atomlarına kükürt atomu iyi bir tutunma sağlayamadığı için, azot atomu da tutunmaya etki göstermiştir. L-cysteine'nin GC elektrot yüzeyine modifiye edilmesi ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli, Şekil 4.15'da gösterilmiştir.



Şekil 4.15. L-cysteine'nin GC elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

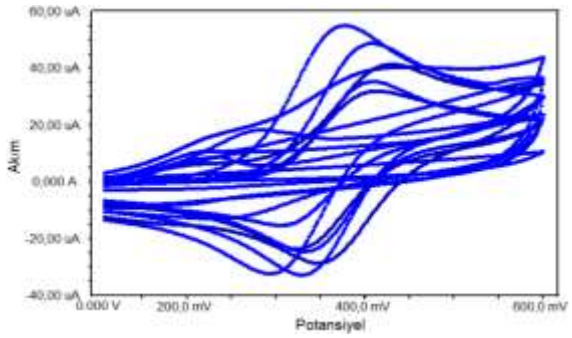
4.3.1. Optimum pH'ın belirlenmesi

Belirtilen tekniklerle temizlenen GC elektrot yüzeyi, argon gazı ile oksijenden arındırılmış farklı pH'lara sahip $5x10^{-3}$ M L-cysteine çözeltisi içerisinde -1,95 V ile +1,9 V tarama aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 ve 50 döngü modifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. 30 döngüde daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür

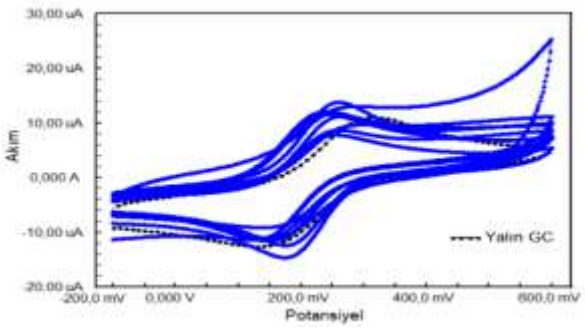
Hazırlanan çözeltilerin pH'ları ise şu şekildedir; pH=2,0; pH=2,7; pH=3,0; pH=3,7; pH=4,7; pH=5,0; pH=5,7; pH=6,02; pH=7,02; pH=8,0.

Modifiye edilen elektrot yüzeyi kurutularak 1,0 mM ferrosen çözeltisinde CV tekniğiyle analiz edilmiştir. Elde edilen voltamogram Şekil 4.16'da gösterilmiştir. pH'lar ile elde edilen akım değerleri grafiğe çizilerek Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

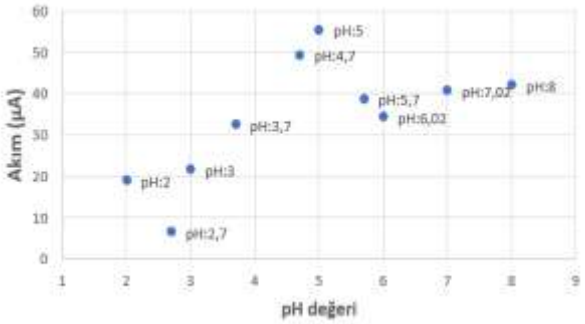
Tüm bu işlemler GC elektrotun HCF çözeltisi içerisindeki analizinde de yapılmış ve HCF çözeltisinden olumlu sonuç alınamamıştır. Voltamogramı Şekil 4.17'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin ferrosen testinde elde edilen voltamogramları



Şekil 4.17. GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan L-cysteine çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları

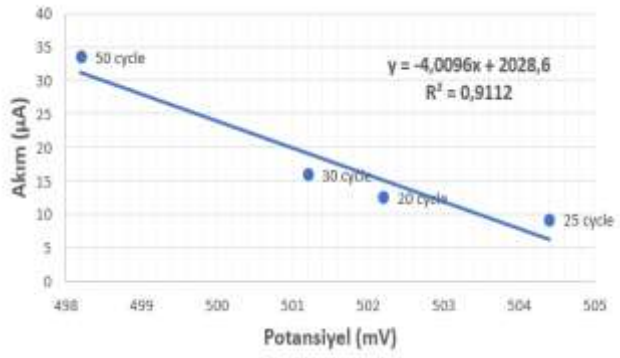


Şekil 4.18. Farklı pH'lara sahip L-cysteine çözeltisiyle modifiye edilen elektrotun, Ferrosen testlerinden elde edilen akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Tüm bu çalışmalar doğrultusunda Au elektrot için optimum pH'ın 2,7 olduğuna ve ferrosen çözeltisine iyi yanıt verdiğine karar verilmiştir.

4.3.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi

Optimum pH şartının pH= 2,7 olduğuna karar verilen GC elektrota hangi döngü sayısının uygun olacağına karar vermek için 10-20-25-30 ve 50 döngüde CV tekniğiyle analizi yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



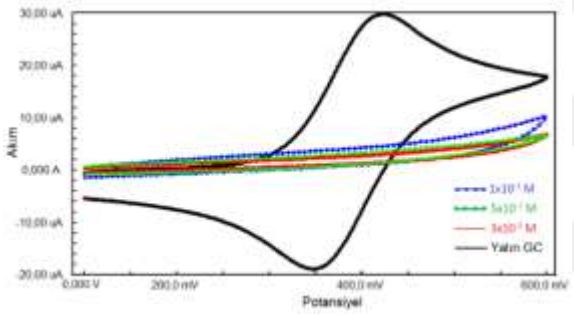
Şekil 4.19. pH'ı 2,7 olan L-cysteine çözeltisinin farklı döngülerde GC elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra ferrosen testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.19'da görüldüğü üzere GC elektrotun 25 döngüde modifiye edilmesi, ile akımın elektron transferine en az izin verdiği ve en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Daha az döngüde elektrotun modifikasyonunun tam olmadığı, daha fazla döngüde ise elektrot yüzeyinden sıyrıldığı anlaşılmıştır.

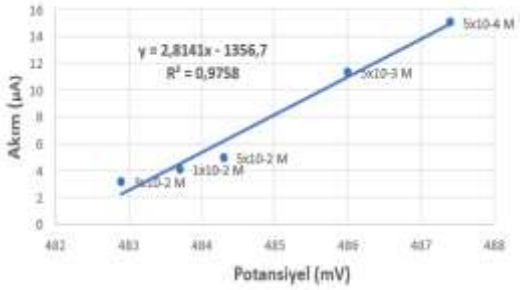
4.3.3. Optimum derişimin belirlenmesi

Optimum koşulların belirlendiği şartlara uygun olarak $1x10^{-3}$- $3x10^{-3}$ - $5x10^{-3}$ derişimlerde, pH=2,7'de hazırlanan L-cysteine çözeltisi, CV tekniği ile 25 döngüde GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiş ve kurutulan yüzey ferrosen testine tabi tutulmuştur. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

Tüm derişimlerdeki akım değerlerinin potansiyele karşı grafiği, Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Farklı derişimlerdeki L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrotun ferrosende analizi

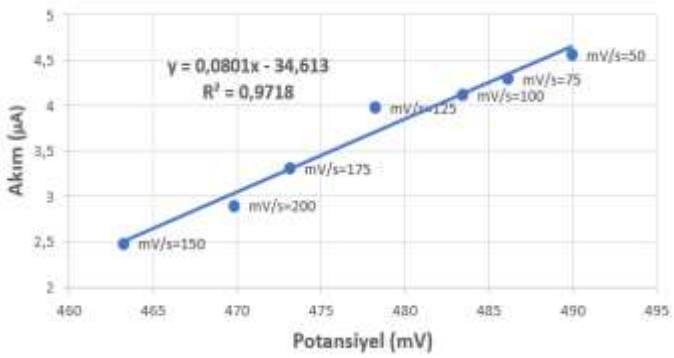


Şekil 4.21. L-cysteine/GC elektrotunun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Yapılan analizlerden elde edilen veriler ışığında GC elektrotun modifikasyonunda L-cysteine çözeltisinin optimum derişiminin $3x10^{-2}$ M olduğuna karar verilmiştir.

4.3.4. Optimum tarama hızının belirlenmesi

Belirlenen optimum pH, optimum döngü ve optimum derişim şartları altında L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyi, 50-75-100-125-150-175-200 mV/s tarama hızlarında ferrosen çözeltisinde test edilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde optimum tarama hızının 150 mV/s olduğu bulunmuştur. Elde edilen veriler ile oluşturulan akıma karşı potansiyel grafiği Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

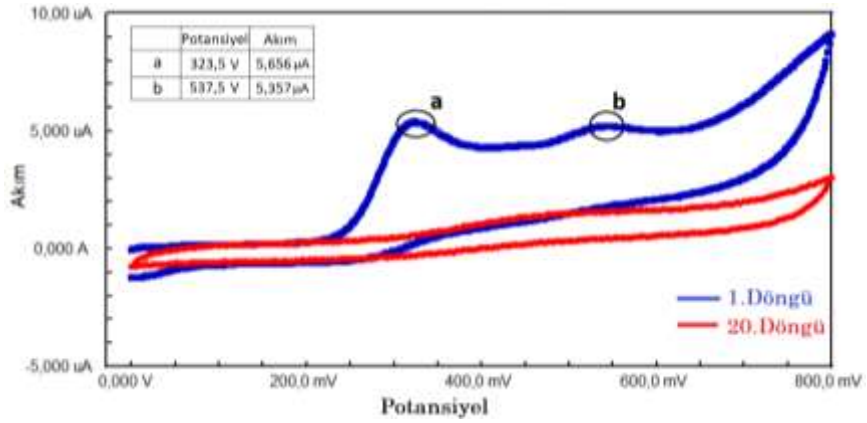


Şekil 4.22. GC elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında L-cysteine çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

Akıma karşı potansiyel verileri ile oluşturulan grafikler de eğrinin doğrusal olması ($R_{L\text{-cysteine}}^2$, değerinin 1'e yakın olması) gerçekleşen reaksiyonun tersinir olduğunu gösterirken eğimin 0,5'e yakın olması difüzyon kontrollü olduğunu, sıfıra yakın olması ise adsorbsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.4. Au Elektrotun *o*-Fenilendiamin Çözeltisi ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

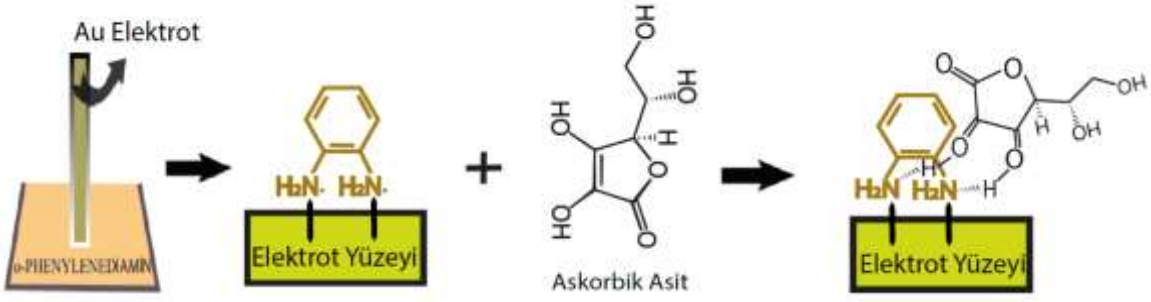
Au elektrotun *o*-PDA çözeltisi ile modifiye edilmesi ile elde edilen optimizasyon koşulları sağlanmıştır. İlk döngü de akım yüksek iken 20. döngüde akım azalarak stabil kalmıştır. Akımın stabil kalması, elektrot yüzeyinin modifiye olduğunu ve daha fazla maddenin yüzeyde tepkimeye girmesine izin vermediğini göstermiştir. Şekil 4.23'de *o*-PDA/Au modifikasyon voltamogramı gösterilmiştir.



Şekil 4.23. *o*-PDA çözeltisi ile Au elektrot yüzeyininin 0/+0,8 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.23'deki voltamogramda (a) piki ve (b) piki *o*-PDA çözeltisindeki azot atomunu göstermektedir. İlk döngüde her iki pik de görülmektedir. 20.döngüde ise azot atomlarının piki görülememektedir. Bu da göstermektedir ki *o*-PDA maddesi elektrot

yüzeyine azot atomları ile tutunmuştur. *o*-PDA'nin Au elektrot yüzeyine modifiye edilmesi ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli, Şekil 4.24'da gösterilmiştir.



Şekil 4.24. *o*-PDA'nin Au elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

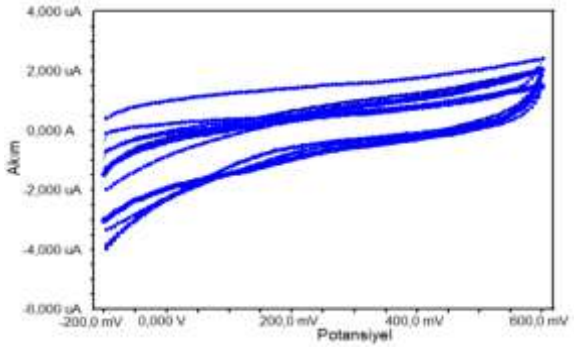
4.4.1. Optimum pH'ın belirlenmesi

Belirtilen tekniklerle temizlenen Au elektrot yüzeyi, argon gazı ile oksijenden arındırılmış farklı pH'lara sahip $1x10^{-3}$ M *o*-PDA çözeltisi içerisinde 0 ile +0,8V tarama aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 döngü ve 50 döngü ile modifikasyon işlemine tabi tutulmuş, 30 döngüde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

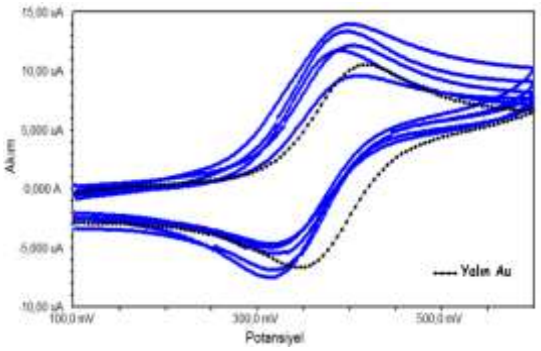
Hazırlanan çözeltilerin pH'ları ise şu şekildedir; pH=4,7; pH=5,0; pH=5,7; pH=6,02; pH=7,02; pH=7,32; pH=8,0.

Modifiye edilen elektrot yüzeyi kurutularak 1,0 mM HCF çözeltisinde CV tekniği ile analiz edilmiştir. Elde voltamogram Şekil 4.25'de gösterilmiştir. pH'lar ile elde edilen akım değerleri grafiğe çizilerek Şekil 4.27'da gösterilmiştir.

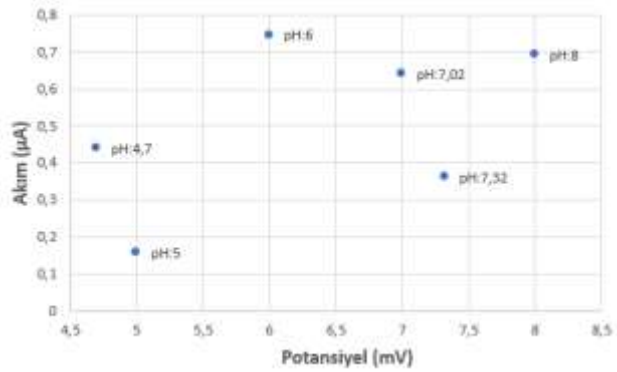
Tüm bu işlemler altın elektrotun 1,0 mM ferrosen çözeltisi içerisinde de testleri yapılmış ve ferrosen çözeltisi içerisinden olumlu sonuç alınamamıştır. Elektrot yüzeyinin ferrosen çözeltisi içerisinde elektron transferine izin verdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.26'de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları



Şekil 4.26. Au elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin ferrosen testinde elde edilen voltamogramları

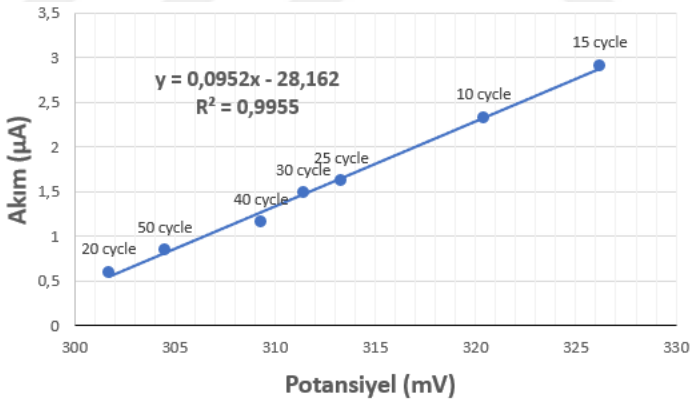


Şekil 4.27. Farklı pH'lara sahip *o*-PDA çözeltisiyle modifiye edilen Au elektrotun, HCF ile analizi sonucu oluşan akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Tüm bu çalışmalar doğrultusunda Au elektrot için optimum pH'ın 5,0 olduğuna ve HCF çözeltisine iyi yanıt verdiğine karar verilmiştir.

4.4.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi

Optimum pH şartının pH=5,0 olduğuna karar verilen Au elektrota hangi döngü sayısının uygun olacağına karar vermek için 10-15-20-25-30-40 ve 50 döngüde CV tekniğiyle analizi yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.28'da gösterilmiştir.



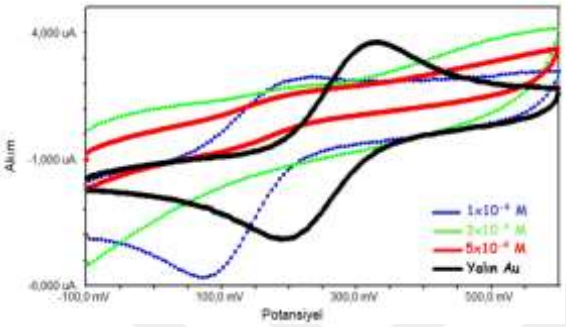
Şekil 4.28. pH'ı 5,0 olan *o*-PDA çözeltisinin farklı döngülerde Au elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra HCF testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.28'e göre görüldüğü üzere Au elektrotun 20 döngüde modifiye edilmesi ile akımın elektron transferine en az izin verdiği ve en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Daha az döngüde elektrotun modifikasyonun tam olmadığı ve daha fazla döngüde ise elektrot yüzeyinden sıyrıldığı anlaşılmıştır.

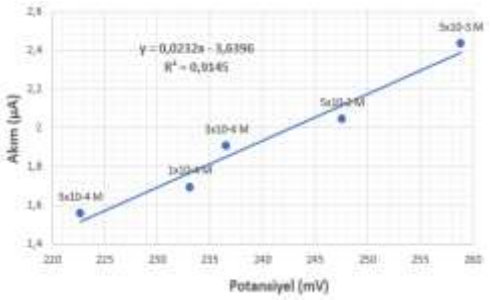
4.4.3. Optimum derişimin belirlenmesi

Optimum koşulların belirlendiği şartlara uygun olarak $1x10^{-3}$- $3x10^{-3}$ - $5x10^{-3}$ derişimlerde, pH=5,0'de hazırlanan *o*-PDA çözeltisi, CV tekniği ile 20 döngüde Au elektrot yüzeyine modifiye edilmiş ve kurutulan yüzey HCF testine tabi tutulmuştur. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

Tüm derişimlerdeki akım değerlerinin potansiyele karşı grafiği, Şekil 4.30'da gösterilmektedir.



Şekil 4.29. Farklı derişimlerdeki *o*-PDA ile modifiye edilen Au elektrotun HCF'de analizi

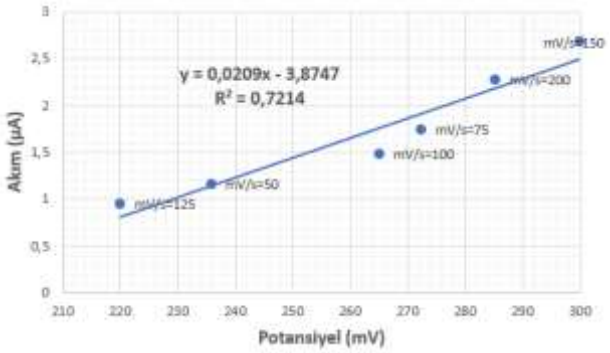


Şekil 4.30. o-PDA/Au elektrotunun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Yapılan analizlerden elde edilen veriler ışığında Au elektrotun modifikasyonunda *o*-PDA çözeltisinin optimum derişiminin $5x10^{-4}$ M olmasına karar verilmiştir.

4.4.4. Optimum tarama hızının belirlenmesi

Belirlenen optimum pH, optimum döngü ve optimum derişim şartları altında *o*-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyi, 50-75-100-125-150-200 mV/s tarama hızlarında HCF çözeltisinde test edilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde optimum tarama hızının 125 mV/s olduğu bulunmuştur. Elde edilen veriler ile oluşturulan akıma karşı potansiyel grafiği Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

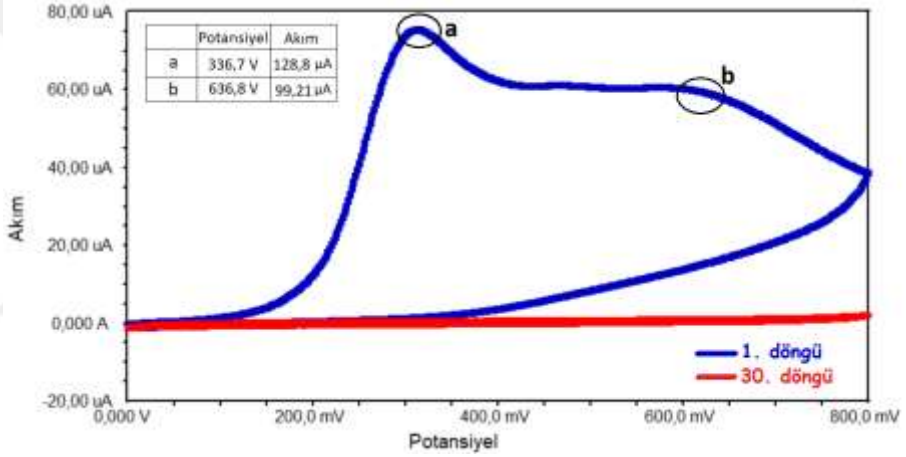


Şekil 4.31. Au elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında *o*-PDA çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

Akıma karşı potansiyel verileri ile oluşturulan grafikler de eğrinin doğrusal olması ($R_{o\text{-}PDA}^2$, değerinin 1'e yakın olması) gerçekleşen reaksiyonun tersinir olduğunu gösterirken eğimin 0,5'e yakın olması difüzyon kontrollü olduğunu, sıfıra yakın olması ise adsorbsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

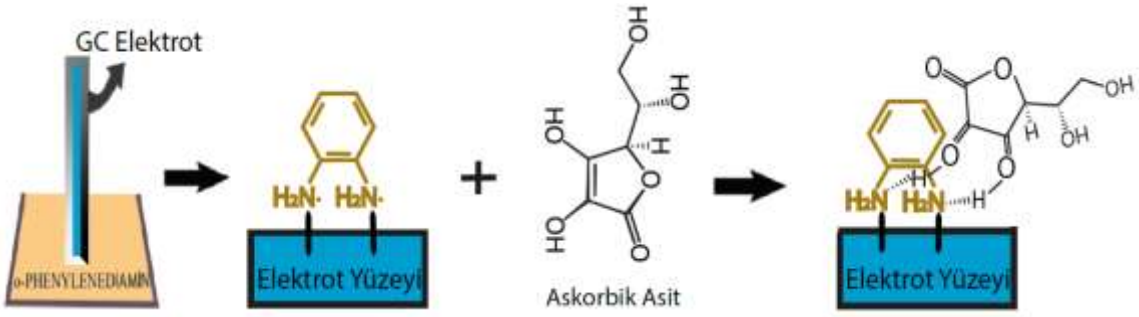
4.5. GC Elektrotun *o*-PDA Çözeltisi ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

GC elektrotu *o*-PDA çözeltisi ile modifiye edilerek optimizasyon koşulları belirlenmiştir. İlk döngü de akım yüksek iken 30. döngü de akım azalarak stabil kalmıştır. Akımın stabil kalması elektrot yüzeyinin modifiye edildiği ve daha fazla maddenin yüzeyde tepkimeye girmesine izin vermediği göstermiştir. Şekil 4.32'de *o*-PDA/GC modifikasyon voltamogramı gösterilmiştir.



Şekil 4.32. *o*-PDA çözeltisi ile GC elektrot yüzeyine -0/+0,8 V potansiyel aralığında CV tekniği ile modifiye edilmesi

Şekil 4.32'deki voltamogramda (a) piki ve (b) piki *o*-PDA çözeltisinde bulunan azot atomunu göstermektedir. İlk döngüde her iki pik de görülmektedir. 30.döngüde ise azot atomlarının piki görülmemektedir. Bu göstermektedir ki *o*-PDA maddesi GC elektrot yüzeyine azot atomları ile tutunmuştur. *o*-PDA'nin GC elektrot yüzeyine modifiye edilmesi ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli, Şekil 4.33'da gösterilmiştir.



Şekil 4.33. o-PDA'nin GC elektrot yüzeyine modifikasyonu ve modifiye elektrot yüzeyine AA'in tahmini bağlanma şekli

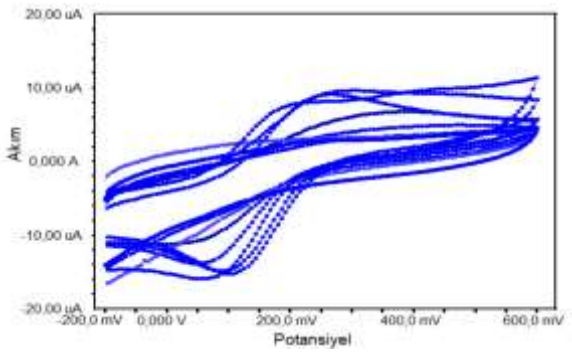
4.5.1. Optimum pH'ın belirlenmesi

Belirtilen tekniklerle temizlenen GC elektrot yüzeyi, argon gazı ile oksijenden arındırılmış farklı pH'lara sahip $1x10^{-3}$ M *o*-PDA çözeltisi içerisinde 0 ile +0,8 V tarama aralığında, 100 mV/s tarama hızında, 30 ve 50 döngü ile modifikasyon işlemine tabi tutulmuş, 30 döngüde daha iyi sonuçlar elde elde edildiği görülmüştür.

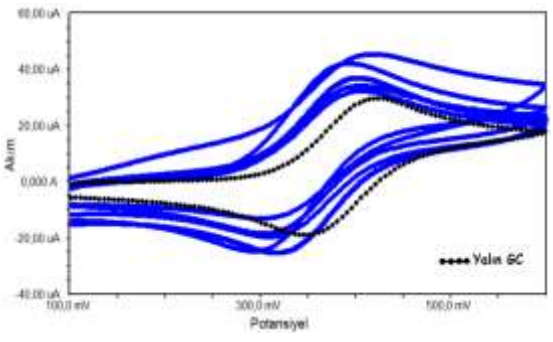
Hazırlanan çözeltilerin pH'ları ise şu şekildedir; pH=4,7; pH=5,0; pH=5,7; pH=6,02; pH=7,02; pH=7,32; pH=8,0.

Modifiye edilen elektrot yüzeyi kurutularak 1,0 mM HCF çözeltisinde CV tekniği ile analiz edilmiştir. Elde edilen voltamogram Şekil 4.34'de gösterilmiştir. pH'lar ile elde edilen akım değerleri grafiğe çizilerek Şekil 4.36'de gösterilmiştir.

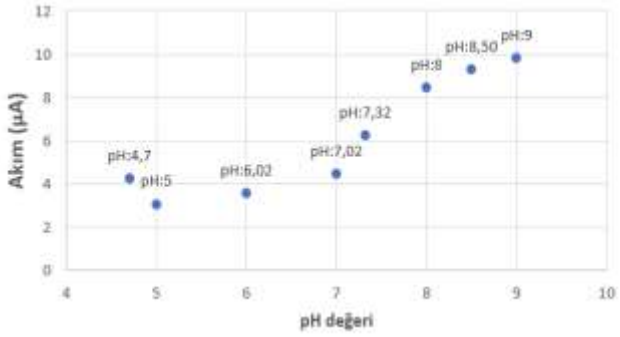
Tüm bu işlemler GC elektrot yüzeyine 1,0 mM ferrosen çözeltisi içerisinde de testleri yapılmış ve ferrosen çözeltisinden olumlu sonuç alınamamıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.35'de gösterilmiştir.



Şekil 4.34. GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin HCF testinde elde edilen voltamogramları



Şekil 4.35. GC elektrot yüzeyinde farklı pH'larda hazırlanan o-PDA çözeltisinin ferrosende testinde elde edilen voltamogramları

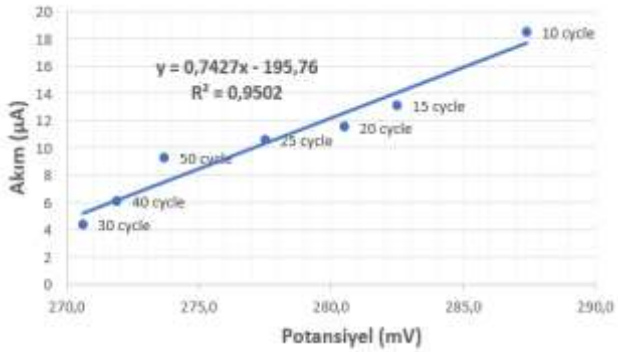


Şekil 4.36. Farklı pH'lara sahip *o*-PDA çözeltisiyle modifiye edilen elektrotun, HCF testlerinden elde edilen akım değerlerinin pH değerine karşı grafiği

Tüm bu çalışmalar doğrultusunda GC elektrot için optimum pH'ın 5,0 olduğuna ve HCF çözeltisine iyi yanıt verdiğine karar verilmiştir.

4.5.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi

Optimum pH şartının pH=5,0 olduğuna karar verilen GC elektrota hangi döngü sayısının uygun olacağına karar vermek için 5-10-15-20-25-30 ve 50 döngüde CV tekniğiyle analizi yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.37'de gösterilmiştir.



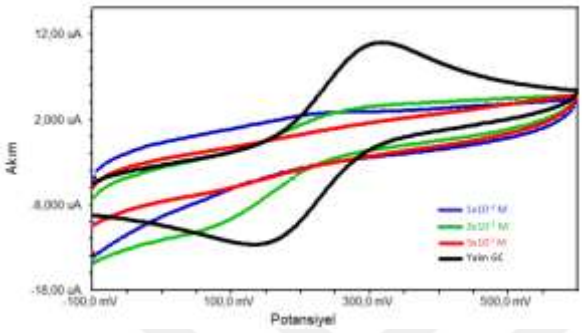
Şekil 4.37. pH'ı 5,0 olan *o*-PDA çözeltisinin farklı döngülerde GC elektrot yüzeyine modifiye edilmesinden sonra HCF testlerinde elde edilen Akım-Potansiyel grafiği

Şekil 4.37'de görüldüğü üzere GC elektrotun 30 döngüde modifiye edilmesi ile akımın elektron transferine en az izin verdiği ve en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Daha az döngüde elektrotun modifikasyonun tam olmadığı ve daha fazla döngüde ise elektrot yüzeyinden sıyrıldığı anlaşılmıştır.

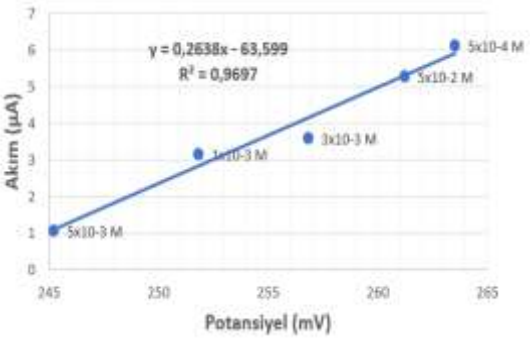
4.5.3. Optimum derişimin belirlenmesi

Optimum koşulların belirlendiği şartlara uygun olarak $1x10^{-3}$- $3x10^{-3}$ - $5x10^{-3}$ derişimlerde, pH=5,0'de hazırlanan *o*-PDA çözeltisi, CV tekniği ile 30 döngüde GC elektrot yüzeyinde modifiye edilmiş ve kurutulan yüzey HCF testine tabi tutulmuştur. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.38'de gösterilmiştir.

Tüm derişimlerdeki akım değerlerinin potansiyele karşı grafiği, Şekil 4.39'de gösterilmektedir.



Şekil 4.38. Farklı derişimlerdeki *o*-PDA ile modifiye edilen GC elektrotun HCF'de analizi

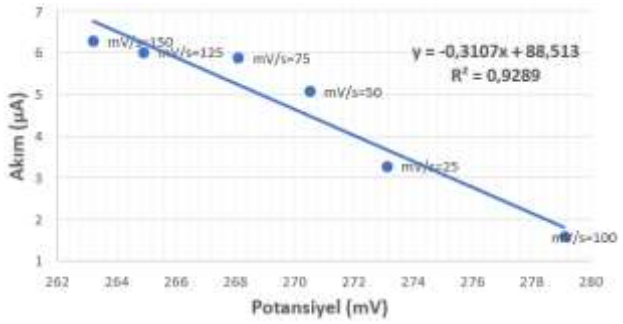


Şekil 4.39. *o*-PDA/GC elektrotunun farklı derişimlerdeki analizinin Akım-Potansiyel grafiği

Yapılan analizlerden elde edilen veriler ışığında GC elektrotun modifikasyonunda *o*-PDA çözeltisinin optimum derişiminin $5x10^{-3}$ M olduğuna karar verilmiştir

4.5.4. Optimum tarama hızının belirlenmesi

Belirlenen optimum pH, optimum döngü ve optimum derişim şartları altında *o*-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyi, 25-50-75-100-125-150 mV/s tarama hızlarında analiz edilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde optimum şartı belirlemedeki en iyi sonucun 100 mV/s olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler ile oluşturulan akıma karşı potansiyel grafiği Şekil 4.40'da gösterilmiştir.



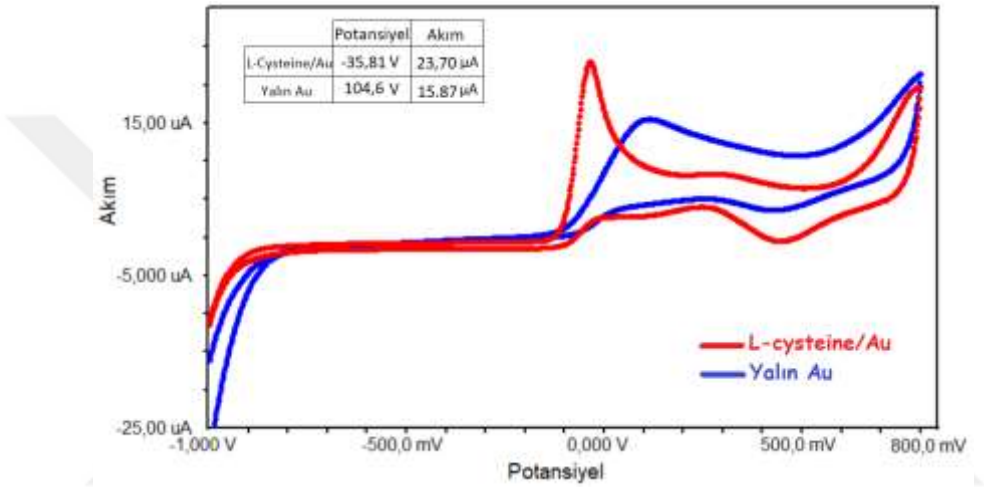
Şekil 4.40. GC elektrot yüzeyinin farklı tarama hızlarında *o*-PDA çözeltisi ile modifikasyonunun Akım-Potansiyel grafiği

4.6. Modifiye Elektrotlar ile Askorbik Asit Tayini

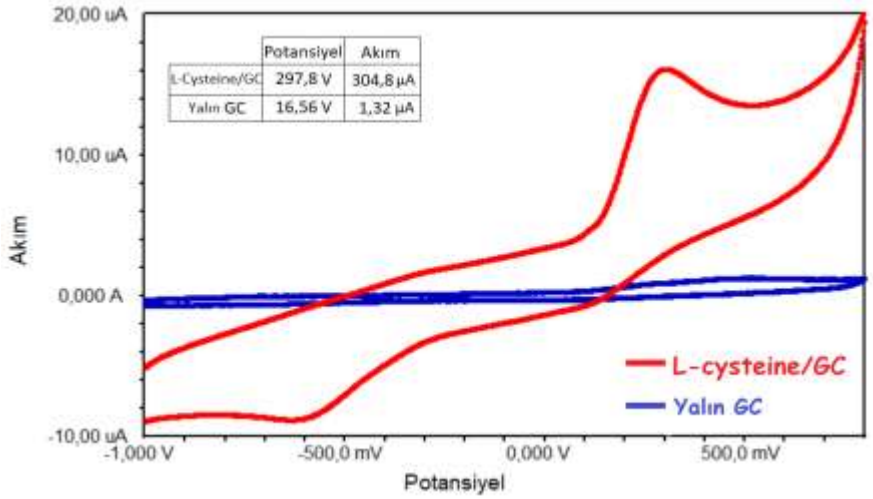
4.6.1. L-cysteine ile modifiye edilen elektrotların AA tayinindeki karakterizasyonu

Optimum şartlarda L-cysteine ile modifiye edilen Au ve GC elektrotlar farklı derişimlerde hazırlanan AA çözeltileriyle, farklı tarama hızlarında test edilmiştir.

Elde edilen veriler yalın yüzey ile karşılaştırılarak akımın en yüksek olduğu değer belirlenmeye çalışılmıştır. Bu doğrultuda AA çözeltisine modifiye yüzeylerin vermiş olduğu yanıtlar incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.41 ve 4.42'da gösterilmiştir.

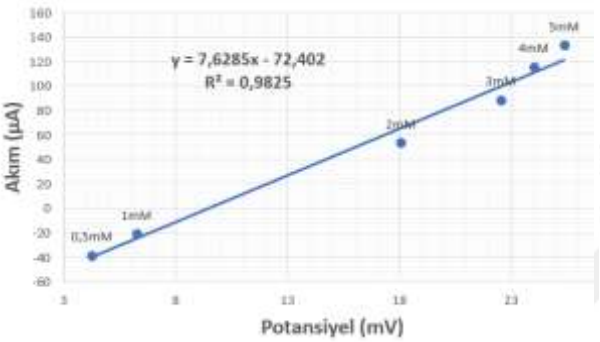


Şekil 4.41. L-cysteine ile modifiye Au elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisi içerisindeki voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

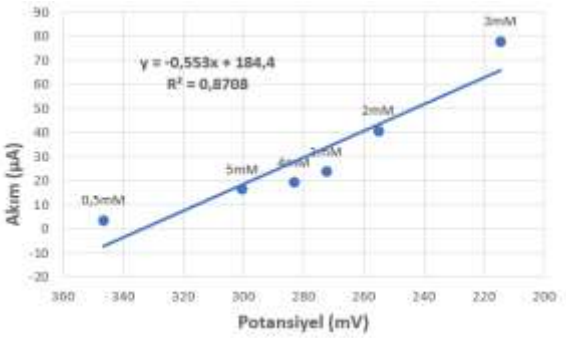


Şekil 4.42. L-cysteine ile modifiye GC elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisi içerisindeki voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

Optimum şartları belirlenen L-cysteine çözeltisi ile modifiye edilen elektrotlar, farklı derişimlerde (0,5 mM, 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM) hazırlanan AA çözeltisi ile analiz edilmiştir. Elde edilen değerler Akım-Potansiyel grafiğinde Şekil 4.43 ve 4.44'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi modifiye Au elektrodun, AA çözeltisine karşı en iyi yanıtı 5 mM derişimde verdiği ve GC elektrodun ise AA çözeltisine karşı en iyi yanıtı 3 mM derişimde verdiği belirlenmiştir.

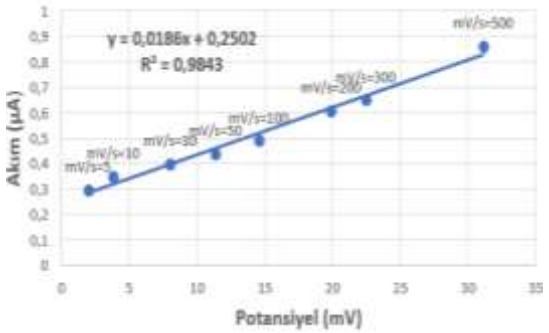


Şekil 4.43. Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin L-cysteine/Au elektroda karşı grafiği

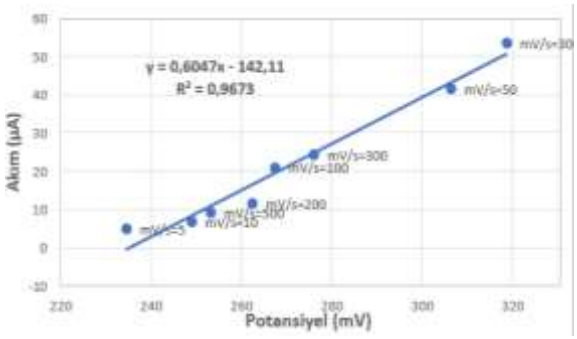


Şekil 4.44. Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin L-cysteine/GC elektroda karşı grafiği

Optimum şartlarda modifiye edilen elektrotların AA çözeltisine karşı verdiği sonuçlar farklı tarama hızlarında da test edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda L-cysteine/Au elektrodunun 500 mV/s tarama hızında, L-cysteine/GC elektrodunun ise 30 mV/s tarama hızında en yüksek akımı verdiği belirlenmiştir. Elde edilen veriler ile hazırlanmış grafikler Şekil 4.45'de ve Şekil 4.46'de gösterilmiştir.



Şekil 4.45. AA çözeltisinin L-cysteine/Au elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

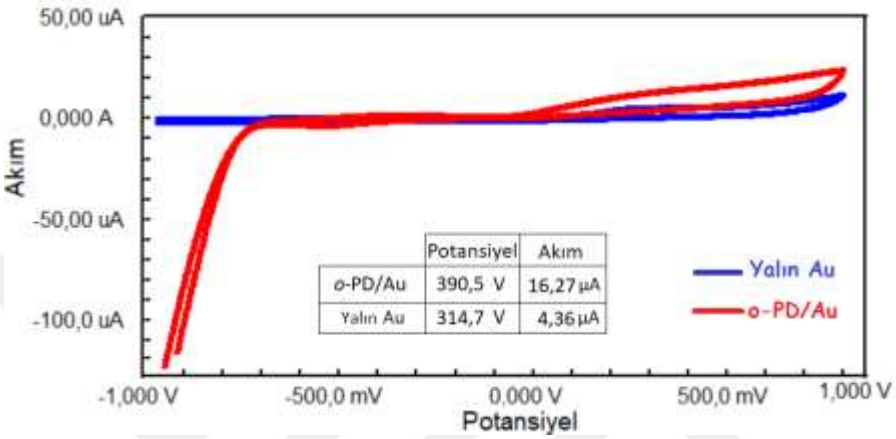


Şekil 4.46. AA çözeltisinin L-cysteine/GC elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

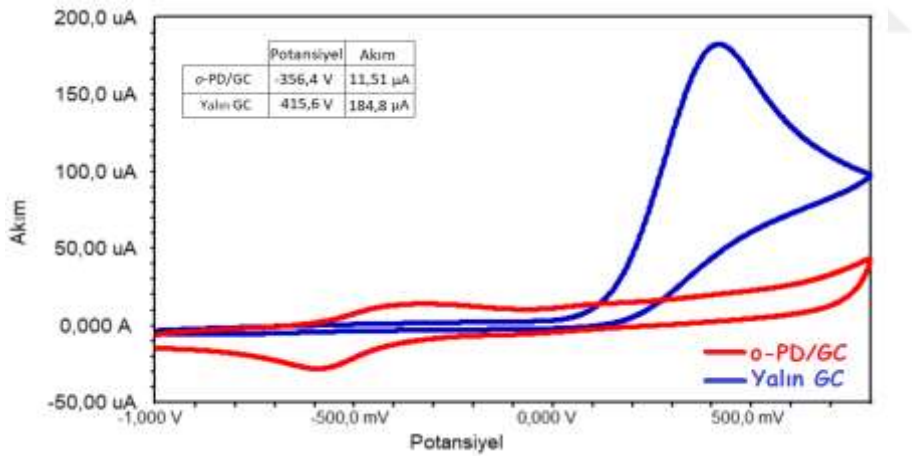
4.6.2. *o*-PDA ile modifiye edilen elektrotların AA tayinindeki karakterizasyonu

Optimum şartları belirlenen *o*-PDA ile modifiye edilen Au ve GC elektrotlar farklı derişimlerde hazırlanan AA çözeltileriyle analiz edilmiş, farklı tarama hızlarında test edilmiştir.

Elde edilen veriler yalın yüzey ile karşılaştırılarak akımın en yüksek olduğu değer belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.47 ve 4.48'de gösterilmiştir.

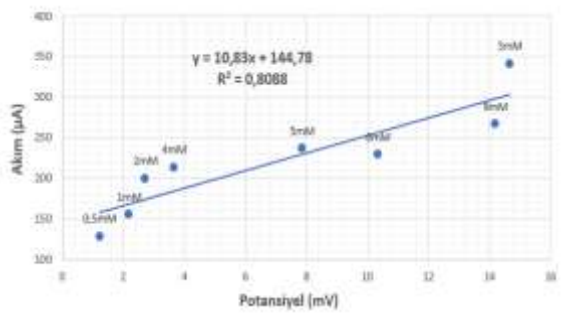


Şekil 4.47. *o*-PDA ile modifiye Au elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisine karşı voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

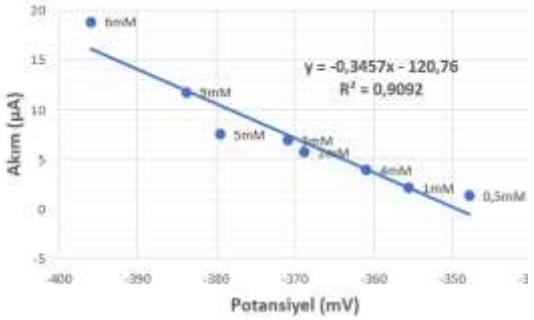


Şekil 4.48. *o*-PDA ile modifiye GC elektrot yüzeyinin -1,0/+0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında 3mM AA çözeltisine karşı voltamogramı ve yalın yüzey ile karşılaştırılması

Optimum şartları belirlenen *o*-PDA çözeltisi ile modifiye edilen elektrotlar, farklı derişimlerde (0,5 mM, 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM, 6 mM, 9 mM) hazırlanan AA çözeltisi ile analiz edilmiştir. Elde edilen değerler Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Bu grafiğe göre modifiye Au elektrodun, AA çözeltisine en iyi yanıtı 3 mM derişimde, GC elektrodun ise AA çözeltisine en iyi yanıtı 6 mM derişimde verdiği belirlenmiştir.

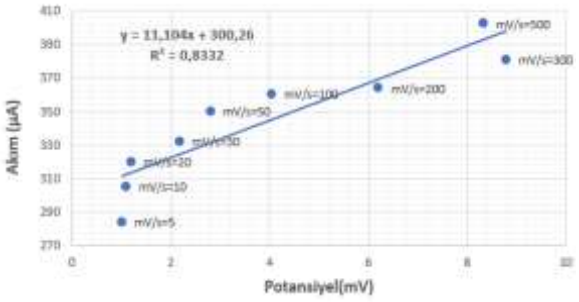


Şekil 4.49. Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin o-PDA/Au elektroda karşı grafiği

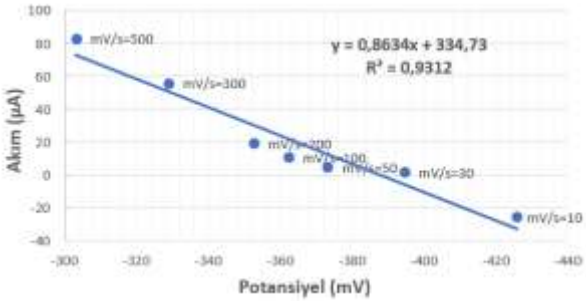


Şekil 4.50. Farklı derişimlerdeki AA çözeltisinin o-PDA/GC elektroda karşı grafiği

Optimum şartlarda modifiye edilen elektrotların, AA çözeltisine karşı verdiği yanıtlar farklı tarama hızlarında da test edilmiştir. Elde edilen veriler sonucu; *o*-PDA/Au elektrodunun 500 mV/s tarama aralığında, *o*-PDA/GC elektrodunun 500 mV/s tarama aralığında en yüksek akımı verdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ile hazırlanan grafikler Şekil 4.51 ve Şekil 4.52'de gösterilmiştir.



Şekil 4.51. AA çözeltisinin *o*-PDA/Au elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

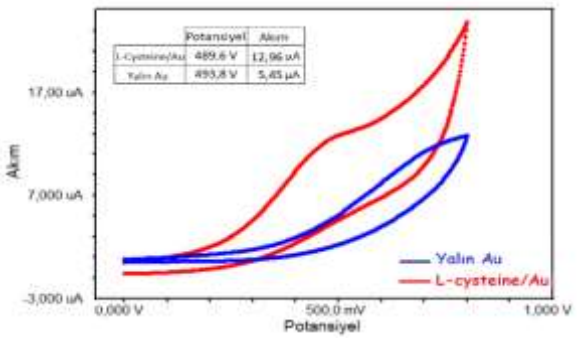


Şekil 4.52. AA çözeltisinin *o*-PDA/GC elektroda karşı farklı tarama hızlarındaki analizinin grafiği

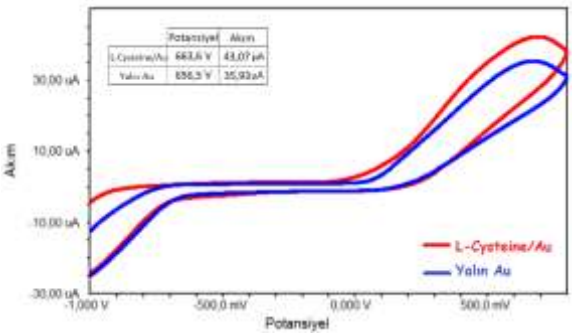
4.7. Modifiye Edilen Elektrot Yüzeylerinin Taze Limon Suyu ve C Vitamini Tableti ile Karakterizasyonu

Optimum şartlar altında L-cysteine ve *o*-Fenilendiamin ile modifiye edilen Au ve GC yüzeyler, CV tekniği ile taze limon suyunda ve eczanelerde takviye edici gıda olarak satılan C vitamini tabletinin çözeltisi ile Ag/Ag^{+} referans elektrotuna karşı analiz edilmiştir. Ticari C vitamini tabletinin prospektüsündeki belirtilen bilgiler dahilinde her bir tablet 300 mg askorbik asit içermektedir. Tabletler suda çözülmek suretiyle analizlerde direkt olarak kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.

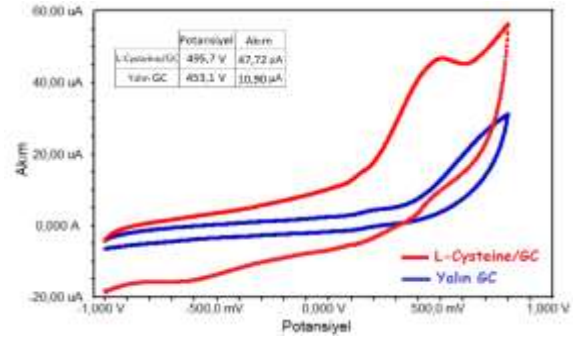
Bu voltamogram sonuçlarına göre; taze limon suyunda Au ve GC elektrotlar için hızlı ve yüksek akım sonuçları elde edilmiştir. C vitamini tableti sonucuna göre, Au ve GC elektrotlar için yavaş ve yüksek akım elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile modifiye edilen elektrotların kullanılabilirliği ve uygulanabilirliği araştırılmıştır.



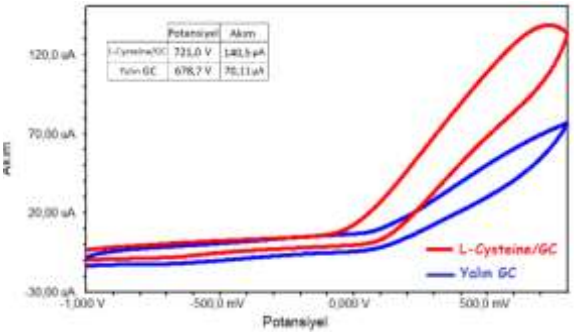
Şekil 4.53. L-cysteine/Au elektrotunun taze limon suyu ile analizi



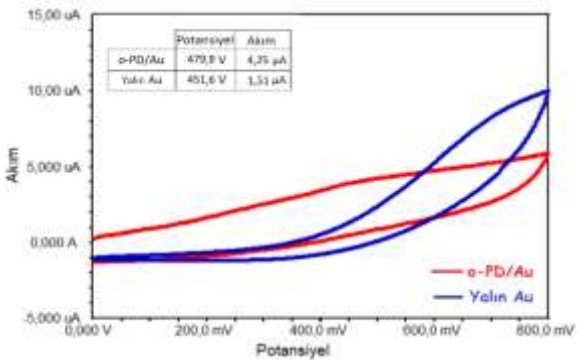
Şekil 4.54. L-cysteine/Au elektrotunun C vitamini tableti ile analizi



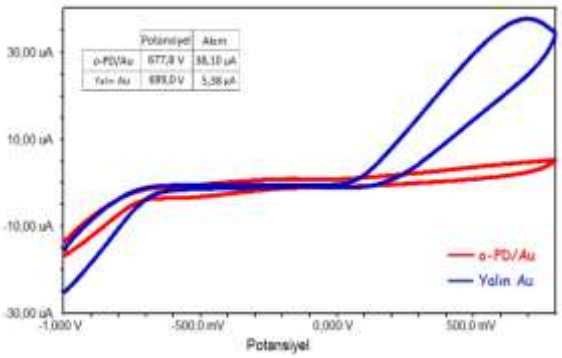
Şekil 4.55. L-cysteine/GC elektrotunun taze limon suyu ile analizi



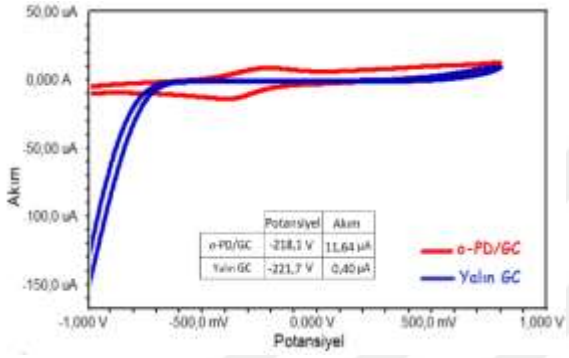
Şekil 4.56. L-cysteine/GC elektrotunun C vitamini tableti ile analizi



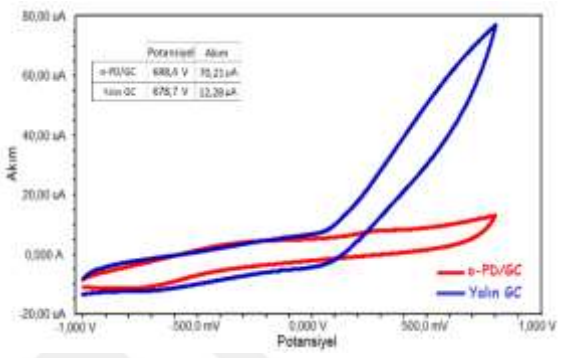
Şekil 4.57. *o*-PDA/Au elektrotunun taze limon suyu ile analizi



Şekil 4.58. *o*-PDA/Au elektrotunun C vitamini tableti ile analizi



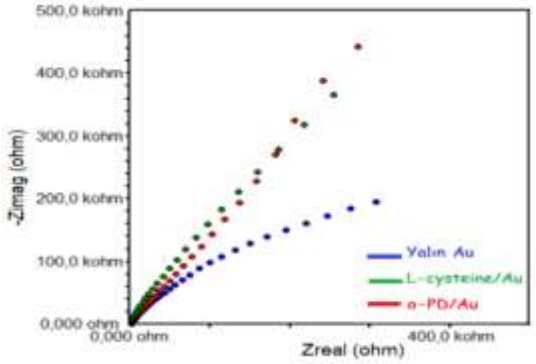
Şekil 4.59. *o*-PDA/GC elektrotunun taze limon suyu ile analizi



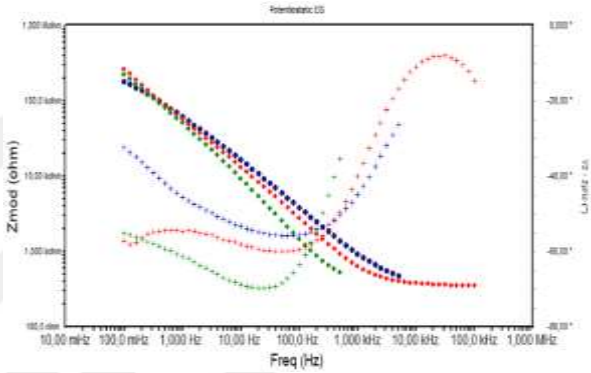
Şekil 4.60. *o*-PDA/GC elektrotunun C vitamini tableti ile analizi

4.8. Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

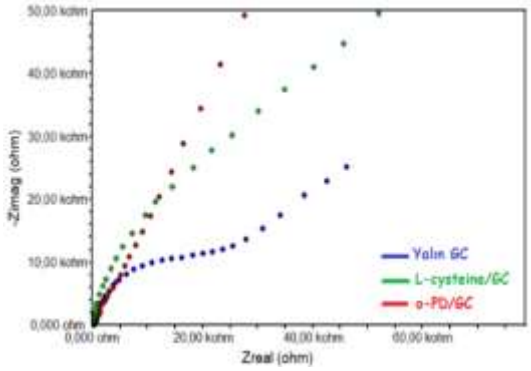
Belirlenen optimum şartlarda elektrot yüzeyleri Ag/Ag^{+} referans elektrotuna karşı modifiye edilerek Au elektrotlar 0,1 Hz -5000 Hz frekans aralığında; GC elektrotlar ise 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında $Ag/AgCI/KCI_{doy}$ referans elektrotuna karşı $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çözeltisinde karakterize edilmiş ve sonuçlar yalın yüzeylerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Analizlerin sonucu elde edilen Bode ve Nyquist eğrileri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



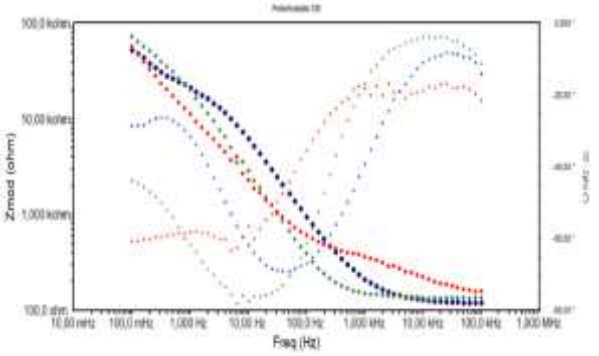
Şekil 4.61. L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş Au elektrotlarının Nyquist eğrisi



Şekil 4.62. L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş Au elektrotlarının Bode eğrisi



Şekil 4.63. L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının Nyquist eğrisi

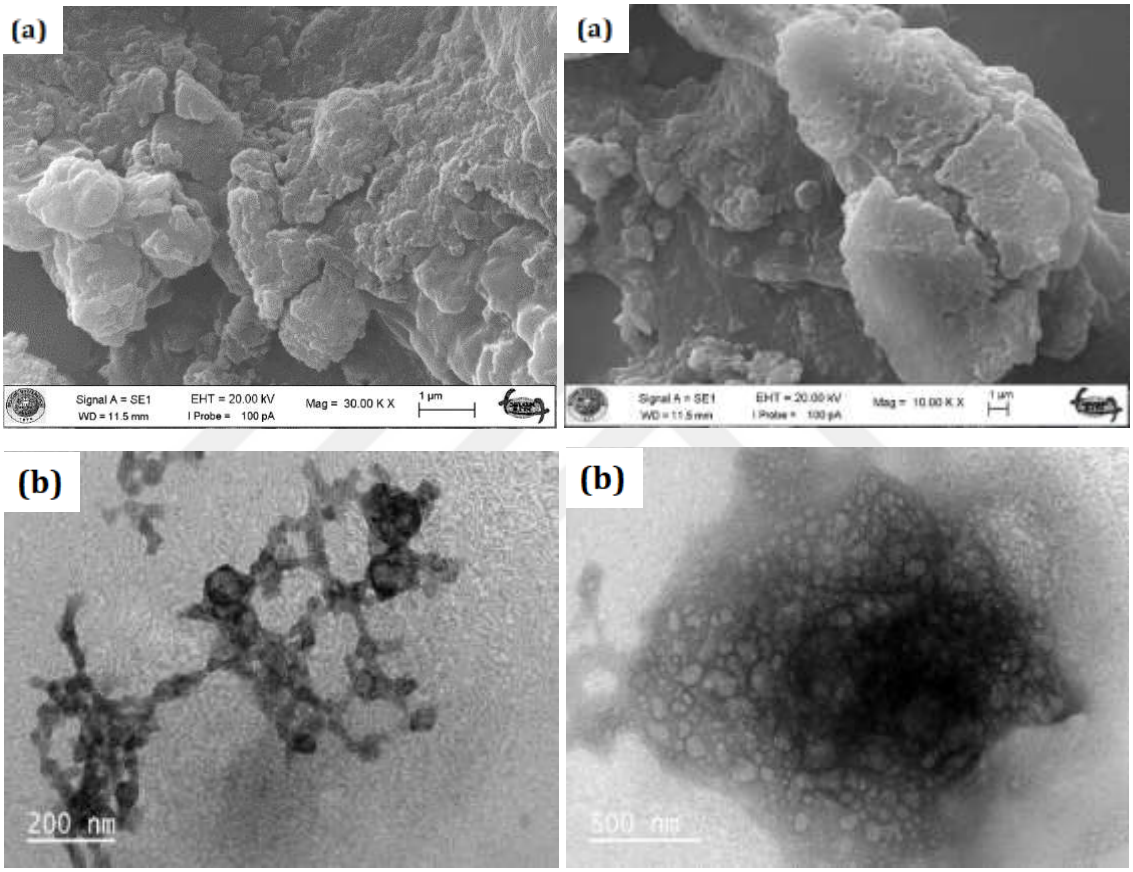


Şekil 4.64. L-cysteine ve o-PDA ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının Bode eğrisi

4.9. SEM ve TEM Analizleri

4.9.1. L-Cysteine/Au elektrot analizleri

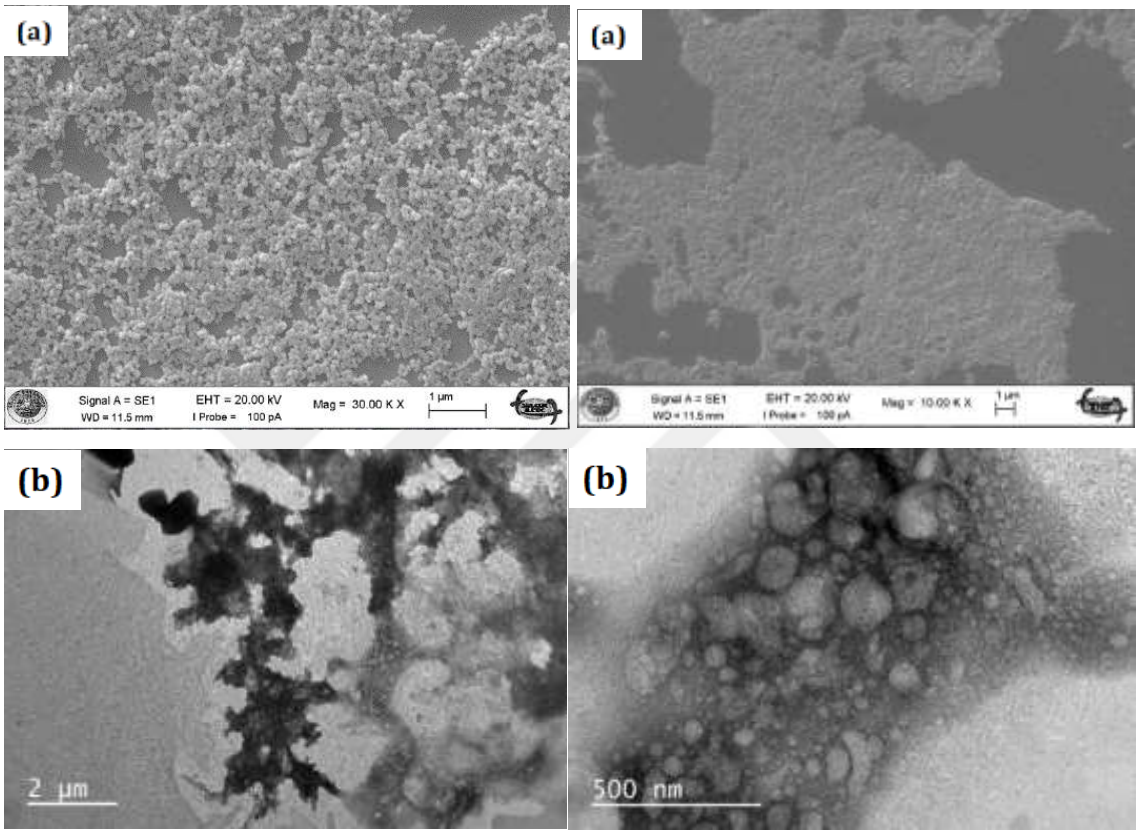
pH'ı 7,02 olan $1x10^{-3}$ M L-cysteine çözeltisi, 150 mV/s tarama hızında 25 döngü olarak Au elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Elde edilen bu modifiye elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM ve TEM analizi uygulanmıştır. Elde edilen görüntülere göre, L-cysteine'nin yüzeye yoğun olarak, girintili şekilde modifiye edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.65. L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin farklı boyutlardan görünümü
(a) SEM analizi, (b)TEM analizi

4.9.2. *o*-PDA/Au elektrot analizleri

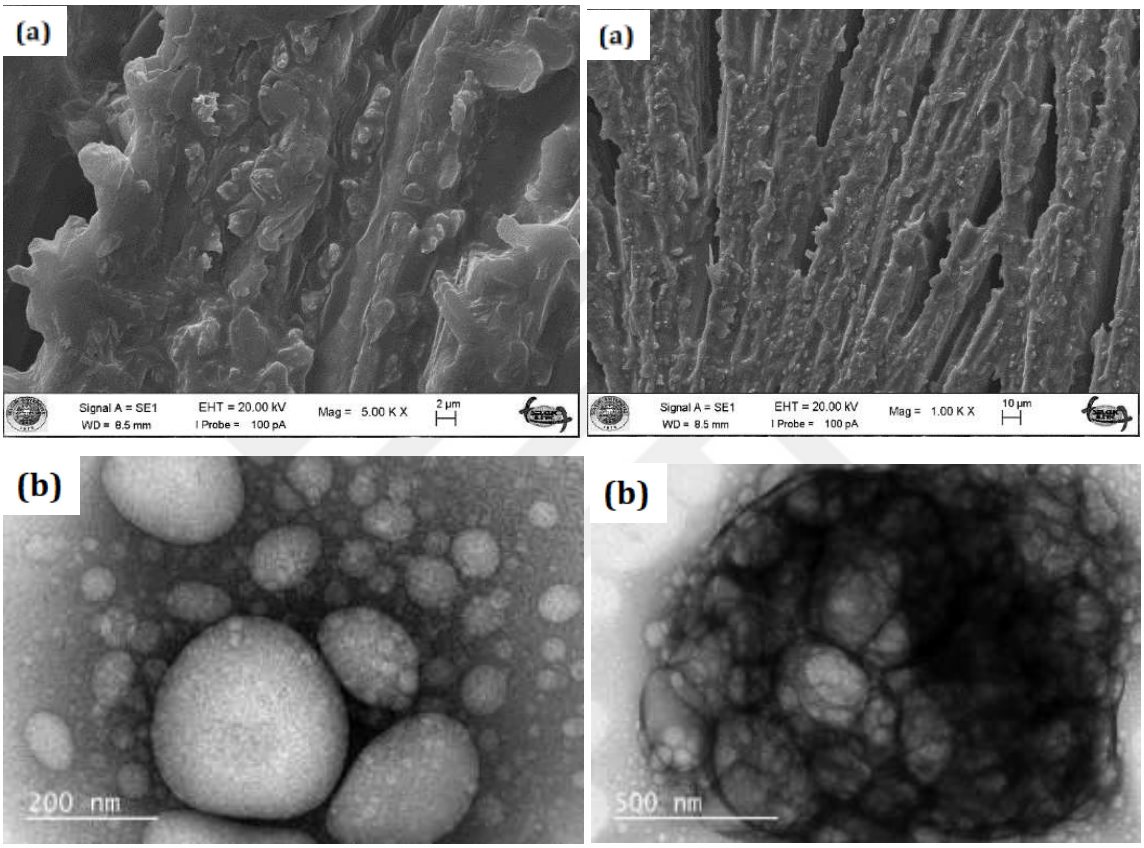
pH'ı 5,0 olan $5x10^{-4}$ M *o*-PDA çözeltisi, 125 mV/s tarama hızında 20 döngü olarak Au elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Elde edilen bu modifiye elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM ve TEM analizi uygulanmıştır. Elde edilen görüntülere göre, *o*-PDA'nin yüzeye homojen ve ince şekilde dağılarak gözenekli şekilde modifiye edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.66. o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin farklı boyutlardan görünümü
(a) SEM analizi, (b)TEM analizi

4.9.3. L-Cysteine/GC elektrot analizleri

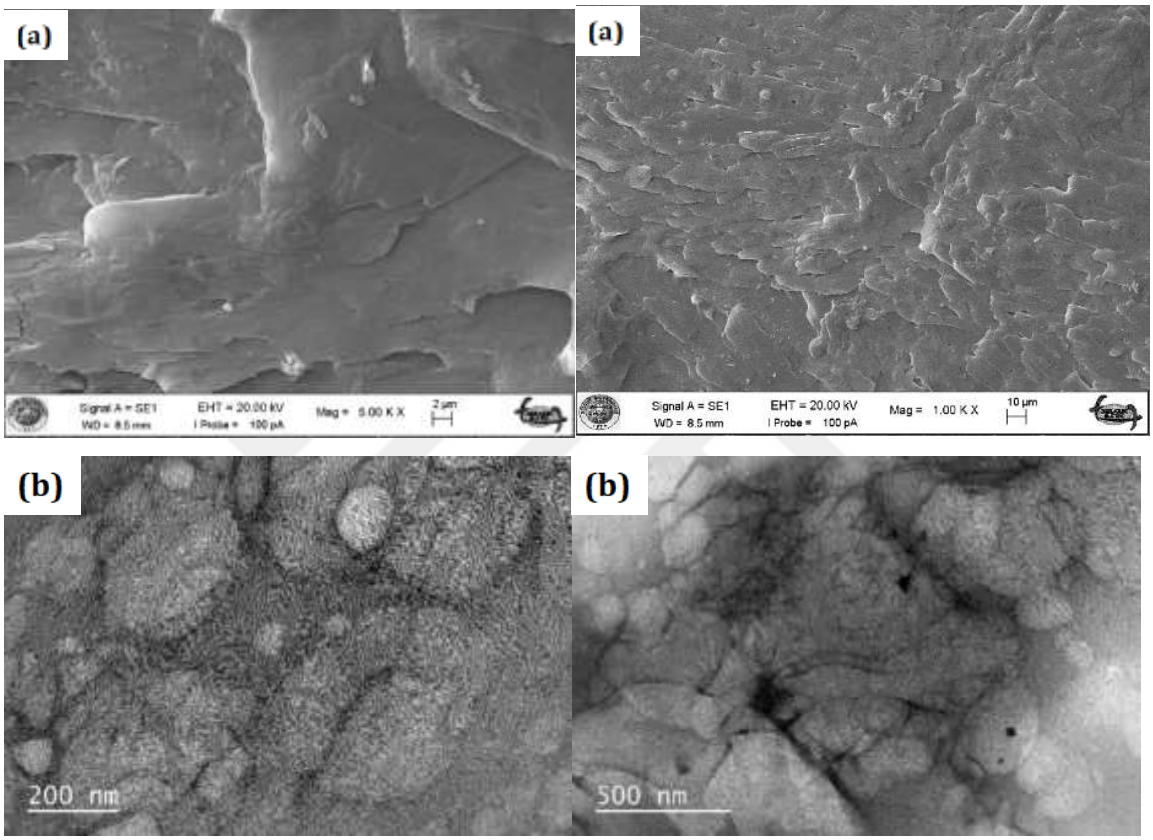
pH'ı 2,7 olan $3x10^{-2}$ M L-cysteine çözeltisi, 150 mV/s tarama hızında 25 döngü olarak GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Elde edilen bu modifiye elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM ve TEM analizi uygulanmıştır. Elde edilen görüntülere göre, L-cysteine'nin yüzeye ince girintiler oluşturarak heterojen olarak modifiye edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.67. L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin farklı açılardan görünümü
(a) SEM analizi, (b)TEM analizi

4.9.4. *o*-PDA/GC elektrot analizleri

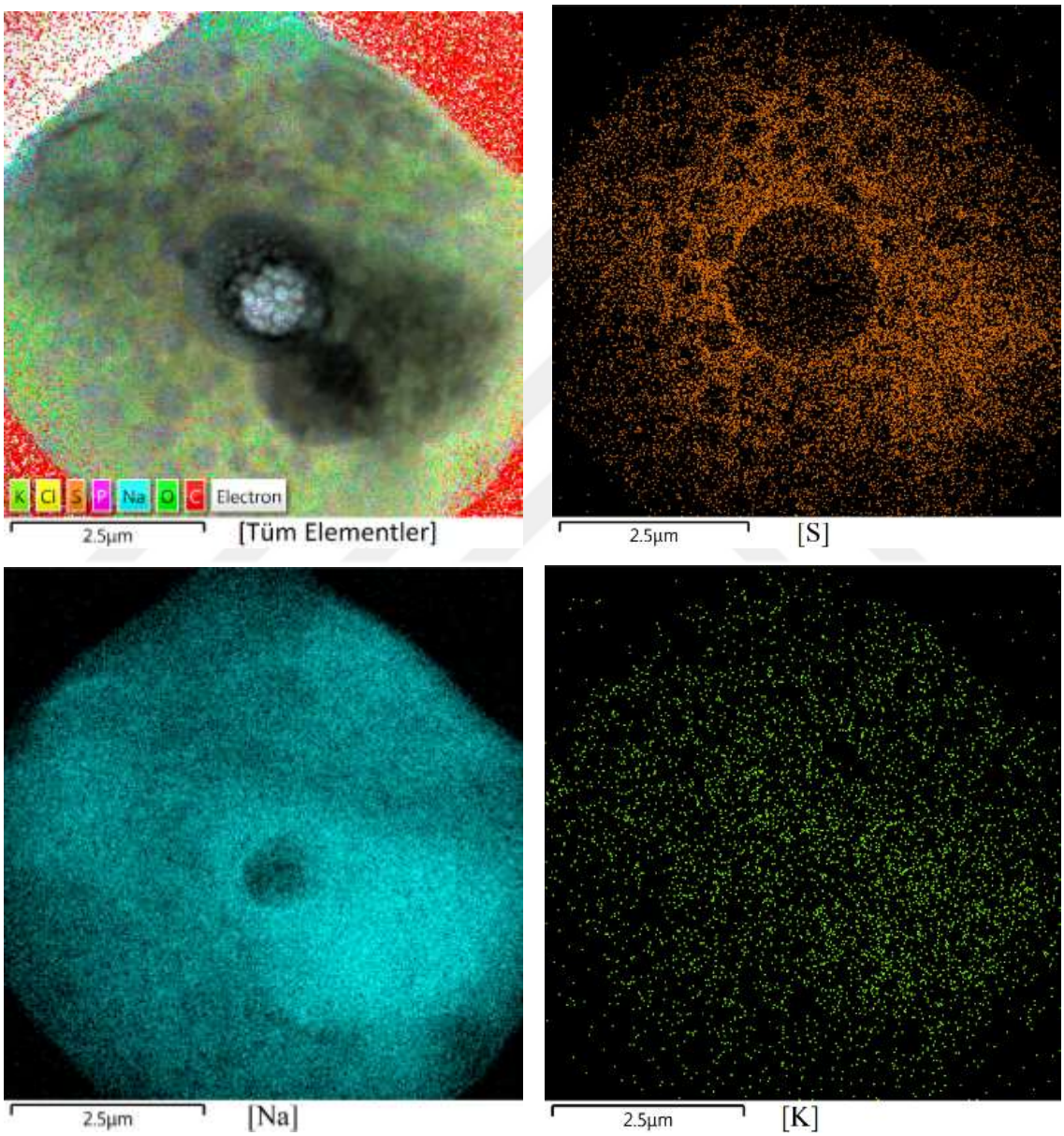
pH'ı 5,0 olan $5x10^{-3}$ M *o*-PDA çözeltisi, 100 mV/s tarama hızında 30 döngü olarak GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Elde edilen bu modifiye elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM ve TEM analizi uygulanmıştır. Elde edilen görüntülere göre, o-PDA'nin yüzeye homojen ve ince şekilde dağılarak modifiye edildiği gözlemlenmiştir.

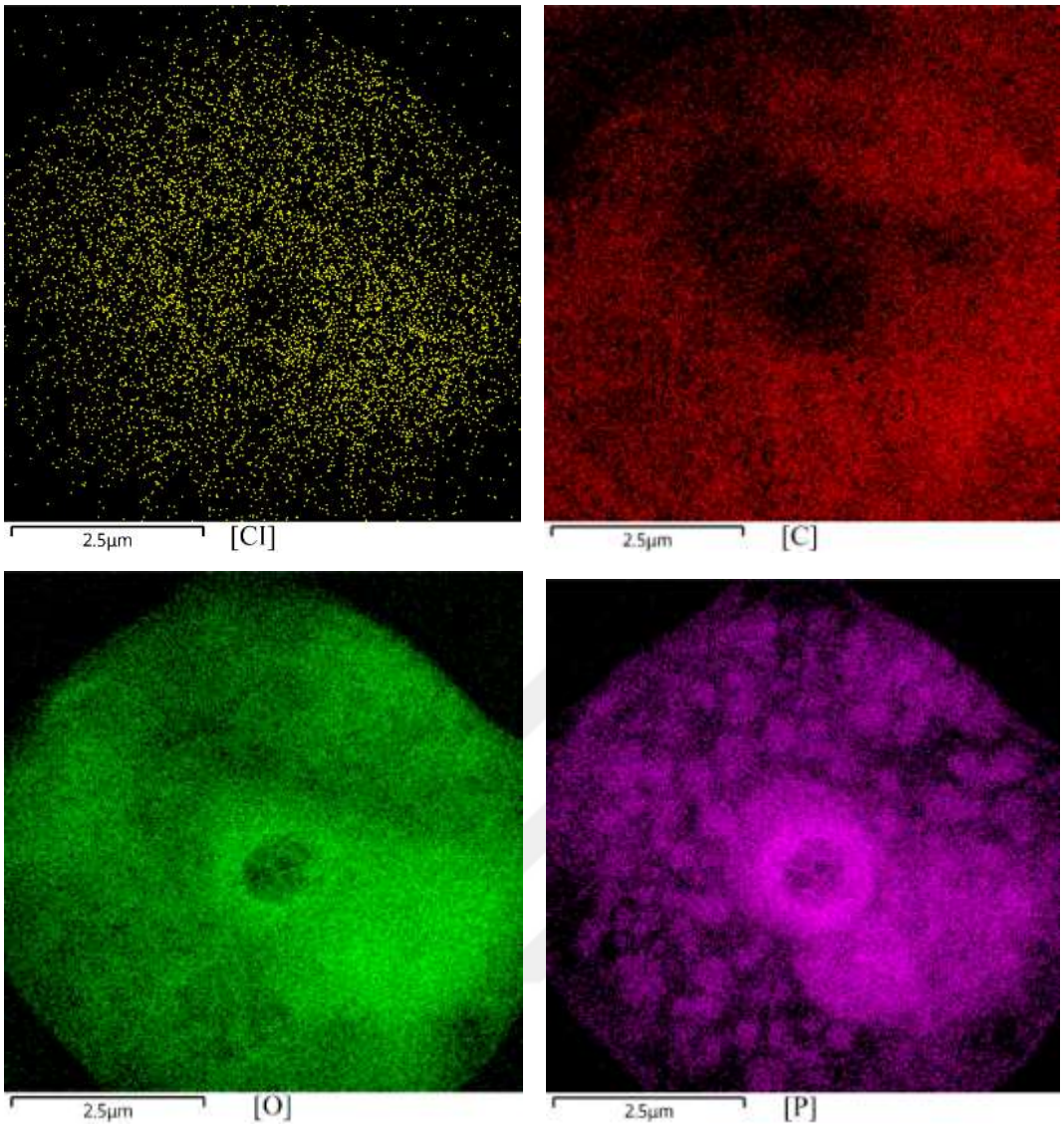


Şekil 4.68. o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin farklı açılardan görünümü (a) SEM analizi, (b)TEM analizi

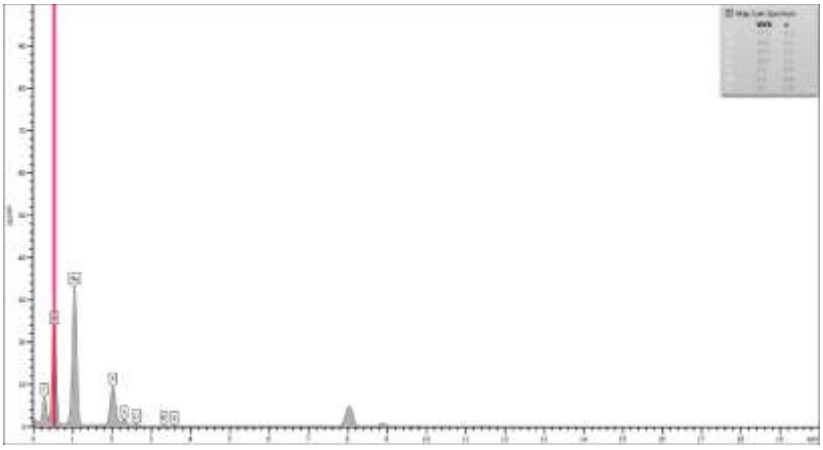
4.10. EDX Analizleri

Optimum şartlarda L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin EDX görüntüleri Şekil 4.69'de gösterilmiştir. L-cysteine/Au yapısının, yuvarlak ve homojen bir yapıda olduğu görülmüştür. Her element için ayrı görüntüler alınmıştır. Elde edilen verilere göre %37,2 O; %30,8 Na; %19,5 C; %10,5 P; %1,5 S; %0,4 CI; %0,1 K içermektedir. Elementlerin spektrum grafiği Şekil 4.70'de gösterilmiştir.





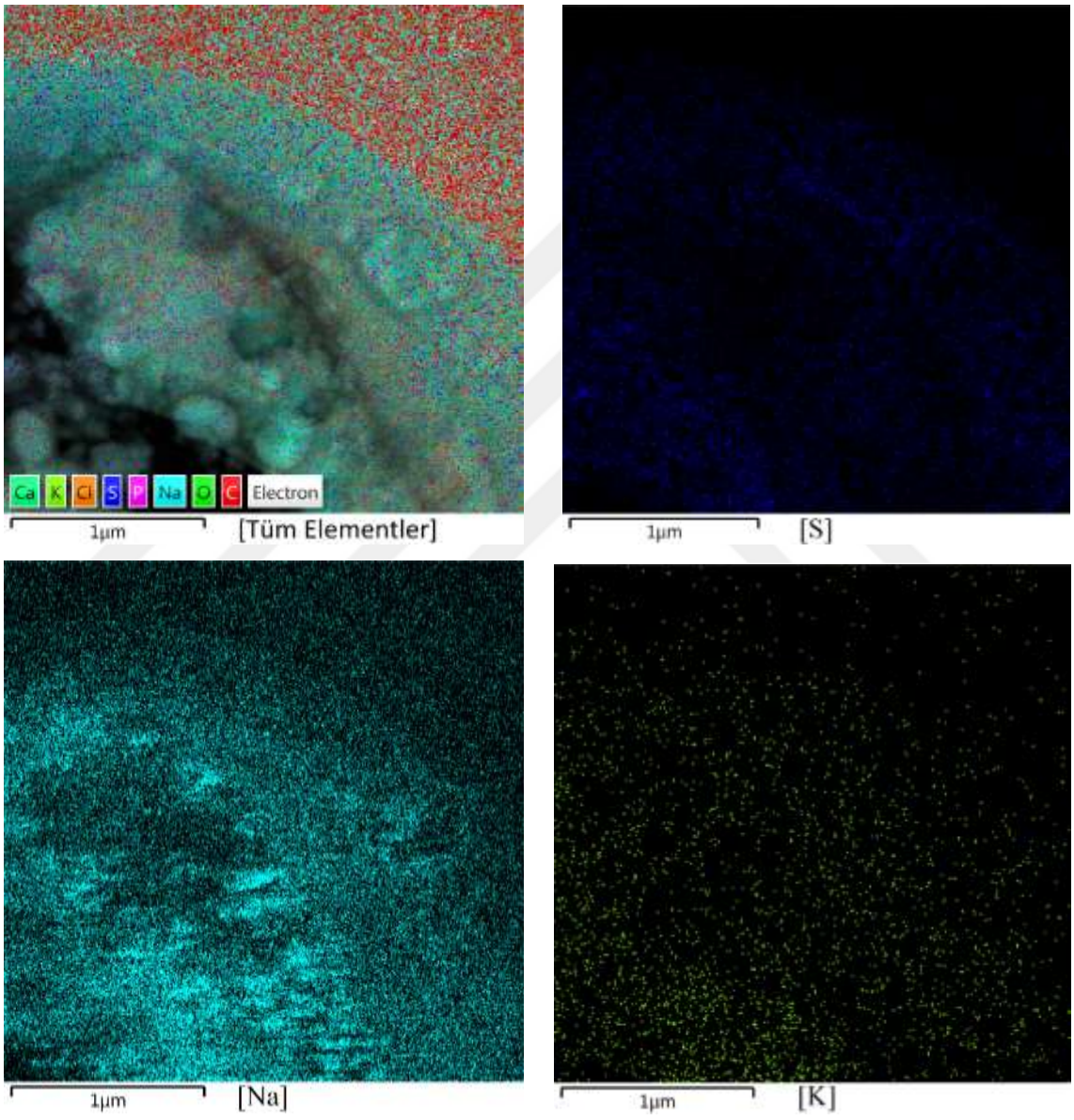
Şekil 4.69. L-cysteine/Au elektrot yüzeyindeki elementlerin EDX görüntüsü

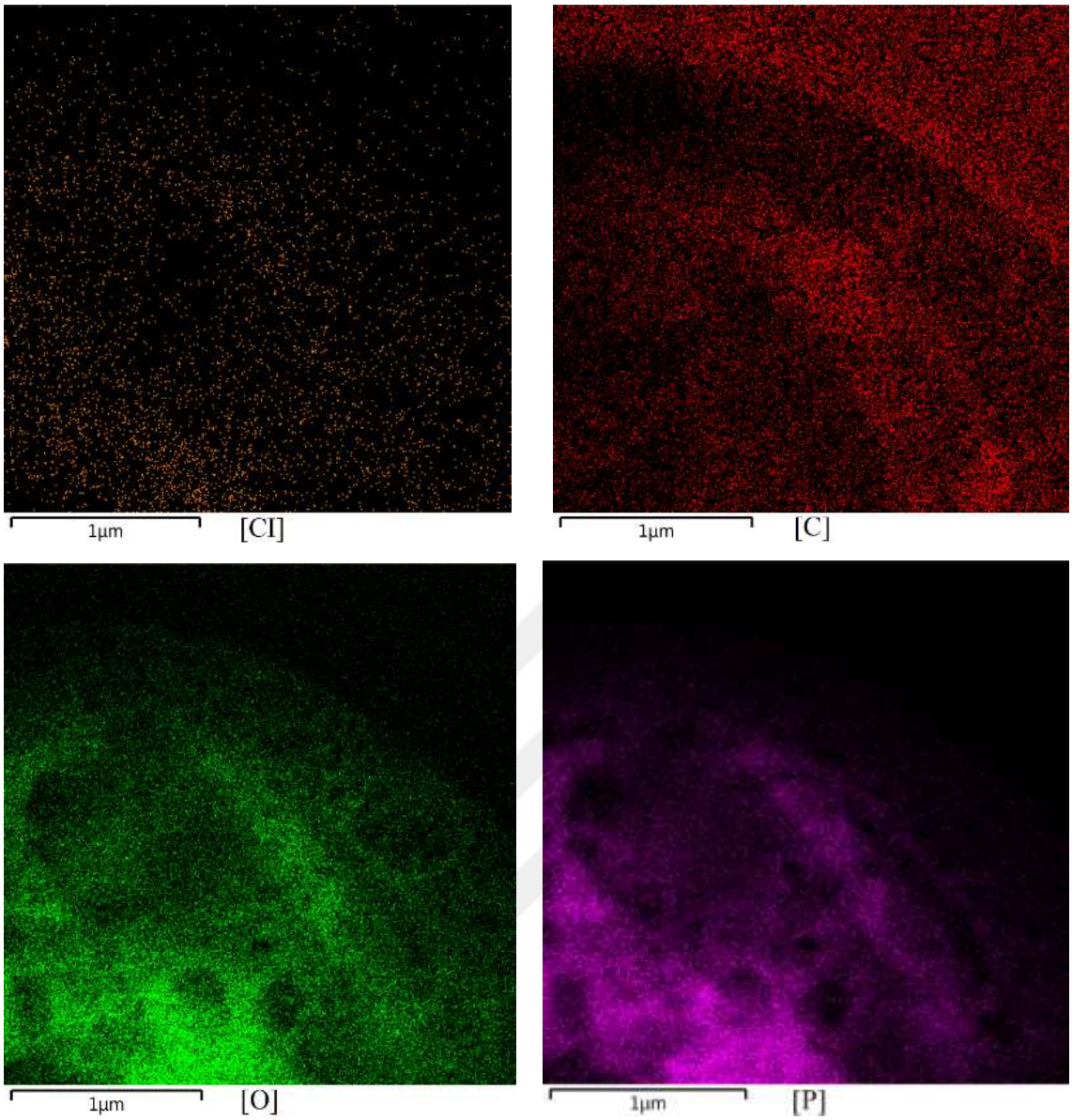


Şekil 4.70. Elementlerin spektrumu

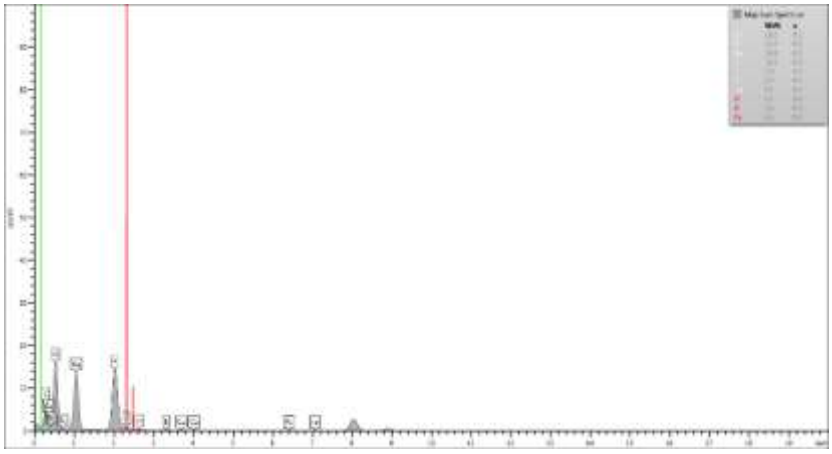
Diğer EDX analizinde ise;

Optimum şartlarda L-Cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin EDX görüntüleri Şekil 4.71'de gösterilmiştir. L-Cysteine/GC yapısının heterojen bir yapıda olduğu görülmüştür. Her element için ayrı görüntüler alınmıştır. Elde edilen verilere göre %38,0 O; %18,9 Na; %16,6 C; %24,7 P; %1,2 S; %0,2 CI; %0,1 K; %0,1 Fe; %0,1 N içermektedir. Elementlerin spektrum grafiği Şekil 4.72'de gösterilmiştir.





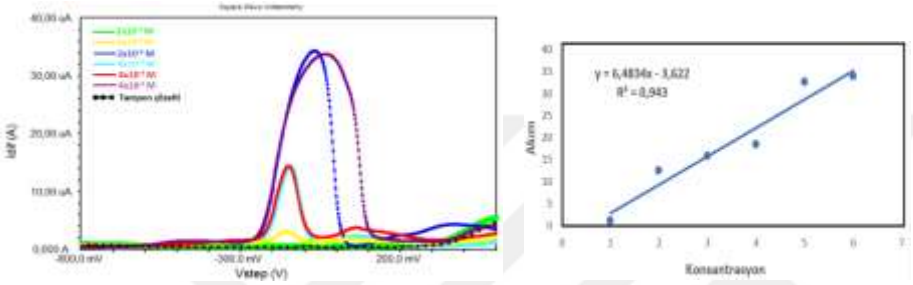
Şekil 4.71. L-Cysteine/GC elektrot yüzeyindeki elementlerin EDX görüntüsü



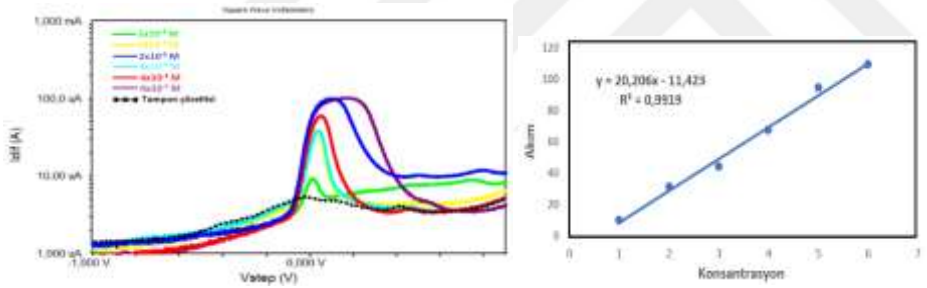
Şekil 4.72. Elementlerin spektrumu

4.11. Modifiye Elektrotların SWV ile AA Analizi

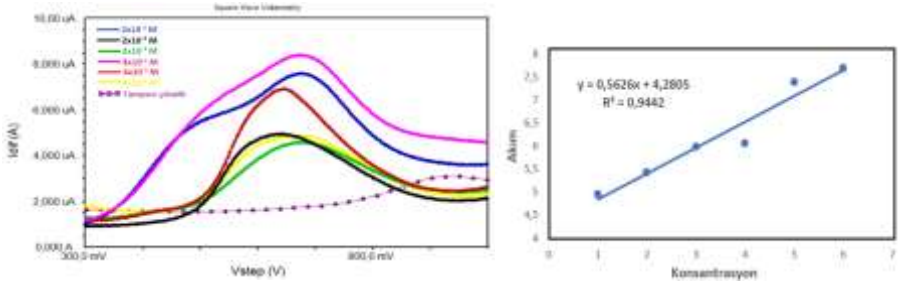
Optimizasyon şartları belirlenen elektrot yüzeyleri modifiye edilerek derişim analizi için SWV ile analizler yapılmıştır. Modifiye elektrotlar, optimum şartlara uygun farklı pH'larda AA ile stok çözeltiler hazırlanarak Au yüzey için; -0,8 / +1,2 V tarama aralığında, GC yüzey için; -1,2 / +1,0 V tarama aralığında analiz edilmiştir (f= 25 Hz, E_p= 25 mV, C_M= 0,3 mA). Elde edilen voltamogramlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Bu voltamogramlardaki pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve her bir yöntem için oluşturulan bu grafikler, ilgili şekillerin yanında verilmiştir.



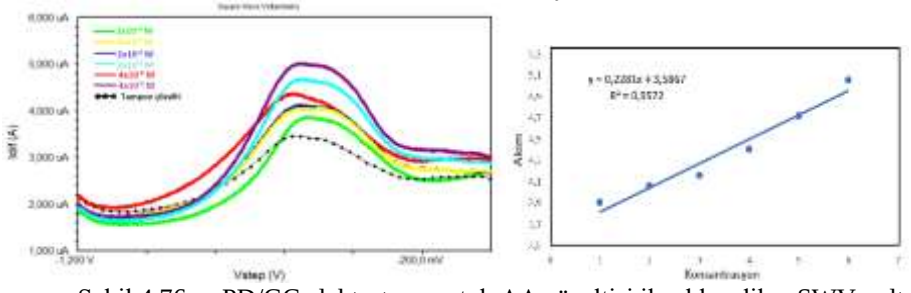
Şekil 4.73. L-Cysteine/Au elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları



Şekil 4.74. L-Cysteine/GC elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları



Şekil 4.75. *o*-PDA/Au elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları



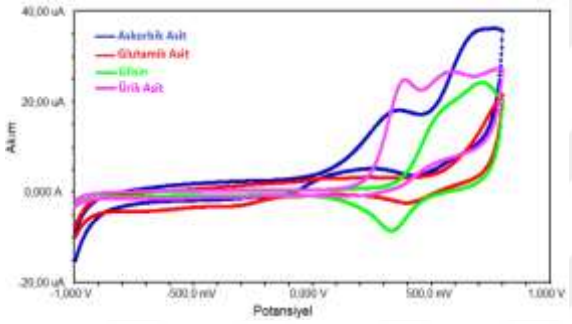
Şekil 4.76. *o*-PD/GC elektrotunun stok AA çözeltisi ile elde edilen SWV voltamogramları

4.12. Modifiye Yüzeylerin AA'de Seçiciliğinin Araştırılması

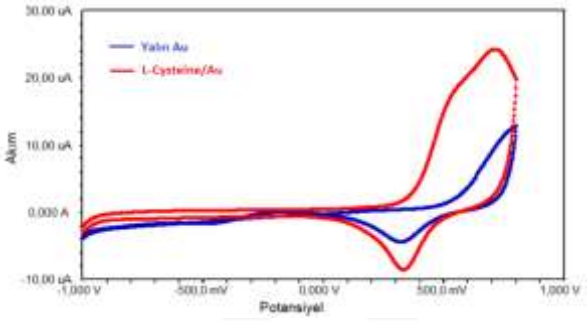
Seçiciliğin araştırılması için belirlenen optimum koşullarda modifiye edilen elektrot yüzeyleri Askorbik asit (AA), Glisin (GLY), L-Glutamik asit (GA) ve Ürik asit (UA) ile analiz edilmiştir. Karşılaştırmanın seçilebilir ve objektif olması için tüm çözeltiler 3 mM derişimde hazırlanmış ve CV tekniği ile -1,0 / +0,8 V tarama aralığında, 100 mV/s tarama hızında test edilmiştir.

4.12.1. L-Cysteine/Au elektrot analizleri

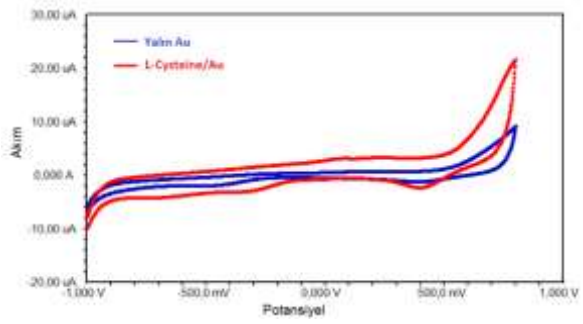
Optimum koşullarda L-Cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyi 3 mM derişimindeki AA, GLY, GA ve UA ile analiz edilmiştir. Elde edilen voltamogramlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



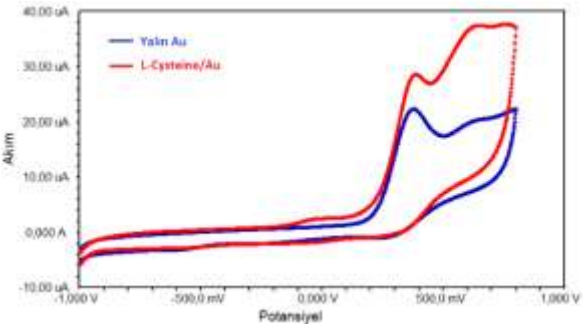
Şekil 4.77. pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin AA, GA, GLY ve UA' de analizinin voltamogramları



Şekil 4.78. pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı



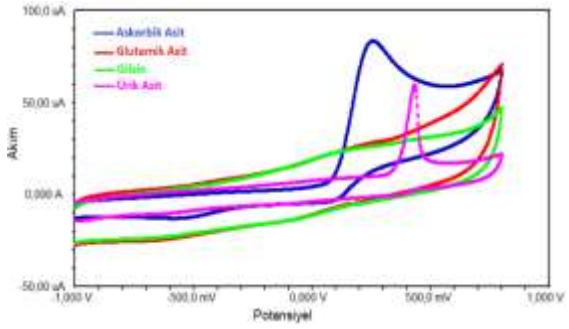
Şekil 4.79. pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı



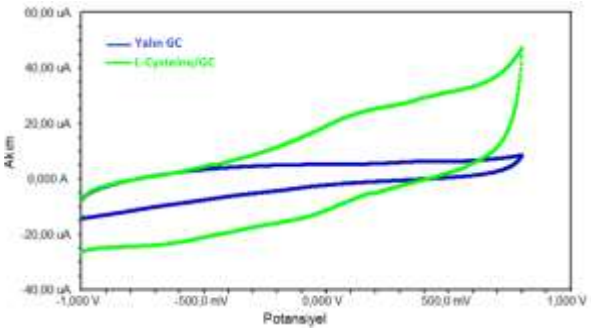
Şekil 4.80. pH'ı 7,02 olan L-cysteine ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

4.12.2. L-Cysteine/GC elektrot analizleri

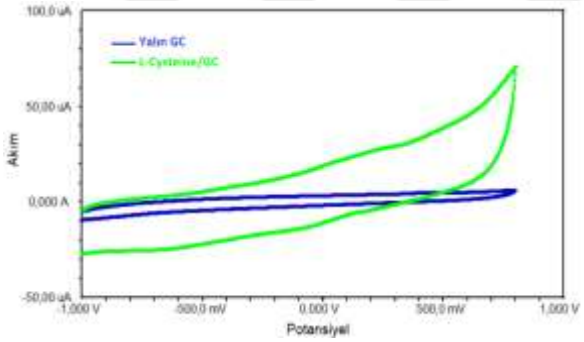
Optimum koşullarda L-Cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyi 3 mM derişimindeki AA, GLY, GA ve UA ile analiz edilmiştir. Elde edilen voltamogramlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



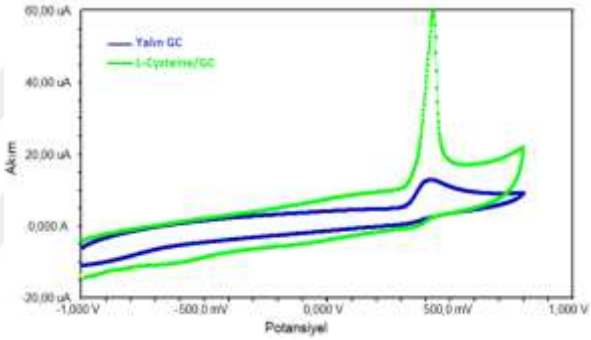
Şekil 4.81. pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin AA,GA,GLY ve UA' de analizinin voltamogramları



Şekil 4.82. pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı



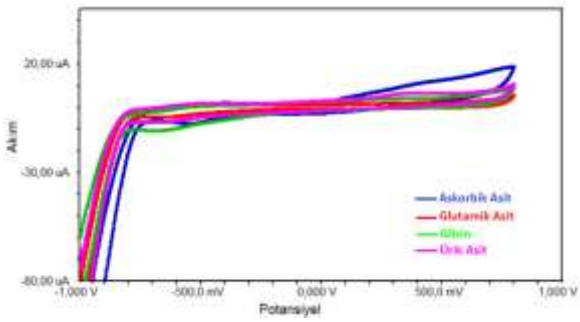
Şekil 4.83. pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı



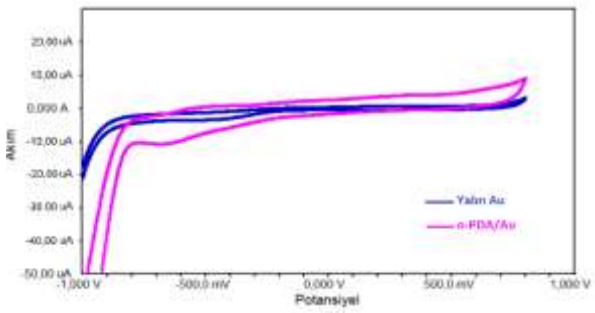
Şekil 4.84. pH'ı 2,7 olan L-cysteine ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

4.12.3. *o*-PDA/Au elektrot analizleri

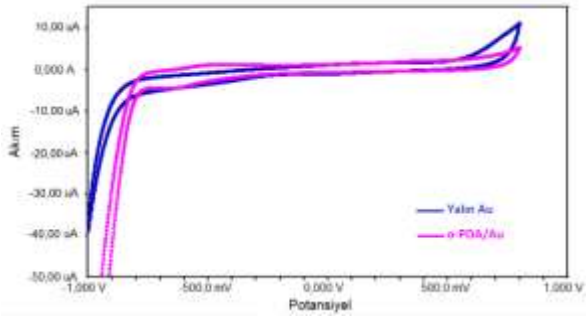
Optimum koşullarda o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyi 3 mM derişimindeki AA, GLY, GA ve UA ile analiz edilmiştir. Elde edilen voltamogramlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



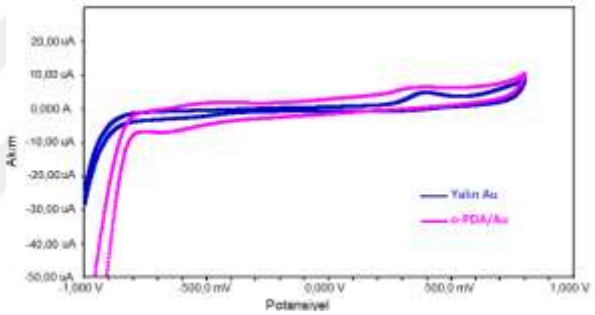
Şekil 4.85. pH'ı 5,0 olan *o*-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin AA,GA,GLY ve UA' de analizinin voltamogramları



Şekil 4.86. pH'ı 5,0 olan *o*-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı



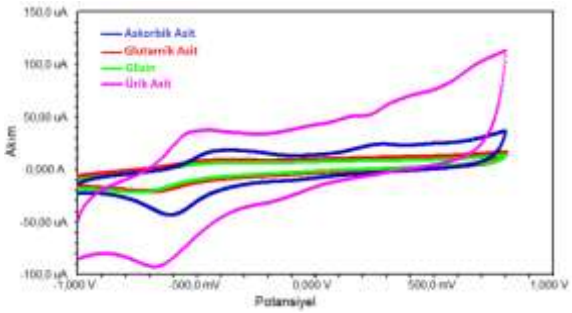
Şekil 4.87. pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı



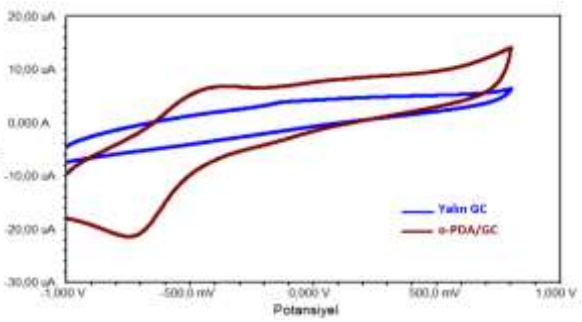
Şekil 4.88. pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen Au elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

4.12.4. *o*-PDA/GC elektrot analizleri

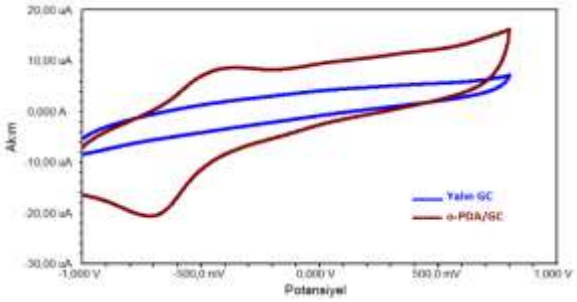
Optimum koşullarda o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyi 3 mM derişimindeki AA, GLY, GA ve UA ile analiz edilmiştir. Elde edilen voltamogramlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



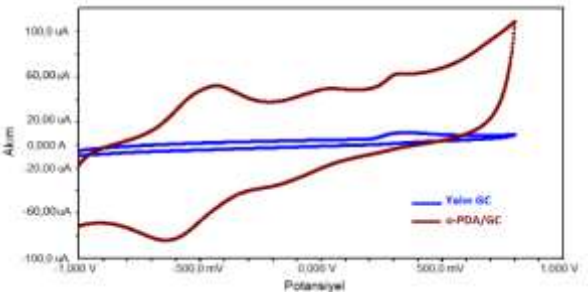
Şekil 4.89. pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin AA,GA,GLY ve UA' de analizinin voltamogramları



Şekil 4.90. pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GLY'de analizinin voltamogramı



Şekil 4.91. pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin GA'de analizinin voltamogramı



Şekil 4.92. pH'ı 5,0 olan o-PDA ile modifiye edilen GC elektrot yüzeyinin UA'de analizinin voltamogramı

5. SONUÇ

Bu tez çalışması iki ana amaçtan oluşmaktadır. Birincisi, L-cysteine maddesinin Au ve GC elektrot yüzeyine en iyi şekilde modifiye edilerek, Askorbik Asit'e karşı duyarlılığını arttırmaktır. İkincisi ise *o*-Fenilendiamin maddesinin Au ve GC elektrot yüzeyine en iyi şekilde modifiye edilerek, Askorbik Asit'e karşı duyarlılığını arttırmaktır. Ayrıca bu modifiye yüzeylerin taze limon suyuna ve takviye edici olarak satılan C vitamini tabletlerine uyarlanabilirliği de incelenmiştir.

L-Cysteine maddesi Au elektrot yüzeyine kükürt atomları üzerinden tutunurken, GC elektrot yüzeyine kükürt ve azot atomları üzerinden tutunduğu görülmüştür. o-PDA maddesinin ise Au ve GC elektrot yüzeyine azot atomları üzerinden tutunduğu gözlemlenmiştir. Bu da literatürlerle örtüşmektedir.

Her elektrot için farklı incelemelerde bulunulmuştur. CV'de elektrokimyasal karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Ayrıca her madde ve elektrot farklı elektroaktivite gösterdiği için farklı optimum koşullar belirlenmiştir. Modifikasyon analizleri için belirlenen optimum koşullarda modifiye yüzeyde akımın en az seviyede olduğu değer bulunmuş ve modifiye yüzeyin elektron transferine izin vermemesiyle başarılı bir modifikasyon işlemi sağlanmıştır.

Akıma karşı potansiyel verileri ile oluşturulan grafiklerde eğrinin doğrusal olması (R^2 değerinin 1'e yakın olması) gerçekleşen reaksiyonun tersinir olduğunu gösterirken eğimin 0,5'e yakın olması difüzyon kontrollü olduğunu, sıfıra yakın olması ise adsorbsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

EIS verileri doğrultusunda her iki maddenin de iyi direnç gösterdiği kanısına varılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki; Au ve GC yüzeyler için elektrokimyasal impedans verisi L-cysteine > o-PDA'dir. Yalın yüzeylerde ise Au elektrot, GC elektrota göre daha fazla direnç göstermiştir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterizasyon sonucunda elde edilen bu veriler değerlendiğinde; modifiye edilen yüzeylerin yalın yüzeylere göre $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin elektron transferine karşı daha fazla direnç gösterdiği görülmüştür. Bu da göstermektedir ki modifiye edilen yüzeyde bir film oluşmuştur ve CV tekniği ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Modifiye yüzeyler SEM, TEM ve EDX analizleri ile de incelenerek maddelerin, elektrot yüzeyine tutunduğu ve yüzeyin yapısını değiştirdiği kanıtlanmıştır.

Yapılan SWV analizlerinde modifiye edilmiş Au ve GC elektrotların, AA'ya duyarlılığı araştırılmış ve elde edilen sonuçlarda modifiye yüzeylerin beklendiği gibi AA derişimine duyarlı olarak cevaplar verdiği görülmüştür.

Seçicilik analizinde maddeler CV tekniği ile incelenmiştir. Au ve GC elektrot yüzeyinde L-Cysteine'in seçiciliğinin o-PDA'den daha fazla olduğu görülmüştür. Seçicilik analizlerinde sadece bir yöntem ile sonuca ulaşmak yeterli değildir. Fakat güvenirliliğini arttırmak için CV tekniğine ilave olarak diğer yöntemler ile de incelenmesinin uygun olacağı öngörülmektedir.

Sonuç olarak yalın Au ve GC elektrotlar, modifiye edilerek yeni elektrot yüzeyleri elde edilmiştir. Modifiye edilerek yüzeyi değiştirilen elektrotların, teknolojik ve maddi açıdan kolaylık ve güvenilirlik sağlayacağı, yeni yöntemlere ışık tutacağı, elektrokimyasal analizler için bir aracı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Modifiye edilen Au ve GC elektrot yüzeylerinin AA tayini için ekonomik, pratik, duyarlı ve seçici olmasından dolayı uygulamada geniş alan bulabileceği görülmektedir. Bu çalışmanın AA tayini ile ilgili diğer bilimsel çalışmalara katkı sağlayacağı da düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1- Analitikkimyalab, 2017, Voltametri ve polarografi [online], *Ankara Üniversitesi*, https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=7230 [Ziyaret tarihi: 17 Ocak 2019]

2- Anonim, 2016, Elektrokimya [online], *Ankara Üniversitesi*, http://akimya.pharmacy.ankara.edu.tr/wp-content/uploads/sites/43/2016/10/voltametri.pdf [Ziyaret tarihi: 25 Mayıs 2019]

3- Aydın, E. A., 2007, Bedt-ttf temelli yeni organik süperiletkenlerin sentezleri ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul

4- Bariyanga, J., 2015, Ascorbic acid, *Chemistry Explained*, http://www.chemistryexplained.com/Ar-Bo/Ascorbic-Acid.html[Ziyaret tarihi: 01 Haziran 2019]

5- Bilal, S., Holze, R., 2006, Electrochemical Copolymerization of o-Toluidine and o-Phenylenediamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 592(1), 1–13.

6- Bilici, E., 2012, 1-aminoindanın camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmesiyle bir yeni elektrodun hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 16-18.

7- Bisa, K., 2015, Voltametri sıklık [online], *Chemistry ıncredibilty for science,* http://cheamistry.blogspot.com/2014/11/voltametri-siklik.html [Ziyaret Tarihi: 05 Şubat 2019]

8- Carro, P., Andreas, G., Vericat, C., Vela, M.E., Salvarezza, R.C., 2019, New aspects of the surface chemistry of sulfur on Au(111): Surface structures formed by gold-sulfur complexes, *Applied Surface Science* 487(1), 848-856.

9- Cui, R.,Wang, X., Zhang, G., Wang, C., 2012, Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using helical carbon nanotubes modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical* 161(1), 1139-1143.

10- Çapar, T., 2017, Gıdalarda askorbik asit tayini [online], *Erciyes Üniversitesi,* https://gida.erciyes.edu.tr/upload/3HR0TMS4-gidalarda-c-vitamini-tayini.pdf [Ziyaret Tarihi: 05 Şubat 2019]

11- Çetin, H., 2013, TEM Geçirimli Elektron Mikroskobu [online], Gazi Üniversitesi, https://www.slideshare.net/iuslu/tem-sunum [Ziyaret Tarihi: 22 Mayıs 2019]

12- Dizlek, H., Gül, H., 2007, L-askorbik asit ve ekmekçilikteki işlevleri [online], Süleyman Demirel Üniversitesi, http://edergi.sdu.edu.tr/index.php/zfd/article/viewFile/235/134 [Ziyaret tarihi: 13 Nisan 2019]

13- Eggins, B R., 2002, Chemical sensors and biosensors, *John Wıley & Sons LTD*., U.K. 100-105.

14- Erdoğan, Ü., Taramalı Elektron Mikroskobu Sem (Scanning Electron Microscope) [online], *Dokuz Eylül Üniversitesi,* http://kisi.deu.edu.tr/umit.erdogan/SEM.pdf [Ziyaret Tarihi: 01 Haziran 2019]

15- Ferancova, A., Hattuniemi, M., Tervo, P., Ohtonen, E., Sesay, A., Raty, J., Virtanen, V., 2017, Electrochemical impedance spectroscopy for monitoring of alkaline phosphatase reaction with substrate, *Biosensors and Bioelectronics*, 27, 315 – 316.

16- Harvey, D., 2019, Voltammetric methods [online], *DePauw University*, https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/11_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods [Ziyaret Tarihi: 22 Ağustos 2018]

17- Instruments, G., 2019, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy [online], *Gamry Instruments*, https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/ [Ziyaret tarihi: 05 Mayıs 2019]

18- Instruments, G., 2019, Square-wave Voltammetry [online], *Gamry Instruments*, https://www.gamry.com/application-notes/physechem/square-wave-voltammetry/ [Ziyaret Tarihi: 05 Mayıs 2019]
19- Kucharskı, H., Zajac J., 1991, Handbook of Vitamins C Research, *Nova Biomedical Books,* New York, 155-190.
20- Law, K., Warrington, R., Mcgurk, A., Higson, S., 2003, A novel electro-optical sensor format with generic applicability for exploitation with NAD(P) dependent enzymes, *Biosensors and Bioelectronics*, 18(5-6), 579-585.
21- Lonescu, J. G., Poljsak, B., 2011, Metal ions mediated pro-oxidative reactions with vitamin C: Possible implications for treatment of different malignancies, International journal of cancer prevention, 3(3), 149-182.
22- Lee, K. J., Elgrishi, N., Kandemir, B., Dempsey, J. L., 2017, Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts[online], *Nature Revıews Chemistry*, https://www.nature.com/articles/s41570-017-0039/figures/1 [Ziyaret Tarihi: 05 Şubat 2019]
23- Mülazımoğlu, İ., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 39-48.
24- Ngai, K., Tan,W., Zainal, Z., Zawawi, R.,Zidan, M., 2013, Voltammetry Detection of Ascorbic Acid at Glassy Carbon Electrode Modified by Single-Walled Carbon Nanotube/Zinc Oxide, *International Journal Of Electrochemıcal Scıence,* 8, 10557 – 10567.
25- Özcan, Y., 2014, Transmission Electron Microscope (TEM) [online], https://prezi.com/e5ws_tikm71u/transmission-electron-microscope-tem/ [Ziyaret tarihi: 17 Ocak 2019]
26- Öztekin, Y., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
27- Roche Diagnostics Ltd, 2010, Ascorbic acid – vitamin C, *Cobas Lıfe Needs Answers,* Swıtzerland, *2-7.*
28- Sheraz, M., Shaikh, R., Iqbal, K., 2011, Systematic reviews in pharmacy [online], *InpharmAssociation,*http://www.academia.edu/19137379/Formulation_and_stability_of_ascorbic_acid_in_topical_prepar+ations [Ziyaret Tarihi: 4 Kasım 2018]
29- Skrovankova, S., Mlcek, J., Schor, J., Baron, M., Kynicky, J., Jurikova, T., 2015 Determination of Ascorbic Acid by Electrochemical Techniques and other Methods, *International journal of electrochemical science*, 10, 2421 – 2431.
30- Skoog D.A., Donald, M. W., Holler, F. J., Stanley, R.C., 2004, Fundamentals of Analytical Chemistry (Eighth Edition), 1.cilt, Kılıç, E., Yılmaz, H., *Thomson Learning*, U.S.A, 665-704.
31- Spichiger-Keller, U. E., 1998, Chemical sensors and biosensors for medical anad biological applications, *WILEY-VCH*, Germany, 8-38.
32- Şen, S., 2014, Tetra sodyum;3-[[4-[[4-[(6-amino-1-hidroksi-3-sülfonato-2-naftilazo)]-6-sülfonato-1-naftil]azo]-1-naftil]azo] naftalin-1,5 disülfonat (dırect blue 71)' ın elektrokimyasal indirgenme davranışının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Giresun.
33- Thiagarajan, S., Tsai, T., Chen, S., 2009, Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Biosensors and Bioelectronics*, 24(8), 2712-2715.

34- Tok, M., 2014, Bazı Kinonik Yapıların Karbon Elektrot Yüzeylerin Modifikasyonunda Kullanılması Ve Hazırlanan Modifiye Yüzeylerde Nanopartikül Etkisi Ve Uygulama Alanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 30-34.
35- Uslu, İ., 2017, Taramalı Elektron mikroskobu ve İletimli Elektron Mikroskobu Ders notları, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, http://www.academia.edu/1747599/Taramalı_Elektron_mikroskobu_ve_Geçirimli_Elektron_Mikroskobu_Ders_notları [Ziyaret Tarihi: 14 Nisan 2019]
36- Wise, D. L., 1990, Bioinstrumentation, *Butterworth Publishers*, U.S.A, 358-365.
37- Wang, L., Gong, C., Shen, Y., Ye, W., Xu, M., Song, Y., 2017, A novel ratiometric electrochemical biosensor for sensitive detection of ascorbic acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242, 625-631.
38- Zhang, L., Wang, G., Wu, D., Xiong, C., Zheng, L., Ding, Y., Lu, H., Zhang, G., Qiu,L., 2018, Highly selective and sensitive sensor based on an organic electrochemical transistor for the detection of ascorbic acid, *Biosensors and Bioelectronics*, 100, 235–241.
39- Zheng X., Zhou D., Xiang D., Huang W. and Lu S., 2009, Electrochemical Determination of Ascorbic Acid Using the Poly-Cysteine Film-Modified Electrode, *Russ. J. Electrochem.*,45(10), 1183–1187.
40- Zorluoğlu, S., 2012, Metoprolol ile hidroklorazit içeren ilaçlarda etken maddelerin tayini için voltametrik yöntem geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Nur İZİ
Uyruğu	**:**	T.C
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya / 1990
Telefon	**:**	+90 5075733996
e-mail	**:**	izinur042@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Özel Envar Lisesi, Selçuklu, Konya	**2009**
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya	**2015**
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya	**2019**

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Nur İzi, Zafer Yazıcıgil, Tuğçe Göver, "*Voltammetric Determination of Ascorbic Acid Using Modified Solid Contact Electrode",* ICABC 2019, March 27-30, Antalya/ TURKEY, 2019.