
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

KALEM GRAFİT ELEKTRODUN 2-MERKAPTOBENZOTİYAZOL VE 8-NİTROKİNOLİN İLE MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE RUTİN TAYİNİNDE KULLANIMI

Farah EN-NAKRA

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Farah EN-NAKRA

14/02/2022

KALEM GRAFİT ELEKTRODUN 2-MERKAPTOBENZOTİYAZOL VE 8-NİTROKİNOLİN İLE MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE RUTİN TAYİNİNDE KULLANIMI

(Doktora Tezi)

Farah EN-NAKRA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2022

ÖZET

Rutin, anti-inflamatuar, anti-kanserojen özelliklerği ve oksidatif stresi düşürme kabiliyeti nedeniyle birçok kanser türüne, kardiyovasküler rahatsızlıklara ve yaşlanmaya karşı etkili olduğu bilinen önemli bir flavonoiddir. Ayrıca çeşitli nutasötik, farmasötik, tıbbi ve kozmetik uygulamalarda vazgeçilmez bir bileşendir. Yapılan çalışmalarda Rutin'in tayini için yeni bir elektrot geliştirilmiş, kalem grafit elektrot (KGE) yüzeyi 2-merkaptobenzotiyazol (2-MBT) ve 8-nitrokinolin (8-NQ) molekülleri ile kaplanarak 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları hazırlanmıştır. Yüzey modifikasyon işlemi, $1{,}0\times10^{-3}$ M derişiminde 2-MBT'nin, susuz ortamda 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril içerisinde KGE yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. 8-NQ ise etanol içerisinde derişimi 1,0 10^{-3} M olacak şekilde çözülmüştür ve KGE elektrot 8-NQ ile modifikasyonu elektrokimyasal indirgenme yoluyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye yüzeyler, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işleminden sonra dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile 2-MBT/ KGE ve 8-NQ/ KGE elektrotları kullanılarak rutin tayini yapılmıştır. 2-MBT/ KGE ile rutin tayini için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve çalışma aralığı değerleri sırasıyla 9,6 nM, 32,1 nM, 0,039-1,1 μM ve 1,1-10,5 μM ve 8-NQ/ KGE ile rutin tayini için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve çalışma aralığı değerleri sırasıyla 4,14 nM, 13,8 nM, 0,0155-0,96 μM ve 0,96-19,73 μM olarak tespit edilmiştir. Çeşitli anyon ve katyonların girişim etkileri araştırılarak hazırlanan elektronların rutin tayini için seçiciliği bulunmuştur. Son olarak, 2-MBT/ KGE ve 8-NQ/ KGE elektrotları ile portakal suyu ve ıspanak gibi gerçek numunelerde rutin tayini gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Rutin, kalem grafit elektrot, 2-merkaptobenzotiyazol, 8- nitrokinolin, elektrot modifikasyonu, portakal suyu, ıspanak.
Sayfa Adedi : 141
Danışman : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

MODIFICATION OF PENCIL GRAPHITE ELECTRODE WITH 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE AND 8-NITROQUINOLINE, ITS CHARACTERIZATION AND USAGE IN RUTIN DETERMINATION

(Ph D. Thesis)

Farah EN-NAKRA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2022

ABSTRACT

Rutin is an important flavonoid known to be effective against many types of cancer, cardiovascular disorders and aging due to its anti-inflammatory, anti-carcinogenic properties and ability to reduce oxidative stress. It is also an indispensable ingredient in various nutraceutical, pharmaceutical, medical and cosmetic applications. In these studies, a new electrode was developed for the determination of Rutin, 2-MBT/KGE and 8-NQ/KGE electrodes were prepared by coating the pencil graphite electrode (KGE) surface with 2-Mercaptobenzothiazole and 8-Nitroquinoline molecules. The surface modification process was carried out by electrochemical oxidation of 1.0×10^{-3} M concentration of 2-MBT on the KGE surface in acetonitrile containing 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) in anhydrous medium. 8-NQ was dissolved in ethanol at a concentration of $1.0\ 10^{-3}$ M and its modification with the KGE electrode 8-NQ was carried out by electrochemical reduction. The prepared modified surfaces were characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) methods. After the characterization process, rutin determination was made using 2-MBT/KGE and 8-NQ/KGE electrodes with the cyclic voltammetry (CV) technique. Limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and working range values for rutin determination by 2-MBT/KGE are 9.6 nM, 32.1 nM, from 0.039 to 1.1 μM and from 1.1 to 10.5 μM, respectively. and for rutin detection with 8-NQ/ KGE, the limit of detection (LOD), limit of quatification (LOQ) and working range values are 4.14 nM, 13.8 nM, from 0.0155 to 0.96 μM and from 0.96 to 19.73 μM respectively was detected. By investigating the interference effects of various anions and cations, the selectivity for the rutin determination of the prepared electrons was found. Finally, rutin determination was performed in real samples such as orange juice and spinach with 2-MBT/KGE and 8-NQ/KGE electrodes.

Science Code : 20102

KeyWords : Rutin, pencil graphite electrode, 2-mercaptobenzothiazole, 8-nitroquinoline, elektrode modification, orange juice, spinach.

Page Number : 141

Supervisor : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her aşamasında bilgi, öneri ve deneyimleri ile beni yönlendirerek daha güzel bir tezin oluşmasını sağlayan danışman hocam sayın Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR ‘e en içten dileklerimle teşekkür ederim. Saygı ve şükranlarımı sunarım.

Altı ayda bir yapılan değerlendirmelerle desteğini gördüğüm tez izleme komitesinin değerli üyeleri Prof. Dr. Adnan KENAR ve Prof. Dr. Halit ARSLAN ' hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca değerli önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, bilgi ve tecrübeleri ile paylaşan, ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Demet UZUN’a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tüm çalışmam boyunca yanımda olan, sabırla beni dinleyen, desteklerini sürekli hissettiğim sevgili arkadaşlarım Sevda AKAY SAZAKOĞLU, Görkem LİMAN, Jalal ABBAS, Selinay ÖZEL'e teşekkür ederim. Ve tez çalışmam boyunca birlikte zaman geçiremediğim, ayrıca eğitim hayatım boyunca bütün kararlarıma saygı gösterip, dualarını desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Bu çalışmayı 05/2019-04 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

SİMGE VE KISALTMALAR xviii

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 5

2.1. Elektroanalitik Kimyasal Yöntemlerle İlgili Genel Bilgiler 5

2.1.1. Voltametri 6

2.1.2. Dönüşümlü voltametri 10

2.1.3. Kronoamperometri 17

2.1.4. Puls voltametri 18

2.1.5. Diferansiyel puls voltametri 18

2.2. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözücü ve Destek Elektrolitler 19

2.2.1. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotları 20

2.3. Kalem Grafit Elektrot ve Elektrokimyasal Analizlerde Kullanımı 25

3. ELEKTROT MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 29

3.1. Modifikasyon 29

3.2. Modifikasyon Yöntemleri 30

3.2.1. Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi) 30

Sayfa

3.2.2. Elektrokimyasal yükseltgenme 31

3.2.3. Langmuir-blodgett ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar yöntemi ile hazırlanan yüzeyler 31

3.2.4. Karbon nanotüp KNT modifikasyonu 32

3.2.5. Kimyasal modifikasyon 33

3.3. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu 33

3.3.1. Elektrokimyasal yöntemler ile karakterizasyon 33

3.3.2. Devre elemanlarının seri ve paralel kombinasyonları 42

3.3.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler 53

4. FLAVONOİDLER 57

4.1. Flavonoidlerin Sınıflandırılması 57

4.1.1. Flavonlar 58

4.1.2. Flavonoller 59

4.1.3. Flavanonlar 59

4.1.4. Flavanonoller 59

4.1.5. İzoflavonlar 59

4.1.6. Kateşinler (Flavanoller) 60

4.1.7. Antosiyanidinler 60

4.1.8. Kalkonlar 60

4.2. Flavonoidlerin Kaynakları 61

4.3. Flavonoidlerin faydaları 63

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI 67

6. DENEYSEL KISIM 73

6.1. Materyal ve Yöntem 73

6.1.1. Cihazlar 73

Sayfa

6.1.2. Çalışmalarda kullanılan kimyasal reaktifler ve saflık dereceleri 74

6.1.3. Kullanılmış standart stok çözeltilerinin hazırlanması 75

6.1.4. Çalışmada kullanılan kaplayıcı maddelerin yapıları ve özellikleri 77

6.2. Kullanılan Elektrotlar ve Elektrot Temizliği 78

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 79

7.1. Elektrot Yüzeylerinin Hazırlanması 79

7.1.1. 2-MBT/KGE modifiye yüzeyin CV yöntemi ile hazırlanması 79

7.1.2. 8-NQ/ KGE modifiye yüzeyin CV yöntemi ile hazırlanması 80

7.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Tekniklerle Karakterizasyonu 80

7.2.1. 2-MBT/KGE modifiye yüzeyin redoks probları ve CV tekniği kullanılarak karakterizasyonu 81

7.2.2. 8-NQ/KGE modifiye yüzeyin redoks probları ve CV tekniği kullanılarak karakterizasyonu 81

7.2.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin karakterizasyonu 84

7.3. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Yüzeylerinin Spektroskopik ve Mikroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu 88

7.3.1. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonu 88

7.3.2. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyin FTIR yöntemi ile karakterizasyonu 93

7.3.3. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin SEM ile karakterizasyonu 95

7.4. CV Kullanarak Elektrotların Elektroaktif Yüzey Alanının Belirlenmesi 97

7.5. 2-MBT/KGE Yüzeyinde Rutin Molekülü Yükseltgenme Pik Akımı ve Potansiyel Değerlerine Tarama Hızlarının Etkisinin İncelenmesi 98

7.5.1. 2-MBT/KGE yüzeyinde rutin molekülü yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti 98

7.6. 8-NQ/KGE Yüzeyinde Rutin Molekülü Yükseltgenme Pik Akımı ve Potansiyel Değerlerine Tarama Hızlarının Etkisinin İncelenmesi 101

Sayfa

7.6.1. 8-NQ/KGE yüzeyinde rutin molekülü yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti 101

7.7. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Yüzeylerinin Analitik Çalışmalara Uygulanması 104

7.7.1. Rutin'in DPV ile KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları ile uygun ortamı ve pH incelenmesi..... 104

7.8. 2-MBT/KGE Yüzey ile Sentetik Çözeltide Rutin Tayini 111

7.9. 8-NQ/KGE Yüzey ile Sentetik Çözeltide Rutin Tayini 114

7.10. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Elektrotları Kullanılırak Yapılan utin Tayinine Çeşitli İyonların Girişim Etkisi 116

7.11. 2-MBT/KGE 'nin ve 8-NQ/KGE 'nin Tekrarlanabilirlik ve Kararlılığı 118

7.12. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Yüzeyleri ile Portakal Suyu ve Ispanak Numunelerde Rutin Tayini 118

8. SONUÇ VE ÖNERİLER 123

KAYNAKLAR 127

ÖZGEÇMİŞ 141

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Tersinir elektrot reaksiyon mekanizmalarını tanımlamak için kullanılan kriterler 15

Çizelge 2.2. Katı elektrotlar, avantajları ve sınırlamaları 23

Çizelge 3.1. Ortak elektrik elemanları 41

Çizelge 3.2. Şekil çizimi için atanan değerler 43

Çizelge 3.3. Eğri geliştirme parametreleri 51

Çizelge 4.1. Flavonoidler, sınıfları ve kaynakları 61

Çizelge 6.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve saflık dereceleri 74

Çizelge 7.1. KGE ve 2-MBT/KGE yüzeyleri için impedans parametreleri 85

Çizelge 7.2. KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyleri için impedans parametreleri 86

Çizelge 7.3. 30 µM rutinin farklı ortamlarında KGE, 2-MBT/KGE elektrodu ile elde edilmiş yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri 106

Çizelge 7.4. BR tamponu ortamında KGE ve 2-MBT/KGE elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen rutinin yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri 107

Çizelge 7.5. 30 µM rutinin farklı ortamlarında KGE, 8-NQ/KGE elektrodu ile elde edilmiş yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri 110

Çizelge 7.6. BR tamponu ortamında KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen rutinin yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri 111

Çizelge 7.7. 2-MBT/KGE elektrodu kullanarak pH 4,5 BR destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde rutin tayini için elde edilen sonuçlar 114

Çizelge 7.8. 8-NQ/KGE elektrodu kullanarak pH 3,0 BR destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde rutin tayini için elde edilen sonuçlar 116

Çizelge 7.9. 10 µM rutin içeren pH=3 BR ortamında 8-NQ/KGE ve pH=4,5 BR ortamında 2-MBT/KGE çalışma elektrodu ile bazı türlerin girişim etkileri 117

Çizelge 7.10. 2-MBT/KGE elektrodu kullanılarak portakal suyu örneklerinde Rutin tayini için elde edilen sonuçlar 120

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 7.12. 2-MBT/KGE elektrodu kullanılarak sıkma portakal suyu ve ıspanak örneklerinde rutin tayini için elde edilen sonuçlar 121

Çizelge 7.13. 8-NQ/KGE elektrodu kullanılarak portakal suyu örneklerinde rutin tayini için elde edilen sonuçlar 122

Çizelge 7.14. 8-NQ/KGE elektrodu kullanılarak sıkma portakal suyu ve ıspanak örneklerinde rutin tayini için elde edilen sonuçlar 122

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması 6

Şekil 2.2. Bazı genel voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri 8

Şekil 2.3. Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin sistematik diyagramı 9

Şekil 2.4. (a) CV deneyinde zamanla uygulanan potansiyelin değişimi ve (b) tersinir O + ne- R redoks tepkimesi için elde edilen akım potansiyel eğrisi 11

Şekil 2.5. Tersinmez reaksiyon voltamogramı 13

Şekil 2.6. Durgun elektrot yüzeyine adsorplanmış maddelerin voltamogramları, (A) reaktantın kuvvetli adsorpsiyonunda, (B) Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen voltamogramlar 16

Şekil 2.7. CA ile yapılan çalışmalarda a) E1 potansiyeline sahip bir yüzeye, belli bir zaman diliminde E2 potansiyelinin uygulanması b) Derişim profilinin zamanla değişimi c) uygulanan potansiyelde akım-zaman değişimi 17

Şekil 2.8. DPV için uyarma sinyal grafiği 19

Şekil 2.9. DPV'ye ait voltamogram 19

Şekil 2.10. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması 21

Şekil 2.11. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılabilecek potansiyel aralıkları 21

Şekil 2.12. Kurşun kalemlerin renk tonları ve karbon yüzdeleri 26

Şekil 2.12. Grafitin yapısal formu 26

Şekil 3.1. GCE elektrodunun diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonu 31

Şekil 3.2. GCE elektrodunun amin yükseltgenmesi ile modifikasyonu 31

Şekil 3.3. SAM yüzeylerini hazırlanması 32

Şekil 3.4. GCE ve IMT2A-GCE yüzeylerinin a) $1{,}0\times10^{-3}$ M ferrisiyanürün, 0,1 M KCl çözeltisinde b) $1{,}0\times10^{-3}$ M ferrosenin, 0,1 M TBATFB içeren MeCNçözeltisinde c) $1{,}0\times10^{-3}$ M DA'nın, 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde d) $1{,}0\times10^{-3}$ M AA'nın,0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde CV voltamogramları 35

Şekil 3.5. DA'nın, a) yalın Au ve b) MCM-48/Au yüzeyindeki davranışı tarama hızı: 100 mV/s, DKE 36

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.6. Lineer sistemde sinüzoidal akım tepkisi 37

Şekil 3.7. Lissajous figürünün kökeni 38

Şekil 3.8. İmpedans vektörlü Nyquist grafiği 39

Şekil 3.9. Tek zaman sabitli basit eşdeğer devre 40

Şekil 3.10. Tek zaman sabitli Bode grafiği 41

Şekil 3.11. a) Seri ve b) Paralel bağlı impedans elemanlarının ve eşdeğer impedans (Zeş) hesaplamalarının gösterilişi 42

Şekil 3.12. Tamamen kapasitif kaplama 43

Şekil 3.13. Kaplama için tipik Nyquist grafiği 43

Şekil 3.14. Kaplama için tipik Bode grafiği 44

Şekil 3.15. Basitleştirilmiş randles hücre şematik diyagramı 45

Şekil 3.16. 1 mm/yıl korozyon oranı için Nyquist grafiği 45

Şekil 3.17. 1 mm/yıl korozyon oranı için Bode grafiği 46

Şekil 3.18. Warburg impedansı için Nyquist grafiği 47

Şekil 3.19. Warburg impedansı için Bode grafiği 47

Şekil 3.20. Randles hücresi: karışık kinetik ve yük transfer kontrollü eşdeğer devre ... 48

Şekil 3.21. Karışık kontrol devresi için Nyquist şeması 48

Şekil 3.22. Karma kontrol devresi için Bode grafiği 49

Şekil 3.23. Başarısız bir kaplama için eşdeğer devre 50

Şekil 3.24. Başarısız bir kaplama için Nyquist grafiği 51

Şekil 3.25. Başarısız bir kaplama için Bode grafiği 52

Şekil 3.26. XPS tekniğinin şematik gösterimi 54

Şekil 4.1. Flavonoidlerin temel iskelet yapısı ve sınıfları 58

Şekil 4.2. Çeşitli biyoaktivitelerdeki flavonoidlerin insan sağlığı ve tarımdaki rolünün toplu gösterimi..... 65

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.1. 2-MBT molekül yapısı 77

Şekil 6.2. 8-NQ molekül yapısı 77

Şekil 7.1. $1,0\times10^{-3}$ 2-MBT molekülünü 0,1 M TBATFB içeren MeCN çözeltesinde yüzeyin modifikasyon voltamogramı 79

Şekil 7.2. $1,0\times10^{-3}$ M 8-NQ molekülünün içeren etanol ortamda KGE yüzeyin modifikasyon voltamogramı 80

Şekil 7.3. 2-MBT/KGE ve KGE yüzeylerin, $1,0\times10^{-3}$M ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks 0,1 M KCI çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ... 82

Şekil 7.4. 8-NQ/KGE ve KGE yüzeylerin, a) $1,0\times10^{-3}$ M Ferrosenin 0,1 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde b) $1,0\times10^{-3}$ M Ferrisiyanürün 0,1 M KCI çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları 83

Şekil 7.5. a) Yalın KGE b) 2-MBT/KGE ve c) 8-NQ/KGE yüzeylerin $1,0\times10^{-3}$ M $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafiği, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları 87

Şekil 7.6. (a) Yalın KGE ve (b) 2-MBT/KGE'nin XPS genel tarama spektrumu 89

Şekil 7.7. 2-MBT/KGE yüzeyleri için C_{1s} kısmi tarama XPS spektrumu 89

Şekil 7.8. 2-MBT/KGE yüzeyleri için N_{1s} kısmi tarama XPS spektrumu 90

Şekil 7.9. 2-MBT/KGE yüzeyleri için S_{2P} kısmi tarama XPS spektrumu 90

Şekil 7.10. (a) Yalın KGE ve (b) 8NQ/KGE'nin XPS genel tarama spektrumu 92

Şekil 7.11. 8-NQ/KGE yüzeyleri için C_{1s} kısmi tarama XPS spektrumu 92

Şekil 7.12. 8-NQ/KGE yüzeyleri için N_{1s} kısmi tarama XPS spektrumu 92

Şekil 7.13. 8-NQ/KGE yüzeyleri için O_{1s} kısmi tarama XPS spektrumu 93

Şekil 7.14. (a) katı 2-MBT ve (b) KGE üzerindeki 2-MBT filminin FTIR spektrumu . 94

Şekil 7.15. (a) katı 8-NQ ve (b) KGE üzerindeki 8-NQ filminin FTIR spektrumu 95

Şekil 7.16. KGE yüzeyinin SEM fotoğrafı 96

Şekil 7.17. 2-MBT/KGE yüzeyinin SEM fotoğrafı 96

Şekil 7.18. 8-NQ/KGE yüzeyinin SEM fotoğrafı 97

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.19. 30 µM Rutin içeren pH=4,5 BR ortamında artan tarama hızları ile 2-MBT/KGE elektrodu kullanılarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar 100

Şekil 7.20. 30 µM içerin Rutin molekülünün log ip-log ν grafiği 100

Şekil 7.21. 0,025, 0,05, 0,075, 0,1 0,150 ve 0,2 Vs^{-1} tarama hızlarında 30 µM Rutin'e ait dönüşümlü voltamogramlar (Epa ve Epc)-log ν grafiği 101

Şekil 7.22. 2-MBT/KGE'de rutin'in yükseltgenme mekanizması 101

Şekil 7.23. 30µM Rutin içeren pH=3,0 BR ortamında artan tarama hızları ile 8-NQ/KGE elektrodu kullanılarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar 103

Şekil 7.24. 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,125, 0,150, 0,175, 0,2, 0,250, 0,300, 0,400, 0,500 Vs^{-1} tarama hızlarında 30 µM Rutin'e ait dönüşümlü voltamogramlar : (a) Ipa ve Ipc vs. V'nin grafiği. (b). Ipa ve Ipc vs. V1/2 'nin grafiği; (c). Epa ve Epc vs LogV grafiği ve (d). LogI ve LogV karşılaştırması 104

Şekil 7.25. 2-MBT/KGE ile farklı destek elektrolit ortamlarında 0,1 M pH 5 asetat , PBS, Britton-Robinson (BR) tamponları ve 0,1 M pH 2 perklorik asit) 30 µM Rutin'e ait DPV voltamogramları 106

Şekil 7.26. 2-MBT/KGE elektrotları ile 30 µM Rutinin BR tamponu ortamında pH değerleri 3,0, 4,0, 4,5, 5,0 6,0 ve 8,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış DPV voltamogramları 107

Şekil 7.27. 2-MBT/KGE'de (a) ip-pH ve (b) Ep-pH şekilleri 108

Şekil 7.28. BR tamponu ortamında KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen Rutinin yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri 109

Şekil 7.29. 8-NQ/KGE elektrotları ile 30 µM Ru M rutinin BR tamponu ortamında pH değerleri 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0 6,0 ve 8,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış DPV voltamogramları 110

Şekil 7.30. 8-NQ/KGE'de (a) ip-pH ve (b) Ep-pH şekilleri..... 111

Şekil 7.31. 2-MBT/KGE elektrodu ile pH 4,5 BR ortamına standart rutin eklemeleriyle elde edilen DPV voltamogramları (tarama hızı 100mV/s) Rutin derişimi (µM) 0,039, 0,107, 0,298, 0,490, 0,679, 0,869, 1,06, 2,96, 4,85, 6,73, 8,61 ve 10,05 (a → i) 112

Şekil 7.32. 2-MBT/KGE elektrodu ile pH 4,5 BR ortamına standart rutin ilaveleriyle elde edilen a) kalibrasyon grafiği, b) 0,039-1,1µM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği c) 1,1-10,5 µM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği…..... 113

Şekil **Sayfa**

Şekil 7.33. 8-NQ/KGE elektrodu ile pH 3,0 BR ortamına standart rutin eklemeleriyle elde edilen DPV voltamogramları (tarama hızı 100mV/s) Rutin derişimi (μM) 0,0155, 0,0301, 0,0592, 0,0882, 0,1068, 0,312, 0,4895, 0,5848, 0,6791, 0,7747, 0,8691, 0,9638, 1,058, 2,257, 4,105, 6,734, 8,612, 10,5, 14,03, 17,89, 19,73. (a → u) 115

Şekil 7.34. 8-NQ/KGE elektrodu ile pH 3,0 BR ortamına standart rutin ilaveleriyle elde edilen a) kalibrasyon grafiği, b) 0,0155-0,96 μM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği c) 0,96-19,73 μM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği..... 115

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
Cdl	Elektriksel çift tabaka kapasitansı
E^0	Standart indirgenme potansiyeli
Ep	Pik potansiyeli
Epa	Anodik pik potansiyeli
Epk	Katodik pik potansiyeli
***i*pk**	Katodik pik akımı
***i*pa**	Anodik pik akımı
k^0	Elektron transfer hız sabiti
Rct	Yük transfer direnci
Rs	Çözelti direnci
Γ	Molekül sayısı
θ	Yüzeyin kaplanma oranı
W	Warburg direnci

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
AA	Askorbik asit
BET	Yüzey alan ölçümü
BR	Britton-Robbinson tamponu
CE	Kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
CPE	Sabit faz elemanı
CV	Dönüşümlü voltametri
CVA	Kimyasal buhar dipolama
DKE	Doymuş kalomel elektrodu
DME	Damlayan cıva elektrot
DMF	Dimetilformamit

Kısaltmalar	Açıklamalar
DPP	Diferansiyel puls polarografi
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
DSA	Boyutsal olarak kararlı anot
EC	Elektrokimyasal-kimyasal mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
EİS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EQCM	Elektrokimyasal kuartz mikro terazisi
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GCE	Camsı karbon elektrot
HDME	Asıl cıva damla elektrot
Hg	Cıva elektrodu
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
KNT	Karbon nanotüp
KVH	Kardiyovasküler hastalık
LB	Langmuir-Blodget
LOD	Gözlenebilme sınırı
2-MBT	2-Merkaptobenzotiyazol
MeCN	Asetonitril
NPV	Normal puls voltametri
8-NQ	8-Nitrokinolin
RDE	Döner disk elektrot
RE	Referans elektrodu
RRDE	Döner halka disk elektrot
SAMs	Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
SWV	Kare dalge voltametri
WE	Çalışma elektrodu
XPS	X-ışının fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve yeni özelliklerin kazandırması, bu çalışmaları birçok araştırmacının dikkatini çeken ve yoğun bir şekilde araştırılan konular arasında yer almasına neden olmuştur. Elektroanalitik yöntemlerde kullanılmak üzere çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip elektrotların hazırlanması amacıyla yüzey modifikasyon çalışmaları elektrotların fizikokimyasal özellikleri, fonksiyonel performanslarını arttırmak gerçekleştirilmektedir. Platin, altın, camsı karbon (GC) ve çeşitli metaller, yaygın olarak kullanılan katı elektrotlar arasındadır. Bu elektrotların yüzeyleri, farklı fonksiyonel gruplara sahip organik, inorganik veya biyolojik türlerle kaplanabilmektedir. Bu elektrotların duyarlılık, seçicilik ve daha düşük maliyet gibi önemli özellikleri gün geçtikçe daha iyi hale gelmektedir [1,2]. Modifiye elektrotların güneş enerjisi dönüşümü ve enerji depolanması, seçici elektro-organik sentezler, elektrokromik malzemeler, korozyon önleme ve elektro-analiz gibi çok sayıda önemli gelişme ve uygulamalara katkısı her geçen gün artmaktadır [3].

Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (CGE) sebze özleri, şaraplar, kan plazması, çay infüzyonları, mantar özleri ve standart fenolik ve flavonoid çözeltilerinin antioksidan kapasitesini belirlemek için kullanılmıştır. Bununla birlikte, yaygın kullanımlarına rağmen, GCE'ler elektrotların yüzeylerinin zehirlenmesine eğilimlidir, nispeten pahalıdır (kesin özelliklere ve tedarikçiye bağlı olarak her biri yaklaşık 190 ila 1200 dolar), ayrıca uzun ve zahmetli temizlik işlemleri gerektirir [4].

Metalleştirme, türevlendirme ve doping dahil geleneksel camsı karbon bazlı sensörlerin sınırlamalarının üstesinden gelmek için çok sayıda modifikasyon ve yeni elektrot malzemesi önerilmiştir [4]. Bu nedenle, tek kullanımlık, basitlik ve düşük maliyet nedeniyle kalem-grafit elektrotların (KGE'ler) kullanımına artmaya başlamıştır.

Elektrokimyasal özellikleri ve ekonomik olmaları nedeniyle, KGE'ler son yıllarda çok farklı matrislerdeki çeşitli inorganik ve organik bileşiklerin analizine büyük bir uygulanabilmektedir. Bu tip çalışma elektrotların malzemesi, iyi bilinen ve ticari olarak temin edilebilen grafit kalem uçlarından oluşmuştur. Bu nedenle, KGE'ler ucuz ve kullanıcı dostudur ve ölçümler arasında katı elektrotların yüzey temizlenmesinin zaman

alıcı adımından kaçınarak tek kullanımlık elektrotlar olarak kullanılabilir. Diğer çalışma elektrotları ile karşılaştırıldığında KGE'ler daha düşük zemin akımları, daha yüksek hassasiyet, iyi tekrarlanabilirlik ve ayarlanabilir elektroaktif yüzey alanı sunarak düşük derişimlerin ve küçük hacimdeki numunelerini herhangi bir biriktirme / ön zenginleştirme aşaması olmadan analit tayinine imkânı sağlar [5].

Elektrotlar, belirli molekülleri yüzeye adsorbe ederek, kaplayarak veya sabitleyerek modifiye edilir. Yapışmanın bir sonucu olarak, bu moleküller elektrot üzerinde bir tabaka oluşturur. Böylece, elektrotun yüzeyi farklı bir çalışma potansiyel aralığı kazanır ve ayrıca seçicilik veya yüksek katalitik aktivite, yüksek yük transfer kapasitesi gibi özelliklere sahip olur [6]. Modifiye elektrot genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da metal kompleksler, ligandlar ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler, korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [7].

Bu çalışmada, elektrokimyasal kaplama ile 8-nitrokinolin (8-NQ) ve 2-merkaptobenzotiyazol (2-MBT) maddeleri ile kalem grafit elektrot yüzeyi modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş yüzeylerin karakterizasyonu ilk önce elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bunun için, ferrosen ve ferrisiyanür/ferrosiyanür ortamında dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile yüzeyin bu redoks problarına karşı gösterdiği akım oluşumunu engelleme özellikleri, kaplama için gereken en uygun şartların belirlenmesinin ardından, elde edilen modifiye yüzeylerin elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır. Modifiye elektrotların karakterizasyon işlemleri dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi (DPV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS), yüzeylerin spektroskopik karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hazırlanan modifiye edilmiş elektrotların tekrarlanabilirlik ve kararlılığı incelenmiştir.

Hazırlanan 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlarının analitik çalışmalarda uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla, rutin'in elektrokimyasal davranışı, belirli pH'da hazırlanmış farklı destek elektrolit ortamlarında, KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE

elektrotları yüzeyinde çalışmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Seçilen ortamda, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları ile rutin pikinin akımı, KGE yüzeyindekine göre daha büyük olduğu görülmüştür. Daha sonra, hazırlanan 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyleri ile rutin tayini için, pH çalışması yapılmış olup, 2-MBT/KGE elektrodu ile pH 4,5 Britton–Robinson (BR) tampunu, 8-NQ/KGE elektrodu ile pH 3,0 BR tampunu ortamlarında çalışmaya karar verilmiştir. Belirlenen ortamlarda tarama hızı çalışması yapılmış olup, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrot yüzeylerinde rutin'in yükseltgenmesi incelenmiştir. Rutin tayinine olası girişim etkileri incelenmiş ve modifiye edilmiş yüzeyler ile rutin tayini için çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Son aşamada portakal suyunda ve ıspanakta olmak üzere gerçek numunelerde rutin tayini yapılmıştır.

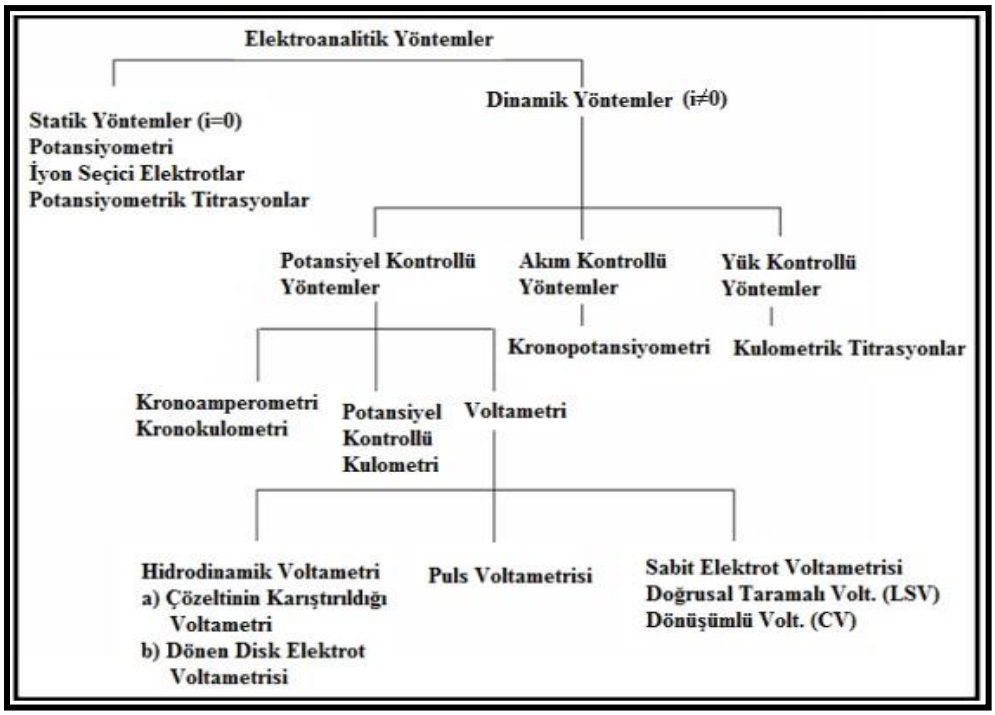
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektroanalitik Kimyasal Yöntemlerle İlgili Genel Bilgiler

Elektroanalitik kimya, elektrokimyasal bir hücrede çözeltinin elektriksel özelliklerini ölçerek ve bu ölçülen özelliklerden yararlanarak maddelerin nicel ve nitel analizine dayanan teknikleri içeren analitik kimyanın bir alt dalıdır [8]. Maddelerin elektrokimyasal özelliklerini analiz etmek için kullanılan yöntemlere elektroanalitik yöntemler denir. Bu yöntemler analitin derişimini belirlemek veya bir analitin kimyasal reaktivitesini karakterize etmek için potansiyel, yük veya akım ölçümünü kullanan analitik tekniklerdir [8].

Atomik absorpsiyon, atomik emisyon spektroskopesi ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopesi (ICP-MS) gibi nitel ve nicel analizlerin yapılabilmesi için yeterli hassasiyete sahip yöntemler olmakla birlikte, elektrokimyasal yöntemler, düşük maliyetleri ve yüksek hassasiyetleri nedeniyle uygun teknikler olarak kabul edilir [9].

Elektroanalitik yöntemler, elekrokimyasal hücrede akım-potansiyel kontrol ve ölçüm ilişkisine bağlı olarak farklı sınıflara ayrılabilir [10]. Genel olarak iki temel alt dal içinde incelenebilir: Bunlardan ilki hücre potansiyel değişimini ele alan potansiyometri ve diğeri ise uygulanan anodik veya katodik potansiyelle akım değişimini inceleyen voltametri'dir. Her iki yöntemde, elektrokimyasal hücre oluşturmak için iki veya üç tane elektrot ve elektrolit kullanmak gerekir. Analite cevap veren ve; potansiyeli değişen elektrot, indikatör veya çalışma elektrodu olarak adlandırılır. Referans elektrot olarak adlandırılan diğer elektrot ise, çözeltinin özelliklerinden bağımsızdır ve sabit bir potansiyele değerine sahiptir. Elektroanalitik yöntemler, Şekil 2.1' deki gibi şematik olarak gösterilebilir.



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması [11].

2.1.1. Voltametri

Voltametri, 1922'de ve 1959'da kimya Nobel Ödülü'nü olan Çek kimyager Jaroslav Heyrovský tarafından keşfedilmiştir. 1960'larda ve 1970'lerde, duyarlılığı arttıran ve analitik yöntemleri genişleten (teori, metodoloji ve enstrümantasyon) önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [12].

Tüm voltametrik tekniklerin ortak özelliği, elektrot için potansiyelin uygulanmasını ve elektrokimyasal hücre içinden akan akımın izlenmesini içermesidir. Aktif teknikler olarak kabul edilirler (potansiyometri gibi pasif tekniklerin aksine), çünkü uygulanan potansiyel, elektrokimyasal indirgeme veya yükseltgenme yoluyla elektrot yüzeyindeki bir elektroaktif türün derişiminde bir değişikliği neden olur [13].

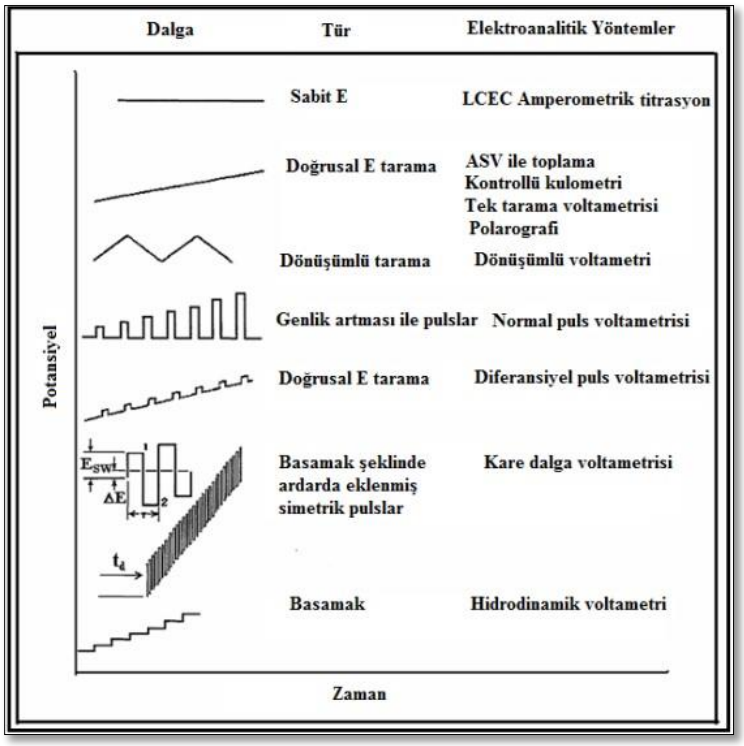
Voltametri tekniği, çalışma elektrodu (WE), referans elektrot (RE) ve karşıt elektrot (AE) gibi üç elektrotlu bir sistemden yararlanır. Tüm sistem, çeşitli hacim kapasitesine sahip voltametrik bir hücreden, manyetik karıştırıcıdan ve elektrolit çözeltisindeki oksijenin uzklaştırılması için inert bir gaz hattından oluşur[14].

Voltametrik teknikler düşük derişimlerde organik, inorganik ve biyolojik türlerin

analizlerine olanak sağlaması, kısa analiz süresine sahip olması, farklı elektrolitlerin ve çözücü kullanabilmesi dolayısıyla farmasötik ve klinik analizlerde kullanılmaktadır.

Voltametrik yöntemin performansı, çalışma elektrodunun türünden önemli biçimde etkilenir. Çalışma elektrodu yüksek sinyal/gürültü oranı sağlamalıdır ve tekrarlayan yanıtlar vermelidir. Elektrotların seçimi esas olarak iki faktöre dayanmaktadır: Hedef analitin redoks davranışı ve çalışma potansiyeli bölgesindeki zemin akımı dikkate alınmalıdır. Diğer etkenler arasında potansiyel aralığı, elektrik iletkenliği, yüzeyin yeniden üretilebilirliği, mekanik özellikleri, maliyeti ve toksisite sayılabilir. Kullanılan her elektrot malzemesinin kendi avantajları ve dezavantajları vardır ve mümkün olduğu kadar çok gereksinimi karşılayacak şekilde seçilmelidirler. Birçok malzeme, elektroanaliz için çalışma elektrotları olarak uygulama bulmuştur [15].

Voltametri, elektrokimyasal olarak aktif bir tür hakkındaki bilginin, zamanın bir fonksiyonu olarak çalışan bir elektrot aracılığıyla akımın ölçülmesinden elde edildiği özel bir elektrokimyasal yöntem grubunu içerirken, elektroda uygulanan potansiyel, zamanın doğrusal fonksiyonudur. Elektrokimyasal bir hücreye, zamana bağlı olarak bir potansiyel uygulanır ve hücreden akan akım, bu potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak elde edilen potansiyel akım grafiğine voltamogram denir ve spektroskopide bir spektrumun elektrokimyasal eşdeğeridir voltamogram, yükeltgenme veya indirgenme reaksiyonunda yer alan türler hakkında kantitatif ve kalitatif bilgi sağlar. Böylece, tüm voltametrik teknikler E, i ve t'nin fonksiyonu olarak tarif edilebilir. Uygulanan potansiyel, elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme yoluyla elektrot yüzeyindeki bir elektroaktif türün derişiminde bir değişikliği zorladığı için aktif teknikler olarak kabul edilir. Kullanılan farklı voltametrik teknikler esas olarak sinyal dalga şekline göre adlandırılır. Kısaca, voltaj sinyali girişinin zaman içinde nasıl değiştiği şekline tarif edilebilir. Giriş fonksiyonunun (V(t)) formu, ortaya çıkan akım yanıtının biçimini belirleyecektir. Voltametrik teknikler, bir elektrot-çözelti arayüzündeki elektron transfer reaksiyonları ile ilgili termodinamik bilgilerin yanı sıra kinetik parametreleri de sağlayabilir. Ek olarak, voltametri, bir elektron transfer aşamasından sonra kimyasal reaksiyonların kinetiği ve mekanizmaları hakkında bilgi sağlayabilir [15].



Şekil 2.2. Bazı genel voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri [11].

İdeal çalışma elektrodu, elektrokimyasal test çözeltisiyle doğrudan temas halinde olan iyi tanımlanmış bir geometriye sahip çok temiz metal bir yüzeydir. Genel amaçlı işler için tasarlanmış çalışma elektrotları genellikle çok çeşitli potansiyeller üzerinde elektrokimyasal olarak inert olan bir metalden yapılır. En yaygın kullanılan metaller Hg, Pt, Au ve çeşitli karbon formlarıdır. Katı metaller tipik olarak teflon, cam veya epoksiden yapılmış kimyasal olarak inert bir örtü ile çevrelenmiş diskler haline getirilir. Sıvı olan cıva, çözelti ile temas halinde küresel bir damlacık olarak kullanılma eğilimindedir [12].

Çalışma elektrodu, elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği bir elektrottur [12]. Çalışma elektrodu, analit ile temas eder ve aynı zamanda analite elektron transferini sağlar. Çalışma elektrotları, potansiyelin yüzey boyunca eşit dağılımıyla yüksek bir yüzey tekrarlanabilirliğine sahip olmalıdır. Malzemenin maliyeti, mekanik özellikleri ve toksisitesi de dikkate alınmalıdır.

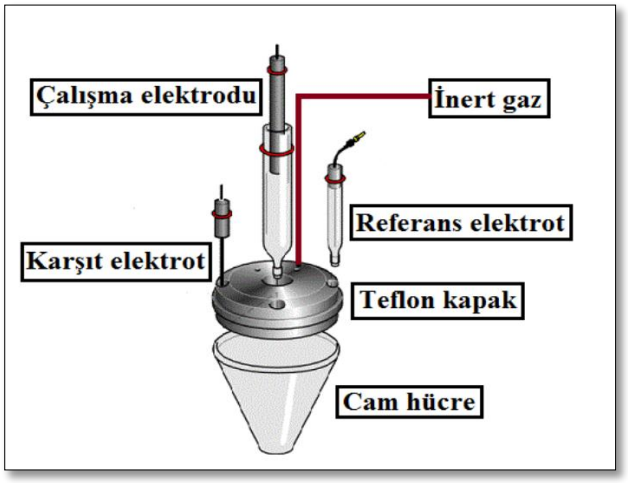
Voltametri deneyinde çalışma elektrodun potansiyeli her zaman bir standarda göre kontrol edilir ve bu standart referans elektrottur. Sulu çözeltilerde çalışmak için en genel yaygın kullanılan referans elektrotları doymuş kalomel elektrot (DKE), standart hidrojen (SHE) ve

“Ag / AgCl” referans elektrodudur. İdeal bir referans elektrodu için bazı özellikler aşağıdaki gibi sıralabilir;

1. Potansiyeli Nernst eşitliği tarafından yönetilmelidir, kimyasal ve elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü olmalıdır.
2. Küçük bir akım geçtiğinde potansiyel sabit kalmalı ve orijinal değerine geri dönmelidir.
3. Potansiyel termal katsayısı küçük olmalıdır [16].

Yardımcı elektrot, elektronların elektrik kaynağından çözeltiye ve sonrasında çalışma elektroda aktarılmasını sağlar. Karşı elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyon üzerinde bir etkisi yoktur. Karşı elektrot genellikle, soy bir metal veya grafit gibi inert bir maddeden yapılmaktadır.

Şekil 2.3’te voltametrik ölçümlerde kullanıllan bir hücrenin sistematik diyagram gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin sistematik diyagramı [11].

Bazı elektroanalitik çalışmalar normal hava atmosferi altındaki hücrelerde gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, oksijen elektrokimyasal olarak aktiftir ve oksijenin sudaki çözünürlüğü, indirgenmesinin sulu ortam, karışık çözücüler veya sulu olmayan ortamlardaki çoğu elektroanalitik teknikler ile girişim yapması için yeterince büyüktür. Oksijen mevcutsa, elektro-indirgenmiş türlerin yeniden yükeltgenmesi gibi ek komplikasyonlar da beklenebilir. Sonuç olarak, çoğu elektroanalitik ölçüm, inert bir gaz

atmosferi altında gerçekleştirilir. Normalde bu azottur, ancak bazen argon da kullanılır. Oksijen, bazik ve asidik ortamlarda aşağıdaki reaksiyonları verir [15].

$O_2+2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$ Birinci indirgenme

$O_2 +4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2\ H_2O$ İkinci indirgenme

Nötral veya bazik çözeltide:

$O_2 +2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2\ OH^-$ Birinci indirgenme

$O_2 +4e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 4\ OH$ İkinci indirgenme

2.1.2. Dönüşümlü voltametri

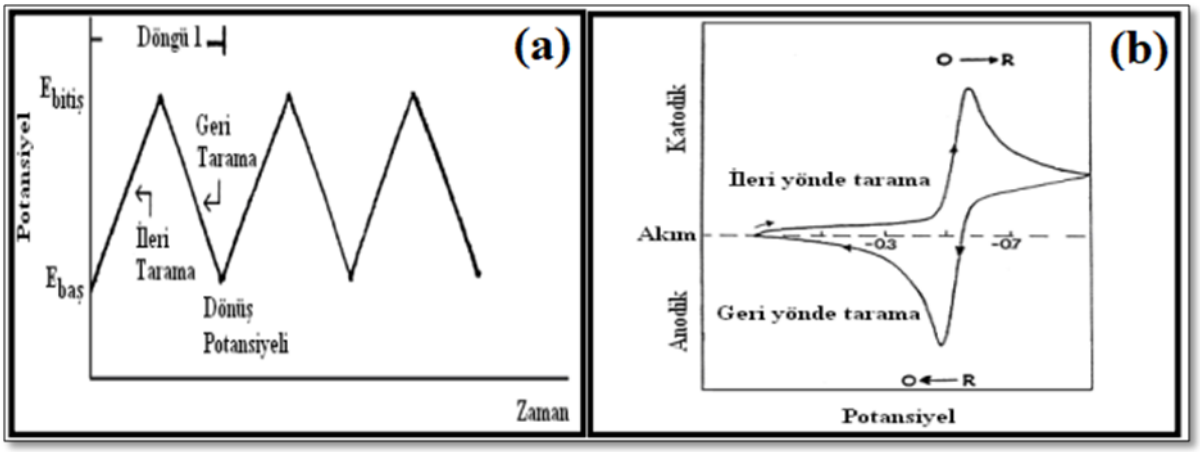
İlk olarak 1938'de bildirilmiş ve teorik olarak Randles tarafından tanımlanmıştır. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi elde etmek için en yaygın kullanılan tekniktir ve kantitatif tayinlerde nadiren kullanılır [15]. Dönüşümlü voltametri, yeni malzemelerin veya bileşiklerin reaktivitesini araştırmak için mükemmel bir tekniktir. Bu tekniği kullanarak redoks reaksiyonlarının mekanizmalarını, reaksiyonun tersinirliğini, bir sistemin stokiyometrisini (kimyasal reaksiyonlardaki giren maddelerle, ürünler arasındaki kütle ilişkileri) ve bir analitin difüzyon katsayısını incelemek mümkündür. Dönüşümlü voltametri, çalışma elektroduna belirli bir tarama hızında ileri ve geri yönde potansiyel uygulanmasına dayanır. Elde edilen akım-potansiyel (I-E) eğrisine dönüşümlü voltamogram denir. Dönüşümlü voltametri tekniği ile redoks işlemlerinin termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve kombine kimyasal reaksiyonlar veya adsorpsiyon süreçleri hakkında güvenilir bilgi elde etmek mümkündür [17].

Bu yöntem, elektroaktif türlerin yükseltgenme ve/veya indirgenme potansiyellerinin hızlı bir şekilde belirlenmesini ve ortamın redoks tepkimesine etkisinin uygun değerlendirilmesini sağlar. Elektron transfer işlemleri tersinir, tersinmez veya yarı tersinir olarak etiketlenebilir ve dönüşümlü voltametri ile ölçülebilen belirli kriterler ile tanımlanır.

Nernst denkleminin, gerçek elektrot potansiyeli (E), denge elektrot potansiyelinden (E) daha yüksek (anodik reaksiyon) veya daha düşük (katodik reaksiyon) olduğunda da uygulanabileceği anlamına gelir. Bu nedenle, böyle bir sürece geri dönüşümlü veya Nernst reaksiyon denir.

Tersinir sistemler

Şekil 2.4 (a) da CV yönteminde tersinir bir sistem için uygulanan potansiyel ve Şekil 2.4 (b) de ise akım-potansiyel ilişkisi görülmektedir.



Şekil 2.4. (a) CV deneyinde zamanla uygulanan potansiyelin değişimi ve (b) Tersinir O + ne- R redoks tepkimesi için elde edilen akım potansiyel eğrisi [7].

Başlangıçta sadece yükseltgenmiş tür olarak "O" bulunmaktadır. Potansiyel daha negatif değerlere doğru ilerledikçe "O" türü indirgenmeye başlar ve "R" oluşurken katodik akım artar ve bir katodik pik akımı (Ipc) ortaya çıkar. Potansiyelin yönü ters çevrildiğinde "R" molekülleri tekrar "O" oluşturmak üzere yükseltgenir. Anodik akımı artar ve bu da anodik piki akımına (Ipa) neden olur. Akım piklerinin meydana gelme potansiyeli pik potansiyel (Ep) olarak bilinir; bu noktada redoks türleri elektrot yüzeyinde tükenmiştir ve akım difüzyonla sınırlıdır.

Tersinir sistemler için konsantrasyon-pik akımı aşağıdaki gibi Randles-Sevcik eşitliği ile ifade edilir.

$$i_p = 2{,}69\times10^5 n^{3/2} A C^0 D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitlikte i_p, pik akım (amper), n, elektrot reaksiyonunda yer alan transfer olan elektron sayısı, A, elektrot yüzey alanı (cm^2), C^0, O türlerinin derişimi (mol cm^{-3}), D, O türlerinin difüzyon katsayısı (cm^2 s^{-1}) ve ν, tarama hızı (V s^{-1}).olarak ifade edilmektedir.

Formal potansiyel, tersinir sistemlerde redoks çifti için *Epa* anodik pik ve *Epk* katodik pik potansiyellerini aşağıdaki denklem ile verilir

$$E^0 = \frac{E_{pk} + E_{pa}}{2}$$

Eğer, elektron transfer olayı elektrot kinetiğini etkileyen diğer faktörler ile karşılaştırıldığı zaman (difüzyon) daha hızlıysa, tepkime elektrokimyasal olarak tersinirdir ve pik ayrımı (ΔE_p) eşitlikte olduğu gibidir

$$\Delta E_p = \left| E_{pa} - E_{pk} \right| = 2{,}303RT / nF$$

Burada (n) aktarılan elektron sayısıdır ve diğer semboller yukarıda tanımlandığı gibidir. Tersinir bir redoks reaksiyonu için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki ölçülen potansiyel fark ΔEp 0,0592 / n V veya bir elektron için yaklaşık 60 mV'dur. Uygulamada, hücre direnci gibi etkenler nedeniyle bu değere ulaşmak zordur.

Böylece, bir sistemin tersinir olması için aşağıdaki kriterler geçerli olmalıdır.

* $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n$ mV veya $\left| E_p - E_{p/2} \right| = 56{,}5/n$ mV.
* $\left| I_{pa} / I_{pk} \right| = 1$
* $I_p \propto v^{1/2}$
* E_p, *v* den bağımsızdır.
* E_p'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$'dir [18].

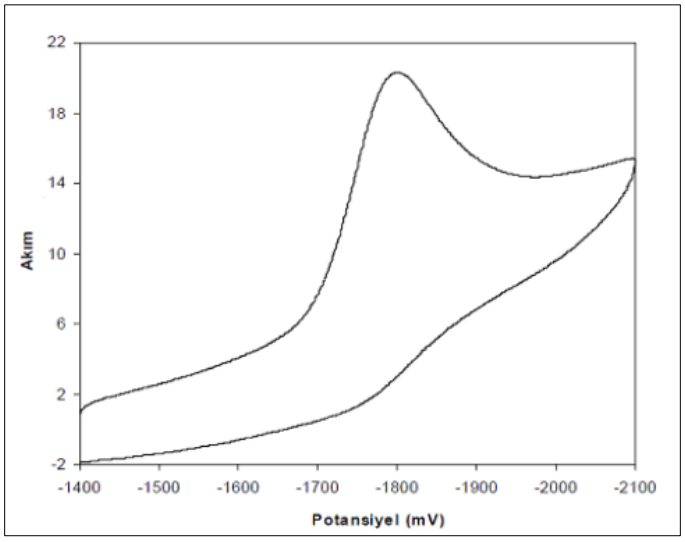
Tersinmez sistemler

Tersinmez bir sistem için, sadece ileri yönde yükseltgenme veya indirgenme piki gözlenir; ancak zayıf da olsa geri yönde pik zaman zaman meydana gelebilir. Bu sistem genellikle yavaş elektron değişiminden veya elektrot yüzeyindeki yavaş kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır. Geri yönde tersinmez bir elektrot işleminde kütle aktarım hızı, yük aktarım

hızına kıyasla çok fazladır. Tersinmez elektrokimyasal tepkimelerde, elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından Nernst Eşitliği geçerli değildir ve voltamogramın şekli tersinir sistemlerden farklıdır. Tersinmez bir reaksiyon için pik akımı aşağıdaki şekilde verilir [19].

$$Ip = (2{,}99x10^5)\, n\, (\alpha n_a)^{1/2}\, CD^{1/2}\, \nu^{1/2}$$

- Ip: Akım yoğunluğu, A/cm^2
- D: Difüzyon katsayısı
- ν : Tarama hızı, V/s
- C : [O] türünün ana çözeltideki derişimi, mol/cm^3
- n_a : Aktarılan toplam elektron sayısı
- α : Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı



Şekil 2.5. Tersinmez reaksiyon voltamogramı [20]

Tersinmez bir sistemde aşağıdaki faktörler aranmalıdır.

- Ters tarama piki (anodik veya katodik) gözlenmez.
- $I_{pk} \propto \nu^{1/2}$
- E_{pk} kayması 25°C'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30/\alpha_C n_a$' dir.
- Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_C n_a)$ mV'dur.

Yarı tersinir sistemler

Kütle aktarma redoks çiftinin derişiminin kontrol edilmesinde önemli bir rol oynar ve tersinir sistemler için ifadeler yarı tersinir sistemler için de geçerlidir. Tersinir sistemde akım yalnızca kütle aktarmı yoluyla kontrol edilirken yarı tersinir sistemde akım, hem kütle aktarmı hem de yük aktarım kinetiği tarafından kontrol edilir [7].

Yarı tersinir bir sistem için kriterler:

- I_p, $\nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- I_{pa}/I_{pk}= 1 dir. (Eğer $\alpha_C = \alpha_a = 0{,}5$ ise).
- $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p, ν ile artar.
- E_{pk}, ν nin artması ile negatif değerlere kayar.

Bir voltamogramın şekli, elektron aktarım basamağına (önce veya sonra) eşlik eden bir kimyasal olayın varlından önemli ölçüde etkilenir. Reaksiyonun kimyasal yapısından kaynaklanan komplikasyonlar, tersinirliğin derecesi, elektrokimyasal prosesin hız ve denge sabitleri, voltamogramın son şeklinde önemli rol oynarlar ve bütün bunlar, yapılacak bir seri deney ile tespit edilebilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir. Mekanizmada bu harflerin yazılış sırası önemlidir. Meselâ, “ECE” mekanizması ile işaretlenen bir proseste, önce elektron aktarım basamağının gerçekleştiği, bunu bir kimyasal olayın takip ettiği ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın oluştuğu anlaşılır [12].

Çizelge 2.1. Tersinir elektrot reaksiyon mekanizmalarını tanımlamak için kullanılan Kriterler [12]

Mekanizma	I_{pk}-ν ilişkisi	E_p-ν ilişkisi	(I_{pa}/I_{pk})-ν
(CE) Y↔ O O+ne↔R	Tarama hızının artmasıyla $I_{pk}/\nu^{1/2}$ azalır.	Tarama hızı artmasıyla E_p pozitife kayar.	I_{pa}/I_{pk} oranı ν ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.
(EC) O+ne↔R R↔Z	$I_{pk}/\nu^{1/2}$ oranı *ν* artmasıyla çok az da olsa azalır.	Tarama hızı artmasıyla E_p negatife kayar.	$\lvert I_{pa}/I_{pk} \rvert$ <1 dir. Ancak ν arttıkça 1'e yaklaşır.
(ECE) O+n_1e↔R R↔Y R+n_2e↔Z	$I_{pk}/\nu^{1/2}$ değeri tarama hızı ile değişir. $I_{pk}/\nu^{1/2}$ (düşük *ν*) >$I_{pk}/\nu^{1/2}$ (yüksek *ν*)	-	I_{pa}/I_{pk} oranı, ν ile artar yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.
($EC_{katalitik}$) O+ne↔R R+X↔O+Y	$\lvert I_{pk}/\nu^{1/2} \rvert$ oranı ν artmasıyla azalır. I_{pk}, düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.	-	$\lvert I_{pa}/I_{pk} \rvert$<1'dir.

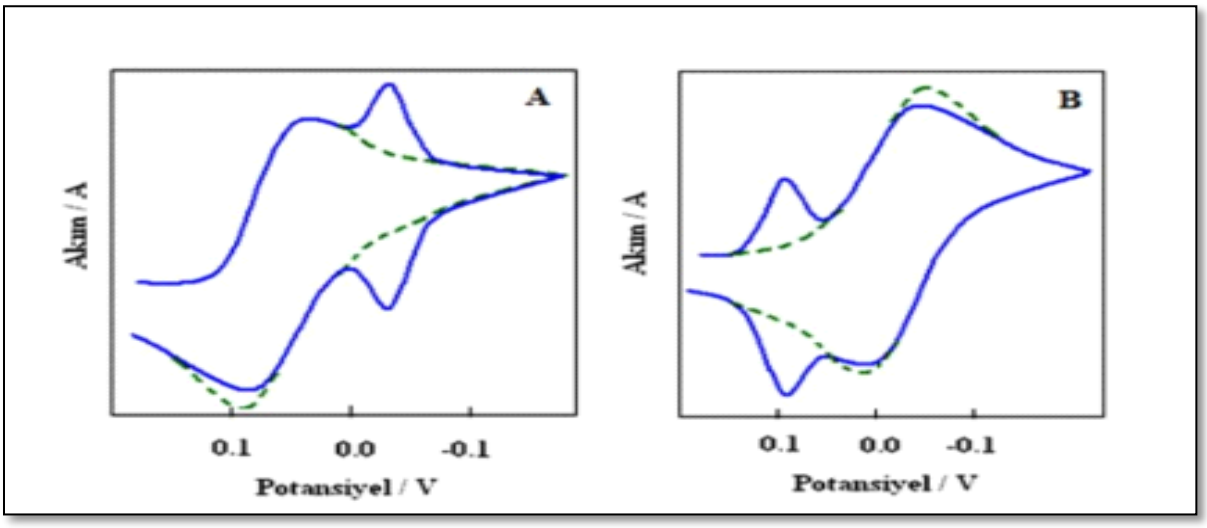
Dönüşümlü voltametri ile adsorpsiyon incelenmesi

CV, adsorpsiyon olaylarının iyi birçimde incelenebildiği bir tekniktir. O + ne - ⇔ R şeklindeki elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal davranışı O ve R'nin adsorpsiyonu ile önemli ölçüde değişebilir. Elektrokimyasal ölçüm deneyine başlamadan önce adsorpsiyon dengesine ne derecede ulaşıp ulaşılmadığına ve adsorbe olmuş türün elektron transfer hızının çözünmüş türe göre hızının ne olduğuna karar verilmelidir. Adsorpsiyon, elektrokimyasal deneylerde bir sıkıntıdır. Mümkünse adsorpsiyonu uzaklaştırmak için, çözücüyü veya derişimini değiştirmek gerekir. Adsorpsiyon varlığında, voltametrik metotlarla ilgili daha önce kullanılan eşitlikler ve ilk sınır değerleri aynıdır, ancak elektrot yüzeyine olan madde göçü farklıdır: çünkü elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş O türü hem de difüzlenen O türü elektrolizlenir. Oluşan R türü adsorbe olabileceği gibi elektrot yüzeyinden çözeltiye doğru difüzlenebilir. O türünün elektrot yüzeyinde difüzlenebilme hızı ile adsorpsiyon hızının farkı, R türünün uzaklaşma ve R'nin difüzlenme hızına eşittir. Bu net olarak belli bir akım üretir [21].

Ürün (R) kuvvetli bir şekilde adsorbe oluyorsa aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi

voltamogramda bir ön pik gözlenir (Şekil 2.6 A), [22].

O'nun kuvvetli adsorbe olduğu durumlarda, difüzyon pikinden sonra bir arka pik gözlenir (Şekil 2.6 B) [22].



Şekil 2.6. Durgun elektrot yüzeyine adsorplanmış maddelerin voltamogramları, (A) reaktantın kuvvetli adsorpsiyonunda, (B) Ürünün kuvvetli adsorpsiyonunda gözlenen voltamogramlar [7].

Bu arka pikin ortaya çıkma sebebi, adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre kararlı olmasıdır. Gözlenen bu arka pik tarama hızındaki artış ile artar. O'nun zayıf adsorbe olduğu durumlarda, adsorbe olmuş O'nun ve çözünmüş O'nun indirgenme enerjileri arasındaki fark küçüktür. Böyle bir durumda arka pik gözlenmez.

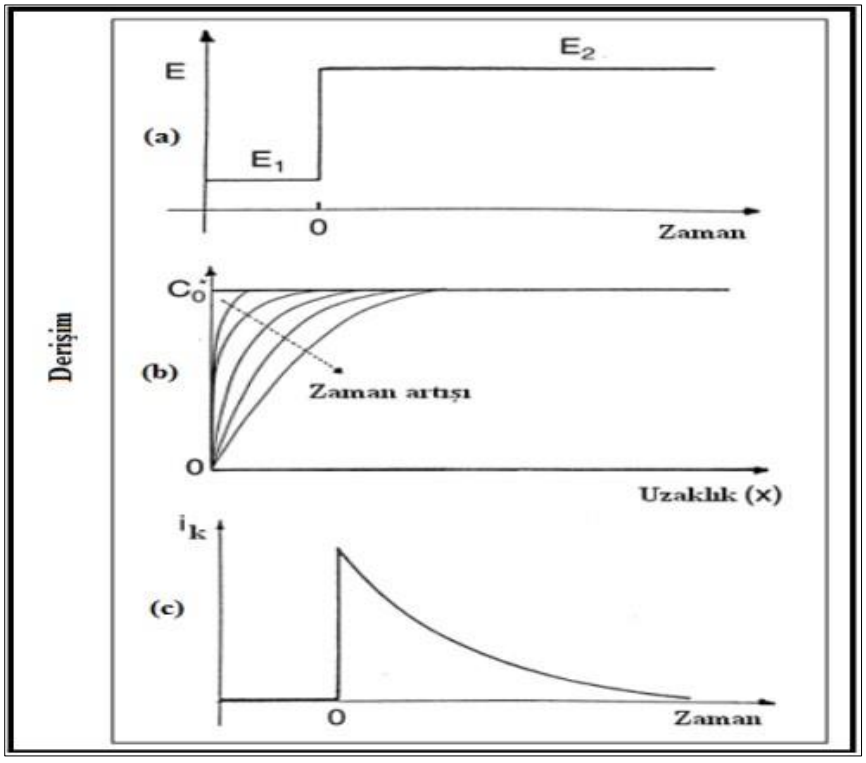
Dönüşümlü voltametri tekniği ile kuvvetli ve zayıf adsorpsiyonun varlığı aşağıdaki testler ile belirlenir [22].

- CV voltamogramlarında ön pik veya arka pik gözlenmelidir.
- Log (ip) – log (ν) grafiğinin eğimi 0,5'ten büyük olmalıdır.
- Akım fonksiyonu ($i_p/C\ \nu^{1/2}$) tarama hızı ile artmalıdır.
- Konsantrasyon artışı ile ip/C oranı azalmalıdır.
- ip/Cν- ν değişimi sabit olmalıdır [12].

2.1.3. Kronoamperometri

Elektrokimyada difüzyon katsayılarını ve reaksiyon hızı sabitlerini ölçmek için kullanılan amperometrik bir yöntemdir; Çalışma elektroduna uygulanan potansiyeli aniden değiştirerek durgun bir ortamda akımın zamanla ilişkisinin incelenmesine dayanmaktadır [23].

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi başlangıçta çözeltide O türünün (yükseltgen) olduğu ve reaksiyonu sırasında, ilk olarak çalışma elektroduna herhangi bir indirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonunun olmadığı bir E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra uygulanan potansiyeli ani olarak elektrodun potansiyeli E_2'ye değiştirilir.



Şekil 2.7. CA ile yapılan çalışmalarda a) E1 potansiyeline sahip bir yüzeye, belli bir zaman diliminde E2 potansiyelinin uygulanması b) Derişim profilinin zamanla değişimi c) uygulanan potansiyelde akım-zaman değişimi [12].

Düzlemsel bir elektrot (disk elektrot) için kronoamperometrik yöntemde zamanla akımın değişimi gösteren Eşitlik Cottrell eşitliğidir:

$$\dot{I}_{(t)}=\frac{n\,FACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Bu eşitlikte, I: akım (A), F: Faraday sabiti, D: elektroaktif türün difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}), C: O türünün derişimi (mol cm^{-3}) , A: yüzey alanı (cm^2) ve t: zamandır (s).

Bu eşitlikte akım, $t^{-1/2}$'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilir. Kronoamperometri yöntemi kullanılarak elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olup olmadığı, elektroaktif türlerin difüzyon katsayısı ve elektrot tepkimesinin mekanizması belirlenebilir. Bunun yanında elektron aktarım tepkimesinin hız sabiti de hesaplanabilir.

2.1.4. Puls voltametri

Bu teknikler elektrot-çözelti arayüzünü değiştirmek için zamanlanmış bir potansiyel puls dizisi kullanır. Elektron transfer reaksiyonları, her puls sırasında elektrot yüzeyine uygulanır. Elektron transferi sonucunda akan akım, puls sırasında belirtilen zamanlarda ölçülür. Voltametride puls yöntemleri genel olarak, normal puls voltametrisi (NPV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemleri kullanılır. Voltametrik puls yöntemlerinin avantajı, akımın örneklendiği noktalarda faradaik akıma kıyasla kapasitif akımdaki azalmadır. Bu yüzden puls voltametrisi, dönüşümlü voltametri gibi sürekli tarama yöntemlerine kıyasla genellikle gelişmiş sinyal-gürültü oranı (S/N) ve düşük bir tayin sınırı (LOQ) sağlayarak $10^{-7}-10^{-8}$ M derişimlerdeki analitin tayinine imkân sağlar. Bu çalışmada, puls yöntemlerinden biri olan DPV'nin sunduğu avantajı nedeniyle bu yöntem kullanılmıştır.

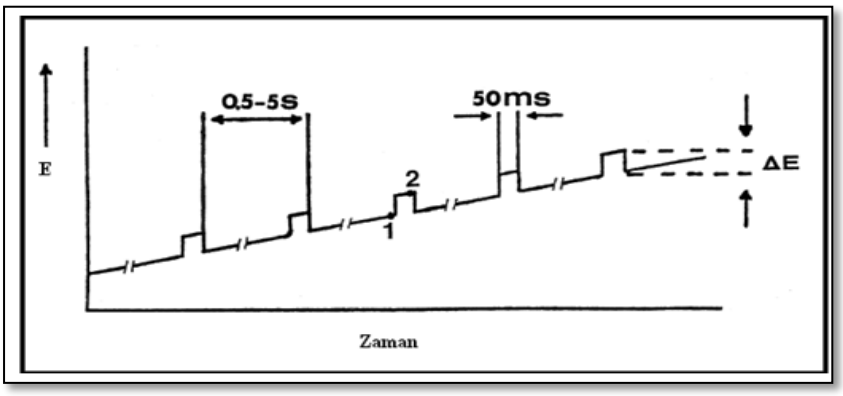
2.1.5. Diferansiyel puls voltametri

Diferansiyel puls voltametrisi, bir çözeltideki küçük miktarlarda analitin ölçülmesi için son derece kullanışılı bir yöntemdir. Çünkü bu teknik CV'ye kıyasla oldukça hassastır. Akım, her puls için iki noktada yani pulsun uygulanmasından hemen önce ve pulsun sonuna doğru örneklenir. Her puls için bu noktalardaki akım ölçümleri arasındaki fark alınır [$\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$] ve uygulanan potansiyele karşı bu akım farkları grafiğe çizilirerek, elde edilen Δi vs E grafiğine diferansiyel puls voltamogramı denir. DPV voltamogramında, oluşan akımın yüksekliği ($\Delta İp$) redoks türlerinin derişimi ile doğru orantılıdır. Pik potansiyeli (Ep), yarı dalga potansiyeli yakınında gözlenir ve belirlenecek türleri tanımlamak için kullanılır [24].

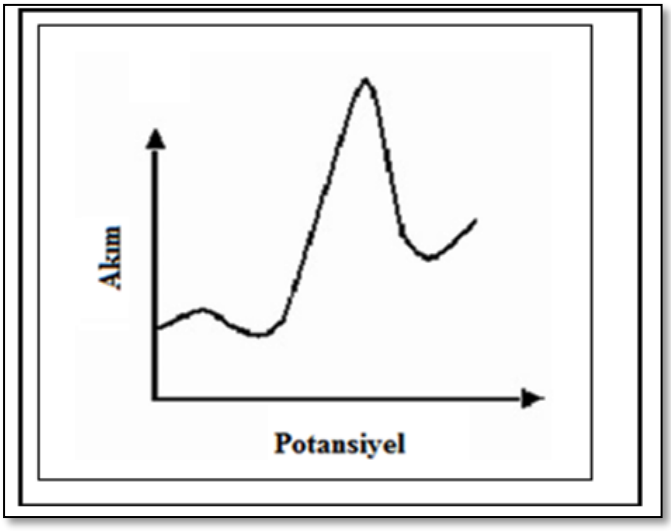
Her bir analit için pik potansiyeli (Ep) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanılır.

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2 \qquad (2.1)$$

Burada ΔE, puls genliğini ifade eder. İndirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin yakın olması nedeniyle birbirinden ayrılması zor olan iki tür, uygun puls genliği ve potansiyel tarama hızı seçilerek, 50 mV'a kadar birbirinden ayrılabilir [15].



Şekil 2.8. DPV için uyarma sinyal grafiği [15].



Şekil 2.9. DPV'ye ait voltamogram [15].

2.2. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözücü ve Destek Elektrolitler

Voltametri tekniğinde, elektrokimyasal deneye başlamadan önce destek elektrolit ve çözücünün belirlenmesi gereklidir. Çözücülerin fizikokimyasal özelliklerinden elektriksel

iletkenlik, elektrokimyasal inertlik, kimyasal inertlik, viskozite, çözme gücü, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay sıvılaştırılabilir olması gereklidir.

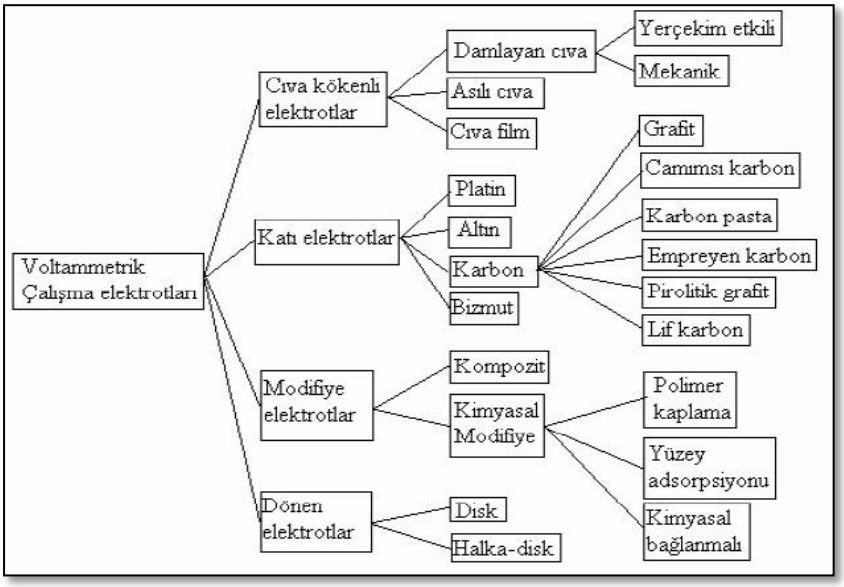
Çözücülerde istenen en önemli özelliklerden biri yüksek dielektrik sabitleridir (≥10 (F/m)). Bazı kullanılan çözücülerin dielektrik sabitleri su için 80, DMF için 36,7, DMSO için 46,7 ve MeCN için 37,5 tir. Voltametrik çalışmalarda polaritesi düşük olan çözücüler kullanılması durumunda ortama destek elektrolit ilave edilerek elektriksel iletkenliği sağlamak anacıyla sulu ortama çeşitli tuzlar, asitler ve bazılar destek elektrolit olarak edilebilir. En çok kullanılan organik çözücüler, dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitrildir (MeCN). DMSO saf bulunanbilen ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek kalmadan kullanılan bir çözücüdür. MeCN, çoğu polar organik bileşikleri ve bazı inorganik tuzları çözebilen, yüksek iletkenliğe sahip, çok güçlü bir çözücüdür. DMF, toksik ve incelenen bileşiklerle istenmeyen şekilde reaksiyona girebilen bir çözücüdür. Bunların yanında DMF nin çalışma aralığı DMSO ve MeCN'e kıyasla yeterince geniş değildir olarak dikkati çeker. Bu nedenle MeCN ve DMSO, DMF'ye göre daha uygun çözücüledir. Su ve alkoller genellikle inorganik maddeler için tercih edilen çözücülerdir [25]. Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak iyi çözünen lityum perklorat ($LiClO_4$), tetrabütilamonyum tetraflorofosfat (TBATFP) ve tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) kullanılmaktadır.

2.2.1. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotları

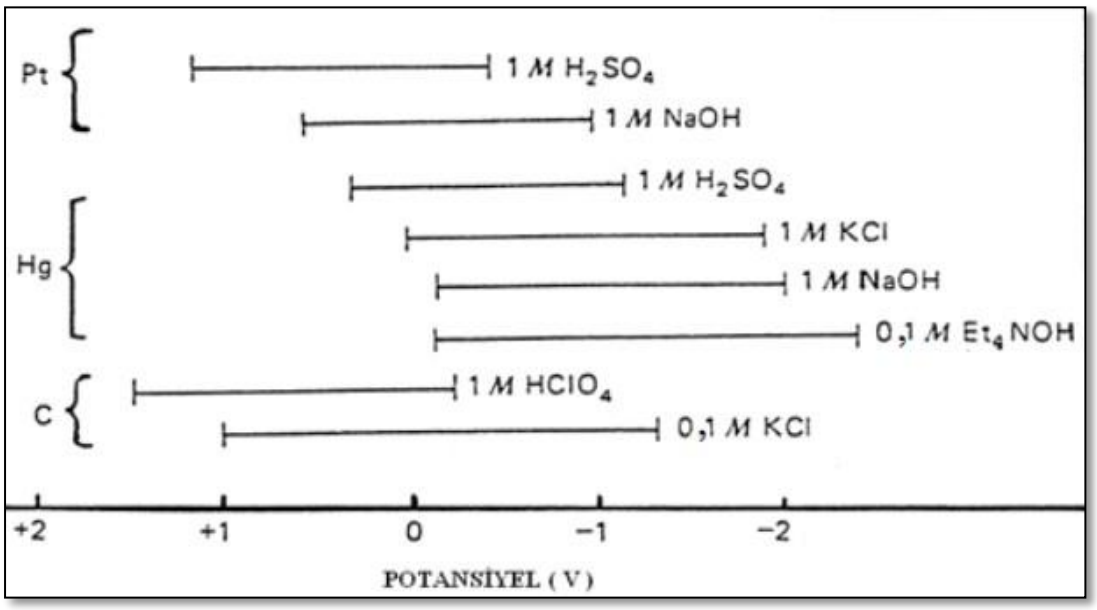
Çalışma elektrodu, bir elektrokimyasal hücrenin en önemli bileşenidir. Burada elektron transferlerinin gerçekleştiği nokta, WE ile çözelti arasındaki arayüzdedir. Çalışma elektrot malzemesinin seçimi deneysel başarı için kritik önemdedir ve tercih esnasında amaca uygun olarak özellikleri dikkate alınmalıdır. Bu özelliklerden materyalin analit ile uygun redoks davranışı göstermesine ve elektrotların kirlenme olmadan hızlı ve tekrarlanabilir bir elektron transferi göstermesi dikkat edilmelidir. Elektrotun belirli bir elektrolit çözeltisinde çalışılan potansiyel aralığı, analitin en yüksek derecede karakterizasyonuna izin vermesi için mümkün olduğunca geniş olmalıdır. Bunların yanında malzeme maliyeti, elde etme kolaylığı ve geometrisi, kullanım kolaylığı, ölçümden sonra yüzey yenileme kolaylığı ve toksisite dikkate alınması gereken diğer özelliklerdir. En yaygın kullanılan çalışma elektrot malzemeleri Pt, Au, camcı karbon (GC) ve Hg'dır. Bunlar arasında, platin muhtemelen en çok tercih edilen bir çalışma elektrodu olarak iyi elektrokimyasal inertlik ve birçok

geometride üretim sağlar [7,12,15].

Voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıfladırması Şekil 10'da görülmektedir. Şekil 2.11'de Pt, Hg ve karbon (C) elektrotlar için DKE'a karşı çalışma potansiyeli aralıkları, çeşitli destek elektrolit ortamlarında görülmektedir.



Şekil 2.10. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması [15].



Şekil 2.11. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılabilecek potansiyel aralıkları [12].

Cıva elektot

Elektroanalitik kimya uygulamalarında, Hg genellikle çalışma elektrodu olarak kullanılır. Hg geniş bir çalışma sıcaklığına sahip olduğu için (normal basınçta -38,9 ile 356,9°C arasında) faklı şekillerde kolayca çalışılabilir. Cıva, –2,5 V'a kadar negatif potansiyellere ulaşılmasını sağlarken cıvanın yaklaşık +0,4 V'ta çözünmesi daha pozitif potansiyellere ulaşılmasını engeller. Bu nedenle cıva elektrotları oksitlenebilir türlerin izlenmesi için uygun değildir. En sık kullanılan çeşitli cıva elektrotları, damlayan cıva elektrodu (DME), asılı cıva damla elektrodu (HMDE) ve cıva film elektrodu (MFE) sağlayabilir. DME ve HMDE, organik ve inorganik elektroaktif bileşiklerin indirgenmesini içeren sayısız uygulamada başarıyla kullanılır. Basitlik, güvenilirlik ve yenilenebilir yüzey gibi avantajları, özellikle diferansiyel puls polarografi (DPP) ile kombinasyonu halinde birçok çevre elektroanaliz uygulamalaarında başarılı bir şekilde kullanılabilir [15].

Katı elektrotlar

Elektrokimyada yaygın olarak kullanılan elektrotlar arasında katı elektrotlar bulunmaktadır. Bu elektrotların çalışma elektrotları olarak kullanılması, özellikle sınırlı bir anodik çalışma aralığına sahip Hg gibi çalışma elektrotlarına kıyasla oksitlenebilir bileşikler üzerindeki deneysel çalışmalarda bir alternatif olmuştur. Yaygın olarak kullanılan katı elektrotlar platin, altın gibi soy metaller ve karbondur. Bazı çalışmalarda nikel, gümüş ve bakır gibi katı malzemeler de çalışma elektrotları olarak kullanılmaktadır, fakat yüzeylerinin yenilenmemesi ve kirlenmesi nedeneyle bu elektrotlar ile elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğini düşüktür. Yaygın olarak kullanılan elektrotlar, avantajları ve sınırlamaları, Çizelge2.2’de özetlenmiştir [26,27].

Çizelge 2.2. Katı elektrotlar, avantajları ve sınırlamaları [28].

Elektrot	Avantajları	Sınırlamaları
Pt	Mevcut tel, düz levha ve tüp. Büyük boyut aralığı. Sertlik için Pt-Rh alaşımı.	Düşük hidrojen aşırı voltajı dolayısıyla katodik potansiyel aralığı sınırlıdır. Pahalı.
Au	Yapılandırmalar Pt ile aynı. Daha geniş katodik potansiyel aralığı.	Daha geniş katodik potansiyel aralığı yüzey yükeltgenmesi ile sınırlı anodik çalışma aralığı. Pahalı.
Karbon	Birçok tür ve konfigürasyon. İyi katodik potansiyel aralığı.	Kalite büyük ölçüde değişir. Şekillendirmesi zor.
C-pasta	Geniş potansiyel aralığı. Düşük zemin akımı. Ucuz.	Akış hücrelerinde kararsız. Organik çözücülerde kullanılamaz.
Hg	Mükemmel katodik çalışma aralığı."Yenilenmesi" kolay. Karışım oluşturur.	Cıva yükeltgenmesi nedeniyle sınırlı anodik çalışma aralığı. Toksik.

Platin elektrot, en çok kullanılan katı elektrottur. Oksit oluşumundan dolayı kirlenebilir yüzeye sahiptir. Bu nedenle düşük tekrarlanabilirlik gösterir. Altın elektrot, oksit oluşumundan az etkilendiği gibi adsorbsiyonu da platin elektrota göre daha azdır.

Bizmut elektrot, hidrojenin bizmut üzerinden çıkış potansiyelinin aşırı yüksek olması, bizmutun katodik bölgede kullanılma uygunluğunu sağlar. Uçucu ve zehirli olmaması cıvaya göre üstünlüğüdür.

Karbon elektrot geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük elektriksel dirence, düşük artık akıma ve tekrarlanabilir yüzey yapısına sahip oluşu gibi birçok özellikleri yönünden ideal bir elektrot malzemesidir. Karbon elektrot çeşitleri;

- Grafit,
- Karbon pasta,
- Camsı karbon,
- Perde baskılı karbon elektrotlar olarak sıralanabilir.

Döner dik elektrotlar

Döner disk elektrotları; iki biçimde olabilir: Döner disk elektrodu (RDE), döner halka disk elektrodu (RRDE). Bu elektrotlar genellikle platin ve camsı karbondan yapılmıştır ve

dönme hızları bir motor sistemi kullanılarak kontrol edilir. Pt veya GCE en yaygın olarak elektrot malzemesi olarak kullanılırken bazen diğer katı elektrotlar doğrudan veya cıva ile kaplanarak kullanılabilir. Yaygın olarak difüzyon sabitini ve elektrokimyasal olarak reaksiyona giren türlerden aktarılan elektron sayısını bulmak amacıyla kullanılır [29].

Modifiye elektrotlar

Elektroliz uygulamaları için elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu, son yıllarda önemli bir konu haline gelmiş ve elektrot yüzey davranışı üzerinde daha iyi kontrol sağlayarak ve modifiye edilmemiş yüzeylerle ilgili çeşitli elektroliz problemlerini çözerek algılamada yeni uygulama alanları açmıştır. Bu modifikasyonlar, çeşitli elektrokimyasal algılama uygulamalarının duyarlılığını, tekrarlanabilirliğini, kararlılığını ve seçiciliğini artırmada büyük ölçüde yardımcı olmuştur [30].

Seçicilik ve duyarlılık, önzenginleştirme süreci ile ya da modifikasyonun doğası, hedef analit ile modifiye edici madde arasındaki etkileşimin daha büyük bir analitik yanıt sağlayacak şekilde seçilmesiyle geliştirilir. Elektrot modifikasyonunun amacı, hızlı elektron taşınması, elektrokimyasal yanıtı iyileştirmek için kimyasal reaksiyon potansiyelini kolaylaştırması, seçici geçirgenlik ve türlerin elektrot yüzeyine kütle aktarımının artırması içeren birkaç hedefe ulaşmaktır. Modifiye elektrotlarda, modifikasyon işlemi kararlı olmalı, gerçekleştirmesi kolay olmalı, hassas ve tekrarlanabilir bir analitik yanıt sağlamalıdır. Hassasiyet ve seçicilik açısından modifiye elektrotların verimliliğini belirleyebilen morfoloji, modifiye edici konfigürasyon ve film halinde yüzey kaplaması yoluyla elde edilir. Modifiye edici maddelerin kimyasal özellikleri ve doğası, analitin hassas ölçümünü ve seçiciliğini artırmak amacıyla kullanılabilir [31].

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar (KME'lar) enerji dönüşümü, optik ve elektronik gibi farklı elektrokimyasal uygulamalarda bir bulmuştur.

Elektrot malzemelerinin modifikasyonu, genellikle modifiye bir tabaka oluşturmak için adsorpsiyon veya kovalent bağlanma ile gerçekleştirilir ve temiz elektrot yüzeyine kıyasla önemli özellikler kazandırılır. Elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonunda kullanılan farklı teknikler, uygulama örnekleriyle aşağıda özetlenmiştir [31].

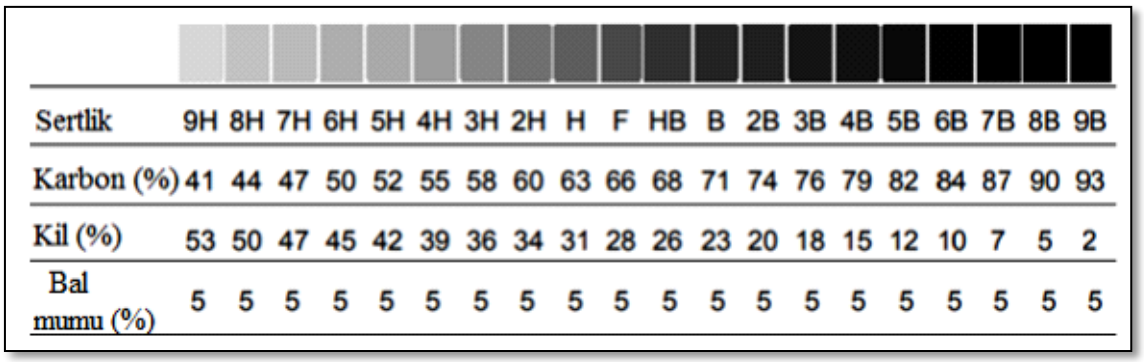
Kovalent bağlanma: Organosilan gibi bir molekül, güçlü bir etkileşim oluşturmak için elektrot yüzeyine kovalent olarak bağlanır, bu modifikasyonlar elektrografting ile de gerçekleştirilebilir. Bir sonraki aşamada, bu kovalent olarak bağlanmış silan molekülleri, ince bir film oluşturmak üzere ilgi konusu özelliklere sahip modifiye edicinin güçlü yapışması için bağlayıcı ajan olarak kullanılabilir [12].

Kompozit: Kimyasal modifiye edici, elektrot oluşumu için grafit ve bağlayıcıya ek olarak bir modifiye edicinin de kullanıldığı modifiye edilmiş karbon macunu elektrotları gibi ilgili özellikleri vermek için doğrudan elektrot matrisine dahil edilir.

Polimer filmler: Organik, organometalik veya inorganik polimerik filmler, kimyasal etkileşim veya fiziksel bağlanma yoluyla elektrot yüzeyinde biriktirilir. Polimer filmler, doğası gereği elektriksel iletken olabilir veya iletken olmayabilir. Elektrot yüzeyinde biriktirilen bu filmler, halihazırda içlerinde bulunan kimyasal modifiye ediciye sahip olabilir veya işlevselleştirme olarak bilinen teknikle daha sonra dahil edilebilir [15].

2.3. Kalem Grafit Elektrot ve Elektrokimyasal Analizlerde Kullanımı

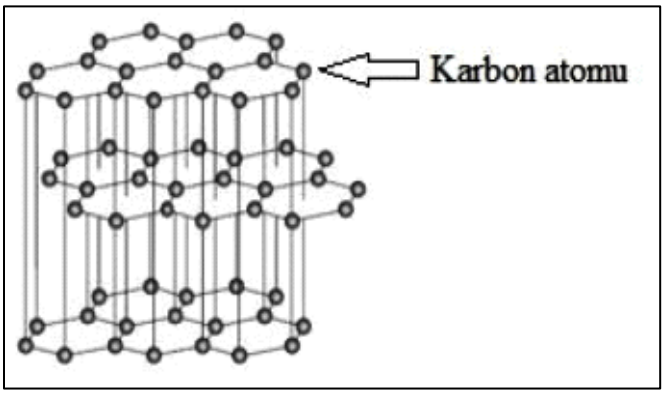
Kurşun kalem insanlar tarafından yazım, çizim, boyama, tasarım gibi teknik alanlarda kullanılan hetero yapılandırılmış grafit bazlı bir malzeme olup, metalik kurşun içermemektedir. Büyük oranda iletken özellikli grafit ve çok küçük oranda kil içeren bir bileşiktir. Kurşun kalem, sertliğine (hardness; H serisi) ve koyuluğuna (blackness: B serisi) göre iki farklı seri halinde üretilir. Bu farklılık 9H ile 9B arasında, içeriğindeki saf grafit ve katkı malzemesi olarak kullanılan safsızlıklara bağlı olarak değişmektedir [32].



Sertlik	9H	8H	7H	6H	5H	4H	3H	2H	H	F	HB	B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B
Karbon (%)	41	44	47	50	52	55	58	60	63	66	68	71	74	76	79	82	84	87	90	93
Kil (%)	53	50	47	45	42	39	36	34	31	28	26	23	20	18	15	12	10	7	5	2
Bal mumu (%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Şekil 2.12. Kurşun kalemlerin renk tonları ve karbon yüzdeleri [7].

Grafit türü malzemeler, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkan vermektedir.



Şekil 2.13. Grafitin yapısal formu [7].

Karbon atomları hekzagonal halkalar oluşturarak grafen tabakalarını meydana getirmektedir. Bu tabakalar üst üste yığılmış, yassı levhalar oluşturacak biçimde iki boyutlu düzlemde birbirine bağlanarak grafiti oluşturmaktadır. Elektrokimyasal modifikasyonda kullanılan grafit elektrodun tabakalı yapısı sayesinde, yerleştirilmesi istenilen kompozit yapıların yüzeye tutunmaları kolaylaşmaktadır [32,33].

Düşük zemin akımı, kimyasal inertliği, düşük maliyeti, farklı uygulamalar için uygunluğundan dolayı karbon elektrotlar elektroanalitik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan kalem grafit elektrodun;

- Kolay temin edilebilir olması,
- Maliyetinin düşük olması,
- Mekanik kararlılığının yüksek olması,

- Kimyasal açıdan inert olması,
- Zemin akımının düşük olması,
- Potansiyel çalışma aralığının geniş olması,
- Analitin adsorpsiyonuna kolaylık oluşturması,
- Kolay modifiye edilmesi,
- Tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar vermesi,
- Tek kullanımlık özelliğe sahip olması,
- Geniş ve aktif bir yüzey alanının olması nedeniyle analitin düşük derişimlerini algılayabilmesi gibi çok sayıda avantajları mevcuttur [34-41].

KGE'nin yukarıda bahsedilen özelliklerinden ötürü elektrokimyasal çalışmalarda elektrot malzemesi olarak kullanımı artarak devam etmektedir [34-46].

3. ELEKTROT MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1. Modifikasyon

Bir elektrot yüzeyinin uygun bir yöntem ile değiştirilmesi yani modifikasyon işlemi, bir malzemenin yüzeyinde orijinal olarak bulunanlardan farklı fiziksel, kimyasal veya biyolojik özellikler oluşturarak bir malzemenin yüzeyini amaca uygun biçimde değiştirme işlemidir. Bu modifikasyon genellikle katı malzemelerde yapılır. Örnek olarak: C, Au, Pt elektrotları ve SiO_2 gibi yarı iletken yüzeyleri verilebilir. Modifikasyon işlemleri sırasında üretilen veya değiştirilen yüzeyin öngörülen kullanımı doğrultusunda yüzeye uygulanacak malzeme ve modifikasyon yöntemi aşağıdaki belirtildiği şekilde tercih edilmelidir [47,48].

- Klasik elektrot malzemelerinin sayısı sınırlı olmakla birlikte, modifikasyonda kullanılabilecek çok çeşitli kimyasallar nedeniyle oluşturulabilecek yüzeyler sonsuzdur ve sonuç olarak modifikasyon işlemi, elektrot çeşitliliğini artırır.
- Elektrot yüzeyinin modifikasyon ile çeşitli moleküllerle kaplanması sonucu elektron transferi, uygun şekilde azaltılabilir veya artırılabilir.
- Belirli türlere karşı çok hassas yüzeyler elde edilebilir ve aşırı gerilimi azaltan elektrokataliz, türlerin daha seçici bir şekilde tanımlanmasını sağlar.
- Elektron transfer mekanizması yüzey modifikasyonunun bir sonucu olarak açıklanabilir.
- Modifiye edilmiş yüzeyler korozyona ve dış etkenlere karşı daha dirençli hale gelmektedir [15].

Modifikasyonda kullanılabilen modifiye edeci türler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Polimerler,
- Schiff Bazları,
- Taç Eterler,
- Podandlar,
- Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler ve bunların kompozitleri,
- Biyolojik moleküller (Nükleik asitler, amino asitler v.b),
- Jeller [12].

3.2. Modifikasyon Yöntemleri

Elektrot modifikasyonunda, moleküllerin yüzeye bağlanması işlemi, fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon ve iletken bir kaplama olarak yüzeyde biriktirme şeklinde olabilir. Bu amaç için çeşitli modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Uygulanan yöntemler aşağıdaki gibidir;

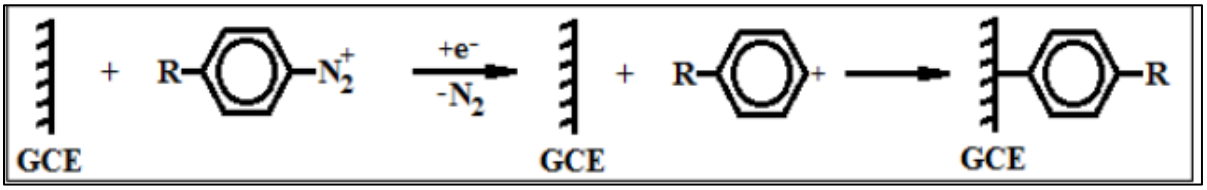
- Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi)
- Elektrokimyasal yükseltgenme (amin, alkol yükseltgenmesi)
- Langmuir-Blodget (LB) filmleri
- Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs)
- Karbon nanotüp (KNT) modifikasyonu
- Metal nanoparçacık modifikasyonu

şeklinde sınıflandırabilir [49,51]. Aşağıdaki bölümlerde, en sık kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

3.2.1. Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi)

En yaygın modifikasyon tekniklerinden biri olan bu modifikasyonda yer alan mekanizma elektrot/çözelti arayüzünde aril radikalinin üretilmesi esasına dayanır. Burada diazonyum tuzunun bir elektronlu indirgenmesi ve bunun ardından karbon substratın yüzeyine bağlanması yer almaktadır [52]. Bu bağlanma, substratın karbon atomu ile değiştirici molekülün karbon atomu arasında kovalent bir bağ oluşması ile gerçekleşir. Diazonyum tuzu indirgeme işlemi ile çok kararlı yüzeyler elde edilebilir [53].

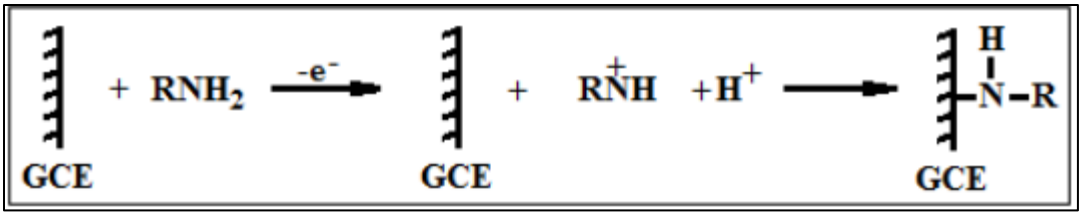
Susuz ortamda, sentezlenen diazonyum tuzunun bir çözeltisi normal olarak üretilir ve voltametrik hücreye konur. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çözeltiye negatif potansiyel uygulanması ile N_2 gazı diazonyum grubundan ayrılır ve oluşan radikal elektrot yüzeyine kovalent olarak bağlanır. GCE elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir [12].



Şekil 3.1. GCE elektrodunun diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonu

3.2.2. Elektrokimyasal yükseltgenme

Amin veya alkol bileşeninin yükseltgenme yoluyla yüzeye tutulmasını sağlayan voltametride pozitif tarama kullanılır [54]. Molekül normalde ilk taramanın bir sonucu olarak yüzeye bağlanır ve bir sonraki döngülerde pik gözlenmez. Aynı zamanda, pozitif potansiyellerde elektrot yüzeylerinde pirol, anilin ve tiyofen gibi monomerlerin elektropolimerizasyonu meydana gelebilir. Amin yükseltgenmesi ile kaplanmış elektrot kararlı olmayabilir, bu nedenle bu şekilde elde edilen modifiye elektrot, kaplamadan hemen sonra kullanılmalıdır. Alkol yükseltgenmesinde elektrot yüzeyine hidroksil grupları bağlanır. Alkol yükseltgenmesi ile modifikasyon amin yükseltgenmesinde olduğu gibi sulu ortamda gerçekleştirilir [55].

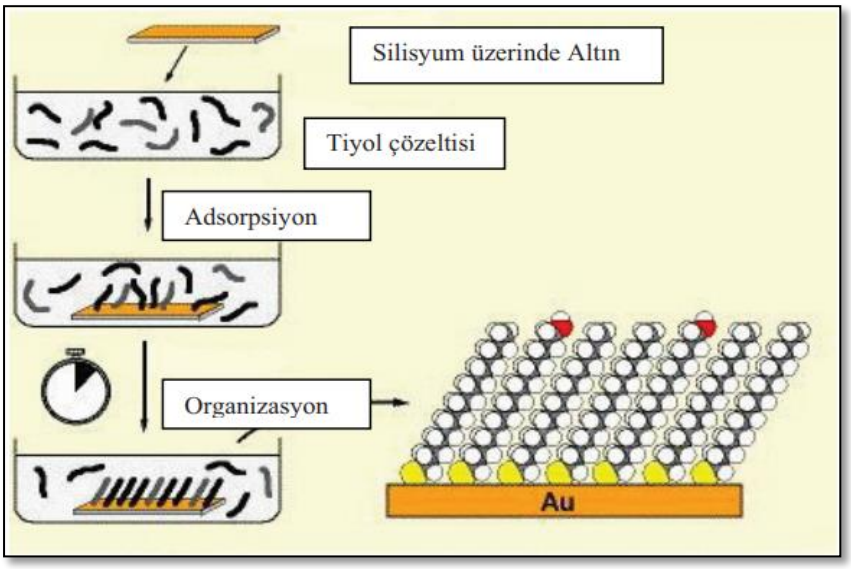


Şekil 3.2. GCE elektrodunun amin yükseltgenmesi ile modifikasyonu

3.2.3. Langmuir-blodgett ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar yöntemi ile hazırlanan yüzeyler

Kendiliğinden oluşan tek tabaka ve Langmuir-Blodgett yöntemleri ile katı substrat yüzeylerine uygun moleküller, tekli veya çoklu tabakalar şeklinde kolayca bağlanabilmektedirler. SAM ve LB filmleri, organik bir maddenin çözeltisi içerisine katı bir substratın daldırılmasıyla basit bir şekilde elde edilebilir. LB yönteminde, molekül uygun çözücüde ve faz oluşturan başka çözücü arasında yüzeye belirli sürede bağlanarak modifiye yüzey elde edilebilir. Kendiliğinden oluşan tek tabaka ve Langmuir-Blodgett yöntemlerinin yapımı ve karakterizasyonu kolaydır. SAM yöntemi ile yüzeyler oldukça

kolay hazırlandığından bu yöntem çok kullanılmaktadır. Çözeltide 10-12 saat bekletilerek -SH grubu gibi uygun fonksiyonel grupları içeren organik moleküller kimyasal bağ ile platin veya altın elektrotu yüzeylerine bağlanır **(**Şekil 3.3**).** Yüzeyler bu işlemle kolayca oluşturuluşa da kararsızdırlar. Sülfürün bağlanma enerjisi 20–35 kcal / mol olduğundan, uygun molekülleri altın yüzeylere tek katman veya çoklu katman şeklinde bağlamak kolaydır [56,57].



Şekil 3.3. SAM yüzeylerini hazırlanması [58].

3.2.4. Karbon nanotüp KNT modifikasyonu

Karbon nanotüpler farklı boyda, kalınlıkta, çok katmanlı ve spiral tipte pek çok farklı yapıya sahiptirler. Tek bir grafit plakasının silindir şeklinde kıvrılmasından ibaret ve 1-5 nm çapa sahip tek duvarlı nanotüpler ve ortak eksenli tüplerin bir araya gelmesinden elde edilen iç çapı:1,5-15nm, dış çapı: 2,5-30 nm olan çok duvarlı nanotüpler, karbon nanotüp çeşitleridir. Aynı katmanlardan oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri, geometrilerine göre değişir [58].

Karbon nanotüpler tek katmanlı (TK) ve çok katmanlı (ÇK) karbon nanotüpler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Üst üste birkaç grafin yüzeyi koyulup katlanırsa iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir ve bunlara çok katmanlı karbon nanotüpler denir ve iki katmanı arasındaki ayrım yaklaşık 0,34 nm'dir. Bir tek grafen yüzeyi kıvrılarak elde ediliyorsa bunlara tek katmanlı karbon nanotüpler denir [59]. Çok duvarlı ve tek duvarlı olarak ikiye

ayrılan karbon nanotüpler (KNT), püskürtme, mekanik öğütme, mikrodalga plazma, lazerle eritme, indüklenen plazma, buhar yoğunlaştırma, kimyasal buhar depolama (CVD) ve karbon ark yöntemi ile elde edilebilir [60,67].

3.2.5. Kimyasal modifikasyon

Doğrudan değiştirilen veya başka bir modifikasyon türü kullanılarak modifiye edilen yüzeylere yeni grupların tutunmasını sağlayan bir tür modifikasyon yöntemidir. Özellikle esterleşme, amitleşme veya Schiff bazı oluşumu gibi reaksiyonlarla yüzeye bağlı grupların modifikasyonunda yaygın bir modifikasyon türüdür. Fiziksel modifikasyon olasılıkları göz ardı edilmemesine rağmen, kimyasal modifikasyon daha iyi elektrokatalitik sistemler üretme ihtiyacına kesin ve verimli bir yaklaşım sunar [68].

Bu açıdan en dikkat çekici buluşlardan biri, altmışlı yılların başlarında Beer tarafından geliştirilen boyutsal olarak kararlı anot (DSA)'dır [69]. Genel olarak, kimyasal modifikasyon birkaç yolla gerçekleştirilebilir: Damlacık buharlaştırma, daldırma, (plazma) püskürtme, (elektro-)kimyasal buhar biriktirme, (elektro-)kimyasal biriktirme, (alt-)tek katman veya birçok katmanlı filimler eldesi (ikincisinin özel bir durumu, elektron veya iyon ileten polimer filmi elde edilebilmesidir).

Tutturma, bağlama türü, yalnızca seçilen yöntemin (daldırma vb.) bir sonucu değil, aynı zamanda kullanılan alt tabaka malzemesinin türünün de bir sonucudur. Metal (oksit), yarı iletken, karbon, grafit, vb. kohezyon tipi bağlanma (örnek; damlacık buharlaştırma, püskürtme, elektrokimyasal biriktirme), gibi Diğerleri tersinmez ise adsorpsiyonda (örneğin daldırma) veya kimyasal reaksiyon yoluyla kovalent türde bağlanmada oluşur. Katmanın kalınlığı ve bağlanma türü, modifiye elektrotun stabilitesi için son derece önemlidir [12].

3.3. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

3.3.1. Elektrokimyasal yöntemler ile karakterizasyon

Elektrokimyasal teknikler, yalın elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi arasındaki farkları hızlı ve kolay bir şekilde ortaya çıkarmak için kullanılır. CV,

elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve elektrokimyasal kuvars mikro terazisi (EQCM) bu yöntemlerden en çok kullanılanlarıdır. Bunlara ek olarak CA, kronokulometri, hidrodinamik voltametri ve diğer voltametrik teknikler de kullanılabilir.

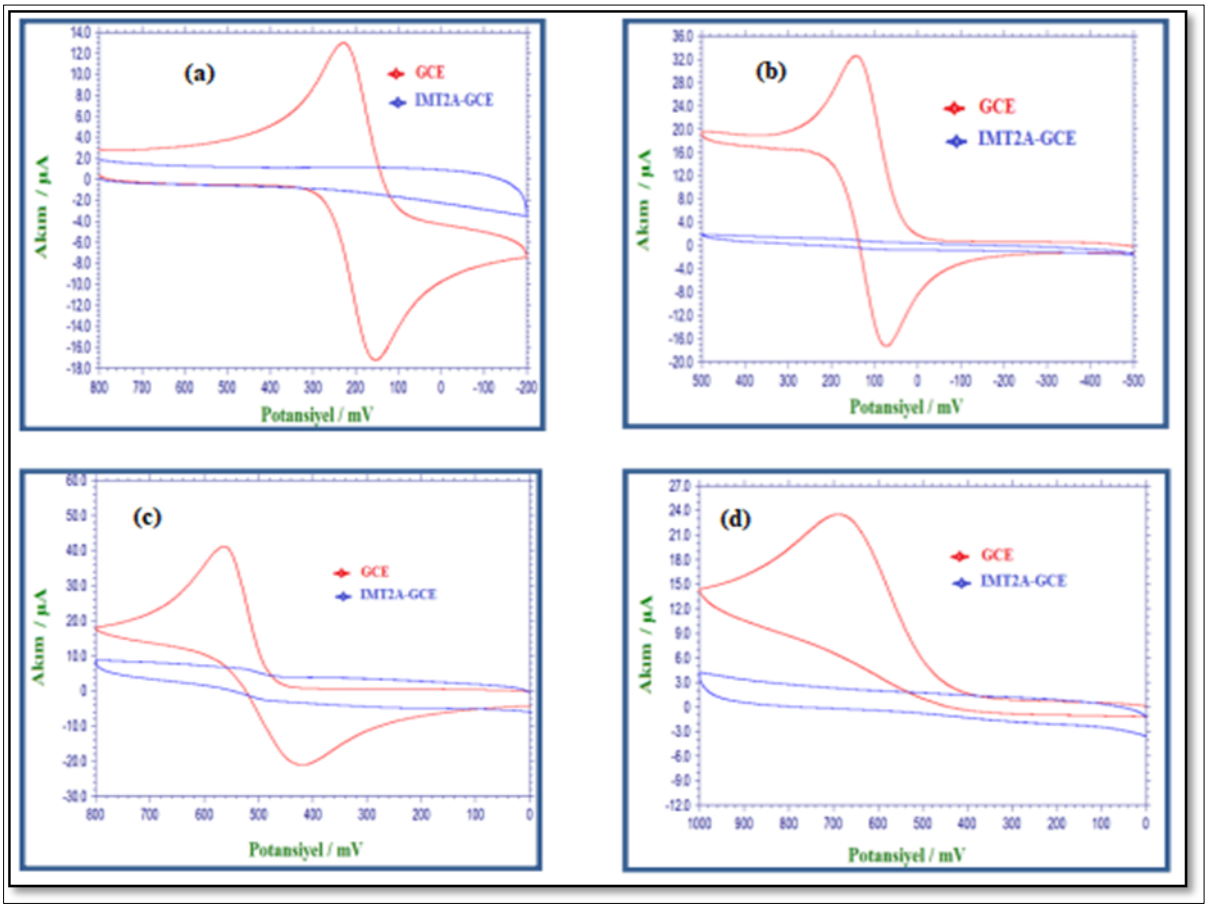
CV ile karakterizasyon

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonları incelemek için elektrokimyasal yöntemlerin en kullanılanıdır. Elektrot yüzeyinde değişikliğin olup olmadığı, modifiye elektrot yüzeyinin elektroaktif veya iletken olup olmadığı ve elektron transfer hızını arttırıp arttırmadığı incelenebilir. Bu yaklaşım, yüzeye yapışan türlerde pH'a duyarlı gruplar olup olmadığı gibi belirli elektrokimyasal parametrelerin belirlenmesine hızlı bir şekilde cevap verebilir. Ayrıca, CV yaklaşımı, difüzyonun düzenlenip düzenlenmediği, difüzyon katsayısı ve transfer olan elektron sayısı gibi değiştirilen yüzey üzerindeki bir elektrokimyasal reaksiyonun parametrelerini hesaplamak için kullanılabilir. Bir kimyasal reaksiyon ile elektrokimyasal reaksiyon birleştiği durumlar için CV yöntemi kinetik elektrokimyasal parametreleri ölçmek için uygundur [70].

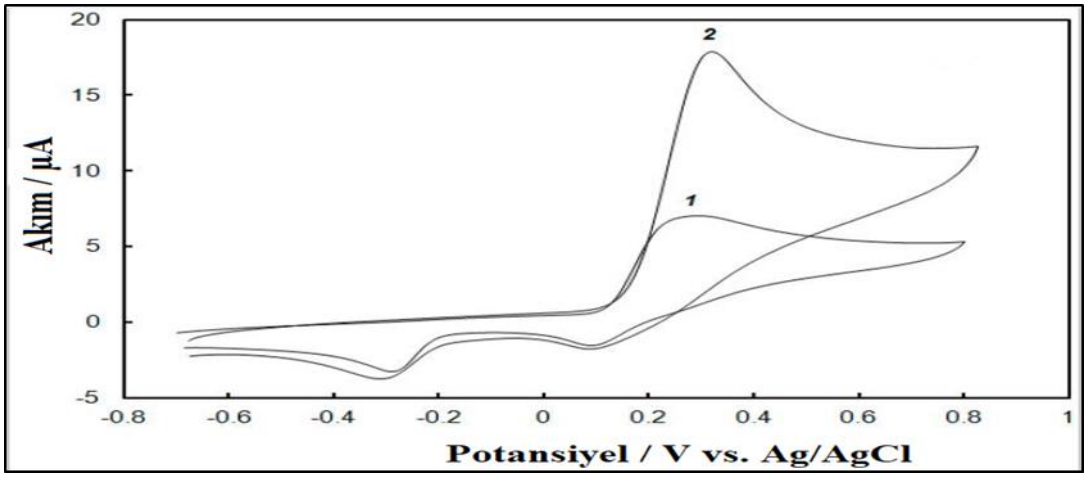
Ferrosen ve türevleri ferrosen grubunun kolay indirgenme ve yükseltgenme özelliğinden dolayı genellikle redoks etkinliği olan bileşikler olarak kullanılmışlar ve elektrokimyasal süreçlerde incelenmişlerdir.

Demet Uzun doktora çalışmasında camsı karbon elektrodu (GCE) ve (N-((1H-indol-3-il) metilen) tiyazol-2amin ile kaplanmış ve (N-((1H-indol-3-il) metilen) tiyazol-2-amin-camsı karbon elektrot (IMT2A-GCE) yüzeyini elde etmiştir. Karakterizasyonda ferrosen, ferrisiyanür, Askorbik asit (AA) redoks problarıyla ve Dopanim (DA) ile yapılan elektrokimyasal testler için voltamogramlar Şekil 3.4'te görüldüğü gibidir. IMT2A-GCE yüzeyi, yalın GCE yüzeyinden farklı olarak ferrisiyanür, ferrosen redoks problarının ve Askorbik asit'in elektron transferlerini tamamen engellemiştir. DA redoks probunda ise elektron transferi kısmen de olsa elektroaktif türlerin modifiye edilmiş yüzey üzerindeki pinholler yoluyla geçişi difüzyon nedeniyle olmuştur. Elektron transfer kinetiğindeki değişikliklerle, redoks problarının yalın elektrot yüzeyindeki ve değiştirilmiş elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı farklılık gösterebilir. Yalın elektrot üzerinde redoks probları için gözlenen pikler bazen daha yüksek akım seviyelerinde kaplanmış elektrotta görülebilir [12].

pH 7 fosfat tamponunda DA'nın elektrokimyasal davranış voltamogramı Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Şekilde 3.5.a'da bulunan voltamogram, DA'nın yalın bir Au yüzeyindeki elektrokimyasal davranışını göstermiştir, Şekil 3.5.b ile gösterilen voltamogram, polipirol-mezopoz silika filmi ile kaplı Au (MCM-48/Au) yüzeyindeki DA'nın davranışını aitir. DA'nın yükeltgenmesi, gösterildiği gibi, değişen yüzeyde katalize edilir. Bu, değiştirilen yüzeyin hem karakterizasyonu hem de uygulanması için kritik öneme sahiptir [72].



Şekil 3.4. GCE ve IMT2A-GCE yüzeylerinin a) $1{,}0\times10^{-3}$ M ferrisiyanürün, 0,1 M KCl çözeltisinde b) $1{,}0\times10^{-3}$ M ferrosenin, 0,1 M TBATFB içeren MeCN çözeltisinde c) $1{,}0\times10^{-3}$ M DA'nın, 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde d) $1{,}0\times10^{-3}$ M AA'nın,0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde CV voltamogramları [12].



Şekil 3.5. DA'nın, a) yalın Au ve b) MCM-48/Au yüzeyindeki davranışı tarama hızı:100 mV/s, DKE [72].

EIS ile karakterizasyon

EIS sistemleri, bir seri frekans üzerinde düşük genlikli alternatif akım (AC) voltajları kullanan kimyasal sistemlerin zaman verdiği cevabı karakterize eder. Bir çalışma, referans ve karşıt elektrotlardan oluşan bir elektrot düzeneği kullanılarak, çalışma elektrotundan bir elektrolitik çözelti yardımla ve karşı elektrota kontrol edilen bir voltaj uygulanır. Kantitatif ölçümler EIS tarafından üretilirken ve elektrot arayüzünde ve elektrolitik çözelti içindeki küçük ölçekli kimyasal mekanizmaların değerlendirilmesinine imkân sağlar. Bu nedenle EIS, piller, korozyon vb. araştırma alanlarında bileşenlerin çeşit elektriksel özelliklerini belirlemede faydalıdır.

Ohm yasası (Eşitlik 3.1); direnci (R), voltaj (E) ve akım (I) arasındaki oran olarak tanımlar.

$$R = \frac{E}{I} \tag{3.1}$$

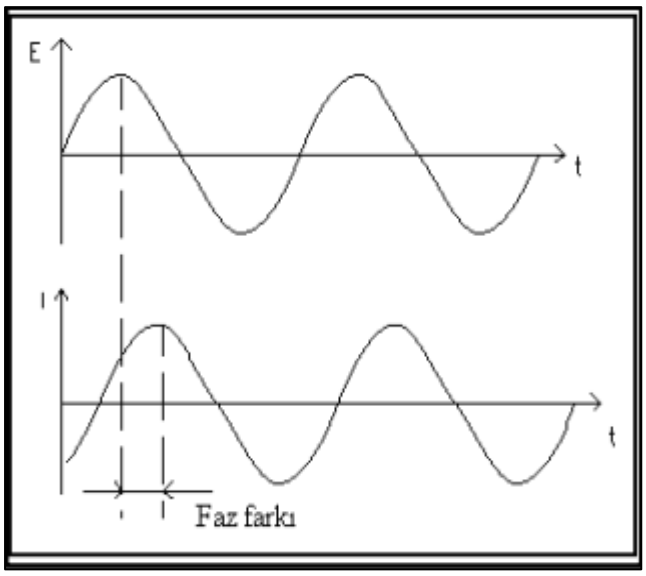
Bu iyi bilinen bir ilişki olmakla birlikte, kullanımı yalnızca bir devre elemanı ile sınırlıdır - ideal direnç. İdeal bir direncin birkaç basitleştirici özelliği vardır:

- Tüm akım ve voltaj seviyelerinde Ohm yasasını geçerlidir.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- Bir direnç üzerinden AC akım ve g erilim sinyalleri birbiriyle aynı fazdadır.

Direnç gibi, impedans da bir devrenin elektrik akımının akışına direnme yeteneğinin bir ölçüsüdür, ancak direncin aksine, yukarıda listelenen basitleştirici özelliklerle sınırlı değildir.

Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye bir alternatif akım (AC) potansiyeli uygulanarak ve daha sonra hücre içinden geçen akım ölçülerek hesaplanır. Sinüzoidal potansiyel uyarım uyguladığımızı varsayalım; bu potansiyele yanıt, bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali, sinüzoidal fonksiyonların (bir Fourier serisi) toplamı olarak analiz edilebilir.

Elektrokimyasal impedans normalde küçük bir uyarma sinyali kullanılarak ölçülür. Bu, hücrenin yanıtının sözde doğrusal olması için yapılır. Doğrusal (veya psödo, doğrusal) bir sistemde, sinüzoidal potansiyele verilen akım tepkisi aynı frekansta ancak fazda kaymış bir sinüzoid olacaktır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Lineer sistemde sinüzoidal akım tepkisi [12].

Zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilen uyarma sinyali şu şekildedir:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \tag{3.2}$$

burada E_t, t zamanındaki potansiyeldir, E_0, sinyalin genliğidir ve ω, radyal frekanstır. Radyal frekans ω (radyan/saniye olarak ifade edilir) ve frekans f (hertz olarak ifade edilir) arasındaki ilişki:

$\omega = 2\pi f$ (3.3)

Doğrusal bir sistemde, yanıt sinyali I(t) , fazda (Φ) kaydırılır ve I_0 ' dan farklı bir genliğe sahiptir.

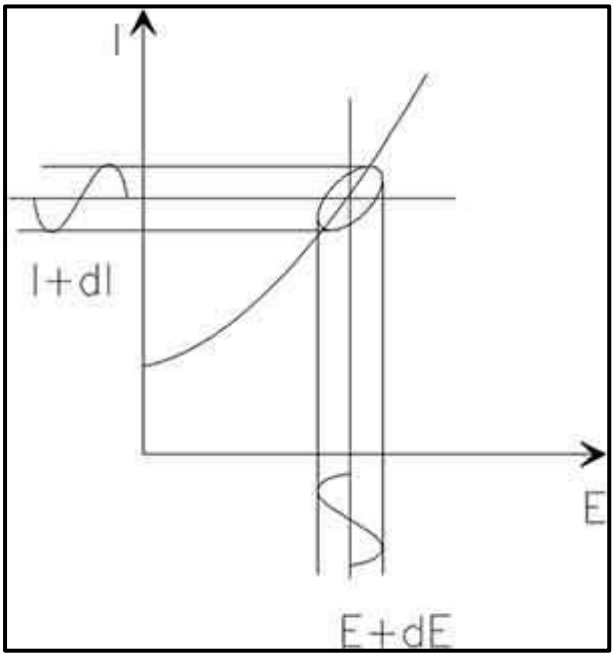
$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \Phi)$ (3.4)

Ohm Yasasına benzer bir ifade ile sistemin impedansını şu şekilde hesaplanır

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(wt)}{I_0 \cos(wt - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(wt)}{\cos(wt - \phi)} \quad (3.5)$$

Bu nedenle impedans, büyüklük, Z_o ve bir faz kayması, Φ cinsinden ifade edilir.

Uygulanan sinüzoidal sinyal E(t)'yi bir grafiğin X eksenine ve sinüzoidal yanıt sinyali I(t)'yi Y eksenine çizersek, sonuç bir ovaldir (Şekil 3.7). Bu oval "Lissajous Figürü" olarak bilinir. Osiloskop ekranlarında Lissajous Figürlerinin analizi, modern EIS enstrümantasyonunun bulunmasından önce kabul edilen impedans ölçümü yöntemiydi.



Şekil 3.7. Lissajous figürünün kökeni [12].

Eulers ilişkisi ile

$$\exp(\mathbf{j}\varphi) = \cos\varphi + \mathbf{j}\sin\varphi \quad (3.6)$$

impedansı karmaşık bir fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür. Potansiyel şu şekilde tanımlanır:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.7)$$

ve mevcut yanıt olarak,

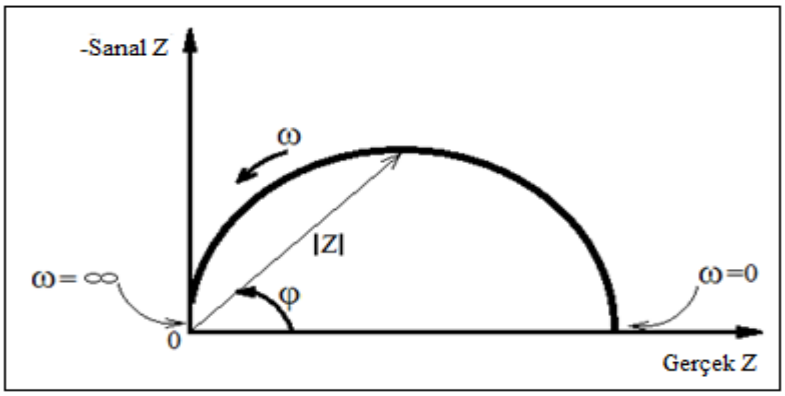
$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (3.8)$$

İmpedans daha sonra karmaşık bir sayı olarak temsil edilir,

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos\varphi + j\sin(\varphi) \quad (3.9)$$

Eşitlik 3.9'a göre, Z(ω) ifadesi gerçek ve sanal kısımdan oluşur. Gerçek kısım X ekseninde çizilirse ve sanal kısım da bir grafiğin Y ekseninde çizilirse, bir "Nyquist Grafiği" elde edilir (Şekil 3.8). Bu çizimde Y ekseninin negatif olduğuna ve Nyquist Grafiğindeki her noktanın bir frekanstaki impedans değeri olduğuna dikkat ederek, Şekil 3.8, grafiğin sağ tarafında düşük frekans verilerinin ve solda yüksek frekansların olduğunu göstermek için açıklama yapılmıştır.

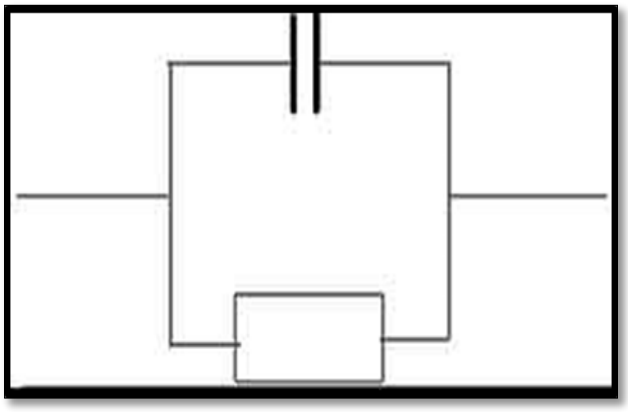
Nyquist Grafiğinde impedans |Z| uzunluğunda bir vektör (ok) olarak temsil edilebilir. Bu vektör ile X ekseni arasındaki, genellikle "faz açısı" olarak adlandırılan açı f'dir (=arg Z).



Şekil 3.8. İmpedans vektörlü Nyquist grafiği [12].

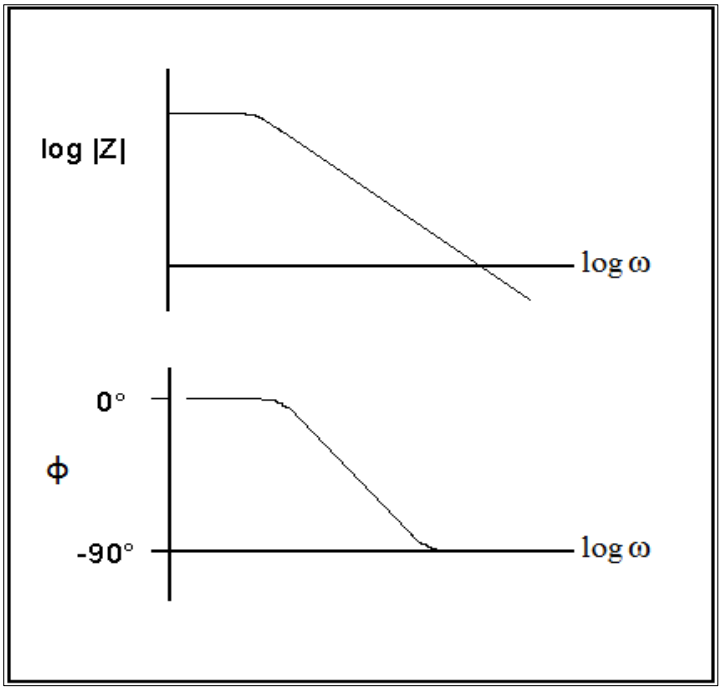
Nyquist Grafiği’nin büyük bir eksikliği de şekildeki herhangi bir veri noktasına baktığınızda, o noktayı kaydetmek için hangi frekansın kullanıldığını söylememe durumudur.

Şekil 3.8'deki Nyquist Grafiği, Şekil 3.9'daki elektrik devresinden kaynaklanmaktadır. Yarım daire, tek bir "zaman sabiti"nin özelliğidir. Elektrokimyasal impedans şekilleri genellikle birkaç yarım daire içerir. Genellikle yarım dairenin sadece bir kısmı görülür.



Şekil 3.9. Tek zaman sabitli basit eşdeğer devre [12].

Bir başka popüler sunum yöntemi Bode Grafiği’dir. İmpedans, X ekseni üzerinde log frekansı ve hem impedansın (|Z|=Z 0) mutlak değerleri hem de Y ekseni üzerindeki faz kayması ile çizilir Şekil 3.9'daki elektrik devresi için Bode grafiği Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Nyquist grafiğin aksine Bode grafiği frekans bilgisini gösterir.



Şekil 3.10. Tek zaman sabitli bode grafiği [12].

EIS verileri genellikle eşdeğer bir elektrik devre modeline uydurularak analiz edilir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu, dirençler, kapasitörler ve indüktörler gibi yaygın elektrik elemanlarıdır. Yararlı olması için, modeldeki elemanların sistemin fiziksel elektrokimyasında bir temele sahip olması gerekir. Örnek olarak, çoğu model, hücrenin çözelti direncini modelleyen bir direnç içerir.

Çizelge3.1 ortak devre elemanlarını, bunların akım-gerilim ilişkisinin denklemini ve impedanslarını listeler.

Çizelge 3.1. Ortak elektrik elemanları [12].

Devre elemanı	Akım-potansiyel ilişkisi	İmpedans
Direnç	E=IR	Z=R
Kapasitans	E=L di/dt	Z=j**ω**L
İndüktans	I=C dE/dt	Z=1/j**ω**C

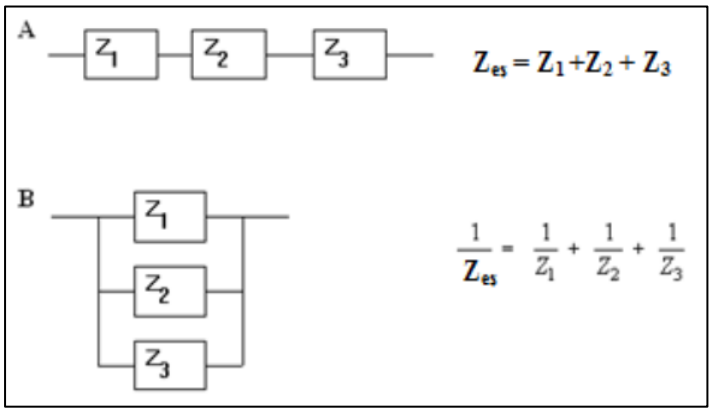
Bir direncin impedansının frekanstan bağımsız olduğuna ve sanal bir bileşeni olmadığına dikkat ederek, gerçek bir impedans bileşeniyle, bir dirençten geçen akım, direnç üzerindeki voltajla aynı fazda kalır.

Bir indüktörün impedansı, frekans arttıkça artar. İndüktörlerin yalnızca sanal bir impedans bileşeni vardır. Sonuç olarak bir indüktörden geçen akım, gerilime göre -90 derece faz açıcıyla kaydırılır.

Bir kondansatörün impedansa karşı frekans davranışı, bir indüktörünkinin tersidir. Frekans yükseldikçe kapasitörün azalır. Kapasitörler ayrıca yalnızca sanal bir empedans bileşenine sahiptir. Bir kondansatörden geçen akım, gerilime göre 90 derece faz açıcıyla kaydırılır.

3.3.2. Devre elemanlarının seri ve paralel kombinasyonları

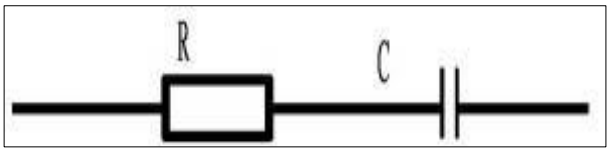
Tek bir eşdeğer devre elemanı kullanılarak çok az sayıda elektrokimyasal hücre modellenebilir. Bunun yerine, EIS eşdeğer devre modelleri genellikle bir ağdaki birkaç öğeden oluşur. Elemanların hem seri (Şekil 3.11.A) hem de paralel (Şekil 3.11.B) kombinasyonları devreyi oluşturur.
Elektrokimyasal hücreler için kullanılan eşdeğer devre modellerinde, devre elemanlarının seri veya paralel bağlı kombinasyonları vardır.



Şekil 3.11. A) Seri ve B) Paralel bağlı impedans elemanlarının ve eşdeğer impedans (Zeş) hesaplamalarının gösterilişi [12].

Tamamen kapasitif kaplama

Hasar görmemiş bir kaplama ile kaplanmış bir metal genellikle çok yüksek bir impedansa sahiptir. Böyle bir durum için eşdeğer devre Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



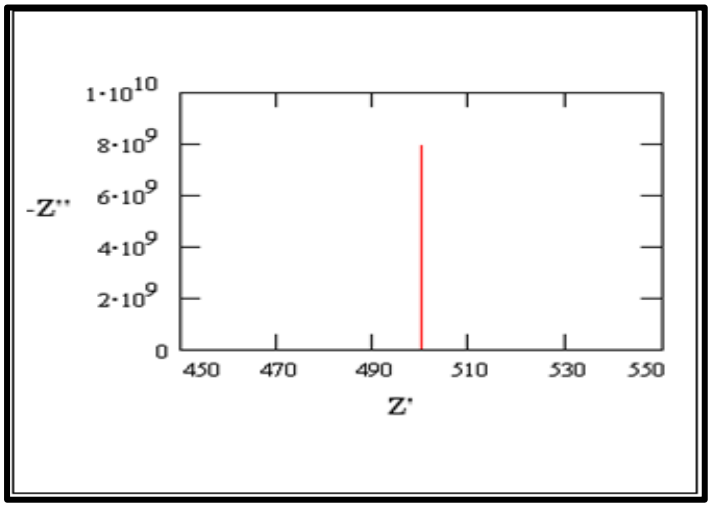
Şekil 3.12. Tamamen kapasitif kaplama [12].

Model, bir direnç (esas olarak elektrolit nedeniyle) ve seri olarak kaplama kapasitansı içerir.

Bu model için Nyquist Grafiği Şekil 3.13'te gösterilmiştir. Bu çizim yapılırken aşağıdaki değerler atanmıştır:

Çizelge 3.2. Şekil çizimi için atanan değerler [12].

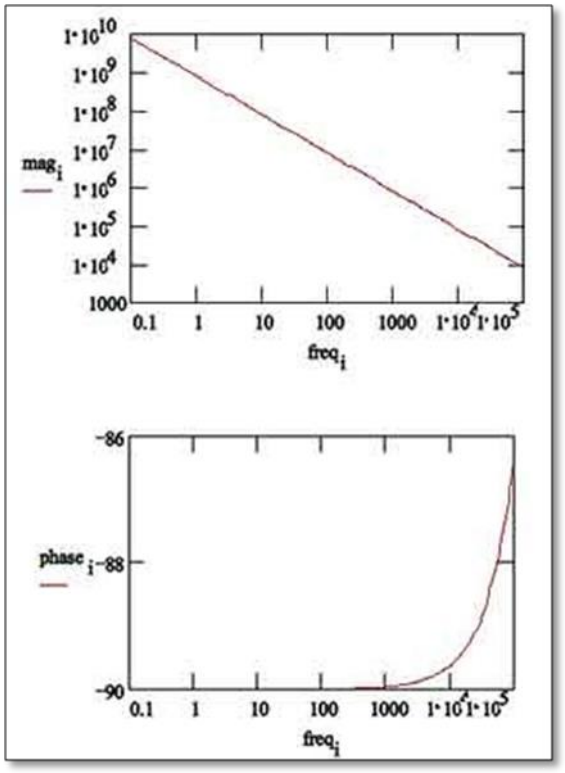
R = 500 Ω	Biraz yüksek ama zayıf iletken bir çözüm için gerçekçi
C = 200 pF	(1 cm^2 için numune, bir 25 µm kaplama ve ε r = 6 için gerçekçi)
F_i = 0,1 Hz	En düşük frekans, normalden biraz daha yüksektir
F_f = 1 MHz	EIS yazılım sınırındaki en yüksek frekans



Şekil 3.13. Kaplama için tipik Nyquist grafiği [12].

Kapasitansın değeri Nyquist Grafiğinden belirlenemez. Eğri uyumuyla veya veri noktalarının incelenmesiyle belirlenebilir. Eğrinin gerçek eksenle kesişmesinin çözüm direncinin bir tahminini verdiğine dikkat edilmelidir.

Aynı veriler Şekil 3.14'teki Bode Grafiği'nde gösterilmiştir. Kapasitansın şekilden tahmin edilebileceğine ancak çözelti direnci değerinin şekilde görünmediğine dikkat edilmelidir. 100 kHz'de bile kaplamanın impedansı çözelti direncinden daha yüksektir.



Şekil 3.14. Kaplama için tipik Bode grafiği [12].

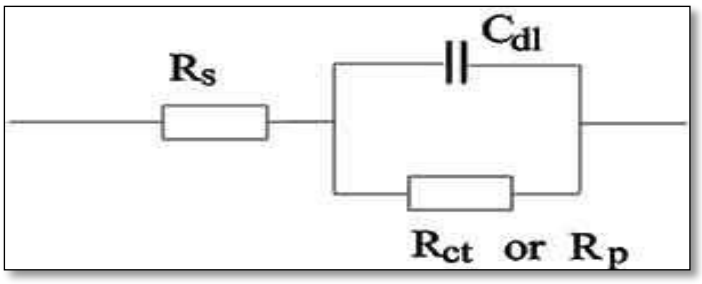
Filme su alımı genellikle oldukça yavaş bir süreçtir. Belirlenen zaman aralıklarında EIS spektrumları alınarak ölçülebilir. Film kapasitansındaki bir artış, su alımına bağlanabilir.

Basitleştirilmiş randles hücresi

Basitleştirilmiş Randles hücresi, en yaygın hücre modellerinden biridir. Bir çözelti direnci, bir çift katmanlı kapasitör ve bir yük transferi (veya polarizasyon direnci) içerir. Çift katmanlı kapasitans, yük transfer direnci ile paraleldir. Basitleştirilmiş Randles hücresi,

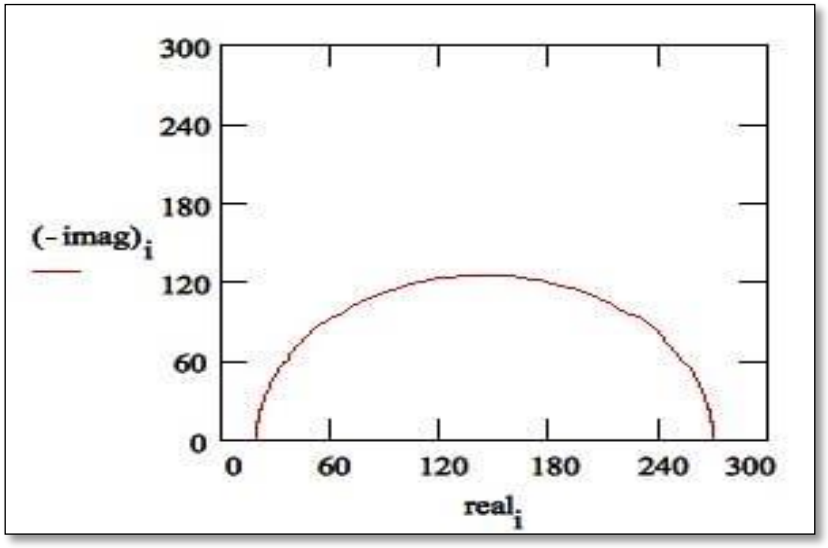
kendi başına kullanışlı bir model olmasının yanı sıra, diğer daha karmaşık modeller için başlangıç noktasıdır.

Basitleştirilmiş Randles hücresi için eşdeğer devre Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Basitleştirilmiş randles hücre şematik diyagramı [12].

Şekil 3.16, tipik bir basitleştirilmiş Randles hücresi için Nyquist grafiğidir. Bu şekildeki parametreler, 1 cm^2'lik bir elektrotun 1 mm/yıl hızında tek tip korozyona uğradığı varsayılarak hesaplanmıştır. Tafel katsayıları, metal yoğunluğu ve eşdeğer ağırlık için makul varsayımlar yapılmıştır. Bu koşullar altında polarizasyon direnci 250 Ω olarak hesaplanmıştır. 40 μF / cm^2 bir kapasite ve 20 Q bir çözelti direnci olduğu varsayılmıştır.

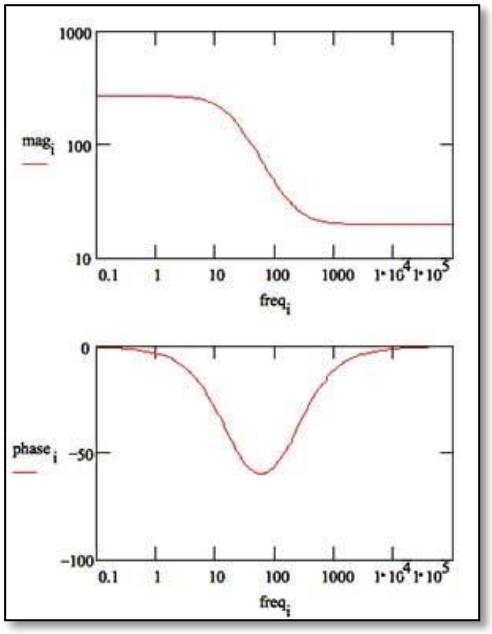


Şekil 3.16. 1 mm/yıl korozyon oranı için Nyquist grafiği [12].

Basitleştirilmiş Randles hücresi için Nyquist Grafiği her zaman bir yarım dairedir. Çözüm direnci, yüksek frekans kesişimindeki gerçek eksen değeri okunarak bulunabilir. Bu

başlangıcına yakın olan kesişme noktasıdır. Bu grafiğin Rs = 20 Ω ve Rp = 250 Ω olduğu varsayılarak oluşturulduğunu unutulmamalıdır.

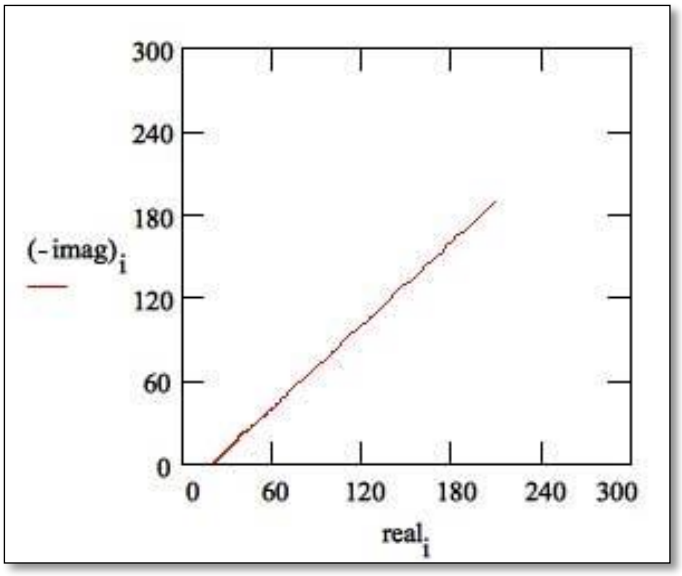
Diğer (düşük frekans) kesişimindeki gerçek eksen değeri, polarizasyon direnci ile çözelti direncinin toplamıdır. Yarım dairenin çapı bu nedenle polarizasyon direncine eşittir (bu durumda 250 Ω). Şekil 3.17, aynı hücre için Bode Grafiğidir.



Şekil 3.17. 1 mm/yıl korozyon oranı için Bode grafiği [12].

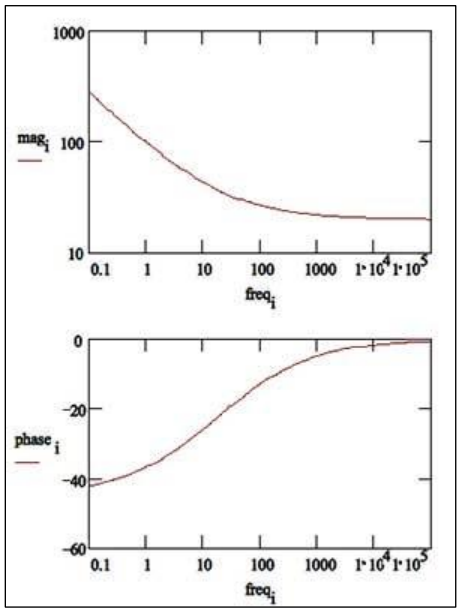
Karışık kinetik ve difüzyon kontrolü

Diğer tek hücre impedansı olarak bir seri çözelti direnci ile yarı-sonsuz difüzyonun hız belirleme adımı olduğu bir hücre düşünüldüğünde, bu hücre için bir Nyquist Grafiği Şekil 3.18'de gösterilmiştir. $R_{s'nin}$ 20 Ω olduğu varsayılmıştır. Warburg katsayısı, σ, 100 μM bir kütle derişimine ve 1,6 $x10^{-5}$ cm^2/s gibi tipik bir difüzyon katsayısı ile birlikte, bir türün difüzyonu için yaklaşık 150 Ω $s^{-1/2}$ olduğu hesaplanmıştır. Warburg impedansının 45° eğimli düz bir çizgi olarak göründüğüne dikkat edilmelidir.



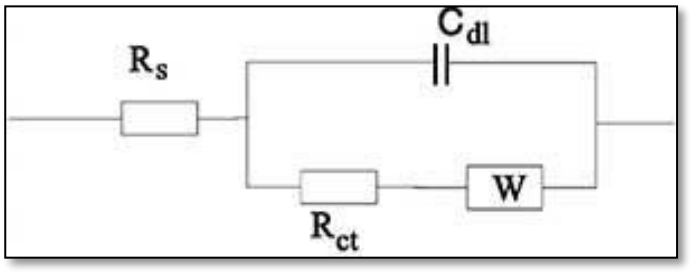
Şekil 3.18. Warburg impedansı için Nyquist grafiği [12].

Aynı veriler Şekil 3.19'da Bode formatında çizilmiştir. Bir Warburg impedansının faz açısı 45˚'dir.



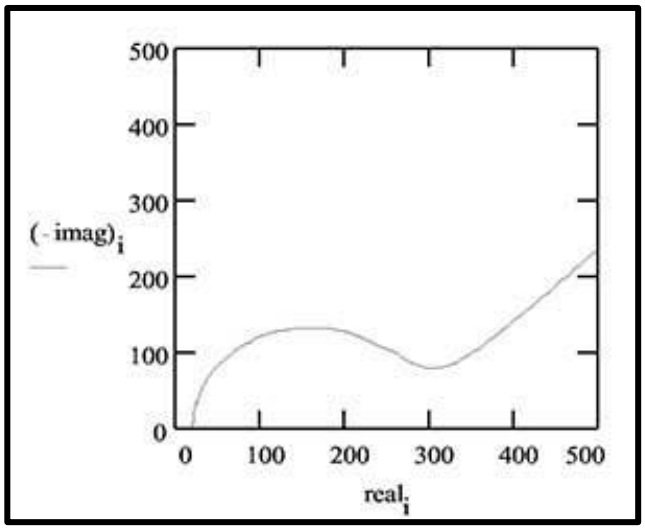
Şekil 3.19. Warburg impedansı için Bode grafiği [12].

Bir çift katmanlı kapasitans ve bir yük transfer impedansı ekleyerek, Şekil 3.20'deki eşdeğer devre eldilebilir. Warburg impedansını modellemek için basit bir eleman olmadığından, Randles Hücresini modelleyen bir gerçek olmayan hücre inşa etmek mümkün değildir.



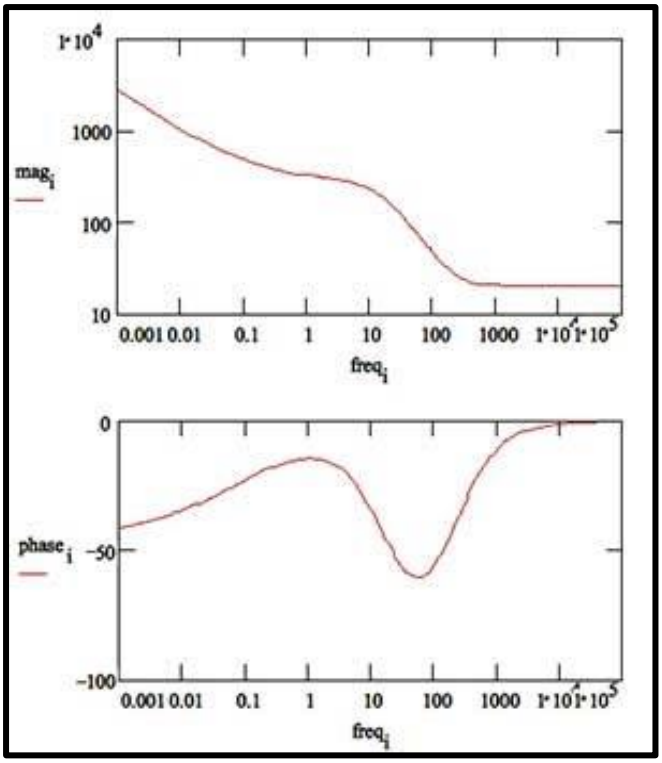
Şekil 3.20. Randles hücresi: karışık kinetik ve yük transfer kontrollü eşdeğer devre [12].

Bu devre, polarizasyonun kinetik ve difüzyon işlemlerinin bir kombinasyonundan kaynaklandığı bir hücreyi modeller. Bu devre için Nyquist Grafiği Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Yukarıdaki örnekte olduğu gibi, Warburg katsayısı , σ, yaklaşık 150 Ω $s^{-1/2}$olarak kabul edilir. Diğer varsayımlar: Rs = 20 Ω Rct = 250 Ω ve Cdl = 40 μF.



Şekil 3.21. Karışık kontrol devresi için Nyquist şeması [12].

Aynı veriler için Bode Grafiği Şekil 3.22' de gösterilmiştir. Büyüklük eğimindeki ve kapasitör ile Warburg impedansı arasındaki fazdaki farklılıkları daha iyi göstermek için alt frekans limiti 1 mHz'e düşürülmüştür.



Şekil 3.22. Karma kontrol devresi için Bode grafiği [12].

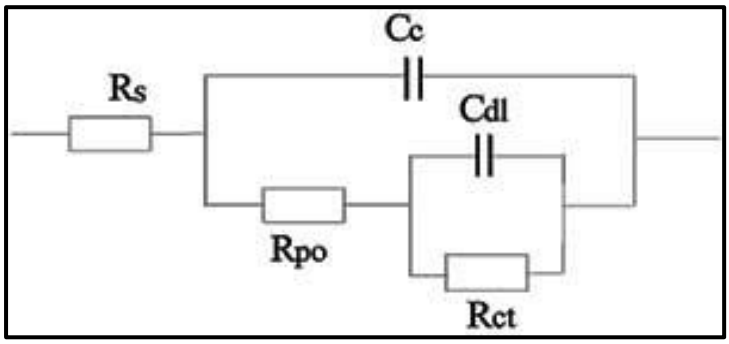
Tamamen kapasitif bir kaplamanın impedans davranışı yukarıda tartışılmıştır. Çoğu boya kaplaması zamanla bozulur ve daha karmaşık davranışlara neden olur.

Belli bir süre sonra su kaplamaya nüfuz eder ve kaplamanın altında yeni bir sıvı/metal ara yüzeyi oluşturur. Bu yeni arayüzde korozyon olayları meydana gelebilir.

Kaplanmış metallerin impedansı kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Başarısız kaplamalardan gelen impedans verilerinin yorumlanması çok karmaşık olabilir, bu nedenle burada sadece Şekil 3.23'de gösterilen basit eşdeğer devre tartışılacaktır. Bu basit model bile literatürde bazı tartışmalara neden olmuştur. Araştırmacılar, hücrede meydana gelebilecek fiziksel süreçlere impedansların atanması konusunda hemfikir değildir. Bu nedenle aşağıdaki tartışma, bu modelin çeşitli yorumlarından yalnızca biridir.

Bozulmamış kaplamanın kapasitansı Cc ile temsil edilir. Değeri, tipik bir çift katmanlı kapasitanstan çok daha küçüktür. Birimi, ancak pF veya nF'dir, µF kadardır. Rpo (gözenek direnci), kaplamada gelişen iyon iletim yollarının direncidir. Bu yollar elektrolitle dolu fiziksel gözenekler olabilir. Gözeneğin metal tarafında, kaplamanın bir alanının ayrıldığını

ve elektrolit çözeltisiyle dolu bir cep oluştuğunu varsayarız. Bu elektrolit çözeltisi, kaplamanın dışındaki toplu çözeltiden çok farklı olabilir. Bu çözelti cebi ve çıplak metal arasındaki arayüz, kinetik olarak kontrol edilen bir yük transfer reaksiyonuna paralel olarak çift katmanlı bir kapasitans olarak modellenmiştir.



Şekil 3.23. Başarısız bir kaplama için eşdeğer devre [12]

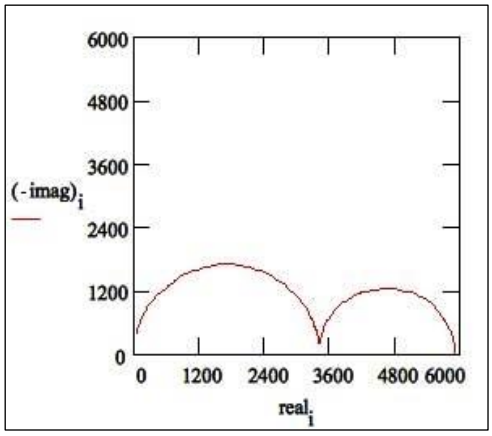
Bir kaplamayı test etmek için EIS kullandığında, bu tip modele bir veri eğrisi eşleştirilir. Uyum, gözenek direnci ve çift katmanlı kapasitans gibi model parametreleri için tahminleri üzerinden sağlanır. Ardından, kaplamanın başarısız olma derecesini değerlendirmek için bu parametreleri kullanılır.

Gerçekçi veri eğrileri gösterebilmek için bu işlemi tersten yapma gereklidir. Bir 10 cm'lik bir boya olduğu varsayıldığında 12 μm^2 film ile kaplanmış metal örneği yüzeyinin toplam %1'ini oluşturan beş delamine alanı olduğu varsayalır. Bu delamine alanlara erişim sağlayan filmdeki gözenekler, 30 μm çapında çözelti dolu silindirler olarak temsil edilebilir. Eğrileri geliştirmek için kullanılan parametreler aşağıda gösterilmiştir:

Çizelge 3.3. Eğri geliştirme parametreleri [12].

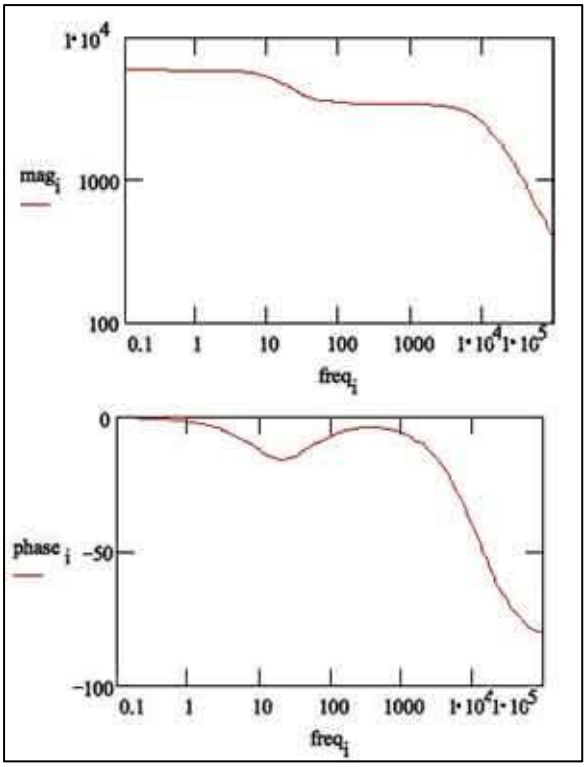
C_c = 4 nF	10 cm^2 için hesaplanan bölgede, ε_r = 6 ve 12 um kalınlığında
R_{po} = 3400 Ω	κ (iletkenlik) = 0,01 S/cm varsayılarak hesaplanmıştır
R_s = 20 Ω	Varsayılan
C_{dl} = 4 μF	10 cm^2 alanın %1'i için ve 40 $\mu F/cm^2$ varsayılarak hesaplanmıştır
R_{ct} = 2500 Ω	10 cm^2, %1 için hesaplanan alan ve bir önceki tartışma polarizasyon direnç varsayımları kullanarak

Bu parametrelerle, bu model için Nyquist Grafiği Şekil 3.24'te gösterilmiştir. Bu çizimde iki zaman sabiti olduğuna dikkat edilmelidir.



Şekil 3.24. Başarısız bir kaplama için Nyquist grafiği [12].

Aynı verinin Bode Grafiği Şekil 3.25'te gösterilmektedir. İki zaman sabiti, bu çizimde aynı değildir. Şekil, çözelti direncini ölçmek için frekansta yeterince yüksek gitse de pratikte bu bir sorun teşkil etmez çünkü çözelti direnci, kaplamanın bir özelliği değil, test çözeltisinin ve test hücresi geometrisinin bir özelliğidir [15].



Şekil 3.25. Başarısız bir kaplama için Bode grafiği [12].

Elektrokimyasal kuvartz kristal mikrobalans (EQCM) yöntemi

EQCM (Elektrokimyasal Kuvars Kristal Mikroterazi), elektrokimyadaki birçok uygulamada birkaç yıldır kullanılan çok hassas bir piezoelektrik tekniktir. EQCM yöntemini kullanarak, bir elektrottan geçirilen toplam yük ile elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektrot yüzeyinde biriken kütlenin oranı belirlenir. Bu oran akım verimliliği olarak adlandırılır. Ara yüzeydeki kütle değişiklikleri veya bu katmanın viskozite ve yoğunluğundaki değişiklikler gibi önemli bilgiler elde edilebilir. Genellikle EQCM ölçümleri, döngüsel voltametri, diferansiyel kapasitans, kronokoulometri vb. gibi diğer elektrokimyasal ölçümlerle birlikte kullanılır [73].

Bu şekilde, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde bulunan çeşitli türlerin türü, miktarı ve elektrokimyasal olaylarda yapı ve fonksiyonu arasındaki ilişki hakkında daha fazla bilgi edinilebilir [73].

3.3.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler

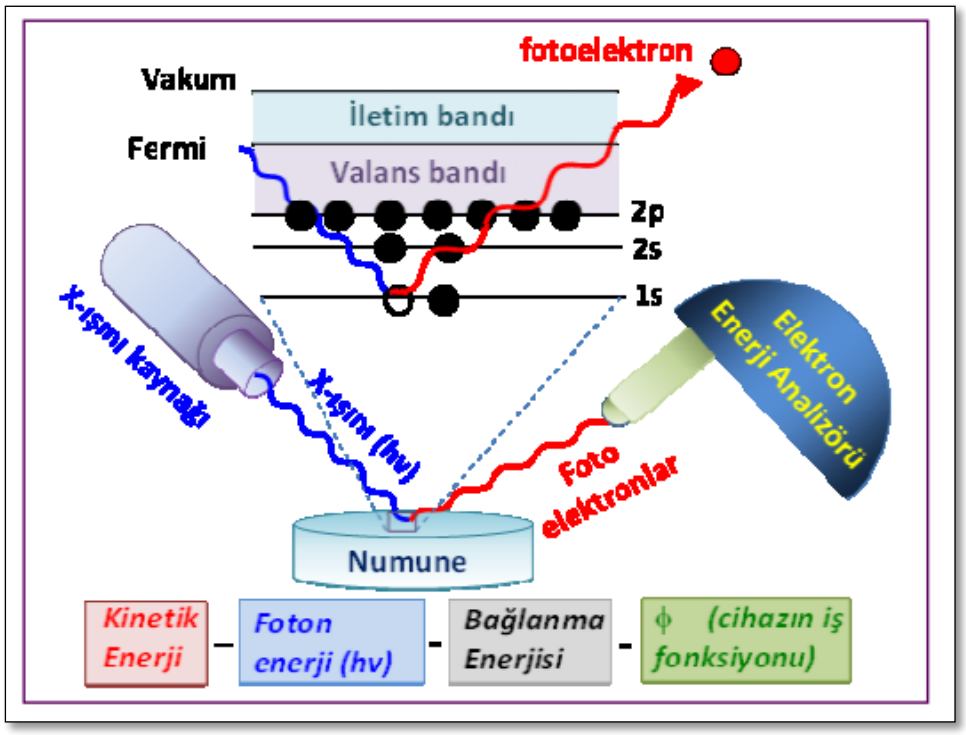
Spektroskopik ve mikroskopik yötemleri, fiziksel, kristal yapıyı, fonksiyonel yüzey gruplarını, yalın yüzey ile modifiye yüzey arasında farklılıkları belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında,

- X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS veya ESCA),
- İnfrared (IR) ve Raman spektroskopileri,
- Elipsometri,
- Profilometri,
- Temas açısı ölçümü (CAM),
- Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM),
- Geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM),
- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),

bulunmaktadır. Bu tezde sadece kullanılan yöntemlerden bahsedilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinen X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemenin yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan hassas bir nicel spektroskopik tekniktir. XPS spektrumları, tipik bir Al Kα veya Mg Kα kaynakları gibi bir X-ışını demeti ile bir malzemeyi ışınlarken, aynı anda analiz edilen malzemenin yüzeyindeki atomlardan kaçan kinetik enerjiyi ve elektronların sayısını ölçerek elde edilir. Yüzeyden kaçan elektronun yoğunluğu ve bağlanma enerjisi (ölçülen kinetik enerjiden hesaplanır) kullanılarak bir XPS spektrumu elde edilir. XPS yüzey analizinde, X-ışını ile muamele edilmiş yüzeyden spektrumların alınması sırasında maksimum elektron sayısını elde etmek için bir ultra yüksek vakumlu (UHV) sistemine ihtiyaç vardır. UHV yüzey analitik tekniği, malzeme yüzeyindeki kimyasal bağ türlerini ve yükeltgenme durumunu tanımlamanın yanı sıra, atom numarası lityum ve üzeri olan elementlerin element bileşimini nitelik ve nicelik olarak belirlemeye yarar. XPS, elektronik, adli tıp ve malzeme mühendisliği gibi çok çeşitli alanlarda yüzey kimyasını incelemek için kapsamlı bir şekilde uygulanmıştır [74, 75].



Şekil 3.26. XPS tekniğinin şematik gösterimi [74]

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin nanometreden mikrometre ölçeğine kadar karakterizasyonu için vazgeçilmez bir araçtır. SEM mikroyapı morfolojisi, kimyasal bileşimin incelenmesi ve analizi için kullanılan çok yönlü araçlardan biridir [76]. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), analiz için büyütülmüş bir görüntü üretmek üzere bir elektron ışını ile bir numuneyi tarayan bir test işlemidir. Katı inorganik malzemelerin mikroanalizinde çok etkin bir şekilde kullanılır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok çeşitli malzemeler üzerinde yüksek büyütme oranlarında analiz yapmak, yüksek çözünürlüklü görüntüler üretmek ve çok küçük özellikleri hassas bir şekilde ölçmek için güçlü bir analitik tekniktir. SEM ile elektrot yüzeyinde kaplama olup olmadığı hakkında bilgi alınabilir [77,78].

FTIR spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), bir tür titreşim spektroskopisidir. FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile çalışan örneğin ışığın infrared bölgesinde yaptığı absorsiyona karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir.

Bir yüzeyin Karakterizasyonu için en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Analiz süresinin kısa olması, elde edilen detaylı bilgiler, analizleri gerçekleştirmek için kullanılan bir sarf malzeme maliyetinin bulunması bu yöntemi oldukça avantajlı kılmaktadır. FITIR sadece moleküllerin bileşimi ve yapısı hakkında bilgi sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda morfolojik bilgiler de sağlayan, malzemelerin karakterizasyonu için çok yararlı bir tekniktir. Kızılötesi spektroskopinin avantajları arasında geniş uygulanabilirlik, tahribatsızlık, ortam atmosferi altında ölçüm ve ayrıntılı yapısal bilgi sağlama yeteneği. FIIR spektroskopisi, bir molekül tarafından kızılötesi ışığın infrared bölgedeki ışınları (0,78-1000 μm dalga boylu veya 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonu dalga boyunun ve absorbansının ölçümüyle gerçekleştirilir. Bununla birlikte, FITIR ışınının modifiye edilmiş yüzey üzerindeki moleküller ile etkileşime girmesine rağmen titreşim frekanslarındaki değişikliklerin tespit edilememesi gibi bazı zorluklar da yüzey analizi esnasında ortaya çıkmaktadır [79,80].

4. FLAVONOİDLER

Doğal ürünlerin en çok sayıdaki ve yaygın gruplarından biri olan flavonoidler, çeşitli fenolik yapılara sahip bir grup doğal maddeye ait gruptur. Meyvelerde, sebzelerde, tahıllarda, ağaç kabuğunda, köklerde, gövdelerinde, çiçeklerde, çayda ve şarapta bulunur [81]. Bir doğal ürün olarak flavonoidler izole edilmeden çok önce sağlık üzerindeki yararlı etkileriyle biliniyordu. Bir çoğu çiçeklerin, meyvelerin ve yaprakların çekici renklerinden sorumlu olan 4000'den fazla flavonoid çeşidi tanımlanmıştır [82].

50 yıl öncesine kadar flavonoidlerin çalışma mekanizmaları hakkında bilgiler çok azdı. Bununla birlikte, bitki kökenli türevlerin geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip olduğu yüzyıllardır yaygın olarak bilinmektedir [83]. 1930'da portakallardan yeni bir vitamin sınıfının üyesi olduğuna inanılan ve P vitamini olarak adlandırılan yeni bir madde izole edilmiştir [84].

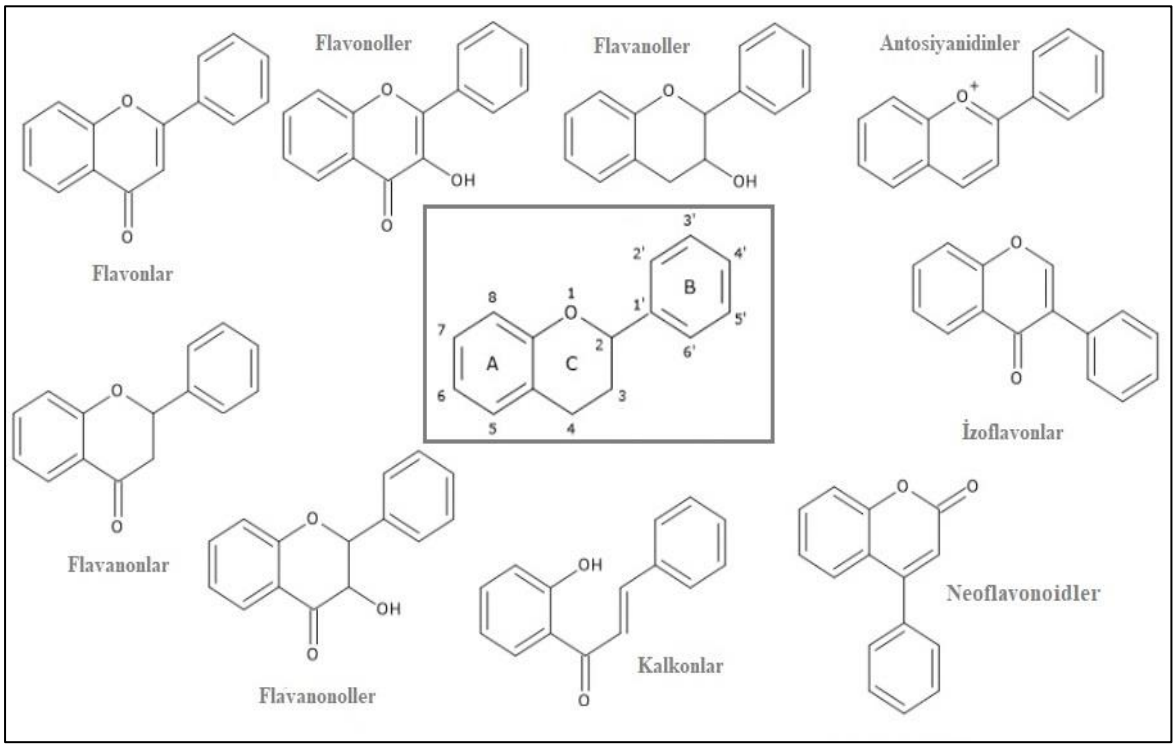
1930'larda, narenciye meyvelerinden elde edilen flavonoidlerin kılcal geçirgenliği azalttığı ve bazı antioksidan özelliklere sahip olduğu gösterildiğinde, beslenme uzmanları flavonoidlerle ilgilenmeye başlamışlar [85]. 1990'larda flavonoidler esas olarak yüksek seviyelerde koroner kalp hastalığı ile ilgili artan endişe ve diyet bileşenlerine bağlı olarak ortaya çıkan azalma nedeniyle bir kez daha popüler hale gelmiştir. Hollanda'da yaptıkları bir çalışmada flavonol/flavon alımının hem mortalite hem de miyokard enfarktüsü sıklığı ile ters orantılı olduğunu bildirmişlerdir. Şu anda flavonoidler, özellikle kardiyoproteksiyon, nöroproteksiyon ve kemopreventif ajanlar olarak, beslenme ve terapötik ilginin ana odaklarından biridir [86].

4.1. Flavonoidlerin Sınıflandırılması

Flavonoidler, fenolik bitki bileşenlerinin büyük bir grubudur [87]. 2-fenil-benzo-y-piron türevleri olarak bilinirler. Flavonoid moleküllerindeki karbon atomları, oksijen içeren bir piren halkası (C) ile birbirine bağlanan, genellikle A ve B olarak gösterilen iki benzen halkasında birleştirilir. Tüm flavonoidlerin kimyasal yapısında ortak bir kısım, flavan sistemine (C6-C3-C6) dayalı karbon iskeletidir [88].

A ve B halkasının yoğunlaşması, izomeraz içeren siklizasyona uğrayan ve flavonoidlerin diğer gruplarının sentezi için ilk bileşik olan flavanon oluşturan kalkon oluşumuna yol açar.

Flavonoid bileşiklerin yapısındaki farklılıklar nedeniyle flavonoidler; flavanonlar, flavonoller, izoflavonlar, flavonlar, antosiyaninler, kateşinler (flavanoller) ve kalkonlar olarak sınıflandırılır. Diğer flavonoid bileşikleri arasında ayrıca biflavonoidler (örneğin ginkgetin), prenilflavonoidler, flavonolignanlar (örneğin silybin), glikosidik ester flavonoidler, kalkonlar ve proantosiyaninler gibi bileşikler de yer alabilir [89].



Şekil 4.1. Flavonoidlerin temel iskelet yapısı ve sınıfları [90].

4.1.1. Flavonlar

Flavonlar, C halkasının 2. ve 3. konumları arasında bir çift bağa ve 4. konumdaki bir ketona sahiptirler. Sebze ve meyvelerin flavonlarının çoğu, A halkasının 5 pozisyonunda bir hidroksil grubuna sahiptir, diğer pozisyonlardaki, çoğunlukla A halkasının 7 pozisyonundaki veya B halkasının 3' ve 4' pozisyonundaki hidroksilasyon duruma göre değişebilir. Belirli bir sebze veya meyvenin taksonomik sınıflandırmasıdır.

Glikozilasyon esas olarak 5 ve 7 pozisyonlarında, metilasyon ve açilasyon ise B halkasının hidroksil gruplarında meydana gelir. Nobiletin ve tangeretin gibi bazı flavonlar polimetoksilatlıdır.

4.1.2. Flavonoller

Flavonlarla karşılaştırıldığında, C halkasının 3. pozisyonunda ayrıca glikozile olabilen bir hidroksil grubuna sahiptirler. Yine, flavonlar gibi, flavonoller de metilasyon ve hidroksilasyon modellerinde çok çeşitlidir ve farklı glikozilasyon modelleri göz önüne alındığında, meyve ve sebzelerde belki de en yaygın ve en büyük flavonoid alt grubudur. Örneğin, kuersetin birçok bitkisel gıdada bulunur.

4.1.3. Flavanonlar

Dihidroflavonlar olarak da adlandırılan flavanonlar, doymuş C halkasına sahiptir; bu nedenle, flavonların aksine, 2 ve 3 konumları arasındaki çift bağ doymuştur ve bu, flavonoidlerin iki alt grubu arasındaki tek yapısal farktır. Flavanonlar çoklu hidroksillenebilir ve birkaç hidroksil grubu glikosile edilebilir ve/veya metillenebilir.

Bazılarının, örneğin furanoflavanonlar, prenile edilmiş flavanonlar, piranoflavanonlar veya çok sayıda ikame edilmiş türev veren benzillenmiş flavanonlar gibi benzersiz ikame kalıpları vardır. Son 15 yılda, keşfedilen flavanonların sayısı önemli ölçüde artmıştır.

4.1.4. Flavanonoller

Dihidroflavonoller olarak da adlandırılan flavanonoller, flavanonların 3-hidroksi türevleridir; bunlar oldukça çeşitlendirilmiş ve çok ikameli bir alt gruptur.

4.1.5. İzoflavonlar

Beklendiği gibi, izoflavonlar, B halkasının C halkasının 3. pozisyonuna eklendiği bir flavonoid alt grubudur. Östradiol gibi östrojenlere yapısal benzerlikleri vardır ve bu nedenle fitoöstrojenler olarak da adlandırılırlar.

4.1.6. Kateşinler (Flavanoller)

Hidroksil grubu hemen hemen her zaman C halkasının 3. pozisyonuna bağlı olduğundan, kateşinler ayrıca flavan-3-oller olarak da adlandırılır; flavanoller olarak da adlandırılırlar. Kateşinler, molekülde 2 ve 3 pozisyonlarında iki kiral merkeze ve ardından dört olası diastereoizomere sahiptir. Epikateşin cis konfigürasyonlu izomerdir ve kateşin trans konfigürasyonlu izomerdir. Bu konfigürasyonların her biri, (+)-epikateşin ve (-)-epikateşin,

(+)-kateşin ve (-)-kateşin olmak üzere iki stereoizomere sahiptir.
(+)-kateşin ve (-)-epikateşin, yenilebilir bitkilerde en sık bulunan iki izomerdir.

Flavanollerin, özellikle kateşin ve epikateşinin bir diğer önemli özelliği, proantosiyanidinler veya yoğunlaştırılmış tanenler olarak adlandırılan polimerleri oluşturma yeteneğidir. "Proantosiyanidinler" adı, asit katalizli bir bölünmenin antosiyanidinler üretmesinden kaynaklanmaktadır. Proantosiyanidinler tipik olarak 2 ila 60 monomer flavanol içerir. Monomerik ve oligomerik flavanoller (2 ila 7 monomer içerir) güçlü antioksidanlardır.

4.1.7. Antosiyanidinler

Kimyasal olarak antosiyanidinler flavilyum katyonlarıdır ve genellikle klorür tuzları olarak bulunurlar. Bitkilere renk veren tek flavonoid grubudur (diğer tüm flavonoidler renksizdir). Antosiyaninler, antosiyanidinlerin glikozitleridir. Şeker birimleri çoğunlukla C halkasının 3. pozisyonuna bağlıdır ve genellikle ferulik asit gibi fenolik asitlerle konjuge olurlar. Antosiyaninlerin rengi pH'a ve ayrıca A ve B halkalarındaki hidroksil gruplarındaki metilasyon veya asilasyona bağlıdır.

4.1.8. Kalkonlar

Kalkonlar ve dihidrokalkonlar açık yapılı flavonoidlerdir; benzer sentetik yollara sahip oldukları için flavonoidler olarak sınıflandırılırlar.

4.2. Flavonoidlerin Kaynakları

Flavonoidler çok çeşitli gıdalarda bulunur ve farklı gruplar içerir. Bazı flavonoid kaynakları Çizelge4.1'de gösterilmiştir [90]. 1936 yılında flavonoidler üzerine ilk çalışmaları Szent-Gyorgy ve Rusznyak yapmışlar ve yaptıkları çalışmalarda bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerini araştırmışlardır [91].

Önceleri bitkilerin renk, tat ve fizyolojisi üzerindeki etkileri ile ortaya çıkan flavonoidler, daha sonra özellikle insan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri ile daha da önem kazanmıştır [92]. Flavonoidler, antioksidan, antimikrobiyal, fotoreseptör, görsel çekicilik, yırtıcılardan korunma ve bitki dokularında ışık ayrımı için etkilidir. Ayrıca birçok çalışmada bu bileşiklerin biyolojik aktivite gösterdiği öne sürülmüştür [91]. Flavonoidlerin kılcal damar duvarlarına olan olumlu etkileri ilk olarak belirlenmiş biyolojik özellikleridir [92]. Bu bileşiklerin kılcal damarlardan kan sızıntısını önlemede, kırılganlığı ve geçirgenliği ortadan kaldırmada olumlu etkileri vardır [92].

Çizelge 4.1. Flavonoidler, sınıfları ve kaynakları [90]

Flavonoid	Sınıfı	Besin Kaynağı
Kuarsetin	Flavonoller	Sebzeler, meyveler ve içecekler, baharatlar, çorbalar, meyve suları
Rutin	Flavonoller	Yeşil çay, üzüm çekirdeği, kırmızı biber, elma, narenciye meyve, dutsu meyveler, şeftali
Makluraksanton	Ksantonlar	Maclura tinctoria (Hedge elma), Dyer dutu
Jenistein	İzoflavonlar	Katı ve sıvı yağlar, sığır eti, kırmızı yonca, soya fasulyesi, psoralea, acı bakla, fava fasulyesi, kudzu, psoralea
skopoletin	Kumarin	Sirke, karahindiba kahvesi
Daidzein	İzoflavonlar	Soya fasulyesi, tofu
Taksifolin	Flavanonol	Sirke

Çizelge 4.1. (devam) Flavonoidler, sınıfları ve kaynakları [90]

Naringenin	Flavanonlar	Üzüm
Abyssinones	Flavononlar	Fransız fasulyesi tohumları
Rutin	Flavonol	Turunçgiller, elma, dutsu meyveler, şeftali
Eriodikyol	Flavononlar	Limon, kuşburnu
Fisetin	Flavonol	Çilek, elma, cennet hurması, soğan, salatalıklar
Theaflavin	Kateşinler	Çay yaprakları, siyah çay, oolong çayı
Peonidin	Antosiyanidin	Kızılcık, yaban mersini, erik, üzüm, kiraz, tatlı patates
Diosmetin	Flavonlar	Burçak
Trisin	Flavonlar	Pirinç kepeği
Biyokanin	İzoflavonlar	Kırmızı yonca, soya, yonca filizi, yer fıstığı, nohut (Cicer arietinum), diğer baklagiller
Hesperidin	Flavononlar	Turunç (Acı portakal), petit grain, portakal, portakal suyu, limon, Misket Limonu
Epikateşin	Flavan-3-ols	Çikolata
Mirisetin	Flavonoller	Sebzeler, meyveler, fındık, dutsu meyveler, çay, kırmızı şarap
Taksifolin	Flavanonol	Turunçgiller
Kaempferol	Flavonoller	Elma, üzüm, domates, yeşil çay,patates, soğan, brokoli, Brüksellahanası, kabak, salatalık, marul,yeşil fasulye, şeftali, böğürtlen,ahududu, ıspanak
Luteolin	Flavonlar	Kereviz, brokoli, yeşilbiber, maydanoz, kekik, karahindiba, perilla, papatya çayı, havuç, zeytinyağı, nane, biberiye, portakal (navel oranges), keklik otu (oregano)
Apigenin	Flavonlar	Çikolata

4.3. Flavonoidlerin faydaları

Flavonoidler alkaloidler, terpenoidler ve fenolikler olarak farklı sınıflarda sınıflandırılır. Flavonoidler insan vücudunda bir dizi koruyucu işlevi yerine getirir. Birçok flavonoid, nükleik asit veya proteinlere müdahale eden ve antimikrobiyal veya böcek öldürücü ve farmakolojik özellikler gösteren biyoaktif bileşikler olarak gelişmiştir [90]. Bu nedenle flavonoidler tıpta terapötik olarak ve aynı zamanda tarımda pestisit olarak ilgi görmektedir [93].

Flavonoidler insan vücudunda bir dizi koruyucu işlevi yerine getirir Şekil 4.2. Çeşitli nutrasötik, farmasötik, tıbbi ve kozmetik uygulamalarda vazgeçilmez bir bileşendir. Bu, onların antioksidan [94], anti-inflamatuar[95], anti-mutajenik [95] ve anti-kanserojen [97] özelliklerine ve temel hücresel enzim fonksiyonlarını modüle etme kapasitelerine atfedilir [98]. Flavonoidler bitkilerde antioksidanlar, antimikrobiyaller, fotoreseptörler, görsel çekiciler, besleyici kovucular ve ışık perdeleme için hareket ederler [90]. Birçok çalışma, flavonoidlerin anti-alerjenik, antiviral, anti-inflamatuar ve vazodilatör etkiler dahil olmak üzere biyolojik aktiviteler sergilediğini ileri sürmüştür. Bununla birlikte, en çok ilgi, serbest radikal oluşumunu azaltma ve serbest radikalleri temizleme yeteneklerinden dolayı flavonoidlerin antioksidan aktivitesine ayrılmıştır. Flavonoidlerin in vitro olarak antioksidan olarak hareket etme kapasitesi geçmiş yıllarda birçok çalışmaya konu olmuş ve antioksidan aktivitenin önemli yapı-aktivite ilişkileri kurulmuştur [94,96]. Flavonoidler ve antikanser ajanlar hakkındaki makalelerinde, flavonoidlerin kanserojenlerin detoksifiye edildiği ve böylece vücuttan atıldığı metabolize edici enzimlerin üretimine yardımcı olduğunu bildirdiler [99]. Bu aynı zamanda flavonoidlerin kanserojenlere karşı olumsuz önlenmesine de yardımcı olacaktır.

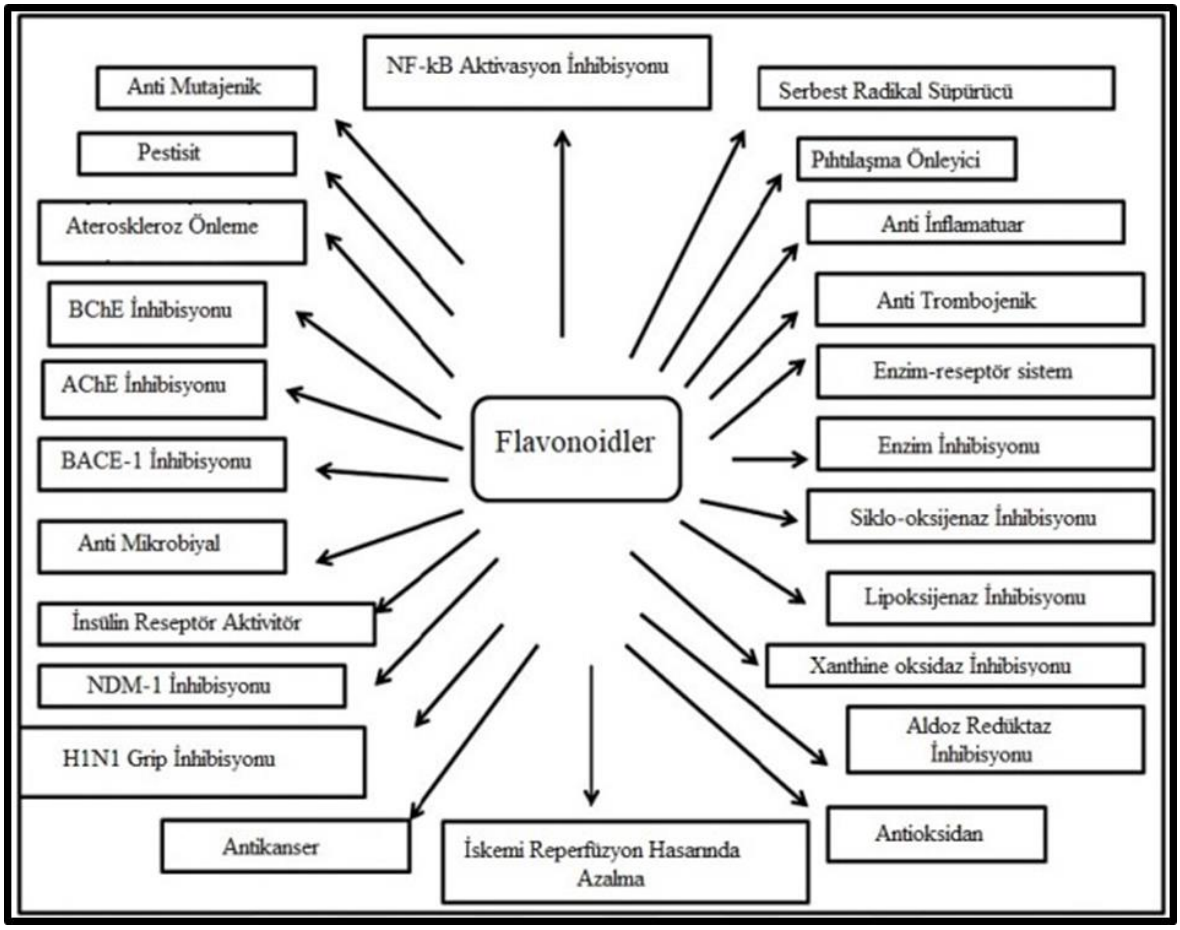
Antioksidanlar, hücreleri reaktif oksijen türlerinin oksidatif etkisine karşı koruyan bileşiklerdir ve bu reaktif oksijen türleri ile antioksidanlar arasındaki dengenin bozulması oksidatif strese neden olur. Oksidatif stres, diyabet, kanser, KVH, nörodejeneratif bozukluklar ve yaşlanma gibi çeşitli sağlık rahatsızlıklarıyla ilişkili hücresel hasara yol açabilir. Oksidatif stres ayrıca birçok biyolojik moleküle ve proteine zarar verebilir ve DNA molekülleri hücresel hasarın önemli hedefleridir. Antioksidanlar, radikal üreten sistemlere müdahale eder ve endojen antioksidanların işlevini artırarak hücreleri bu serbest radikallerin zararlarından korur [94]. Farklı flavonoidlerle ilişkili olarak antioksidan

özellikleri üzerine bir dizi çalışmada yapılmış ve bu çalışmalar flavonoidlerin oksidatif stresleri önlemek için potansiyel ilaçlar olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır [99-105].

Flavonoidler ayrıca antimikrobiyal aktiviteleri ile tanınırlar ve birçok araştırmacı antifungal, antiviral ve antibakteriyel aktivite özelliklerine sahip flavonoidlerin yapılarını izole etmiş ve tanımlamıştır [90]. Bu özelliğinden dolayı birçok flavonoid günümüzde beslenme, gıda güvenliği ve sağlık alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. kuarsetin, naringin, hesperetin ve kateşin gibi flavonoidler, değişken derecede antiviral aktiviteye sahiptir. Belirli RNA ve DNA virüslerinin replikasyonunu ve enfektivitesini etkilerler [106]. Kuarsetin ve apigenin, antibakteriyel aktivite sergilediği bilinen en çok çalışılan flavonoidler arasındadır [107].

Diyet açısından önemi olan flavonoidlerin lipoprotein yükeltgenme, kan trombosit agregasyonu ve kardiyovasküler reaktivite dahil olmak üzere ateroskleroz ile ilişkili parametreler üzerinde faydalı etkiler sağladığı gösterilmiştir [108,109]. Comalada ve arkadaşları [110], flavonoidlerin, özellikle kersetin, çeşitli inflamatuar süreçler ve bağışıklık fonksiyonları üzerindeki etkilerini araştırmış ve bazı flavonoidlerin, inflamasyonun başlangıç sürecini inhibe etmeye ve bağışıklık sistemini iyileştirmeye yardımcı olduğu gözlenmiştir.

Benzer şekilde, Hwang & Yen [110] ve Jager & Saaby [111] hesperidin, hesperetin ve naringenin gibi narenciye flavanonlarının kan-beyin bariyerini geçebileceğini ve nörodejeneratif hastalıklara müdahalede etkili bir rol oynayabileceğini öne sürmüşlerdir. Flavonoidlerin antidiyabetik aktivite ve yaşlanmayı geciktirmedeki rolü de bildirilmiştir [112-114].



Şekil 4.2. Çeşitli biyoaktivitelerdeki flavonoidlerin insan sağlığı ve tarımdaki rolünün toplu gösterimi. BChE, bütirilkolinesteraz ; AChE, asetilkolinesteraz; BACE-1, β aktif bölge bölünme enzimi - 1; NDM-1, New Delhi (Yeni Delhi) metallo-β-laktamaz-1; H1N1, haemagglutinin 1 neuraminidase 1 [90].

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kong ve arkadaşları (2021), altın nanopartiküller (NS-rGO/AuNP'ler) ile bağlanmış azot ve kükürt katkılı indirgenmiş grafen oksit elektrodu geliştirilmiştir. Hazırlanan NS-rGO/AuNP nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri taramalı geçirgen elektron mikroskobu (STEM), X-ışını kırınım (XRD) spaktroskopesi, Raman spektroskopesi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Bu modifiye elektrot ile 0,1 M pH 3 fosfat tamponu ortamında diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak rutin tayinini gerçekleştirmişlerdir. 0,2-1400 nM geniş bir çalışma aralığı ve uzun süreli kararlığa sahip NS-rGO/AuNP sensörü ile rutin'in yüksek hassasiyetli elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda rutin'in LOD değerini 0,067 nM olarak bulmuşlardır. Rutin'nin tayini için NS-rGO/AuNP modifiyeli elektrotu ile elde edilen sonuçların, yalın GO, NS-rGO ile elde edilen sonuçlardan daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir [115].

Niu ve arkadaşları (2018), siyah fosforen (BP) nanotabaka ile camsı karbon elektrodu modifiye etmişlerdir. Film ve stabilizatör olarak poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS) kullanılmıştır. BP'nin PEDOT:PSS ile kaplanmasıyla elde edilen kararlı bir nanokompozit (BP-PEDOT:PSS) kaplı camsı karbon elektrodu kaplanarak bir sensör elde etmiştir. Elde ettikleri yüzeyi, SEM, enerji dağılımlı spektrum (EDS) ve Raman spektrumu ile karakterize etmiştir. BP–PEDOT:PSS/GCE mükemmel elekritsel iletkenlik göstermiştir. Ayrıca etkin elektrot yüzey alanı, BP–PEDOT:PSS/GCE için 0,196 cm^2 olarak hesaplandığından, GCE'ten 8,34 kat daha büyük olduğu bulunmuştur. Elde edilen modifiye yüzey diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanarak rutinin pik akımı gözlenebilme sınırını 0,007 μmol L^{-1} olarak bulmuşlardır ve 0,02–15.0 μmol L^{-1} ve 15.0–80.0 μmol L^{-1} 'lik olacak şekilde iki doğrusal çalışma aralığı olduğunu belirtmişlerdir. Hazırlanan modifiye elektrodu, tablet numunelerinde iyi sonuçlarla uygulanmıştır [116].

Gong ve arkadaşları 2012, c- çok duvarlı karbon nanotüp (c- MWCNT) ile farklı sertliklerde kompozit kurşun kalem grafit (CPG) elektrotları (6H, 4H, 2H, F, HB, 2B, 4B, 6B ve 8B) modifiye etmişlerdir. Elektrokimyasal karakterizasyonları yapıl elektrotların yüzeyi c-MWCNT/CPGE, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve

elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca modifiye CPGE'deki yükeltgenme davranışları üzerinde DPV yöntemi kullanarak beş tip flavonoid incelenmiştir. Çalışmaların sonucunda yumuşak B CPGE'nin çapı ne kadar büyükse, odenli kolay elektronik transfer sağladığını, yani nicel analiz için gerekli olan daha yüksek akım yoğunluğunu o kadar iyi üretildiği bulunmuştur. Daha küçük çaplı H CPGE, kalitatif analiz için gerekli olan bir redoks sistemi için gereken tersinirliği sağladı da belirtmiştir. c-MWCNT/CPGE nin, elektron transfer hızını ve redoks tersinirliğini etkin bir şekilde geliştirdiğini bularak. 0,0 V ila 0,6 V potansiyel arlığında, pik genliğinin 25 mV, tarama hızının 20 mV/s olduğu şartlarda altında c-MWCNT/6B elektrotu, iyi seçicilik ve hassasiyet göstererek flavonoid tayini için kullanılmıştır [117].

Arvand ve arkadaşları yeni, basit ve düşük maliyetli bir voltametrik sensör camsı bir karbon elektrot (GCE) üzerine bir grafen oksit/kitosan (GO-Cs) nanokompozit tabakası kaplayarak elde etmişlerdir. Sentezlenen GO nanotabakalar ve GO-Cs nanokompozit FTIR, SEM ve TEM tekniklerle karakteriyle edilmiştir. Modifiye elektrotta rutinin elektrokimyasal davranışı incelenerek, GO-Cs nanokompozit filminin rutinin redoks pik akımını önemli ölçüde artırabileceğini gösterilmiştir. Modifiye elektrodun rutin için doğrusal çalışma aralığı 0,9 ile 90 μmol L^{-1}; LOD ise 0,56 μmol L^{-1} olarak bulunmuştur [118].

Literatürde, modifiye yüzeylerle rutin ve askorbik asitin (AA) birlikte tayini çalışmalarına da rastlanmaktadır. Örneğin, Peihong ve arkadaşları (2006) setiltrimetil amonyum bromür asetilen siyahı filmini macun elektrodu (ABPE) yüzeyinde polimerleştirerek hazırladıkları modifiye yüzey ile Rutin ve AA'yı ikinci dereceden türev lineer tarama voltametrisi (SDLSVs) yöntemi ile aynı anda tayin etmişlerdir. 0,1 mol L^{-1} HCl sulu çözeltisinde, hazırlanan modifiye elektrot, yalın ABPE ile karşılaştırıldığında rutin ve AA'ya karşı daha yüksek birikim verimliliği gösterdiğini ve AA ve rutinin pik akımlarını önemli ölçüde arttırdığını bulmuşlardır. Optimize edilmiş koşullar altında, doğrusal kalibrasyon aralıkları, AA için 2,0 μmol L^{-1} ila 1,0 mmol L^{-1} ve rutin için 6,0 nmol L^{-1} ila 0,1 μ mol L^{-1} bulmuşlar ve gözlenebilme sınırı değerlerini ise sırasıyla 1,0 μmol L^{-1} ve 4,0 nmol L^{-1} olarak şekilde tespit etmişlerdir. Bu modifiye elektrot, önceden kimyasal veya fiziksel ayrımlar olmaksızın seçilen farmasötik numunelerde AA ve rutinin doğrudan eşzamanlı tayini için uygulanmıştır. Ayrıca, CTAB/ABPE, iyi tekrarlanabilirlik ve yüksek stabilite avantajları sunduğunu belirtmişlerdir [119].

Yang ve arkadaşları (2010) altın nanopartiküller/etilendiamin/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye camsı karbon elektrodu hazırlamıştır. 0,1 mol L^{-1} fosfat tamponu ortamında geniş bir pH aralığında (pH 2-9) CV yöntemi kullanarak hazırladıkları modifiye elektrot (AuNPs/en/MWNTs/GCE) üzerinde etkili bir şekilde birikme olduğunu ve yaklaşık 487 mV ve 432 mV'da (SCE'ye karşı) bir çift redoks piklerinine oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada askorbik asit varlığında rutinin seçici tayinini yapmışlardır. Gözlenebilme sınırını $3,2\times10^{-8}$ mol L^{-1} olarak buldukları modifiye yüzey ile bileşik rutin tablet ve rutin tablet numunelerinde rutin tayin yapmışlardır [120].

Jianzhi Huang ve arkadaşları (2016), yaptıkları çalışmalarda camsı karbon elektrot yüzeyinde polifurfural film kaplaması elde etmişlerdir. Elektropolimerleştirme işlemi ile modifikasyonu gerçekleştirmek amacıyla. Britton Robinson (BR) destek elektroliti ortamın, kaplama sonrasında mirisetin ve rutin eş zamanlı tayinini yapmışlardır. Epa = 0,150 V ve Epa = 0,123 V luk potansiyelde mirisetin, Epa = 0,326 V ve Epa = 0,295 V luk potansiyelde ise rutin bir çift belirgin redoks piki elde üretmiştir. Pik akımlarının polifurfural film ile modifiyeli GCE'de ve yalın GCE'dekine kıyasla önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda doğrusal çalışma aralığını Mirisetin için 0,05-10 μmol dm^{-3} ve rutin için 0,001–10 μmol dm^{-3} olarak bulmuşladır. LOD değerlerini, Mirisetin için 10±0.5 μmol dm^{-3} ve rutin için 0,025±0,004 μmol dm^{-3} olarak tayin etmişlerdir. Modifiye ettikleri elektrotu, portakal suyu örneklerinde Mirisetin ve rutin doğrudan tayinine uygulamışlardır [121].

Balwinder Kaur ve arkadaşı (2014) yaptıkları çalışmada, Zr/Ti/Al içeren nanokristal metalosilikatlar sentezlemişlerdir. GCE modifiye edilmiş nanokristal metalosilikatlara dayalı enzimatik olmayan elektrokimyasal sensör, boflavin, rutin ve piridoksin eşzamanlı elektrokimyasal yükeltgenmesi hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot, anodik pik akımlarını önemli ölçüde artırarak riboflavin, rutin ve piridoksin 'nin DPV tekniği ile pH 7,0 fosfat tamponu ortamında, tarama hızı 20 mV s^{-1} ile yükeltgenmesine karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Çalışma sonucunda, Nano-Zr-ZSM-5 ile modifiye edilmiş GCE'nin, iyi stabilite, hassasiyet ve seçicilikte, diğer zeolitler ile modifiye edilmiş elektrotlara göre riboflavin, rutin ve riridoksin yükeltgenmesine karşı en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi sergilediğini göstermiştir. Modifiye yüzey, riboflavin, rutin ve riridoksin yükseltgenmesine elektrokatalitik etki göstermiş, sırsıyla 5 nM, 30 nM ve 30 nM

gözlenebilme sınırları ile 30 μmol L^{-1}- 500 μmol L^{-1}, 120 μmol L^{-1}-600 μmol L^{-1} ve 120 μmol L^{-1}-600 μmol L^{-1} doğrusal çalışma aralığında tayinine olanak sağlamıştır [122].

Karabiberoğlu ve arkadaşları (2018), yaptıkları çalışmalarda grafen oksit kompozit ile birleştirilmiş nikel nanopartiküller ile camsı karbon elektrodu kaplayarak yeni bir elektrot (Ni-GO/GCE) hazırlayarak rutinin hassas ve seçici tayini için kullanmışlardır. Hazırlanan elektrotların yüzey morfolojisi, yüzey kimyası ve iletkenliği, taramalı elektron mikroskobu SEM, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), XPS ve EIS ile karakterize edilmiştir. Ni-GO/GCE üzerinde rutinin elektrokimyasal davranışı döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak yapılarak ve kare dalga voltametri (SWV) tekniği ile de rutin tayini yapılmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, rutinin anodik pik akımının (Ipa) iki doğrusal çalışma aralıktaki derişim ile orantılı olduğu gösterilmiştirm($1{,}1\times10^{-8}$–$1{,}0\times10^{-6}$molL^{-1} ve $2{,}2\times10^{-6}$–$1{,}5\times10^{-5}$ mol L^{-1}) Geliştirilen elektrot ile $3{,}2\times10^{-9}$molL^{-1} 'lik düşük bir gözlenebilme sınırı elde edilmiştir [123].

D'Souza ve arkadaşları (2019), yaptıkları çalışmalarda indirgenmiş grafen oksit (ZnO-rGrO) ve Prusya mavisi (PB) üzerinde biriken çinko oksit nanoparçacıklarının yeni bir bileşimine dayanan karbon macunla modifiye edilmiş damla döküm ile bir biosensör (ZnO-rGrO-PB/MCPE) yapılmıştır. ZnO-rGrO'nun yüksek yüzey alanı ve PB'nin elektrokatalitik özelliği, Rutin'in yükeltgenmesinin artığını göstermiştir, ZnO-rGrO ve PB'nin karbon macun elektrotu (CPE) üzerinde birikmesini karakterize için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılmıştır. ZnO-rGrO-PB/MCPE'nin arayüzdeki yük transferi yeteneği, EIS ile belirlenmiştir. Rutinin standart ekleme yöntemi kullanılarak meyve suyu numunelerinde rutin analizinde ZnO-rGrO-PB/MCPE elektrodunun iyi tekrarlanabilirlik, kararlılık, seçicilik ve hassasiyet gösterdiği bulunmuştur[124].

Yuan ve arkadaşlarının (2021) yaptıkları çalışmada, moleküler baskılı bir polimer/Au nanopartiküller-MoS_2-grafen/GCE sensörü üretilmesi Au nanoparçacıkları-MoS_2-grafen kompoziti (AuNPs-MoS_2-GN) hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Grafen, MoS_2 nanoflower'ın (NF) büyümesi için verimli bir matris görevi gördüğü ve MoS_2 NF'nin kenarlarının daha sonra AuNP'leri tuttuğu anlaşılmıştır. AuNPs-MoS2-GN kompoziti geniş bir spesifik yüzey alanına, iyi iletkenliğe ve yüksek katalize sahip ve rutine mükemmel elektrokimyasal cevap gösterdiği bulunmuştur. Optimize edilmiş koşullar altında sensörün

gözlenebilme sınırını olarak 4 nmol L^{-1} ve geniş bir algılama aralığı (yani 0,01–45,0 μmol L^{-1}) ettikleri modifiye yüzey ile biloba, karabuğday çayı ve rutin tablet örnekleri analizi yapmışlardır [125].

Swamy ve arkadaşları (2021), yaptıkları çalışmada rutinin GNR'ler kullanılarak tespiti ve elektro-analizi için bağlayıcı içermeyen ve enzimatik olmayan bir sensör hazırlanmıştır. GNR'ler ilk önce çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWCNT'ler) oksidatif bir ortamda kimyasal olarak açılarak sentezlenmiş ve daha sonra Gr/GNRs sensörünü elde etmek için grafit (Gr) elektrot üzerine dökülmüştür. Geliştirilen sensör, CV tekniği kullanılarak rutin için iyi tanımlanmış bir çift redoks piki ile 0,1 mM pH 7,0 fosfat tamponlu tuz ortamında (PBS) rutin yükseltgenmesinee karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Optimum şartlar olarak pH=5, tarama hızı 5 mV/s ve pik genişliği 50 s, pik yüksekliği 25 mV bulunarak LOD değeri 7,862 nM elde edilmiş ve iki tane doğrusal çalışma aralığı 32–100 nM ve 100–1000 nM için regresyon katsayıları sırasıyla $R^2 = 0.8964$ ve 0.991 bulunmuştur [126].

Jaouhari ve arkadaşları (2020), yaptıkları çalışmada yeni bir molekül başkılanmış polimer (MIP) ile GCE/rGO/ZIF-8/MIP elektrodunu hazırlamak için zeolitik imidazolat çerçevesinin (ZIF-8) ve camsı karbon elektrotu (GCE) ile modifiye edilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozitinin yüzeyinde dekorasyon yapmışlardır. GCE/rGO/ZIF-8/MIP elektrot yüzeyinin bileşimini ve morfolojisini değerlendirmek için XRD, FT-IR, BET ve SEM gibi spektroskopik ve mikroskobik analizler kullanılmıştır. Elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu, (CV) ve EIS ile yapılmıştır. Optimum koşullar, MIP sensörü geniş bir doğrusal çalışma aralığı ve düşük gözlenebilme sınırının yanı sıra iyi tekrarlanabilirlik, kararlılık ve seçicilik göstererek ve portakal suyunda ve rutin tabletinde tayini için başarıyla kullanılmıştır [127].

Bahareh Davarnia ve arkadaşları (2020), yaptıkları çalışmada rutin tayini için Ag nanopartikül ve 1-bütil-3-metil imidazolyum bromür (1B3MIBr) karbon pasta elektrot (Ag/NP/1B3MIBr/CPE) amplifiye edilmiş sensör üretmişlerdir. Rutin elektro-yükeltgenmesi Ag/NP/1B3MIBr/CPE yüzeyinde DPV yöntemi kullanılarak 0,4 V'luk bir potansiyelde meydana geldiğinden ve bu değerin kaplanmamış CPE'den az da olsa pozitif olduğu bulunmuştur. Rutinin difüzyon sabiti kronoamperometri, tekniği kullanılarak 5,0 $\times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} bulunmuştur. Modifiye edilen elektrodu %98,61-102,24 geri kazanım aralığı

ile gerçek bir numune olarak siyah çayda rutin tayininde iyi sonuçlarla uygulamışlardır [128].

Feng Gao ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, karbon iyonik sıvı elektrodu grafen filmi ile kaplamışlardır, Elde edilen elektrot, elektrot yüzeyinde oldukça iletken GR film oluşumu nedeniyle iyi bir elektrokimyasal performans sergilemiştir. Rutin elektrokimyasal davranışı pH 2,5 fosfat tamponu ortamında DPV yöntemi kullanarak incelenmiştir. Seçilen koşullar altında, indirgenme pik akımı kullanarak, gözlenebilme sınırı 24,0 nmol L^{-1} olan ve 0,070 ila 100,0 nmol L^{-1} çalışma aralığında rutin tayini yapılabildiği bulunmuştur [129].

6. DENEYSEL KISIM

6.1. Materyal ve Yöntem

6.1.1. Cihazlar

Araştırmalarda kullanılan materyal ve yöntemlerin kısa bir özeti, modifiye elektrotların üretimi için genel yöntem bu bölümde açıklanmıştır. Genel reaktifler ve araştırmalarda kullanılan aletlerle ilgili ayrıntılar bu bölümde belirtilmektedir.

Hazırlanan modifiye yüzeyleri incelemek için elektrokimyasal çalışmada çeşitli cihazlar kullanılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda listelenmiştir; Dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi tüm elektrokimyasal ölçümler; PC arabirimine bağlı üç elektrot sistemli hücre standına sahip Electrochemical WorkStation CHI 660B elektrokimyasal analiz cihazında yapılmıştır.

Seçilen örneklerin FTIR spektrumlarını elde etmek için, bir KBr pellet elmas içeren bir Thermo Scientific Nicolet IS5 spektrofotometresi kullanılmıştır.

Yalın ve modifiye elektrot yüzeylerinin morfolojik özellikleri, 10^{-7} mbar'ın altındaki basınçlarda XPS ölçümleri için Thermo K-Alpha spektrometresi kullanılmıştır, ışını kaynağı olarak Al Kα (monokromatik) X-ışınları kullanılmıştır. Tüm veri işlemleri için CasaXPS yazılımı kullanılmıştır.

SEM analiz için 10 kV'da bir SEM (Taramalı elektron mikroskobu, model JEOL JSM - 6064 LV (Japonya)) cihazı kullanılmıştır.

UV-GB ölçümleri için bir Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi ve bir kuvars hücre kullanılmıştır (optik yolun uzunluğu 1,0 cm'dir).

A Thermo marka Orion 5 Star modeli dijital pH metre, çözeltilerin pH'ını ölçmek için kullanılmıştır.

6.1.2. Çalışmalarda kullanılan kimyasal reaktifler ve saflık dereceleri

Bu çalışmada kullanılan ve aşağıdaki kimyasal reaktifler analitik reaktif derecesindedir. Kimyasallar Sigma-Aldrich, Fluka, organic ACROS, Fluoro Chem, Alfa Aesar, Carlo ERBA veya Merck'ten satın alınmıştır ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Çizelge 6.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve saflık dereceleri

Kimyasal Maddelerin İsimleri	Formülü	Reaktif saflık derecesi
Rutin	$C_{27}H_3O_{16}$	Analitik
Luteolin	$C_{15}H_{10}O_6$	Analitik
Morin	$C_{15}H_{10}O_7$	Analitik
Kuarsetin	$C_{15}H_{10}O_7$	Analitik
8-Nitrokinolin	$C_9H_6N_2O_2$	Analitik
2-Merkaptobenzotiyazol	$C_7H_5NS_2$	Analitik
Fenol	C_6H_6O	Analitik
p-Nitrofenol	$C_6H_5NO_3$	Analitik
Asetonitril	CH_3CN	HPLC
Sodyum tetrafloroborat	$NaBF_4$	Analitik
Tetrabütilamonyum tetrafloroborat	NB_4BF_4	Analitik
Lityum perklorat	$LiClO_4$	Analitik
Sülfürik asit	H_2SO_4	HPLC
Sodyum hidroksit	NaOH	Analitik
Potasyum klorür	KCl	Analitik
Ürik asit	$C_5H_4N_4O_3$	Analitik
Dopamin	$C_8H_{11}NO_2$	Analitik
Askorbik asit	$C_6H_8O_6$	Analitik
Potasyum ferrosiyanür	$K_4Fe(CN)_6$	Analitik
Potasyum ferrisiyanür	$K_3Fe(CN)_6$	Analitik
Gümüş nitrat	$AgNO_3$	Analitik
Borik asit	H_3BO_3	Analitik
Asetik asit	CH_3COOH	Analitik
Ferrosen	$C_{10}H_{10}Fe$	Analitik
N_2 gazı	N_2	% 99,999
Fosforik asit	H_3PO_4	Analitik
Sodyum asetat	$C_2H_3NaO_2$	Analitik
Monosodyum fosfat	NaH_2PO_4	Analitik
Dibazik sodyum fosfat	Na_2HPO_4	Analitik
Gukoz	$C_6H_{12}O_6$	Analitik

6.1.3. Kullanılan standart stok çözeltilerin hazırlanması

Çözeltiler deiyonize kullanılarak hazırlanmıştır ve her kullanımdan önce taze hazırlanmıştır. Kullanılan reaktifler ve hazırlanış biçimleri aşağıda açıklandığı şekildedir:

Bu çalışmada, yüzey modifikasyonunda kullanılan 2-Merkaptobenzotiyazol derişimi $1{,}0\times10^{-3}$ M olacak şekilde 0,1 M TBATFB içeren MeCN çözeltisinde hazırlanmıştır.
8-Nitrokinolin yüzey modifikasyonda derişimi $1{,}0\times10^{-3}$ M olacak şekilde etanol çözeltisinde hazırlanmıştır.

Fosfat tamponlu sulu çözeltileri (PBS), potasyum dihidrojen fosfat, NaHPO4 (6,8 g/L), disodyum monohidrojen fosfat dihidrat, $Na_2HPO_4.2H_2O$ (8,8 g/L) ve potasyum klorür, KCl (0,75 g/L) kullanılarak hazırlanmış ve daha sonra pH, 0,1 M HC1 veya 0,1 M NaOH çözeltilerinin eklenmesiyle ayarlanmıştır.

10^{-3} M rutin çözeltisi: 0,0061 gram $C_{27}H_{30}O_{16}$ (M_A= 610.5 g/mol, Merck) tartılarak, rutin stok çözeltisi (1 mM) günlük olarak diyonize su ve metanol (1:3) karışımı içinde hazırlanmıştır

0,1 M NaOH çözeltesi hazılamak için yaklaşık 0,4 gram NaOH bir miktar saf suda çözüldükten sonra çözelti 100 mL‟ye tamamlanmıştır. Bu çözeltiden seyreltmelerle değişik pH'larda çözeltiler elde edilmiştir. Tampon çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır.

0,1 M HCl çözelti saf suya derişik HCl (%37, d:1,186 g/mL,) eklenerek elde edilmiştir. Tampon çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır.

0,1 M KCl çözeltisi: 0,7455 g KCI hassas terazide tartılarak 100 mL saf suda çözülmüştür.

CV deneyi ile karakterizasyonlarda kullanılan redoks problarının derişimi $1{,}0\times10^{-3}$ M'dır. ferrisiyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$) çözeltisi ise, 0,1 M KCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.
EIS deneylerinde kullanılan ferrisiyanür/ferrosiyanür çözeltisi: Her iki türün de derişimi $1{,}0\times10^{-3}$ M olacak şekilde $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ karışımı 0,1 M KCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 tamponu: 3,683 gram $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 2,734 gram $Na_2HPO_4.7H_2O$ alınarak 500 mL tampon çözeltisi hazırlandı. pH metre ile ölçelerek ve NaOH /HCl çözeltileri ekleyerek farklı pH'lar da tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Britton-Robinson tamponu: 2-12 pH aralığında hazırlanabilir. Bu çözelti, 0,23 mL CH_3COOH, 2,7 mL derişik H_3PO_4 (%96 (m/m), d:1,89 g/mL) ve 2,5 g H_3BO_3 'ün karışımının saf suda çözülüp hacminin 0,1 litreye tamamlanması ile elde edilmiştir ve pH'sı yaklaşık 1,5 civarındadır. BR çözeltilerinin pH'ları, üzerine 0,1 M NaOH ilave edilerek istenilen değerlere ayarlanmıştır.

Azot gazı

Modifikasyon işlemi ve tayin için yapılan her bir çalışmadan önce, oksijene ait indirgenme pikinin çalışmalara bozucu etki etmemesi için, oksijenin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla inert bir gaz olan azot gazı kullanılmıştır. Azot gazı HABAŞ firmasından temin edilmiştir. Destek elektrolitten oksijenin giderilip giderilmediğini araştırmak üzere deneyler yapılmış sonuçta 10 mL çözeltide 10 dakikadan sonra oksijene rastlanmamıştır.

Saf su

Çözeltilerin hazırlanmasında, cihaz ve elektrotların temizlenmesinde Human Corporation firmasına ait saf su cihazından elde edilen saf su (18,3 MΩ) kullanılmıştır.

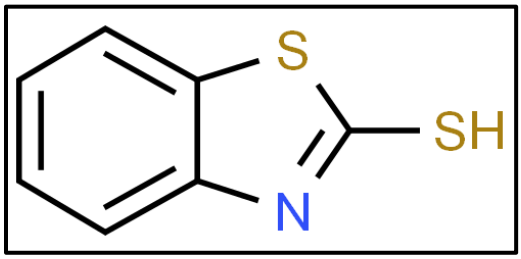
6.1.4. Çalışmada kullanılan modifiye edici maddelerin yapıları ve özellikleri

Bu tez çalışması kapsamında KGE yüzeyini kaplamak amacıyla 2-merkaprobenzotiyazol ve 8-nitrokinolin kullanılmıştır. Bu moleküllerin fiziksel özellikleri kısaca aşağıda açıklanmaktadır.

2-Merkaptobenzotiyazol:

2-MBT ile gösterilen ve yüzeyi kaplamak amacıyla kullanmış olduğumuz maddelerden biri 2-merkaprobenzotiyazol'dur. 2-MBT'un molekül yapısı Şekil 6.1'de verilmiştir. Molekül

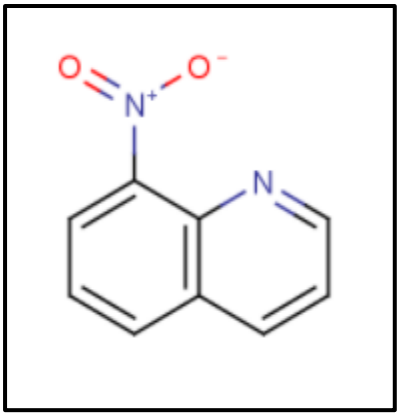
formülü $C_7H_5NS_2$, molekül ağırlığı 167,3 g/mol, erime noktası 177–181 °C, parlama noktası 243 °C. Rengi açık sarı, çözücüleri TBATFB içeren MeCN.



Şekil 6.1. 2-MBT molekül yapısı

8-Nitrokinolin:

Kısaca 8-NQ ile gösterilen ve yüzeyi kaplamak amacıyla kullanmış olduğumuz maddelerden biri 8-Nitrokinolin'dir. 8-NQ 'in molekül yapısı Şekil 6.2'de verilmiştir. Molekül formülü $C_9H_6N_2O_2$ molekül ağırlığı: 174,16 g/mol, erime noktası 89 - 91 °C, kaynama noktası 323 °C (20 mmHg). Ten rengi. Çözücüleri etanol, etil eter, benzen, kloroform ve seyreltik asittir.



Şekil 6.2. 8-NQ molekül yapısı

6.2. Kullanılan Elektrotlar ve Elektrot Temizliği

Üç elektrotlu hücre sistemlerinde kullanılan elektrotlar;

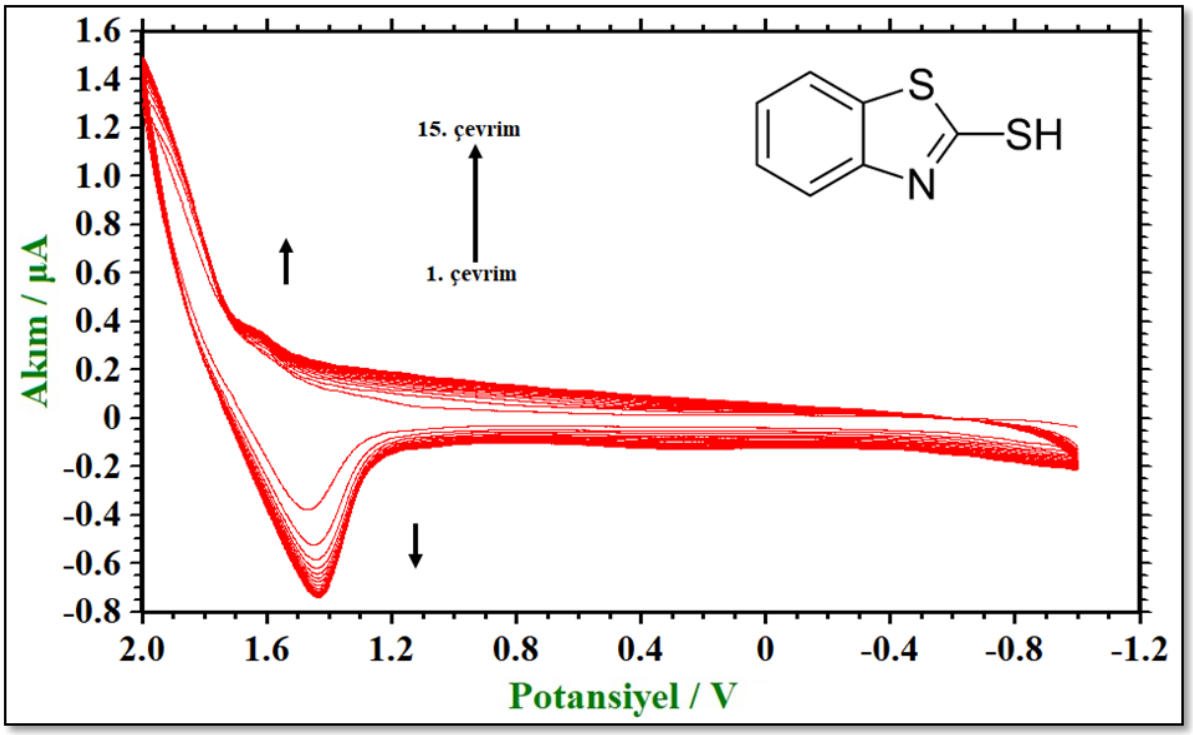
- Ag/Ag+ referans elektrotu (BAS Model MF-2052), sulu olmayan ortam çalışmaları için referans elektrot olarak kullanılmıştır.
- Ag/AgCl referans elektrotu (BAS Model MF-2063) (3 M KCl çözeltisine batırılmış Ag teli) sulu ortam çalışmalarında referans elektrot olarak kullanılmıştır.
- Platin tel elektrot (BAS Model MW-1032) yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır.
- Çalışma elektrodu olarak; 2B serili kalem grafitin uzunluğu ve çapı sırasıyla 9,0 cm ve 2,0 mm olan kalem grafit elektrodu kullanılmıştır. KGE, temiz bir kâğıt üzerinde hafif bir şekilde zımparalandıktan sonra saf su ile yıkanmış ve sonra teflon bant ile sıkıca sarılarak hazırlanmıştır.

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Elektrot Yüzeylerinin Hazırlaması

7.1.1. 2-MBT/KGE modifiye yüzeyin CV yöntemi ile hazırlanması

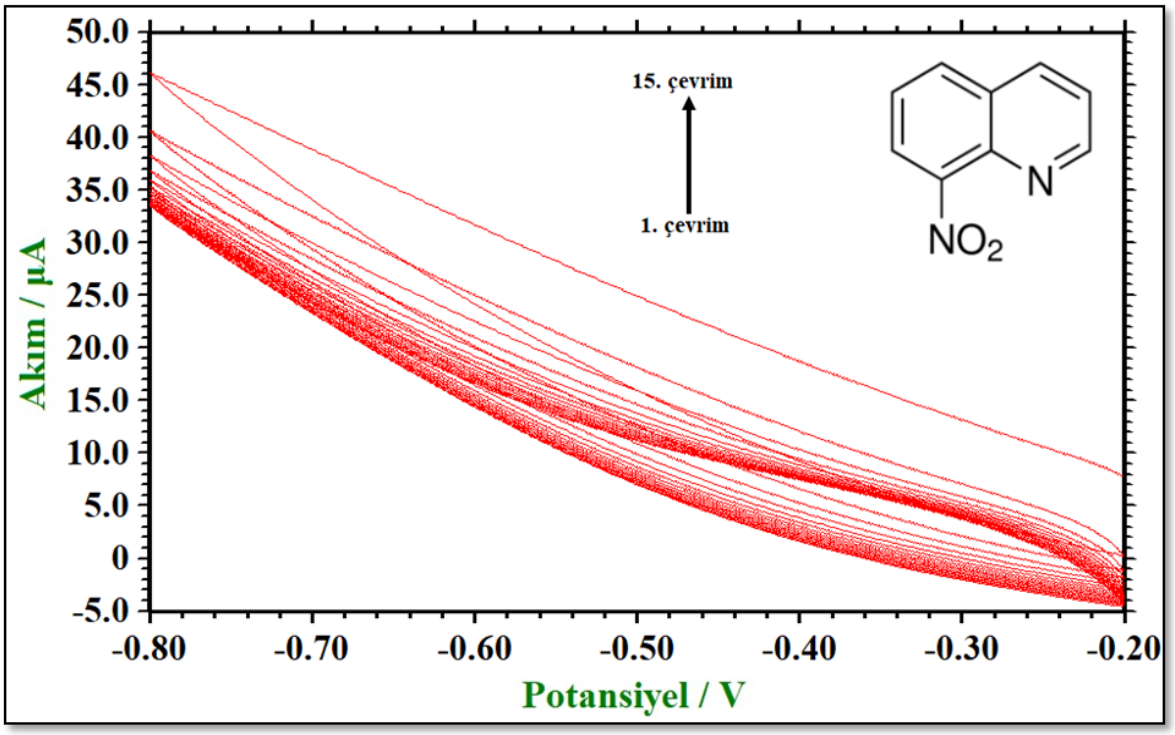
KGE'nun yüzey kaplaması için 2-MBT susuz ortam olan 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril çözeltisinde $1{,}0\times10^{-3}$ M derişiminde çözülmüştür. KGE elektrot hazırlanan çözeltiye daldırılmıştır. Tarama hızı 100 mVs^{-1} olarak seçilmiştir. $Ag/AgNO_3$ referans elektrodu ve Pt karşıt elektrodu olarak kullanılmıştır. 2-Merkaptobenzotiyazolun maddenin KGE elektrot yüzeyine bağlanması işlemi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla yapılan frekans ve döngü sayısı çalışmaları sonuçlarına dayanarak ve CV yöntemi kullanılarak -1 V ile +2 V potansiyel aralığında 15 çevrim sonucunda Şekil 7.1'de 2-MBT molekülünün kaplanmasıyla yüzeyin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir ve 2-merkaptobenzotiyazol modifiye KE yüzeyi 2-MBT/KGE olarak adlandırılmıştır.



Şekil 7.1. $1{,}0\times10^{-3}$ 2-MBT molekülünü 0,1 M TBATFB içeren MeCN çözeltesinde yüzeyin modifikasyon voltamogramı

7.1.2. 8-NQ/ KGE modifiye yüzeyin CV yöntemi ile hazırlanması

8-Nitrokinolin/KGE yüzeyi hazırlamak için, 8-nitrokinolin (8-NQ) etanol içerisinde derişimi $1{,}0\times10^{-3}$ M olacak şekilde çözülmüştür. KGE elektrot hazırlanan çözeltiye daldırılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/Ag^{+} (0,01M) organik ortam referans elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır. Yapılan frekans ve döngü sayısı çalışmaları sonuçlarına dayanarak -0,2 V ile -0,8 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile CV yöntemi kullanılarak 15 döngü sonucunda Şekil 7.2'de 8-NQ molekülünün kaplanmasıyla yüzeyin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.2. $1{,}0\times10^{-3}$ M 8-NQ molekülünün içeren etanol ortamında KGE yüzeyin modifikasyon voltamogramı

7.2. Modifiye Yüzeylerin Elektrokimyasal Tekniklerle Karakterizasyonu

Elektrokimyasal karakterizasyonda, redoks problar yardım ile CV teknikle elektrot yüzeyinin modifiye olup olmadığına karar verilebilmektedir. Redoks problar yalın elektrot yüzeyinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahipken, modifiye elektrot yüzeyinde elektron transfer kinetikleri değişmekte ve böylelikle elektrokimyasal davranışları yalın ve

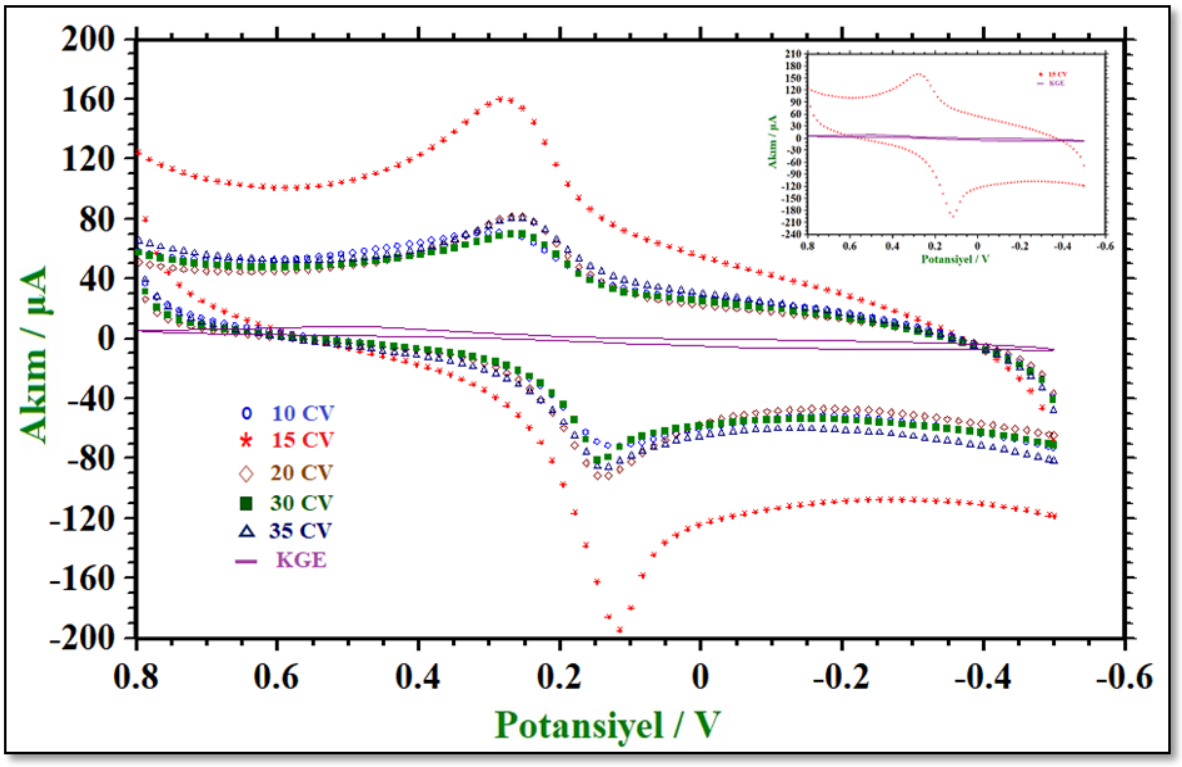
modifiye yüzey arasında birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Bu farklılıklar, bazen ise benzerlikler bize yüzeyin kaplanıp kaplanmadığı hakkında bilgi verebilir.

7.2.1. 2-MBT/KGE modifiye yüzeyin redoks probları ve CV tekniği kullanılarak karakterizasyonu

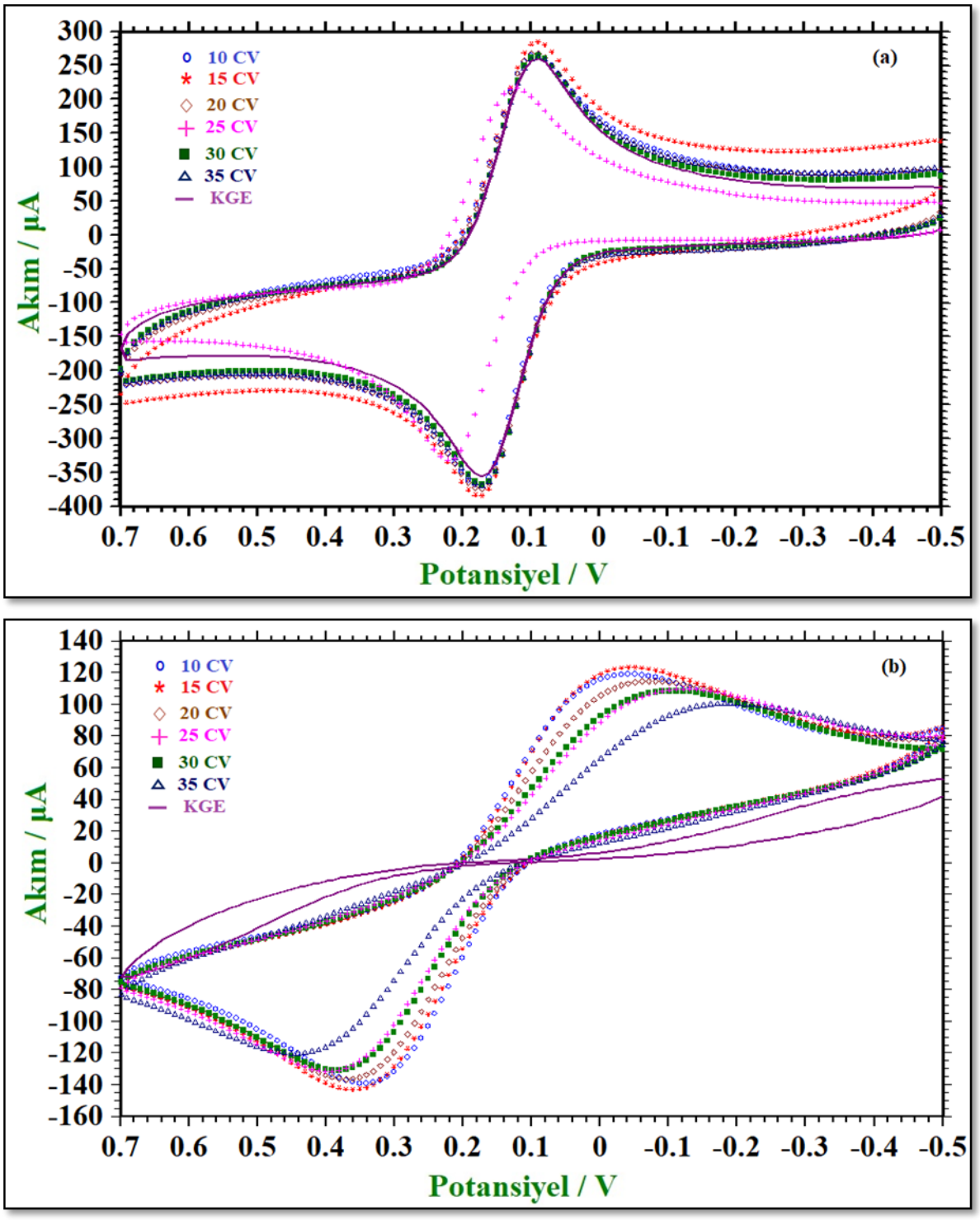
Bu çalışmada karakterizasyon, ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks problarını kullanılarak CV tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Ferrisiyanür/ferrosiyanür testi 2-MBT maddesiyle sırasıyla 10, 15, 20, 30, 35 döngü ile modifiye edilmiş KGE elektrotlar ile yapılmıştır. Modifiye edilen yüzeylerin karakterizasyonu 0,1 M KCl'de çözülmüş $1{,}0\times10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ ile ve -0,5 V ile +0,8 V potansiyel aralığında pozitif taramayla yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 7.3'de görüldüğü gibidir. 15 döngü ile kaplı elektrot ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks probunda diğer döngü sayıları ile kaplı elektrotlara kıyasla elektron transferini daha yüksek oranda engellememiştir. Bu durum bize, 15 döngüde yüzeydeki kaplanma miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir.

7.2.2. 8-NQ/KGE modifiye yüzeyin redoks probları ve CV tekniği kullanılarak karakterizasyonu

Bu çalışmada, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 döngü ile kaplama işlemleri yapılmış ve ferrosen-ferrisiyanür testlerinde en uygun kaplama sayısı 15 döngü olarak bulunmuştur. Ferrosen çözeltisi, 0,1 M TBATFB içeren asetonitril'de $1{,}0\times10^{-3}$M olarak şekilde ferrosenin çözülmesiyle hazırlanmıştır. Yüzeylerin karakterizasyonu -0,5V ile +0,7 V potansiyel aralığında pozitif taramayla yapılmıştır (Şekil 7.4.(a)). Ferrisiyanür testi (Şekil 7.4(b)), 0,1 M KCl'de çözülmüş $1{,}0\times10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ ile yapılmıştır. CV tarama aralığı 0,7-(-0,5) V olarak seçilmiştir.



Şekil 7.3. 2-MBT/KGE ve KGE yüzeylerin, $1{,}0\times10^{-3}$M ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks 0,1 M KCI çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları



Şekil 7.4. 8-NQ/KGE ve KGE yüzeylerin, a) $1{,}0\times10^{-3}$ M Ferrosenin 0,1 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde b) $1{,}0\times10^{-3}$ M Ferrisiyanürün 0,1 M KCI çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Elde edilen voltamogramlar Şekil 7.4'de görüldüğü gibidir. Redoks problarının pik akımları 15 döngüye kadar yükselip daha sonra azalmaya başlamıştır. Bunun nedeni, kaplama maddesinin bu döngüden sonra yüzeyden sıyrılması olabilir, ayrıca 15 döngü ile

kaplı elektrot ferrosiyanür ve ferrosen redoks probunda diğer döngü sayıları ile kaplı elektrotlara kıyasla elektron transferini daha yüksek oranda engellememiştir. Böylece, en uygun kaplama sayısı olarak 15 döngüye karar verilmiştir.

7.2.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin karakterizasyonu

Elektrokimyasal impedans spekstroskopisi deneyleri, $1{,}0\times10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ ve $1{,}0\times10^{-3}$ M $K_4Fe(CN)_6$ karışımını içeren 0,1 M KCI destek elektrolit ortamında yapılmıştır. Deneyler 0,05 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 5 mV dalga genlikli bir doğru akım gerilimi uygulanarak, ferrosiyanür/ferrisiyanür redoks probunun formal potansiyeli olan 0,215 V'da oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir [130].

KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları kullanılarak belirtilen ortam ve şartlarda elde edilen kompleks düzlem impedans Şekilleri (Nyquist Şekilleri) Şekil 7.5(a) ve Şekil 7.5 (b) ve Şekil 7.5(c)'de verilmiştir. $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ sistemi için, Şekil 7.5(a)'de KGE ve Şekil 7.5(b)'de 2-MBT/KGE elektrot yüzeylerinde Nyquist Şekillerinin farklı olduğu gözlenmiştir. Nyquist Şekillerinden, KGE elektrodun 2-MBT ve 8-NQ ile kaplanması sonucunda yarım dairenin çapının arttığı görülmektedir. Bunun anlamı kaplama işlemi sonucunda yüzeydeki yük transfer direncinin artmasıdır [131].

Simülasyon yaklaşımı, gerçek değere en yakın yük transfer direncini bulmanın en iyi yoludur. Modifiye edilmiş yüzeyin yük transfer direnci, çözelti direnci, yüzeyin kapasitif ve difüzyon direnci özelliği gibi birçok özelliği, kaplanmış yüzeyi temsil edebilen teorik bir elektrik devresi ile deneysel değerler karşılaştırılarak belirlenebilir.

<u>EIS yöntemi ile 2-MBT/KGE karakterizasyonu</u>

KGE'nin Nyquist grafiğinde daha yüksek frekansta daha yüksek bir yarım daire gözlemlenmesi, elektron transferinin yavaş olduğunu ve elektrokimyasal algılama yeteneğinin düşük olduğunu gösterir [132]. Ancak, 2-MBT/KGE'de elektronik iletkenlik sağlaması ve yük aktarımını arttırması nedeniyle daha küçük bir yarım daire gözlemlenmiştir. Ayrıca, 2-MBT/KGE'de elektrokimyasal difüzyon elektrokimyasal olaylar nedeniyle neredeyse Warburg doğrusu gözlenmiştir. Şekil 7.5(a) ve 7.5(b)'de

görüldüğü gibi elektrot/çözelti arayüzünü modellemek için uydurma eşdeğer devreler kullanılmıştır. Aşağıdakilerden oluşan bir eşdeğer devre gösterilmiştir: Rs, elektrolit direnci; Q ve n, sabit faz elemanı (CPE) için parametrelerdir; W, Warburg impedansı ve Rct, yük transfer direnci. 2-MBT/KGE'de Rct değerinin düştüğü bulunmuştur Çizelge7.1. Yalın KGE büyük bir yarım daire gösterdi ve dolayısıyla 2-MBT/KGE'den daha yüksek Rct. Nyquist Şekilleri, 2-MBT/KGE'nin (20 Ω) Rct değerinin, yalın KGE (9500 Ω) ile karşılaştırıldığında biraz düşük bir değere kaydığını göstermiştir. Bu, 2-MBT/KGE'nin yüzeyindeki yüksek arayüzey elektron transfer hızını göstermiştir. EIS deneyi, 2-MBT/KGE'nin yüksek iletkenliğinin, yalın KGE'ye kıyasla elektrot/çözelti arasında yük transferini ve Rutin yükeltgenmesine yönelik yüksek yük transfer kapasitesini kolaylaştırdığını ortaya koymuştur[133].

Çizelge 7.1. KGE ve 2-MBT/KGE yüzeyleri için impedans parametreleri

Randles'ın Eşdeğer Devre Elemanları	R_s(Ω)	R_{ct}(Ω)	Q (µS)	W (mS)	n
2-MBT/KGE	137	20	0,05	2,46	0,99
KGE	200	9500	2	0,048	0,74

EIS yöntemi ile 8-NQ /KGE karakterizasyonu

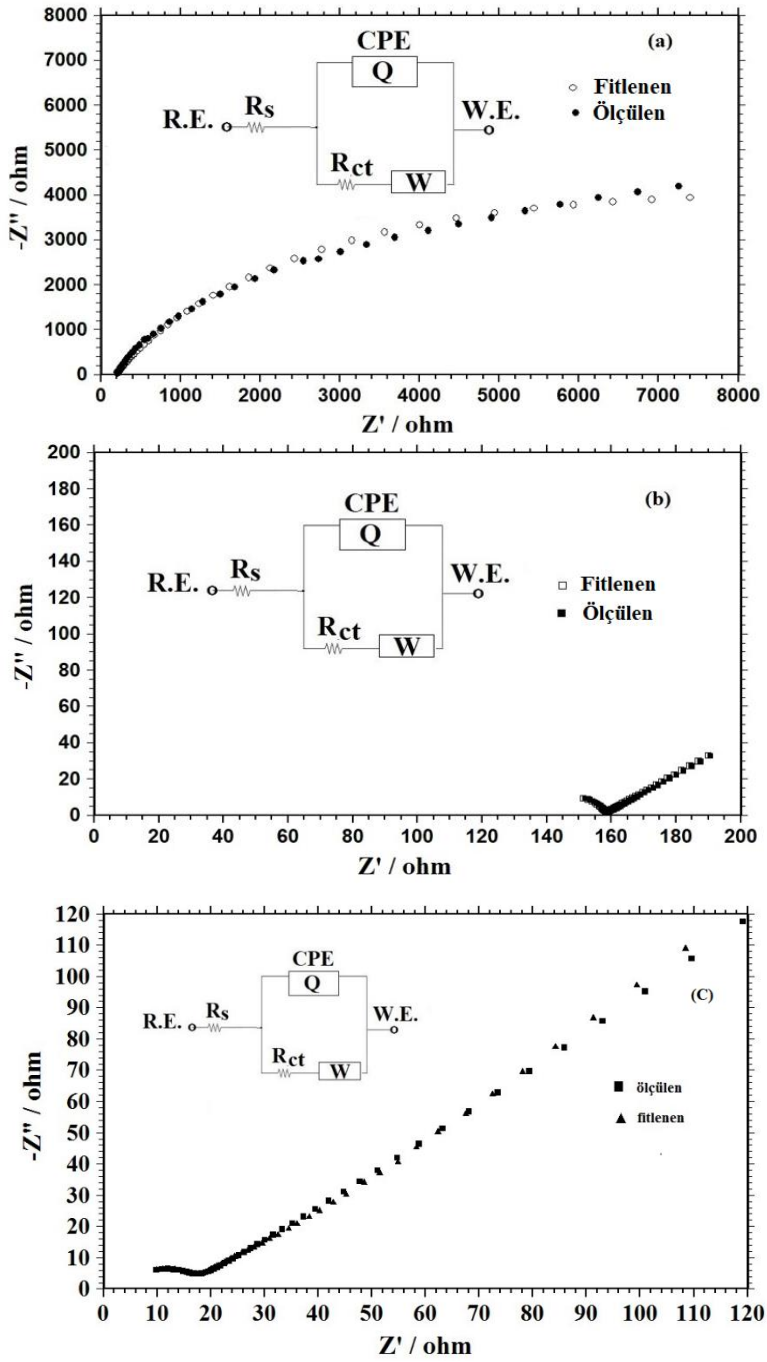
Şekil 7.5 (c)'de görüldüğü gibi, 8-NQ/KGE için yüksek frekans değerlerinde elektron transferi ile sınırlı işlemlerde yarım daire gözlenirken; düşük frekans bölgelerinde ise difüzyon elektrokimyasal olaylar nedeniyle Warburg doğrusu gözlenmiştir [134]. KGE yüzeyinde ise yarım daire açılmıştır ve dirençte artış gözlenmiştir. KGE elektrot yüzeye bir molekülün bağlamasından dolayı dirençte artmış beklenen bir durumdur.

Bu eğrilerden görüldüğü üzere, 8-NQ/KGE yüzeyinde $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin yük transfer hızı oldukça yüksek iken, Rct değerindeki artış ile KGE yüzeyinde elektron aktarım hızında yavaşlama söz konusudur. Uygun eşdeğer devre modeli KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerin Nyquist Şekilleri simüle edilerek Şekil 7.5 (a) ve Şekil 7.5 (c)' de verildiği gibi oluşturulmuştur. Bu şekilde devre elemanlarının teorik olarak değerleri bulunmuştur.

Şekil 7.5 (c)'de verilen eşdeğer devre modelinde, Rs, elektrolit direnci; Q ve n, sabit faz elemanı (CPE) için parametrelerdir; W, Warburg impedansı ve Rct, yük transfer direnci simgelemektedir [135]. KGE için Rct (10,08 Ohm) iken; KGE için (9,5 kOhm) olarak bulunmuştur. Modifiye yüzeyde Rct değerindeki düşük bir değere kaydığını göstermiştir, Bu, 8-NQ/KGE'nin yüzeyindeki yüksek arayüzey elektron transfer hızını göstermiştir. EIS deneyi, 8-NQ/KGE'nin yüksek iletkenliğinin, yalın KGE'ye kıyasla elektrot/çözelti arasında yük transferini ve Rutin yükeltgenmesine yönelik yüksek yük transfer kapasitesini kolaylaştırdığını ortaya koyduğu anlaşılmıştır [133].

Çizelge 7.2. KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyleri için impedans parametreleri

Randles'ın Eşdeğer Devre Elemanları	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	Q (µS)	W (mS)	n
8-NQ/KGE	74,387	10,08	0,1831	0,75	0,98
KGE	200	9500	2	0,048	0,74



Şekil 7.5. a) Yalın KGE b) 2-MBT/KGE ve c) 8-NQ/KGE yüzeylerin $1{,}0\times10^{-3}$ M $[Fe(CN)6]^{3-/4-}$redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafiği, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları

7.3. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Yüzeylerinin Spektroskopik ve Mikroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

7.3.1. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonu

2-MBT/KGE

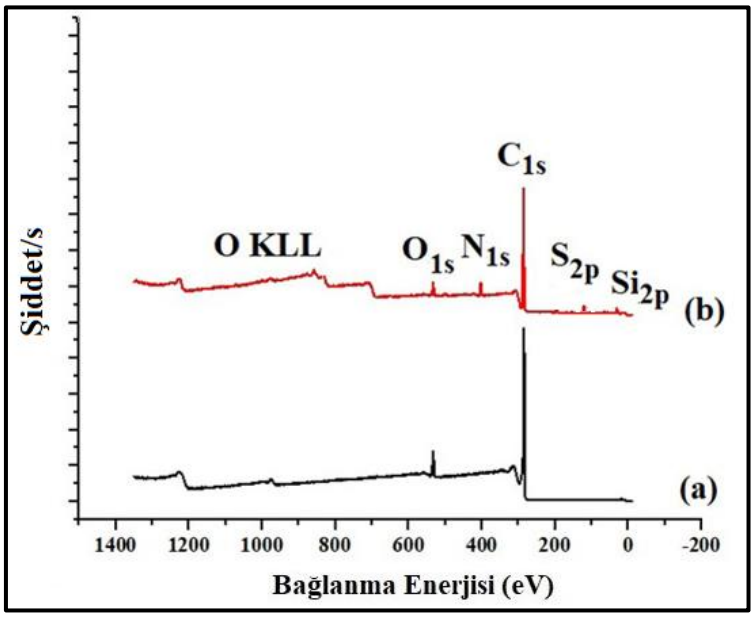
KGE ve 2-MBT/KGE'nin kimyasal durumlarını ve yüzey bileşimlerini incelemek için XPS deneyleri yapılmıştır. 2-MBT/KGE'nin XPS spektrumu Şekil 7.6 (b)'de gösterilmiştir. 2-MBT molekülünün yapısından dolayı C_{1s} (284.8 eV), N_{1s} (399.0 eV) ve S_{2p} (164.1eV) elementlerini gösterir. Şekil 7.6 (a)'da gösterildiği gibi, yalın KGE yüzeyinde C_{ls}, O_{1s}, Si_{2p} pikleri görülmüştür. Kaplanmış elektrotun yüzeyinde Si_{2p} pikinin varlığı KGE'nin yapısından kaynaklanmaktadır [134]. Ayrıca, O_{1s}'lerin görülme nedeni muhtemelen yüzey oksidasyonundan ve KGE yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilen oksijenden kaynaklanmaktadır [135].

C_{1s} piki 284,8 eV, 286,1 eV ve 287,0 eV bağlanma enerjilerinde üç bileşene bölünmüştür (Şekil 7.7). İlk pik (284,8 eV) grafitik C–C, aromatik C=C ve C–H bağlarına atfedilmiştir [136]. İkinci pikin (286,1 eV) C–O, C–N ve C–S bağlarına ait olduğu düşünülmüştür [135,137,138]. Üçüncü pik (287,0 eV) muhtemelen C=N ve C=S bağlarından kaynaklandığı belirtilmektedir [137]. C-O bağlarının oluşumunun, KGE'nin yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilen oksijenin yanı sıra kaplama sırasında yüzeyin oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür.

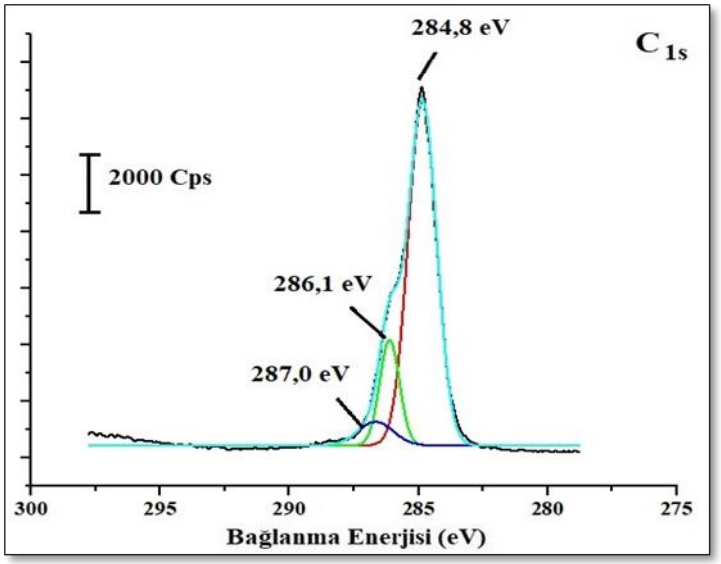
N_{1s} spektrumu (Şekil 7.8), farklı (399,0 eV, 400,8 eV ve 401,9 eV) bağlanma enerjilerinde merkezlenmiş üç pik gösterdi. 399,0 eV'deki pikin, imin azotuna (C=N) ve C–N bağlarına ait olduğu düşünülmüştür [139]. 400,8 eV'deki pik, tiyazol halkasında oluşan –NH–'ye atfedilmiştir [140]. 401,9 eV'de gözlemlenen son pik, üç karbon atomuna bağlı N atomuna [141] ait olduğnu belirtilmektedir. Bu muhtemelen KGE yüzeyi ile azot atomu arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

S_{2p} spektrumundaki spektral bileşenlerin her biri, spin-yörünge uyumu (E $\cong$1.2eV) nedeniyle $2p_{1/2}$ ve $2_{p3/2}$ ikilileri ile karakterize edilir [142]. S_{2p} spektrumuna bakıldığında (Şekil 7.9), üç farklı bağlanma enerjisinde pikler gözlendi. Düşük bağlanma enerjisinde

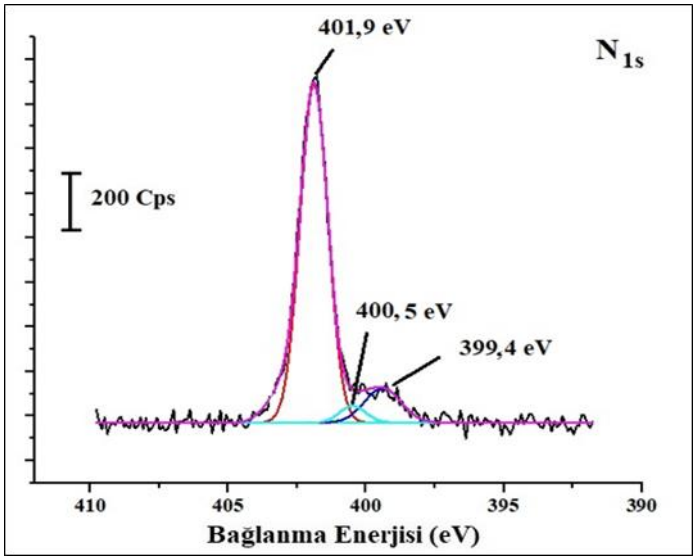
gözlemlenen pik noktası (162,6 eV), KGE [101] ile etkileşime giren kükürtün kanıtıdır. 164,1 eV'de gözlenen pik noktası, C–S ve C=S bağlarına atfedilir [137], çünkü 2-MBT molekülü hem tiyon (C=S) hem de tiyol (-SH) formlarında bulunabilir [137]. Yüksek bağlanma enerjili pik (167,9 eV), radyasyon sonucu ve havaya maruz kaldığında yüzeyde oksitlenmiş kükürt türlerinin (özellikle sülfit ve sülfat türleri) [137, 144] oluşumunu gösterir [145].



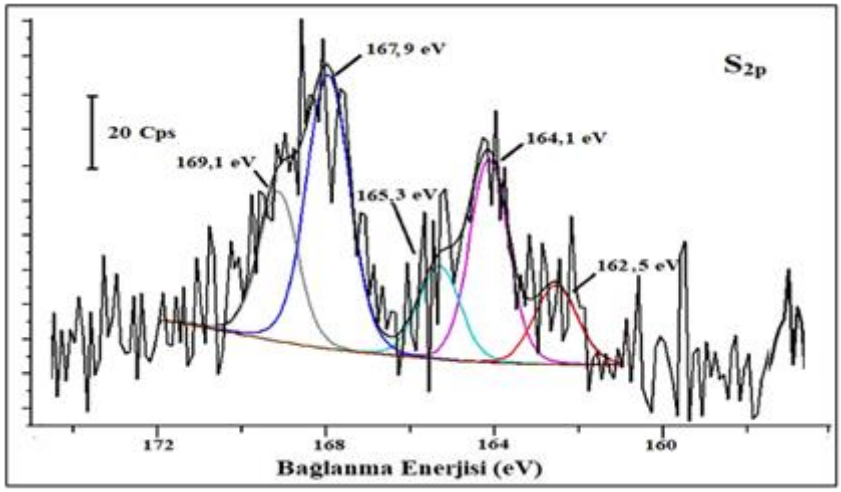
Şekil 7.6. (a) Yalın KGE ve (b) 2-MBT/KGE'nin XPS genel tarama spektrumu



Şekil 7.7. 2-MBT/KGE yüzeyleri için C_{1s} kısmi tarama XPS spektrumu



Şekil 7.8. 2-MBT/KGE yüzeyleri için N_{1s} kısmi tarama XPS spektrumu



Şekil 7.9. 2-MBT/KGE yüzeyleri için S_{2P} kısmi tarama XPS spektrumu

8-NQ/KGE

8-NQ/KGE modifiye yüzeyin XPS tekniği ile karakterizasyonu Thermo marka K-alfa Monokromatik yüksek performanslı spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. XPS spektrumları yalın KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyler için 0-1400 eV bağlanma enerjisi değerleri arasında genel tarama şeklinde alınmıştır. KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerin XPS spektrumları Şekil 7.10 (a) ve (b)'de verilmiştir.

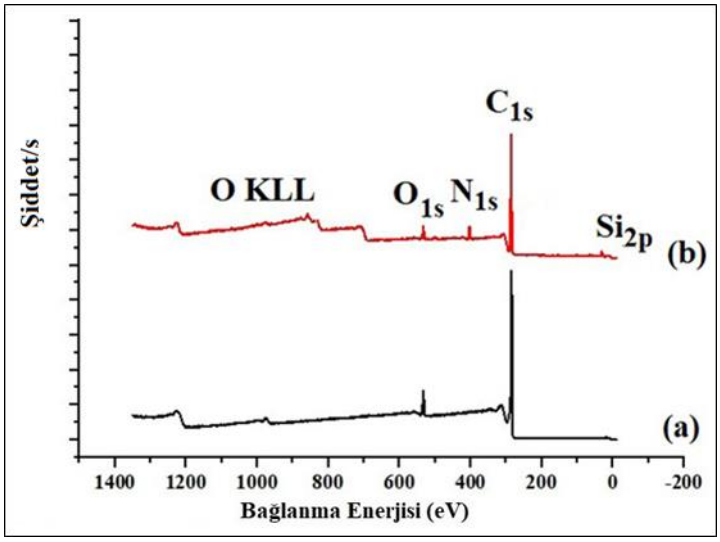
XPS genel tarama spektrumu, 8-NQ/KGE yüzeyinde C_{1s} (285,0 eV), N_{1s} (399,4 eV) ve O_{1s} (164,7eV) elementlerini göstermektedir (Şekil 7.10(b)). Yalın KGE yüzeyinde, C_{ls}, O_{1s} ve

Si_{2p} pikleri gözlenmiştir (Şekil 7.10 (a)). Kaplanmış elektrotun yüzeyinde Si_{2p} pikinin varlığı KGE'nin yapısından kaynaklanmaktadır [134]. Yalın KGE yüzeyinde, O_{1s} pik noktasının görülmesi yüzey yükseltgenmesi ve yüzey hazırlama işlemlerinden kaynaklanmaktadır [146]. 8-NQ/KGE yüzeyinde, N_{1s} sinyalinin ortaya çıkmasının yanı sıra C_{1s} pikinin yüzdesinin biraz azalması, KGE yüzeyindeki heteroatomik moleküllerin varlığının göstergesidir.

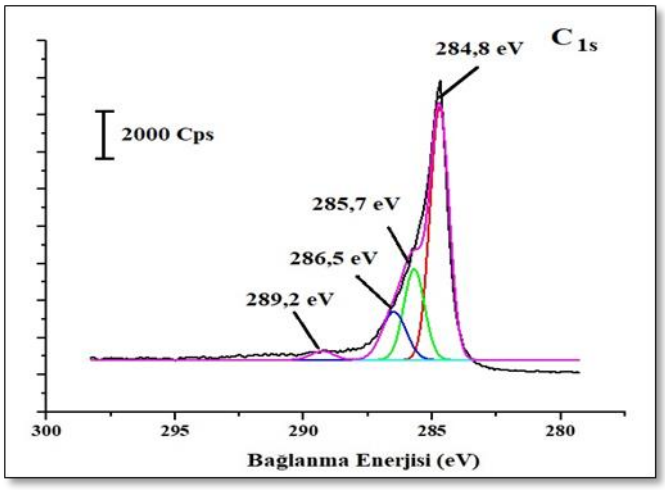
Kalem grafit elektrot yüzeyinde bulunan 8-NQ filmi için alınan C_{1s} spektrumuna Şekil 7.11 bakıldığında, dört farklı bağlanma enerjisinde piklerin olduğu görülmüştür. Bağlanma enerjisi 284,8 eV'deki ilk pik C–C, C=C ve C–H'ye ait aromatik bağlara atfedilir [147] 285,7 eV'deki ikinci pik, kinolin halkasındaki C-N, C=N bağlarında azota bağlı karbon atomuna ait olduğu düşünülmüştür [148,149]. Üçüncü pik, 286,5 eV'de 8-NQ molekülünün alkolde çözünmesinden kaynaklı oluşabilecek hidroksil grubundaki (C–OH) C–O bağının karbon atomuna; aynı zamanda yüzey kaplama esnasında ortamda oluşabilecek C-NH bağına atfedilebilir [150,151]. Spektrumda, en yüksek bağlanma enerjisindeki pikin (289,2 eV) ise C=O bağına ait olduğu düşünülmüştür [152].

N_{1s} için fitlenen XPS spektrumuna Şekil 7.12 bakıldığında 399,5 eV, 401,6 eV ve 406,3 eV olmak üzere üç farklı bağlanma enerjisinde pikler gözlenmiştir.399,5 eV'deki ilk pik, N–C bağına kinolin halkasındaki (aromatik halka) azota atfedilir [153]. 401,6 eV'deki ikinci pik N=C bağına, KGE ile etkileşiminden kaynaklı kinolin halkasındaki protonlanmış azot atomuyla ilişkili pozitif yüklü azota atfedilir [139]. 406,3 eV yüksek bağlanma enerjisindeki pik ise $–NO_2$ bağına atfedilebilir [154].

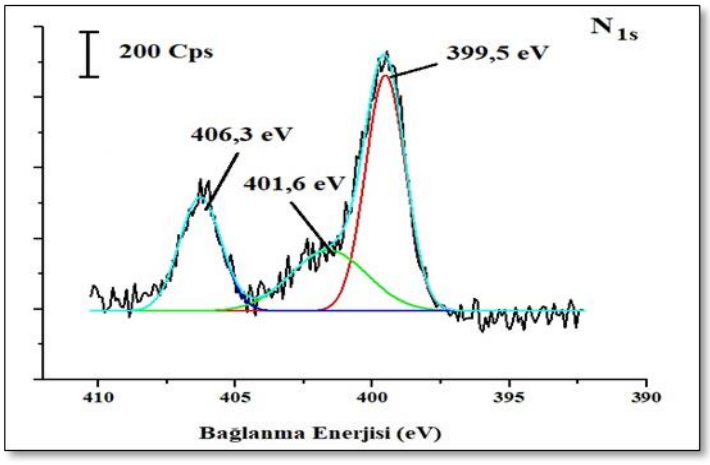
O_{1s} spektrumu Şekil 7.13'te görüldüğü gibi üç temel pik olarak fitlenmiştir. 531,2 eV bağlanma enerjisindeki ilk pik azot atomuna bağlı O^{2-}'ye atfedilebilir [151]. 532,8 eV'de gözlenen pik muhtemelen KGE yüzeyinde oluşan ortamdaki hidroksil (OH^-) gruplarından kaynaklanmaktadır [155]. 534,1 eV bağlanma enerjisindeki pik, azot atomuna bağlı oksijene (N–O) atfedilebilir [156].



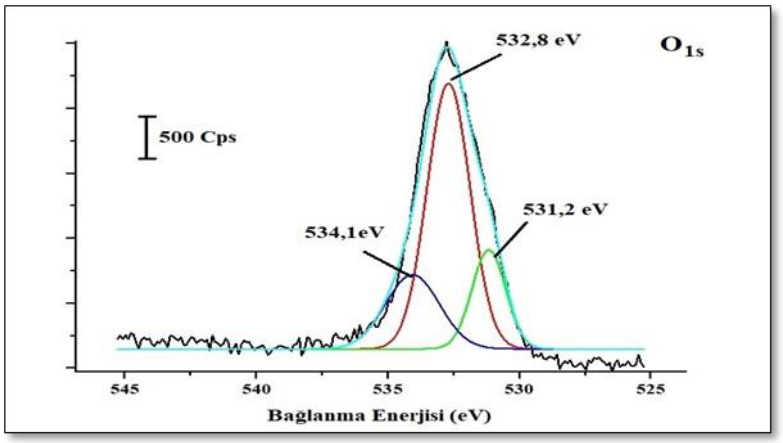
Şekil 7.10. (a) Yalın KGE ve (b) 8NQ/KGE'nin XPS genel tarama spektrumu



Şekil 7.11. 8-NQ/KGE yüzeyleri için C1s kısmi tarama XPS spektrumu



Şekil 7.12. 8-NQ/KGE yüzeyleri için N1s kısmi tarama XPS spektrumu



Şekil 7.13. 8-NQ/KGE yüzeyleri için O1s kısmi tarama XPS spektrumu

7.3.2. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyin FTIR yöntemi ile karakterizasyonu

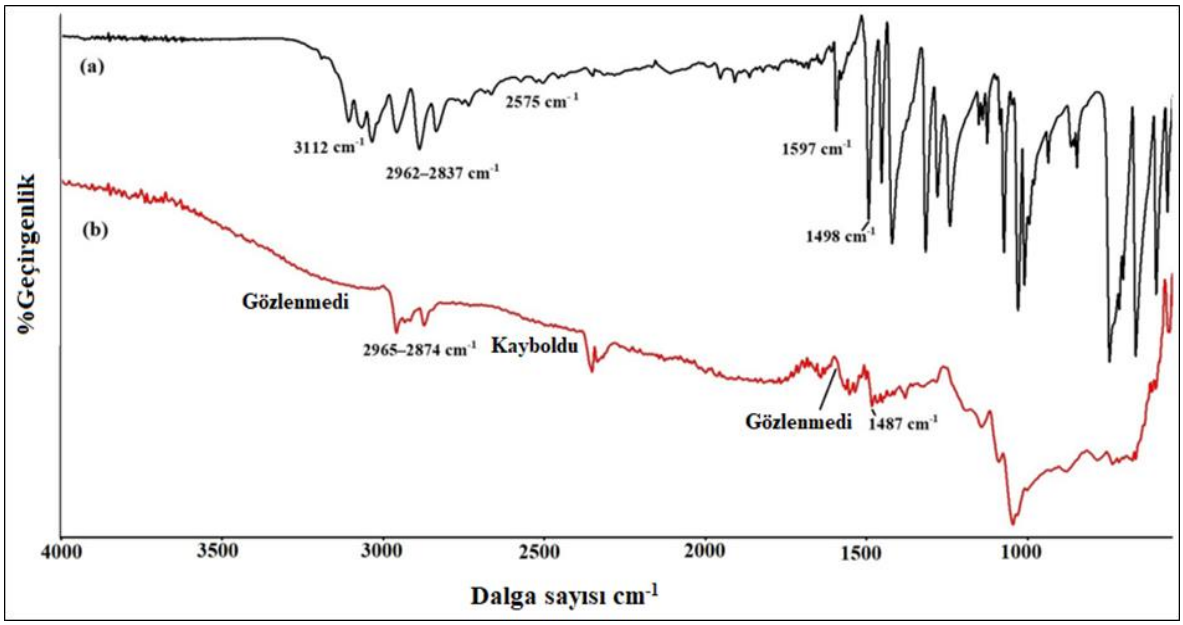
2-MBT/KGE

FTIR yararlı bir modifikasyondan sonra fonksiyonel gruplar ve bağlantı bölgeleri hakkında yeterli bilgi sağlaması nedeniyle yüzey kimyası için kullanılan faydalı bir yöntemdir. Katı 2-MBT ve KGE üzerindeki 2-MBT filmin FTIR spektrumları Şekil 7.14'te verilmiştir. 2-MBT'nin iki tautomerik (tiyol ve tiyon) formu varmıştır. Katı 2-MBT muhtemelen her iki tautomeri de içerir. 3112 cm^{-1}'de görülen, katı 2-MBT'nin N–H gerilme titreşimine atanabilen bant, KGE üzerindeki 2-MBT film spektrumunda görülmez. 666 cm^{-1}'de görülen banttaki güçlü azalma, N–H deformasyonuna atanabilir [157]. 2962 ve 2837 cm^{-1} arasındaki bantlar, benzen halkasında bulunan C-H gerilme titreşimi ile uyumluydu [158]. Bu bantlar, muhtemelen molekülün elektrot yüzeyine oryantasyonu nedeniyle 2965 ve 2874 cm^{-1} arasında KGE'de 2-MBT filmde görülmüştür. Fenil hidrojenler C–H eğilme titreşimleriyle ilgili olarak 750 cm^{-1}'de güçlü bant gözlenmiş ve modifikasyonla 742 cm^{-1}'e kaydığı gözlemlenmiştir [159].

Katı 2-MBT için 1597 cm^{-1}'de görülen C = N gerilme bandı [157] ve 2-MBT/KGE'de yüzey etkileşimi nedeniyle azalan titreşim yoğunluğundan dolayı görünmemiştir. Katı 2-MBT için –SH grubuna atanan 2575 cm^{-1}'de daha düşük yoğunluklu bir gerilme bandı (spektrum a) gözlenmiş [158]. Bu bant, yüzey filminin IR spektrumunda (spektrum b) kayboldu, burada muhtemelen 2-MBT ve KGE arasında bir bağlantı oluştuğu anlaşılmaktadır.

NCS (tiyoamid) için gerilme bandı, 2-MBT (katı) için 1498 cm^{-1}'de ortaya çıktı [157]. Elektrot yüzeyindeki 2-MBT filmde düşük frekansa (1487 cm^{-1}) doğru kaymış ve elektrot yüzeyindeki 2-MBT filmde yoğunluğu azalmıştır. 1455 cm^{-1}'de C = C gerilme bandı katı 2-MBT'de gözlenirken, yüzey filminde düşük yoğunlukta (iyi ayrılmamış) 1450 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi, bazı bantların oluşumu, frekanslarında kayma ve bunların yoğunluğunun azalması, KGE yüzeyinde 2-MBT'nin varlığını kanıtlayabilir.



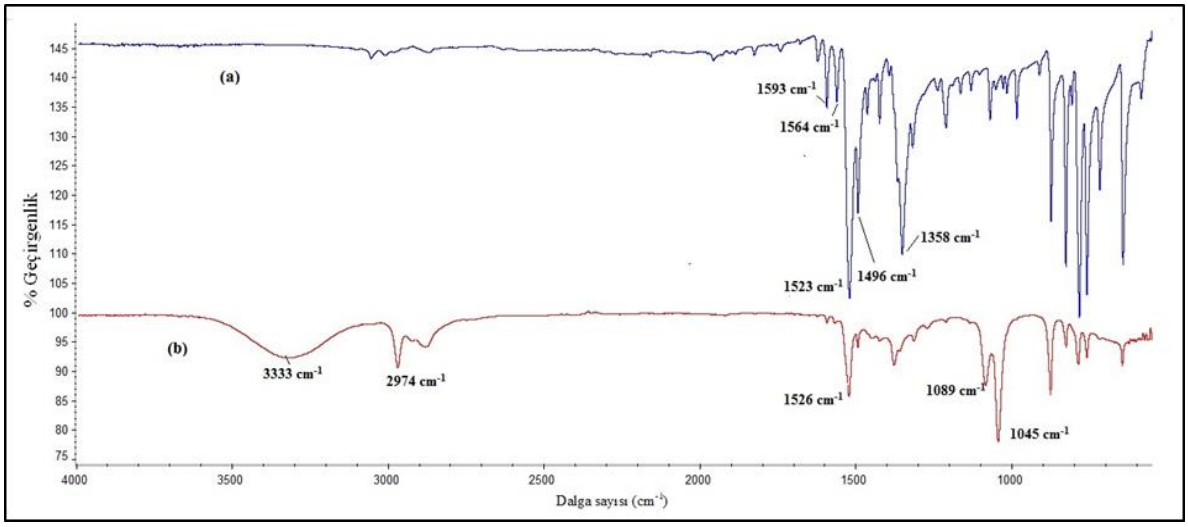
Şekil 7.14. (a) katı 2-MBT ve (b) KGE üzerindeki 2-MBT filminin FTIR spektrumu

8-NQ/KGE

Katı 8-NQ'nin IR spektrumları ve KGE yüzeyindeki 8-NQ filmi kaydedildi ve aralarındaki farkları görmek için birbirleriyle karşılaştırıldı. Katı 8-NQ'nin FTIR'si (eğri (a)) ve 8-NQ filmin FTIR spektrumları (eğri (b)) Şekil 7.15'te sunulmuştur. Şekil 7.15'te verilen her iki spektrumun karşılaştırmasında, Katı 8-NQ'nin ait FTIR spektrumunda C=C çift bağ bölgesinde incelenen 1564 cm^{-1} ve 1593 cm^{-1}'deki piklerin iki ayrı sinyallerle çift bağ gerilimine ait olabileceği düşünülmektedir [159,160]. Katı 8-NQ'nin ait FTIR spektrumunda (spektrum a) N=O 1523cm^{-1}'de ve N-O 1358 cm^{-1}'de yer alan gerilme bantlar kalem grafit elektrodunun karbonu ile muhtemelen oksijen etkileşerek; 2 tane O-C bağ oluşturmuştur ve KGE yüzeyindeki 8-NQ filmi FTIR spektrumunda (spektrum (b)) O-

C bağı 1089 cm^{-1}'de ve 1045 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır [159,160]. Azot ve oksejen ikili bağ sayısında azalma meydana geldiğş için 1523 cm^{-1} pikinin gerilme pik şidditin azalma geliyor ve 1526 cm^{-1}'deki pikin ait olduğu düşünülmüştür. Yüzey filmini ifade eden 8-NQ/KGE FTIR spektrumunda, 3333 cm^{-1}'deki yayvan pikin hidroksil grubuna ait olduğu düşünülmüştür [161]. Bununla birlikte Katı 8-NQ'da olmayan NH bağına sahip bir gerilme bandı KGE yüzeyindeki 8-NQ filminde C-N olarak 2974 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Bu, azotun kalem grafit elektrodunun karbonu ile bir bağ oluşturduğu anlamına gelir.

Yukarıda belirtildiği gibi bazı bantların oluşumu ve yoğunluklarındaki azalma, 8-NQ'nin yüzeyde olduğunu kanıtlamaktadır.



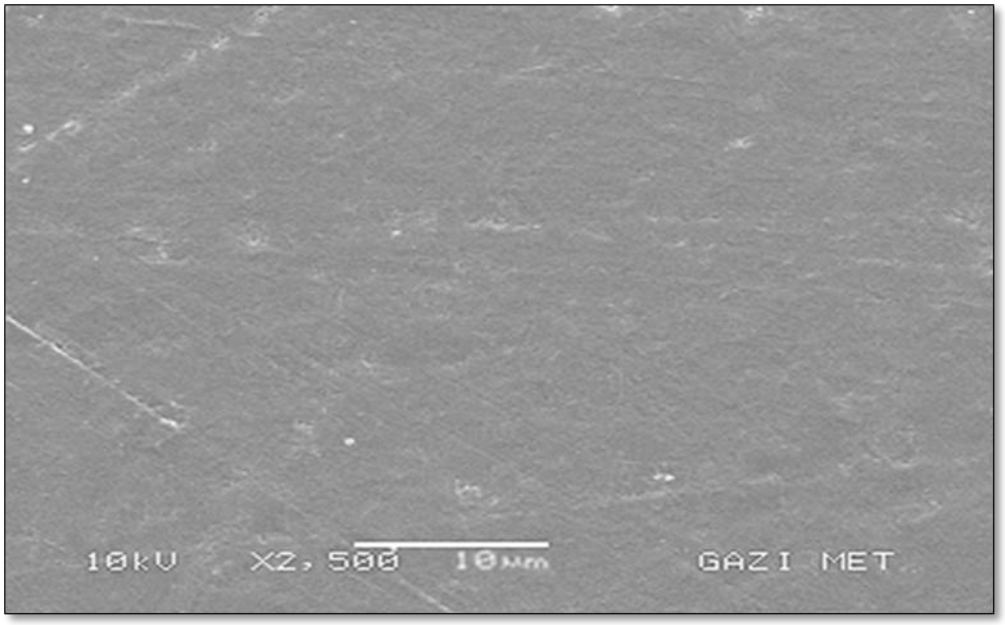
Şekil 7.15. (a) katı 8-NQ ve (b) KGE üzerindeki 8-NQ filminin FTIR spektrumu

7.3.3. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin SEM ile karakterizasyonu

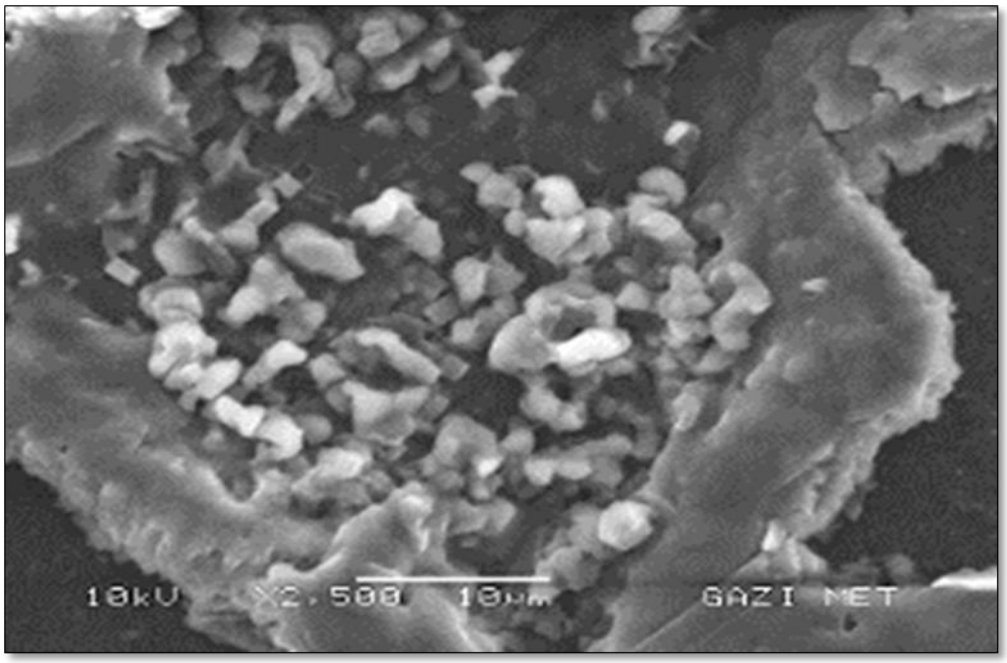
KGE elektrot üzerine CV yöntemi ile 2-MBT ve 8-NQ moleküllerinin kaplanmasıyla elde edilen 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyler ile yalın KGE yüzeyi SEM ile karakterize edilmiş ve kaplı yüzeylerin görüntüsü ile KGE elektrodun görüntüsü karşılaştırılmıştır. Şekil 7.16'da KGE elektroda ait SEM mikrografları verilmiştir. Şekil 7.17 ve Şekil 7.18'de sırasıyla 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlarının SEM görüntüsü görülmektedir. Kaplı olan elektrotlar ile yalın KGE elektrodun görüntüsü karşılaştırıldığında yüzeyin kaplanmasından sonra morfolojisinin değiştiği görülmektedir. Yalın KGE'nin büyütülmüş SEM görüntüsünde yüzeyin temiz, pürüzsüz ve daha düzgün yapılar olması bu sonuca delil olarak kabul edilmiştir. Modifiye edilmiş yüzeyler incelendiğinde ise 2-MBT ve 8-NQ film

rastgele bir dağılım gösterdiği anlaşılmış ve oluşan gözenek yapısı ile birbirine kenetlenen yapının yoğun bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

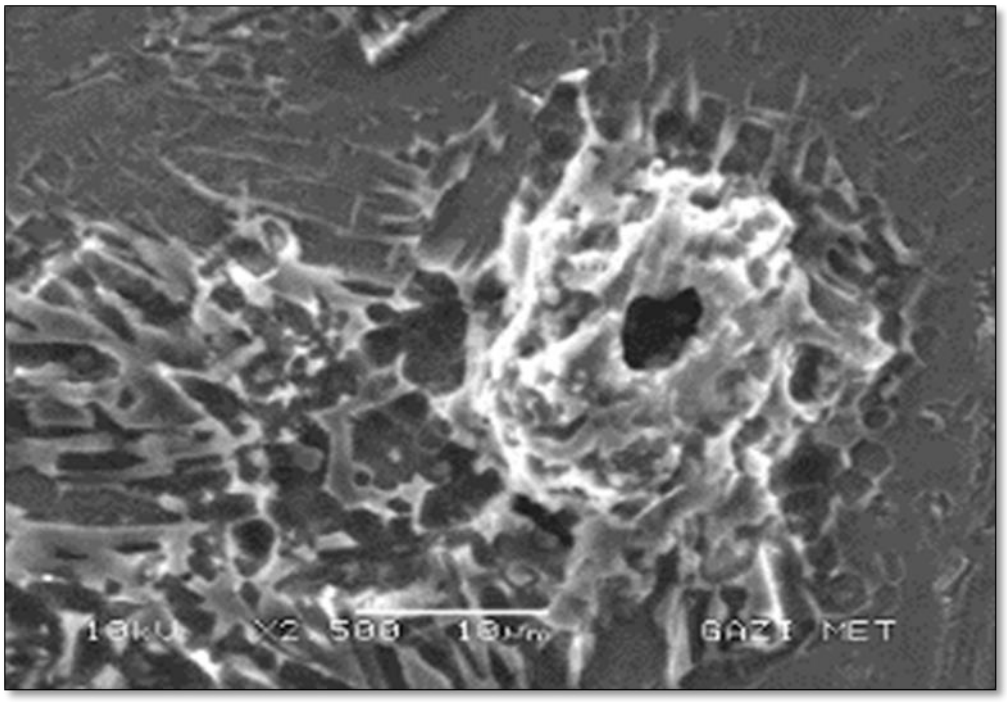
Bu sonuçlar, KGE yüzeyinin 2-MBT ve 8-NQ ile kaplandığını ve KGE elektrotunun yüzeyinde 2-MBT ve 8-NQ filmin başarılı oluşumunu göstermiştir.



Şekil 7.16. KGE yüzeyinin SEM fotoğrafı



Şekil 7.17. 2-MBT/KGE yüzeyinin SEM fotoğrafı



Şekil 7.18. 8-NQ/KGE yüzeyinin SEM fotoğrafı

7.4. CV Kullanarak Elektrotların Elektroaktif Yüzey Alanının Belirlenmesi

CV yöntemi, elektrot yüzeylerinin alanlarını bulmak ve ayrıca değişiklikleri modifikasyon yoluyla göstermek için kullanışlıdır, Yüzey alanları yalın KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE için 1 mM ferrisiyanür / ferrosiyanür çözeltesinde (KCl (0,1 M) hazırlanmış) farklı tarama hızlarında CV kullanılarak hesaplanmıştır. Elektrotların elektroaktif yüzey alanını hesaplamak için Randles-Sevcik denklemi kullanıldı (Eşitlik 7.1),

$$I_{pc} = 2{,}9 \times 10^5 \times \mathrm{A}\, n^{3/2}\, D^{1/2} \mathrm{C}\, \nu^{1/2} \qquad (7.1)$$

Katodik pik akımı, Ipc (μA); difüzyon katsayısı, D (ferrisiyanür için 7,6 × 10^{-6} cm^2 s^{-1}); redoks reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı, n (ferrisiyanür için n=1); elektroaktif yüzey alanı, A (cm^2); redoks probunun (ferrisiyanür, 1 mM) derişimi, C ve tarama hızı, ν (Vs^{-1}), KGE ve 8-NQ/KGE'nin yüzey alanlarını bulmak için, İpc'ye karşı $v^{1/2}$ Şekillerinden elde edilen eğimler kullanılmıştır. Bu sayede KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE için hesaplanan elektroaktif yüzey alanları sırasıyla 0,0134, 0,286 cm^2 ve 0,153 cm^2 olarak bulunmuştur. 2-MBT/KGE için, elektroaktif yüzey alanı, yalın KGE'den ~21 kat daha büyüktür. 8-NQ/KGE için, elektroaktif yüzey alanı yalın KGE'ten ~12 kat daha büyüktür.

Her iki çalışmada ayrıca, KGE'nin 2-MBT veya 8-NQ ile kaplanmasının elektrot yüzeyinin elektrokimyasal olarak etkin alanını büyük ölçüde arttırdığını göstermiştir.

7.5. 2-MBT/KGE Yüzeyinde Rutin Molekülü Yükseltgenme Pik Akımı ve Potansiyel Değerlerine Tarama Hızlarının Etkisinin İncelenmesi

7.5.1. 2-MBT/KGE yüzeyinde rutin molekülü yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti

Dönüşümlü voltametri yöntemi, elektrokimyasal davranışı belirlemek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Dönüşümlü voltametri yönteminde elektrota sağlanan potansiyelin değişim oranını temsil eden tarama hızı araştırması, incelenen maddenin elektrokimyasal davranışı ve mekanizması hakkında çok sayıda yararlı bilgi verebilir. Tarama hızının pik potansiyeli ve pik akımı üzerindeki etkisini değerlendirmek için tarama hızı 25 mV/s ile 200 mV/s arasında 30 μM Rutin'nin BR pH 4,5'ta içeren bir hücrede bir çalışması yapılmıştır.

CV'ler Şekil 7.19'da gösterilmiştir. Tarama hızı arttığında, rutinin pik akımı da doğrusal olarak artar ve potansiyelinde hafif bir kayma olduğu görülebilir. 2-MBT/KGE'de rutinin yarı tersinir yükseltgenmesi nedeniyle CV voltamogramında ters bir pik gözlemlenmiştir. Log Ip (pik akımının logaritması), log ν'a (tarama hızının logaritması) karşı grafiği çizilmiştir. Redoks pik akımları ile tarama hızları arasındaki ilişki log Ip-log ν grafiğinde verilmiştir (Şekil 7.20):

$$\log I_{pa} = 0{,}6244 \log \upsilon(V\ s^{-1}) - 0{,}0798 \quad (R^2 = 0{,}9964) \qquad (7.2)$$

Eşitlik 3'den elde edilen eğim değeri (~0,62), adsorpsiyon işleminin 2-MBT/KGE'de rutin yükeltgenme üzerinde etkili olduğunu göstermektedir [162,163].

Şekil 7.19'de, 2-MBT/KGE'de rutin'in indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyellerinin tarama hızı arttıkça sırasıyla daha negatif ve [164] daha pozitif değerlere kaydığını göstermiştir [165] ve ayrıca pik ayrımının arttığını kaydetmiştir. Laviron denklemine göre Ep ve log ν arasında bir ilişki vardır

$$Epa\ (V) = 0{,}0504 \log v\ (V\ s^{-1}) + 0{,}3487\ (R^2 = 0{,}9859) \quad (7.3)$$

$$Epc\ (V) = -\ 0{,}0468 \log v\ (V\ s^{-1}) + 0{,}4795\ (R^2 = 0{,}9739) \quad (7.4)$$

Şekil 7.21'de, gösterilen Ep ve log ν Şekillerinde iki doğrusal gözlenmiştir. Aşağıda belirtildiği gibi eğimleri 2.303RT/nF(1 − α) ve − 2.303RT/nFa :

$$Epa = E_0' + (2.303\ RT) / (nF\ (1-\alpha)) \log ((1-\alpha)\ nF) / RTks + (2.303\ RT) / (nF\ (1-\alpha))\ \log v \quad (7.5)$$

$$Epc = E_0' - (2.303\ RT) / nF\alpha \log \alpha nF / (RTks) - (2.303\ RT) / nF\alpha \log v \quad (7.6)$$

Burada E_0' formal potansiyel, n elektron sayısı, ν potansiyel tarama hızı, ks arayüzeyde meydana gelen elektron transfer süreci için hız sabiti ve α elektron transferinin katsayı sabitidir. İki eğrinin eğimlerine göre (Epa vs. log ν ve Epc vs. log ν) ve Eşitlikler 7.5 ve 7.6 α ve elektron sayısı (n) sırasıyla 0,52 ve 2,44~2 olarak hesaplanmıştır. α değeri, Eşitlik'teki Ep vs. log ν eğrilerinin eğimlerine dayalı olarak hesaplanmıştır.

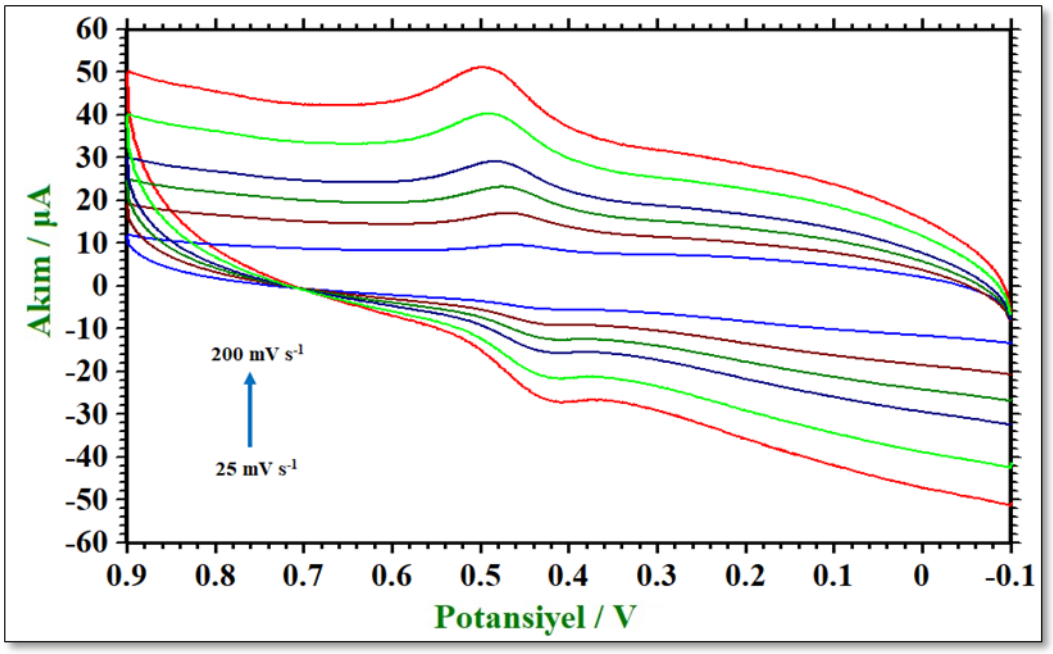
$$Logka/kc = \log \alpha/(1 - \alpha) \text{ veya } ka/\ kc = \alpha/(1 - \alpha) \quad (7.7)$$

Burada k_a ve k_c, sırasıyla E_{pa} ve Epc'ya karşı log ν için düz çizgilerin eğimidir. 25 mV'den 250 mV'a tarama hızları ne kadar fazla artarsa, pik ayırma (ΔEp) değeri sürekli olarak o kadar artar. Bu son durum rutinin elektrokimyasal yükeltgenmesinin yarı tersinir olduğunu doğrulamaktadır.

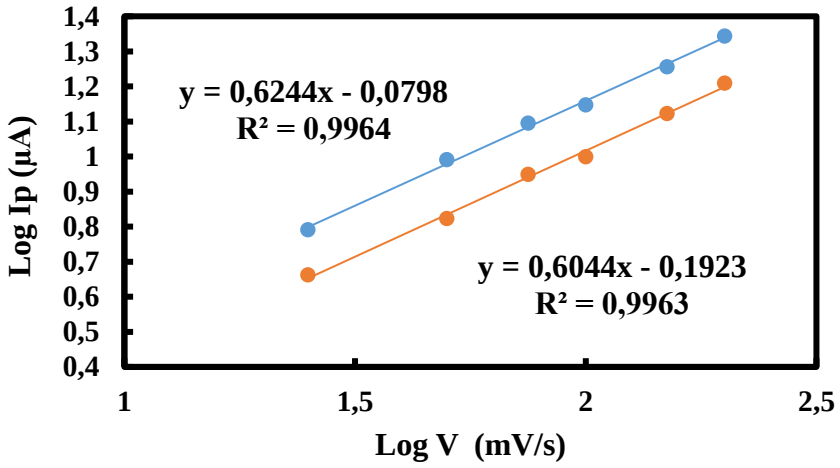
Elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyonda transfer edilen elektron ve proton sayısı bulunduğunda, 2-MBT/KGE'de Rutin'in yükseltgenme mekanizması tahmin edilmiştir. Rutinin yükeltgenme adımında sonuç iki elektrondu ve ilgili proton sayısı da beklendiği gibi ikiydi. Rutinin elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması birkaç ardışık ve hızlı aşamada gerçekleşir Şekil 7.22'de. Mekanizma, 1-4 numaralı fenoksi radikallerinin dört mezomerik formunu veren bir ilk elektron transferi ile başlatılır. Hidroksil gruplarının elektronik etkileri nedeniyle radikal 2 en kararlı olanıdır. Ardından, radikal 2 hızla ikinci bir elektron transferine maruz kalır ve bu da karbokasyon (2a) ile sonuçlanır, ardından bu karbokasyon hızla dehidre edilerek nihai ürün 3',4'-dikinon elde edilir (Rutinin tersinir

oksidasyon zirvesi, rutinin B halkası üzerindeki 3',4'-dihidroksi sübstitüentin oksidasyonuna karşılık gelir). Oluşan 3',4'-dikinon daha sonra ters reaksiyon sırasında rutine indirgenir [166-170].

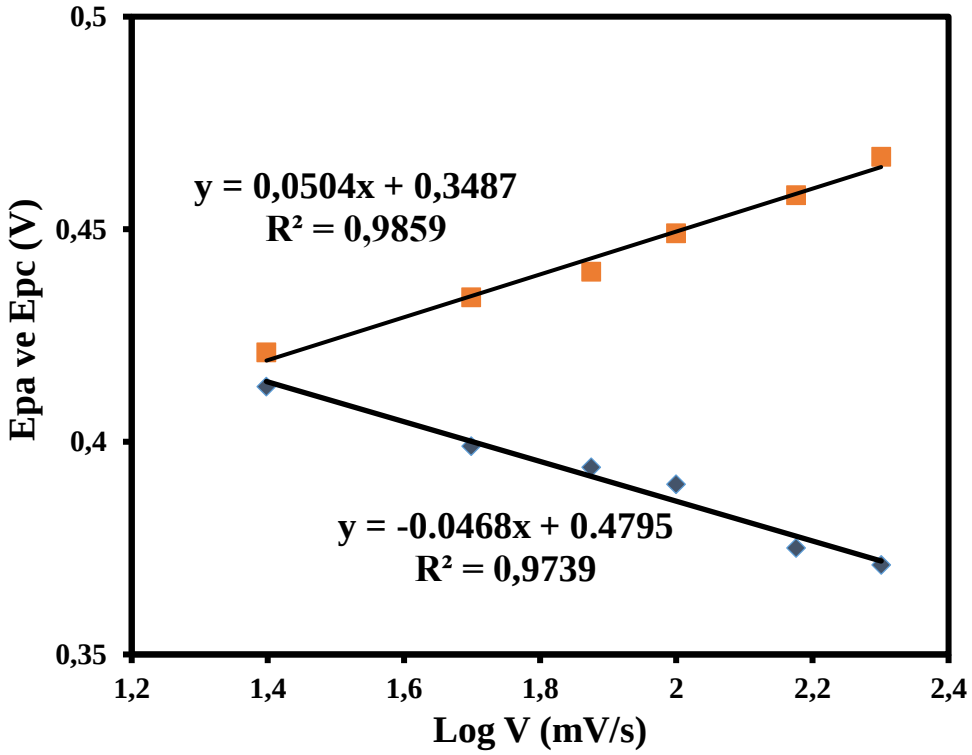
Rutinin elektrokimyasal yükeltgenme mekanizması Şekil 7.22'de yukarıda belirtilen açıklamaya dayanarak önerilmiştir.



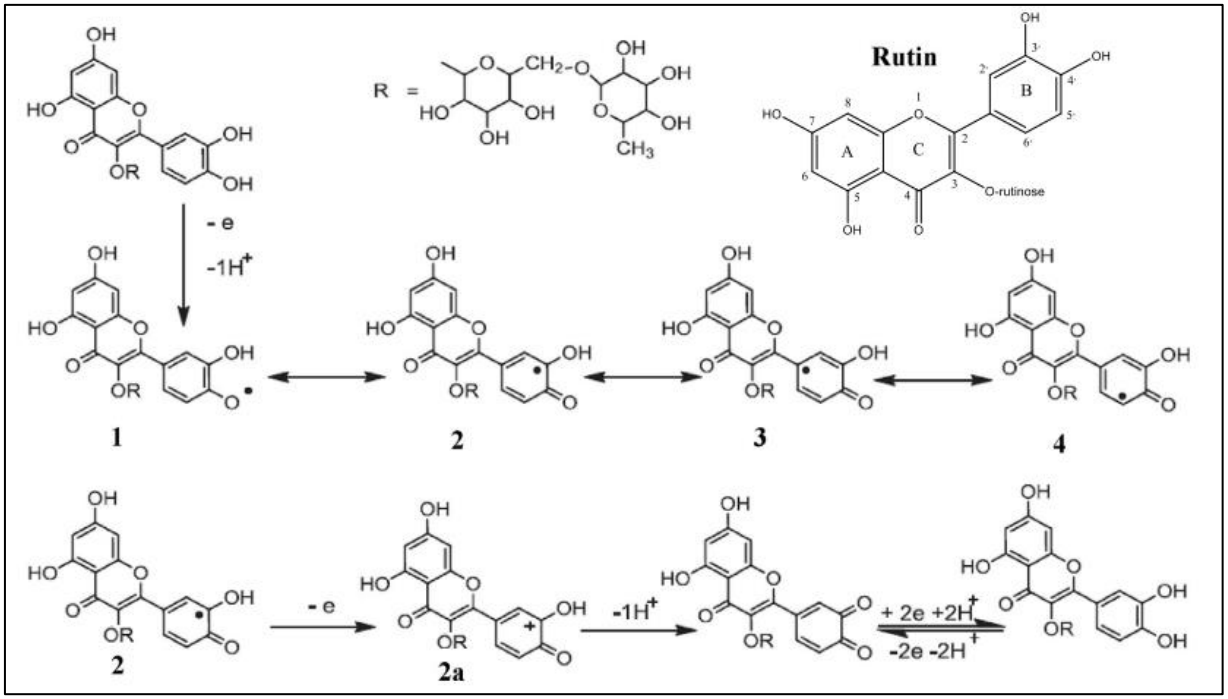
Şekil 7.19. 30 µM rutin içeren pH=4,5 BR ortamında artan tarama hızları ile 2-MBT/KGE elektrodu kullanılarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 7.20. 30 µM içerin rutin molekülünün log Ip-log ν grafiği



Şekil 7.21. 0,025, 0,05, 0,075, 0,1 0,150 ve 0,2 Vs-1 tarama hızlarında 30 µM rutin'e ait dönüşümlü voltamogramlar (Epa ve Epc)-log ν grafiği



Şekil 7.22. 2-MBT/KGE'de rutin'in yükseltgenme mekanizması

7.6. 8-NQ/KGE Yüzeyinde Rutin Molekülü Yükseltgenme Pik Akımı ve Potansiyel Değerlerine Tarama Hızlarının Etkisinin İncelenmesi

7.6.1. 8-NQ/KGE yüzeyinde rutin molekülü yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin tespiti

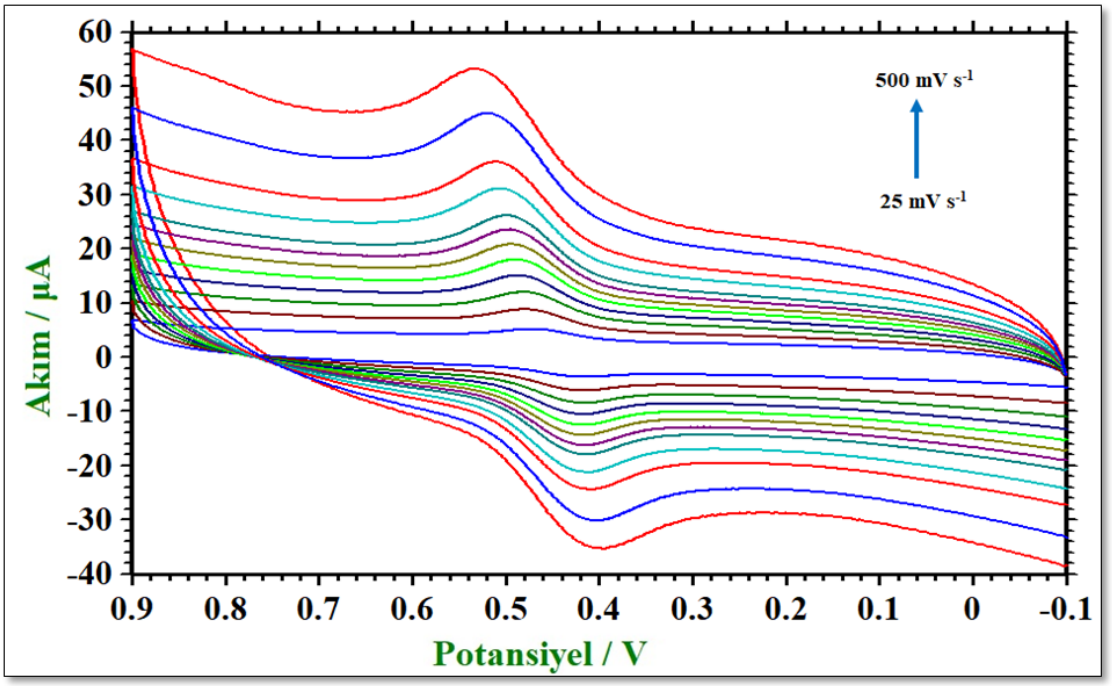
Rutinin elektrokimyasal davranışı, modifiye elektrot 8-NQ/KGE yüzeyindeki Rutin yükseltgenme pik akımları Ipa ve Epa potansiyelleri üzerindeki farklı tarama hızlarının etkisini araştırmak için CV'leri 0,025 ila 0,5 Vs^{-1} arasında kaydederek incelenmiştir. BR (pH 3,0) çözeltisi içinde 8-NQ/KGE'de 30 µmol L^{-1} Rutin için CV'ler Şekil 7.23'te gösterilmiştir. Şekil 7.24 (a)'de görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça rutinin katodik ve anodik pik akımları doğrusal olarak artmıştır; aşağıdaki denklemlerle ifade edildiği gibi: Ipa (µA) = 46,151 ν (V s^{-1}) + 1,8915 (R^2 = 0,9918) ve Ipc (µA) = -29,916 ν (V s^{-1}) -1,589 (R^2=0,9797). Rutin'in 8-NQ/KGE'deki redoks işleminin adsorpsiyon kontrollü işlem olduğunu göstermiştir. Şekil 7.24(b)'ye ve aşağıdaki denklemlere göre: Ipa (µA) = 1,2848 $v^{1/2}$(V s^{-1}) – 5,8828 (R^2 = 0,9879) ve Ipc (µA) = -0,8409v1/2 (V s^{-1}) + 3,5555 (R^2 = 0,9948) katodik ve anodik pik akımları tarama hızı değerinin köküyle ($v^{1/2}$) doğrusal olarak artmiş, Bu sonuçlar redoks işleminin difüzyon kontrollü bir işlem olduğunu da göstermiştir [125]. Ayrıca Şekil 7.24 (d)'te log Ip'ye karşı log ν grafiği gösterilmiştir. Log Ipa (µA) =0,8278 log ν -0,8422 (R^2 =0.9990) ve log Ipc (µA) =0,8218 log ν -0,9923 (R^2 =0,9966) (ν Vs^{-1}, sırasıyla). Eğim değeri, difüzyon kontrollü redoks işlemi için 0,5 teorik değer iken, adsorpsiyon için teorik değer 1'dir. 0,5 ile 1 arasındaki eğim değerleri, redoks işleminde karışık bir adsorpsiyon-difüzyon işleminin etkili olduğunu göstermiş. Bu durum elektrot reaksiyonunun hem adsorpsiyon hem de difüzyon kontrollü bir süreç olduğunu göstermiş. Bu, Rutin'nin yükseltgenme pekinin, yalnızca yükseltgenme işleminden önce Rutin yüzeyinde adsorbe edilen moleküllerden değil, aynı zamanda difüzyon yoluyla elektrot yüzeyine ulaşan 8-NQ moleküllerinden kaynaklandığını göstermiştir [171], tarama hızının (log ν) logaritma değerine karşı pik potansiyelinin (Ep) grafiği Şekil 7.24(d)'de gösterilmiştir. Tarama hızının değeri artırıldığında, indirgeme pik potansiyeli değeri negatif potansiyele, yükseltgenme pik potansiyeli değeri ise pozitif potansiyele doğru kaymıştır. Anodik ve katodik pik potansiyel değerleri (Epa ve Epc), Epa =0,047 log ν +0,5337 (R^2 =0,9952) ve Epc = -0,044ogv +0,3855 (R^2=0,9964) regresyon denklemleriyle log ν değerine lineer olarak bağlıdır.

$$Epa = E_0' + (2.303\ RT) / (nF\ (1-\alpha))\ \log ((1-\alpha)\ nF) / RTks + (2.303\ RT) / (nF\ (1-\alpha))$$

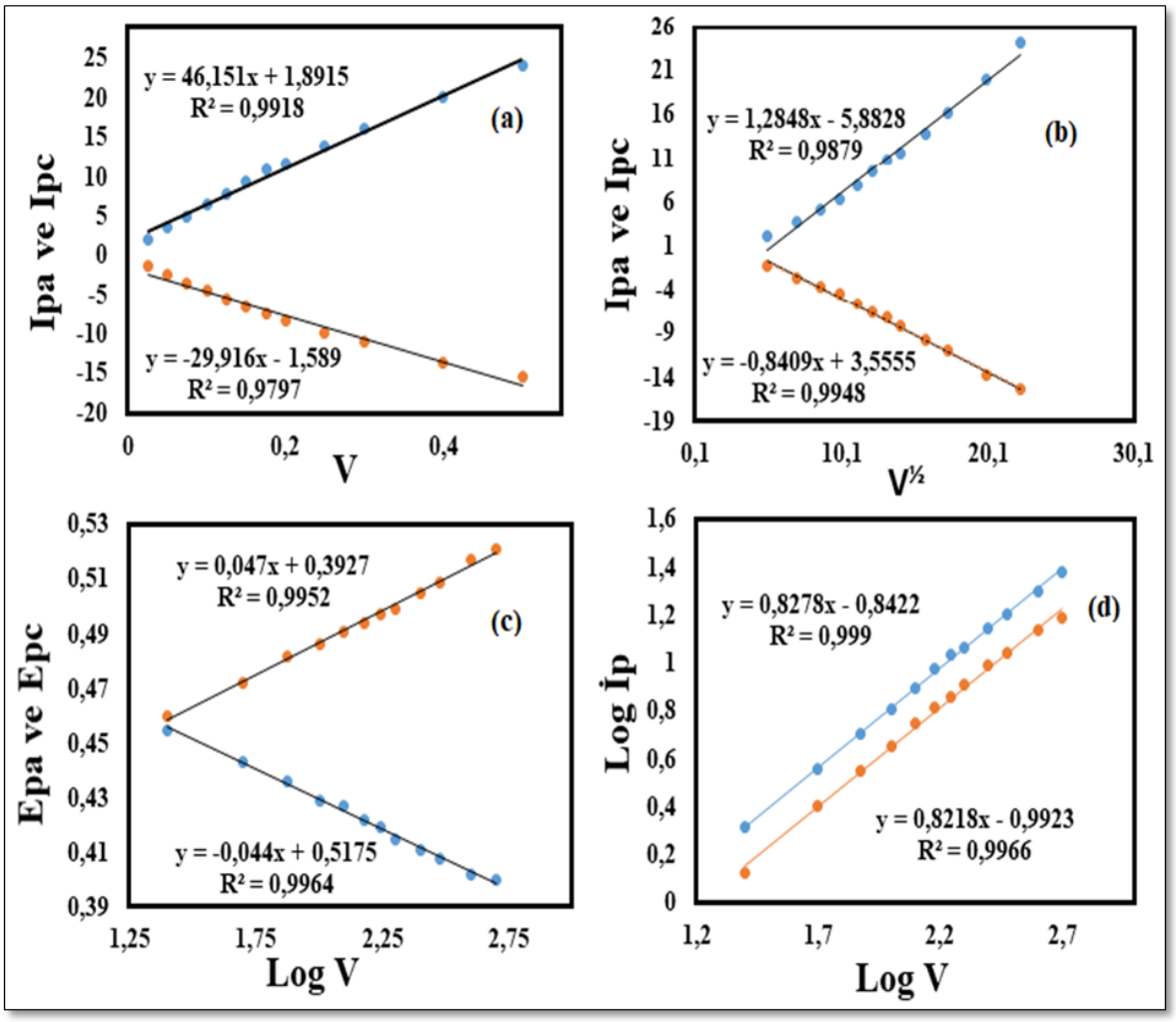
log v (7.8)

$Epc = E_0' - (2.303\ RT) / nF\alpha \log \alpha nF / (RTks) - (2.303\ RT) / nF\alpha \log v$ (7.9)

Laviron teorisine göre, Eşitlikler (7.8) ve (7.9) kullanılarak Epa ve Epc, ifade edilmiştir [172]. Burada E_0' formal potansiyel, F Faraday sabiti, ks arayüzey elektron transfer işlemi için hız sabiti, α elektron transfer katsayısı, T mutlak sıcaklık ve R ideal gaz sabitidir. Elektron transfer katsayısı (α) değeri, Eşitlekler 7.8 ve 7.9 kullanarak ve Epa-log v eğrilerinin eğimlerine dayalı olarak α=0,51 olarak hesaplanmıştır. Burada kc ve ka, sırasıyla Epc ve Epa'ya karşı log v için doğrusal eğimleridir. Tarama hızı 0,025 ile 0,5 Vs^{-1} arasında olduğunda. Şekiller, katodik pik ve anodik pik için sırasıyla -2,303RT/αnF ve 2,303RT/(1-a) nF'ye eğimli iki doğrusal elde elmiş. Bunu kullanarak, anodik ve katodik işlemlerde aktarılan elektron sayısı 2,49 (≈2) olarak hesaplanmıştır. 8-NQ/KGE'de 8-NQ'nin olası yükseltgenme reaksiyon mekanizması, Şekil 7.22'de de gibi ifade edilebilir.



Şekil 7.23. 30µM rutin içeren pH=3,0 BR ortamında artan tarama hızları ile 8-NQ/KGE elektrodu kullanılarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar



Şekil 7.24. 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,125, 0,150, 0,175, 0,2, 0,250, 0,300, 0,400, 0,500 Vs^{-1} tarama hızlarında : (a). Ipa ve Ipc vs. ν'nin grafiği. (b). Ipa ve Ipc vs. $\nu^{1/2}$ 'nin grafiği; (c). Epa ve Epc vs Log ν grafiği ve (d). LogI ve Log ν grafikleri.

7.7. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Yüzeylerinin Analitik Çalışmalara Uygulanması

7.7.1. Rutin'nin DPV ile KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları ile uygun ortamı ve pH incelenmesi

Destek elektrolit, çözelti iletkenliğini artırmak, elektroaktif türlerin göçünü ortadan kaldırmak, Ohmik düşme etkisini azaltmak ve sabit bir iyonik göç sağlamak için kullanılmıştır [173]. Hazırlanan ve karakterizasyonu yapılan 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları Rutin tayini için kullanılmıştır. KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE çalışma elektrotları ile Ag/AgCl/KCl (doygun) referans elektrodu ile karşıt elektrot olarak Pt tel içeren üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Ayrıca çalışmalar, analitik çalışmalarda duyarlılığı yüksek olmasından dolayı daha düşük derişimlerin tayinine olanak sağlayan ve

nicel çalışmalarda çoğunlukla tercih edilen DPV yöntemi ile yapılmıştır. Rutin'in tayini için uygun olan destek elektrolit ortamını belirlemek amacıyla, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE ile farklı ortamlarda yükseltgenme piki incelenmiştir, Modifiye edilen yüzeyleri karşılaştırma yapabilmek ve böylece Rutinin tayini açısından, modifiye yüzeyin KGE yüzeye göre tercih edilebilirliğini araştırmak amacıyla yalın KGE yüzeyle de rutinin yükseltgenme piki elde edilmiştir.

2-MBT/KGE

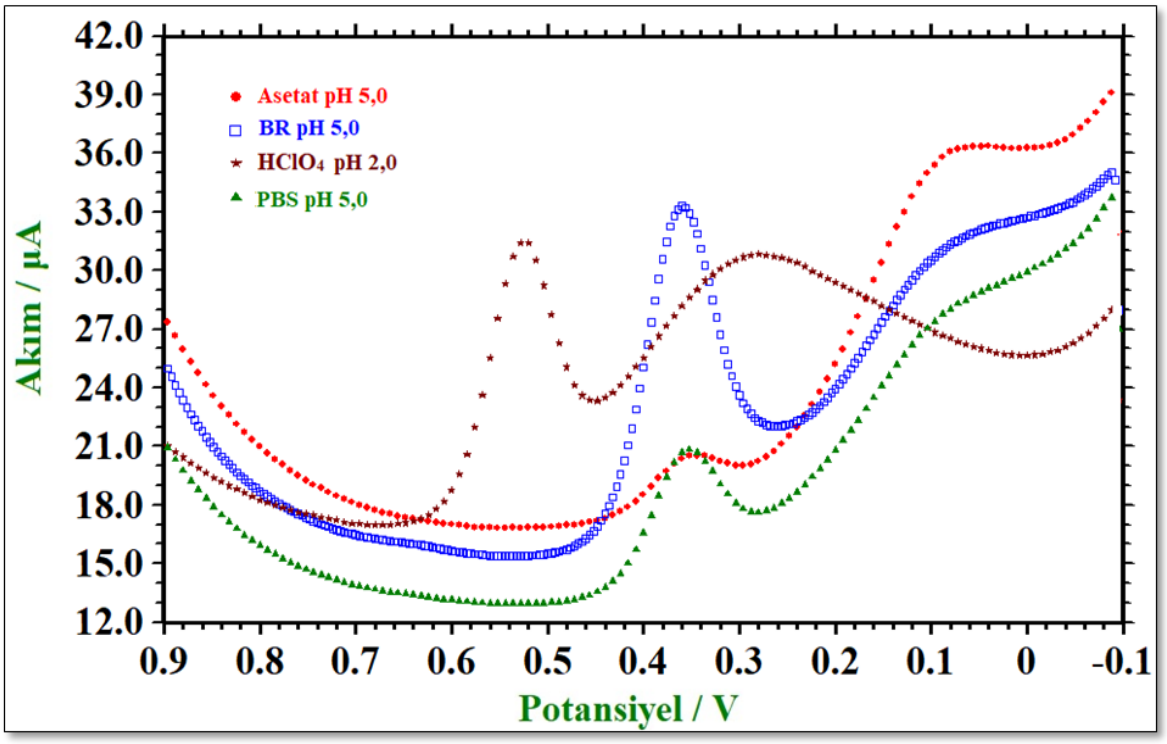
Her birinin pH değeri 5,0 olan asetat, fosfat, BR tamponları ve pH 2,0'li $HClO_4$ olmak üzere 4 farklı ortamında hücre içindeki derişimi 30 μM rutinin yükseltgenmesini gösteren voltamogramlar DPV tekniği ile alınmıştır Şekil 7.25'de her bir ortamda elde edilen yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri Çizelge7.3'te verilmiştir, Değerler, 3 kere tekrarlanan deneylerin sonuçlarının ortalaması hesaplanarak bulunmuştur.

2-MBT/KGE elektrodu ile rutinin yükseltgenme pikinin akımı BR tanmponu ortamında en büyük değere sahip olduğu belirtlenmiştir. Destek elektrolitinin pH değeri de önemli bir faktördür çünkü voltamogramların akımını ve şeklini etkili bir şekilde etkiler. Şekil 7.26 'da, 30 μmol L^{-1} rutin BR tamponunda farklı pH'larında (3,0, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0, 8,0) 2-MBT/KGE'nin DPV'lerini sırasıyla göstermiştir. Voltamogramdan elde edilen rutinin yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri Çizelge 7.4'te verilmiştir.

Rutin, 2-MBT/KGE elektrodu kullanarak gözlemlenen en yüksek yükseltgenme pik akımı 4,5 pH'da elde edilmiştir Şekil 7.26. Pik akımın pH 3,0-4,5 aralığında arttığı, 5-8,0 aralığında ise azaldığı görülmüştür Şekil 7.27 (a). Her bir pH değeri için 2-MBT/KGE elektrot ile elde edilen pikin akım değeri KGE elektroda göre daha büyük değere sahiptir, pH artışı ile elde edilen akım değerleri azalmaktadır, En büyük pik akımı pH=4,5'te, en küçük pik akımı pH=8,0'de elde edilmiştir, Ancak, yalın ve modifiye yüzeyde rutinin pik potansiyeli oranı bakıldığında en uygun pH=4,5 olduğu görülmektedir (Çizelge 7.4). pH 3,0-8,0 aralığında pik potansiyeli ile pH arasında aşağıdaki şekilde 7.27 (b) doğrusal bir ilişki olduğunu gösterir: Ep (V) = −0,0514pH + 0,6094 (R^2= 0.9989). Eş. 7.10'a göre

$$dEp/dpH = -2,303mRT/nF \quad (7.10)$$

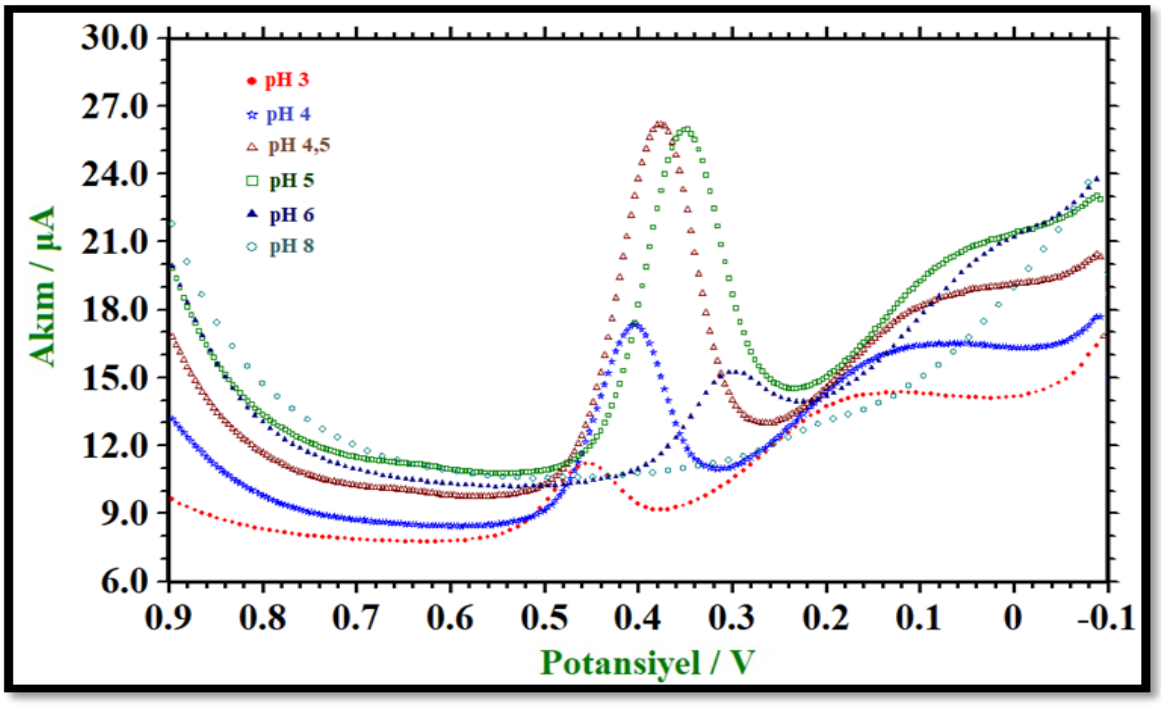
yukardaki eşitlekte m, transfer edilen proton sayısı ve n, transfer edilen elektron sayısıdır [174]. Eğim değerleri 51,7 mV pH^{-1}'dir ve 59 mV pH^{-1}'in teorik değerine yakındır. Bu nedenle geliştirilen elektrotta elektrot reaksiyonunda elektron ve proton sayılarının eşit olduğu bulunmuştur [175].



Şekil 7.25. 2-MBT/KGE ile farklı destek elektrolit ortamlarında 0,1 M pH 5 asetat, PBS, Briton-Robinson (BR) tamponları ve 0,1 M pH 2 perklorik asit 30 µM rutine ait DPV voltamogramları

Çizelge 7.3. 30 µM rutinin farklı ortamlarda KGE, 2-MBT/KGE elektrodu ile elde edilmiş yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri

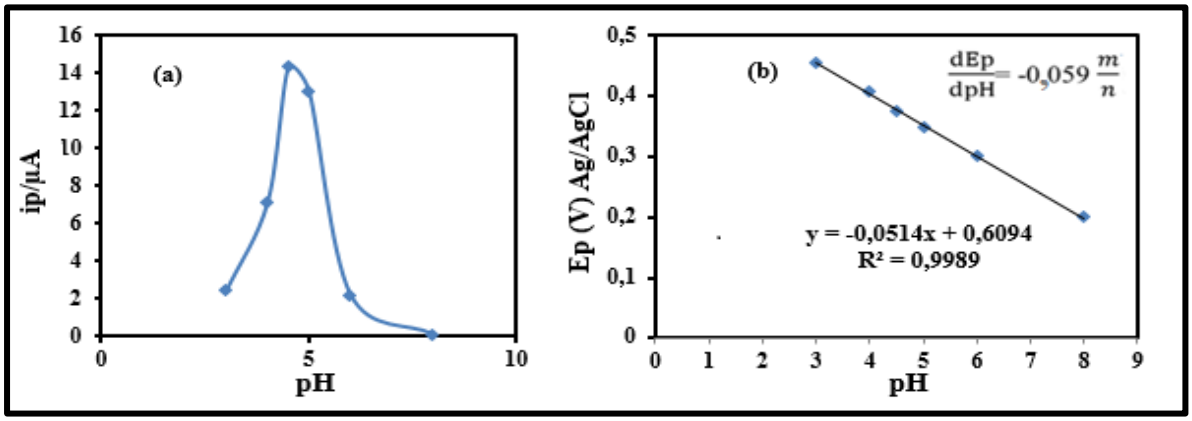
	pH	Elektrotlar	E (V)	i (µA)	$i_{2\text{-MBT-KGE}}/i_{KGE}$
BR tamponu	5	KGE	0,328	1,324	10,3
		2-MBT/KGE	0,360	13,62	
Fosfat tamponu	5	KGE	0,324	1,803	2,5
		2-MBT/KGE	0,356	4,539	
Asetat tamponu	5	KGE	0,328	0,405	4,0
		2-MBT/KGE	0,356	1,615	
$HClO_4$	2	KGE	0,496	1,712	6,0
		2-MBT/KGE	0,524	10,25	



Şekil 7.26. 2-MBT/KGE elektrotları ile 30 µM rutinin BR tamponu ortamında pH değerleri 3,0, 4,0, 4,5, 5,0 6,0 ve 8,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış DPV voltamogramları

Çizelge 7.4. BR tamponu ortamında KGE ve 2-MBT/KGE elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen rutinin yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri

pH	BR tamponu ortamı				$i_{2\text{-MBT-KGE}}/i_{KGE}$
	2-MBT / KGE		KGE		
	i (µA)	E (V)	i (µA)	E (V)	
3	2,428	0,560	1,188	0,452	2,04
4	7,165	0,404	1,275	0,392	5,62
4,5	14,37	0,376	1,318	0,368	10,90
5	13,08	0,348	1,806	0,328	7,24
6	2,231	0,300	0,867	0,296	2,57
8	0,111	0,200	0,043	0,180	2,58



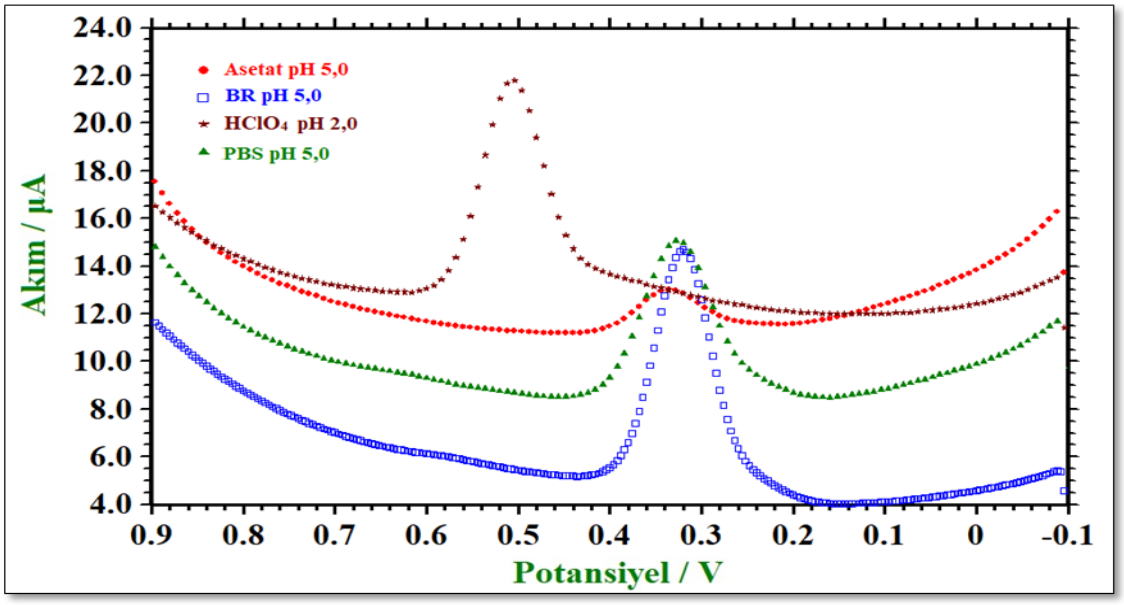
Şekil 7.27. 2-MBT/KGE'de (a) ip-pH ve (b) Ep-pH şekilleri

8-NQ/KGE

8-NQ/KGE ile uygun ortam ve pH belirtmek için, 8-NQ/KGE ve KGE pH değeri 5,0 olan asetat, fosfat, BR tamponları ve pH 2,0'li $HClO_4$ olmak üzere 4 farklı ortamında hücre içindeki derişimi 30 µM Rutinin yükseltgenmesini gösteren voltamogramlar DPV tekniği ile alınmıştır Şekil 7.28'de. Her bir ortamda elde edilen yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri Çizelge 7.5'te verilmiştir, Değerler 3 kere tekrarlanan deneylerin sonuçlarının ortalaması hesaplanarak bulunmuştur.

8-NQ/KGE elektrodu ile rutinin yükseltgenme pikinin akımı BR tanmponu ortamında en büyük değere sahip olduğu belirlenmiştir. Destek elektrolitinin pH değeri de önemli bir faktördür çünkü voltamogramların akımını ve şeklini etkili bir şekilde etkiler. Şekil 7.29'da, 30 µmol L^{-1} Rutin BR tamponunda farklı pH'larında (2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0) 8-NQ/KGE ile DPV'lerini sırasıyla göstermiştir. Voltamogramdan elde edilen rutinin yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri Çizelge7.6'da verilmiştir.

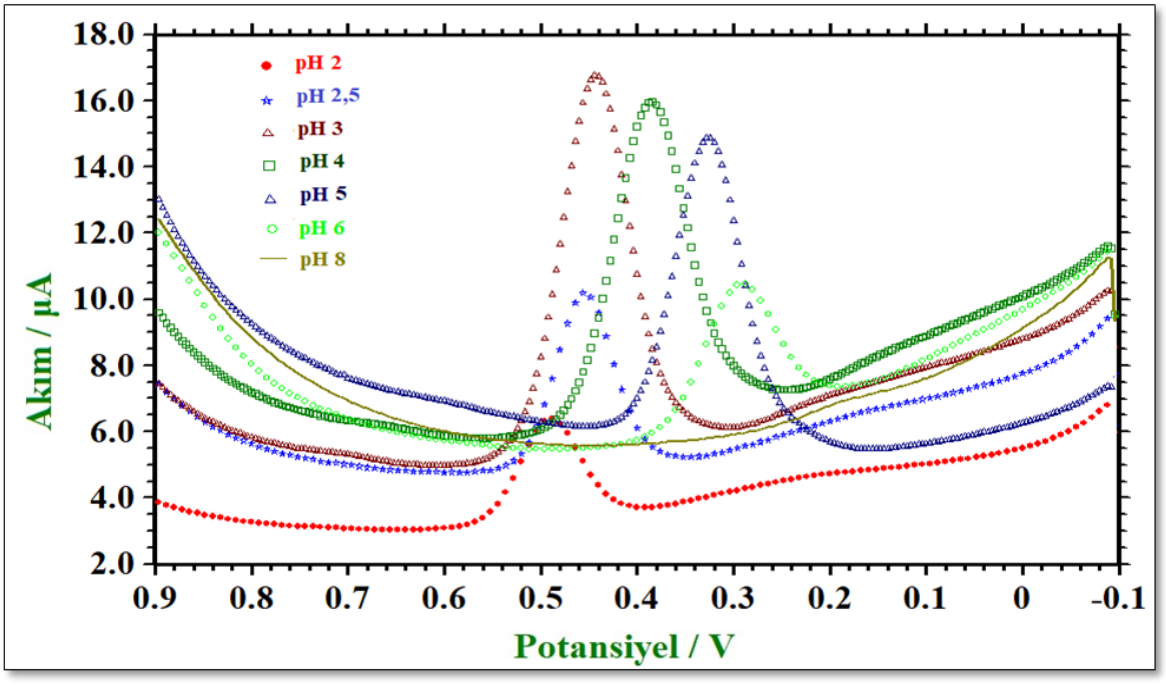
Rutin, 8-NQ/KGE elektrodu kullanarak gözlemlenen en yüksek yükseltgenme pik akımı pH 3,0 'te elde edilmiştir (Şekil 7.29). Pik akımın pH 2,0-3,0 aralığında arttığı, 4,0-8,0 aralığında ise azaldığı görülmüştür Şekil 7.30 (a). Her bir pH değeri için 8-NQ/KGE elektrot ile elde edilen pikin akım değeri KGE elektroda göre daha büyük değere sahiptir, pH artışı ile elde edilen akım değerleri azalmaktadır, En büyük pik akımı pH=3,0'te, en küçük pik akımı pH=8,0'de elde edilmiştir Şekil 7.30 (a) Ancak, yalın ve modifiye yüzeyde rutinin pik potansiyeli oranı bakıldığında en uygun pH=3,0 olduğu görülmektedir (Çizelge 7.6'da). pH 2,0-8,0 aralığında pik potansiyeli ile pH arasında aşağıdaki şekilde doğrusal bir ilişki olduğunu gösterir: Ep (V) = −0,0502pH – 0,5856 (R^2= 0,9959) Şekil 7.30 (b). Eşitlik 7.10'a göre eğim değerleri 50,2 mV pH^{-1}'dir ve 59 mV pH^{-1} X'in teorik değerine yakındır. Bu nedenle geliştirilen elektrotta elektrot reaksiyonunda elektron ve proton sayılarının eşit olduğu bulunmuştur [129].



Şekil 7.28. 8-NQ/KGE ile farklı destek elektrolit ortamlarında 0,1 M pH 5 asetat , PBS, Briton-Robinson (BR) tamponları ve 0,1 M pH 2 perklorik asit 30 µM rutine ait DPV voltamogramları

Çizelge 7.5. 30 µM rutinin farklı ortamlarında KGE, 8-NQ/KGE elektrodu ile elde edilmiş yükseltgenme pikine ait potansiyel ve akım değerleri

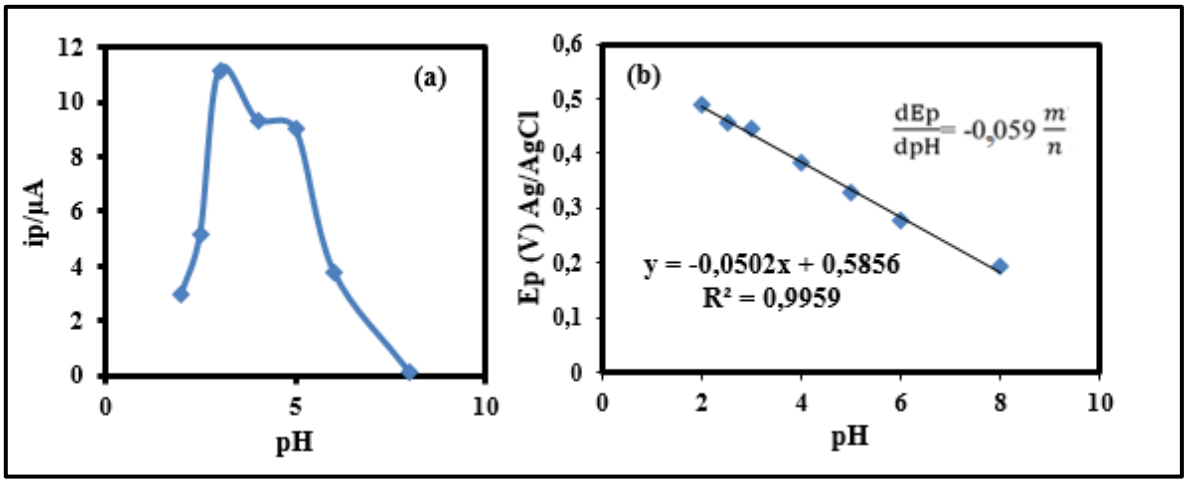
	pH	Elektrotlar	E (V)	i (µA)	$i_{8\text{-NQ-KGE}}/i_{KGE}$
BR tamponu	5	KGE	0,328	1,324	6,8
		8-NQ/KGE	0,320	8,993	
Fosfat tamponu	5	KGE	0,324	1,803	3,6
		8-NQ/KGE	0,324	6,567	
Asetat tamponu	5	KGE	0,328	0,405	4,0
		8-NQ/KGE	0,332	1,632	
$HClO_4$	2	KGE	0,496	1,712	4,9
		8-NQ/KGE	0,508	8,360	



Şekil 7.29. 2 -NQ/KGE elektrotları ile 30 µM Ru M Rutinin BR tamponu ortamında pH değerleri 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0 6,0 ve 8,0 olan destek elektrolit ortamında alınmış DPV voltamogramları

Çizelge 7.6. BR tamponu ortamında KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları kullanılarak çeşitli pH değerlerinde elde edilen rutinin yükseltgenme pikinin potansiyel ve akım değerleri

pH	BR tamponu ortamı				$i_{8\text{-NQ-KGE}}/i_{KGE}$
	8-NQ/KGE		KGE		
	i (µA)	E (V)	i (µA)	E (V)	
2	2,938	0,488	0,831	0,500	3,54
2,5	5,157	0,456	1,188	0,452	4,34
3	11,16	0,444	1,253	0,444	8,91
4	9,336	0,384	1,315	0,384	7,10
5	8,993	0,328	1,324	0,328	6,79
6	3,796	0,276	0,882	0,268	4,30
8	0,086	0,192	0,046	0,168	1,87



Şekil 7.30. 8-NQ/KGE'de (a) ip-pH ve (b) Ep-pH şekilleri

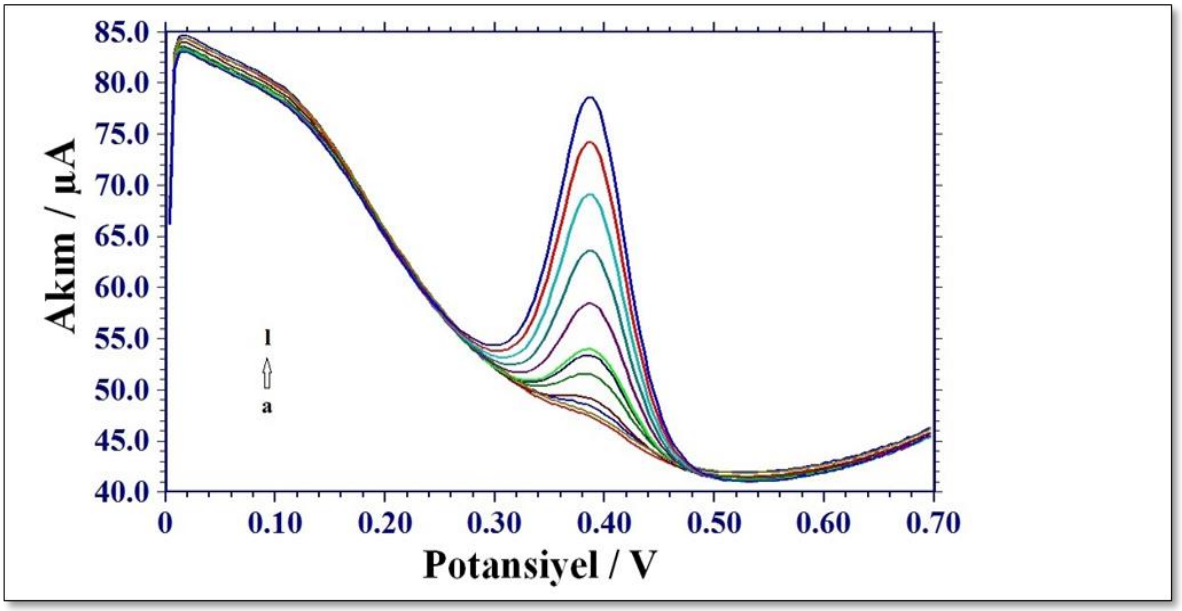
7.8. 2-MBT/KGE Yüzey ile Sentetik Çözeltide Rutin Tayini

Hücreye konulan pH=4,5 BR ortamına standart rutin çözeltisinden belirli hacimler ilave edilerek DPV voltamogramları alınmış ve Şekil 7.31'de verilmiştir, Bu voltamogramlardan ilavelerle hücredeki rutin'in derişimine karşılık gelen akım değerleri bulunmuş ve grafiğe

geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur, Şekil 7.32' da verilmiştir, Bu Şekilden görüldüğü üzere pH=4,5 BR ortamda yükseltgenme pik akımı ile rutin derişimini arasında doğrusal bir korelasyon gözlemlenmiş, 0,039-1,1 µM ve 1,1-10.5 µM derişim aralıklarında iki doğrusal çalışma aralığı bulunmuş, Buna göre doğru denklemleri aşağıdaki gibi oluşturulmuştur.

0,039–1,1 µmol L^{-1} için Ipa = 5,986 C_{rutin}+0,3263 (R^2 = 0,9953) ve 1,1–10,5 µmol L^{-1} için Ipa = 2,4751 C_{rutin}+3,4113 (R^2 = 0,9966) bulunmuştur. Bu ve bundan sonraki tüm çalışmalarda kalibrasyon Şekilleri günlük hazırlanmıştır ve sonuçlar bu Şekiller kullanılarak hesaplanmıştır.

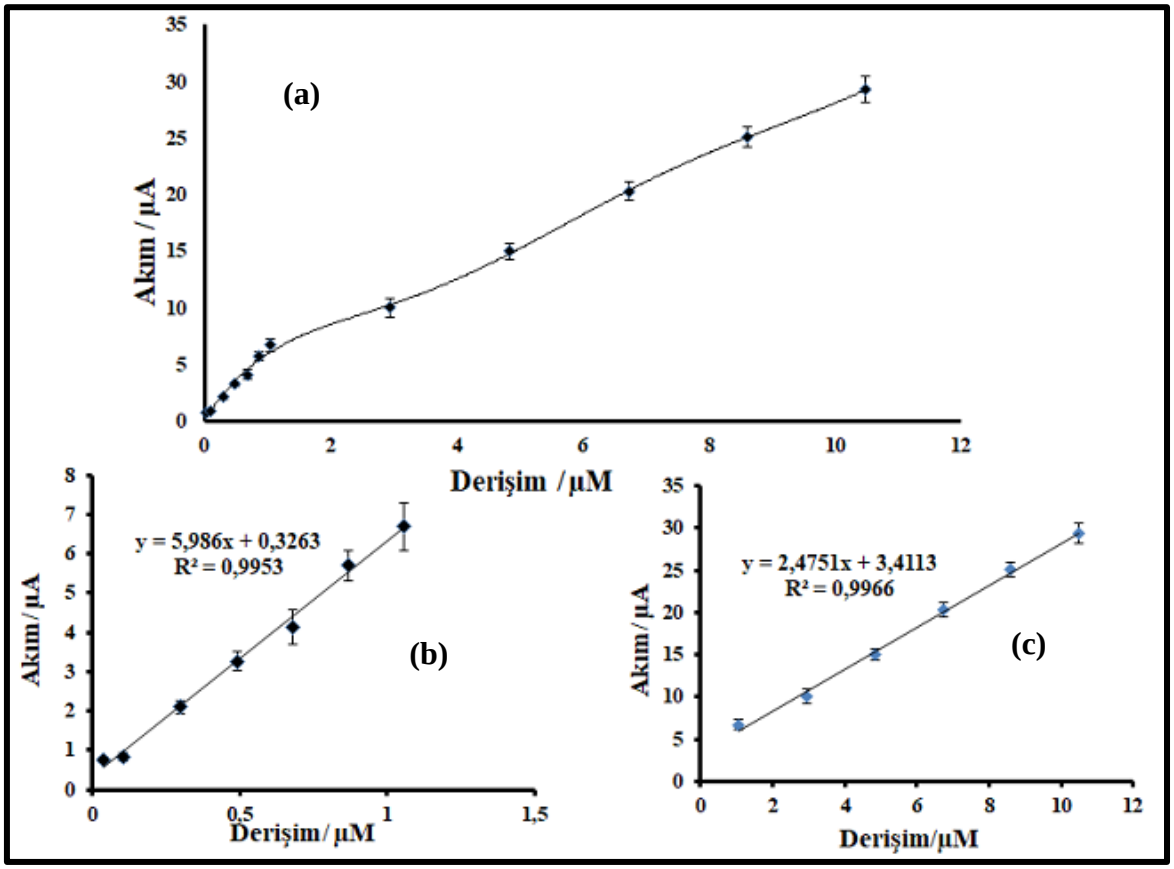
LOD = 3s/m; LOQ = 10s/m (7.11)



Şekil 7.31. 2-MBT/KGE elektrodu ile pH 4,5 BR ortamına standart rutin eklemeleriyle elde edilen DPV voltamogramları (tarama hızı 100mV/s) rutin derişimi (µM) 0,039, 0,107, 0,298, 0,490, 0,679, 0,869, 1,06, 2,96, 4,85, 6,73, 8,61 ve 10,05 (a → i)

2-MBT/KGE çalışma elektrodunda rutin tayini için, akım değeri belirlenebilen en düşük rutin derişimini içeren çözelti ortamında DPV voltamogramı ve eşitlik 7.11 kullanılarak, gözlenebilme sınırı değeri (LOD) = 9,6 nmol L^{-1} ve tayin sınırı (LOQ) 32,1 nmol L^{-1} hesaplanmıştır (s: doğrusal derişim aralığının en düşük konsantrasyonu için rutinin pik akım yanıtlarının (N = 10) standart sapması, m: eğim kalibrasyon grafiği).

Şekil 7.31'de görülen DPV voltamogramlarından yararlanarak oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 7.33'da verilmiştir. Numune olarak farklı derişimlere sahip üç sentetik çözelti hazırlanmış ve bu numunelerin derişimlerinin tayinini yapmak amacıyla 2-MBT/KGE elektrot ile 5 kez tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir. Şekil 7.32'te verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanarak rutin tayini yapılmış, sonuçlar %90 güven seviyesiyle hesaplanmış ve elde edilen değerler Çizelge7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.32. 2-MBT/KGE elektrodu ile pH 4,5 BR ortamına standart rutin ilaveleriyle elde edilen a) kalibrasyon grafiği, b) 0,039-1,1µM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği c) 1,1-10,5 µM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği.

Çizelge 7.7. 2-MBT/KGE elektrodu kullanarak pH 4,5 BR destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde Rutin tayini için elde edilen sonuçlar

Numune	Ru Derişimi (µM)		%Bağlı hata (% BH)
	Bilinen	Bulunan	
1	2	2,05±0,11	+2,50
2	6	5,91±0,18	-1,50
3	8	8,12±0,24	+1,50

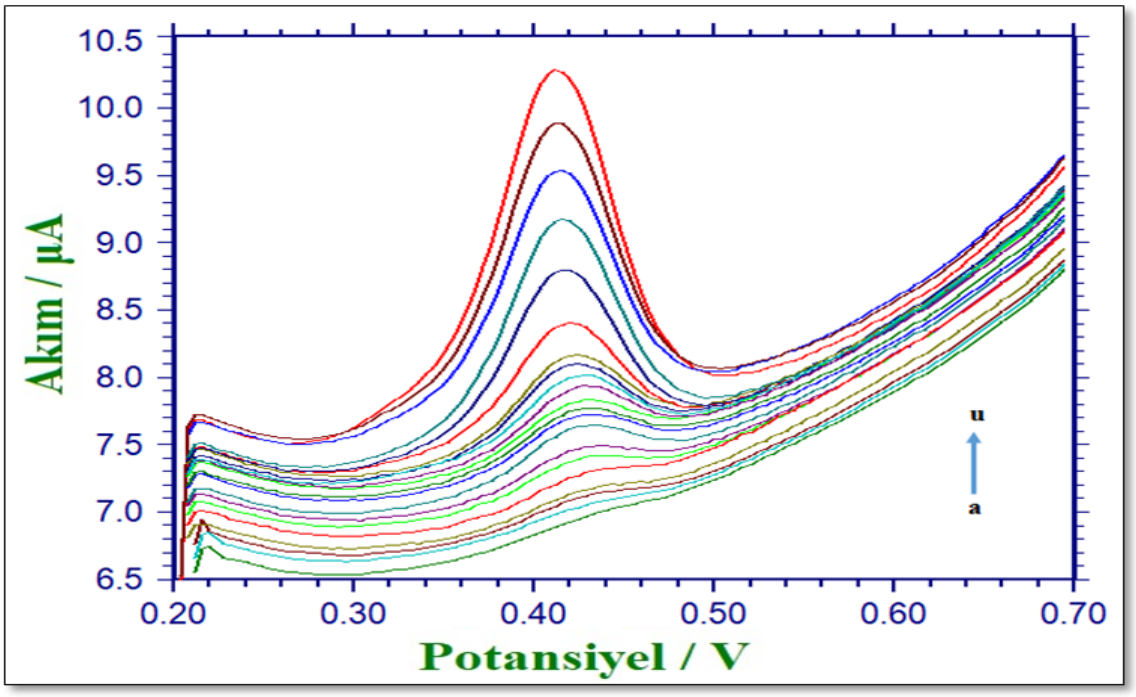
7.9. 8-NQ/KGE Yüzey ile Sentetik Çözeltide Rutin Tayini

8-NQ/KGE yüzeyinde optimize edilmiş deneysel koşullar altında pH=3,0 BR ortamda rutinin çalışma aralığını, gözlenebilme sınırını ve tayin sırını belirlemek için diferansiyel puls voltametrisi kullanılmıştır. Elde edilen DPV voltamogramları alınmış ve Şekil 7.33'te verilmiştir. Rutin derişimini 0,96 µmol L^{-1} ile 19,73 µmol L^{-1} arasında değiştiğinde Rutin derişimleri ile anodik pik akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur.

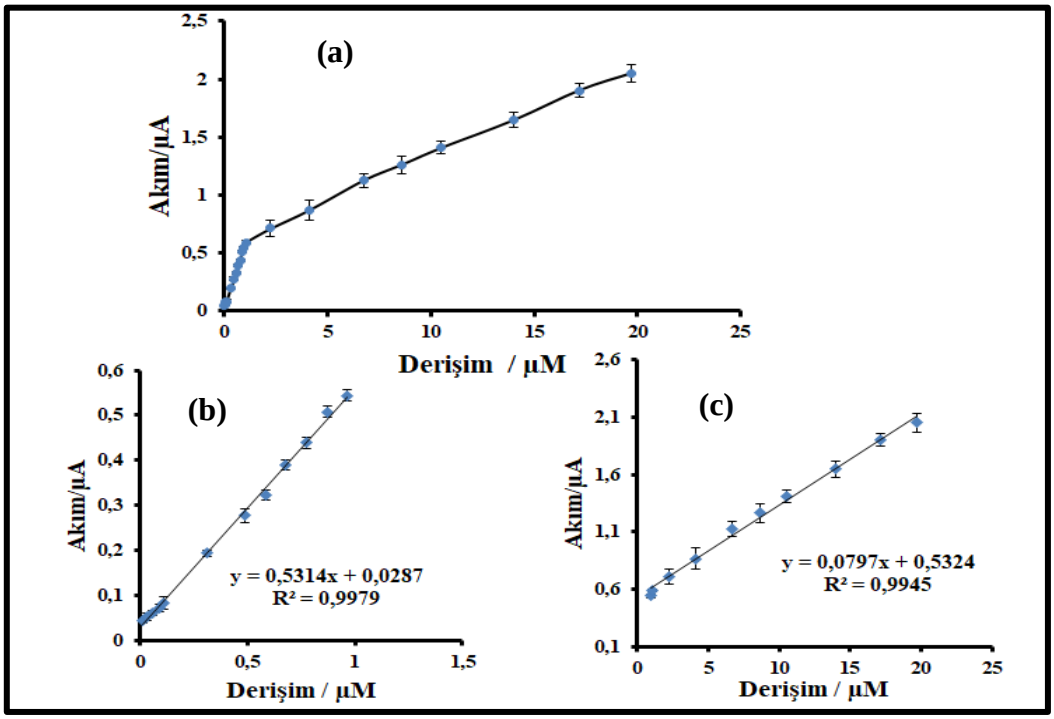
Şekil 7.34 ‘de gösterildiği gibi, 0,0155-0,96 µmol L^{-1} ve 0,96-19,73 µmol L^{-1} 'lik geniş bir derişim aralığında iki doğrusal bir çalışma aralığı elde edilmiştir. Elde edilen lineer regresyon denklemleri Ipa (µA) = 0,5314C_{rutin} (µmol L^{-1}) + 0,0287 (R^2 = 0,9979) ve Ipa (µA) = 0,0797C_{rutin} (µmol L^{-1}) + 0,5324 (R^2 = 0,9945) .

Eşitlik 7.11 kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 8-NQ/KGE'nin hassasiyetini doğrulamıştır.

Gözlenebilme sınırını (LOD) bulmak için sinyal ve gürültü oranı (S/N) 3 olduğu noktada Rutin için hazırlanan elektrodun LOD değeri 4,14 nmol L^{-1} ve tayin sınırı bulmak için sinyal ve gürültü oranı (S/N) 10 olduğu noktada (LOQ) değeri 13,8 nmol L^{-1} olarak belirlenmiştir, çalışma aralığının en düşük derişimi için akımın standart sapmasını (10 ölçümden) ve m, ilgili kalibrasyon eğrisinin eğimini göstermektedir.



Şekil 7.33. 8-NQ/KGE elektrodu ile pH 3,0 BR ortamına standart Rutin eklemeleriyle elde edilen DPV voltamogramları (tarama hızı 100mV/s) Rutin derişimi (µM) 0,0155, 0,0301, 0,0592, 0,0882, 0,1068, 0,312, 0,4895, 0,5848, 0,6791, 0,7747, 0,8691, 0,9638, 1,058, 2,257, 4,105, 6,734, 8,612, 10,5, 14,03, 17,89, 19,73 (a → u)



Şekil 7.34. 8-NQ/KGE elektrodu ile pH 3,0 BR ortamına standart Rutin ilaveleriyle elde edilen a) kalibrasyon grafiği, b) 0,0155-0,96 µM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği c) 0,96-19,73 µM aralığında doğurusal çalışma aralık grafiği.

Numune olarak farklı derişimlere sahip üç sentetik çözelti hazırlanmış ve bu numunelerdeki rutin derişimlerinin tayinini yapmak amacıyla 8-NQ/KGE elektrot ile 5 kez tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir. Şekil 7.34'te verilen kalibrasyon grafiğinden yararlanarak Rutin tayini yapılmış, sonuçlar %90 güven seviyesiyle hesaplanmış ve böylece elde edilen değerler Çizelge7.8'de verilmiştir.

Çizelge 7.8. 8-NQ/KGE elektrodu kullanarak pH 3,0 BR destek elektrolit ortamında sentetik çözeltilerde rutin tayini için elde edilen sonuçlar

Numune	Ru Derişimi (µM)		%Bağlı hata (% BH)
	Bilinen	Bulunan	
1	0,5	0,48±0,02	-4,0
2	4	4,19±0,21	+4,75
3	10	9,78±0,25	-2,2

7.10. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Elektrotları Kullanılırak Yapılan Rutin Tayinine Çeşitli İyonların Girişim Etkisi

Rutin molekülü içeren bir kaynakta bulunabilecek çeşitli türlerin, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları ile türün belirlenmesine olumsuz etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun için 10 µM Rutin içeren hücreye çeşitli türler eklenmiş ve her eklemeden sonra Rutin pikinin şeklinin ve akımının değişip değişmediğini görmek için voltamogramlar alınmış. Çizelge 7.9, gerişim sonuçlarını göstermektedir. İlaveler, türlerin deriişimini 1 mM, yani Rutin derişiminin 100 katını geçmeyecek şekilde yapılmıştır.

Önerilen yöntemin seçiciliği Rutini belirlemek için değerlendirilmiştir. 2-MBT/KG, BR tamponunda pH 4,5'te ve 10 µM rutin çözeltesinde DPV ile olası girişim yapabilecek bazı inorganik ve organik bileşiklerin etkileri araştırılmıştır. Optimum koşullar altında, yaygın inorganik NaCl, KCl, $Pb(CH_3COO)_2$, $Ca(CH_3COO)_2$, $Mg(NO_3)_2$, Zn $(CH_3COO)_2$ tuz ve çözeltileri incelenmiş rutin tayini üzerinde kayda değer bir etkileşime sahip olmadıkları görülmüştür. Ancak rutinin anodik pik akımı %6,0 kadar azalmıştır. Gerçek örneklerde bulunabilecek luteolin, kuarsetin, morin, dopamin (DA), ürik asit (UA), askorbik asit

Çizelge 7.9. 10 µM Rutin içeren pH=3 BR ortamında 8-NQ/KGE ve pH=4,5 BR ortamında 2-MBT/KGE çalışma elektrodu ile bazı türlerin girişim etkileri

Türler	8-NQ/KGE	% Bağıl hata	2-MBT/KGE	%Bağıl hata
$Na^{+}(Cl^{-})$	100 kat (1000µM)	-1,94	100 kat(1000µM)	5,92
$K^{+}(Cl^{-})$	100 kat (1000µM)	-2,75	100 kat (1000µM)	-5.51
$Ca^{2+}(CH_3COO^{-})$	100 kat (1000µM)	-3,14	100 kat (1000µM)	-5,39
$Mg^{2+}(NO^{3-})$	100 kat (1000µM)	-2,56	100 kat (1000µM)	-3,2
Zn^{2+} (CH_3COO^{-})	30 kat (300µM)	3,35	30 kat (300µM)	-4.8
$Pb^{2+}(CH_3COO^{-})$	30 kat (300µM)	4,4	30 kat (300µM)	5,23
Luteolin	10 kat (100µM)	1,97	10 kat (100µM)	3,68
kuarsetin	10 kat (100µM)	3,5	10 kat (100µM)	1.8
Morin	10 kat (100µM)	-1,61	10 kat (100µM)	1,92
DA	50 kat (500µM)	1,87	50 kat (500µM)	-2,15
AA	50 kat (500µM)	-1,5	50 kat (500µM)	3,08
ÜA	50 kat (500µM)	3,24	50 kat (500µM)	2,17
Fenol	50 kat (500µM)	2,89	50 kat (500µM)	3,61
p-Nitrofenol	50 kat (500µM)	4,65	50 kat (500µM)	2,9
Glikoz	50 kat (500µM)	1,74	50 kat (500µM)	3,84
Rutin tayininde birlikte bulunan maddelerin etkisi 10 µM Rutin (n=3).				

(AA), fenol, p-nitrofenol, glukoz gibi organik etkileşimler de incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Modifiye edilen elektrotun 8-NQ ile seçiciliğini değerlendirmek için, optimize edilmiş koşullar altında birkaç olası gerişim yapan tür test edildi. 8-NQ/KGE'nin Rutin tayini için seçiciliği, 10 µM rutin içeren pH 3,0'da BR tampon çözeltisine çeşitli olası girişim maddeleri eklenerek araştırılmıştır. Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} 'nın 100 kat; 50 kat dopamin (DA), ürik asit (UA), AA, fenol, p-nitrofenol, glukoz derişimini; 30 kat Pb^{2+}, Zn^{2+} ; 10 kat; luteolin, kuarsetin ve morin derişimleri Çizelge 7.9'da verilen pik akımlarının yüksekliğini (pik akım değişimi < %5) önemli ölçüde etkilememiştir.

7.11. 2-MBT/KGE'nin ve 8-NQ/KGE'nin Tekrarlanabilirlik ve Kararlılığı

Tekrarlanabilirliği karakterize etmek için, rutinin pik akımları (30 µM) ayrı ayrı hazırlanan beş farklı 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE ile ölçülmüş. Pik akımdaki % BSS (yüzde bağıl standart sapma) sırasıyla % 4,42 ve % 3,03 olarak elde edilmiş ve iyi tekrarlanabilirlik göstermiş, 2-MBT/KGE'nin ve 8-NQ/KGE'nin kararlığı da incelenmiştir. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotların hazırlandığı gün (1.gün) 2-MBT'a ve 8-NQ'e ait pik akım değerleri belirlenmiştir. Bunu takip eden 7. ve 15. günlerde de aynı işlem yapılmıştır. 7. ve 15. gün sonunda, rutini elektrokimyasal yanıtta önemli bir azalma gözlenmemiştir. Bu, 2-MBT/KGE'nin ve 8-NQ/KGE'nin iyi bir kararlılığa sahip olduklarını göstermiştir, 2-MBT/KGE'nin ve 8-NQ/KGE'de rutin'nin anodik pik akımları, başlangıç pik akım değerinin % 96'sında ve % 92'sında kalmıştır.

7.12. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE Yüzeyleri ile Portakal Suyu ve Ispanak Numunelerde Tayini

Hazırlanan modifiye 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotların gerçek numune ortamlarında Rutin tayini için uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla portakal suyunda ve ıspanakta Rutinin tayini yapılmıştır, Gerçek numune ortamında bulunan Rutinin dışındaki türlerin etkisini ortadan kaldırmak için, gerçek numunede Rutin tayini standart ekleme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Nunune hazırlaması

İlk olarak hazır portakal suyu, Ankara'da bir marketten satın alınmıştır. İki ayrı 10 mL hazır portakal suyu porsiyonu doğru bir şekilde çekilmiş ve 3000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüjlenmiş [176], birinci 2 mL sıvı fazı, 0,1 M BR (pH 4,5) tampon ile 10 mL'ye seyreltimiş ve ikinci 2 mL sıvı fazı 0,1 M BR (pH 3,0) tampon ile 10 mL'ye seyreltilmiştir. Standart rutin ilaveleri portakal suyu örneklerine eklenmiş.

Sıkma portakal suyu ve ıspanak örnekleri Ankara / Çankaya'daki yerel marketten temin edilmiştir. Sıvı faz elde etmek için iki ayrı 10 mL sıkma portakal suyu porsiyonu 3000 rpm'de 10 dakika [176] santrifüjlenmiştir. Birinci 2 mL sıvı faz, 0,1 M BR (pH 4,5) tampon ile 100 kat seyreltilmiş ikincisi de 0,1 M BR (pH 3,0) tampon ile 100 kat

seyreltilmiştir. Hem 0,1 M BR pH 4,5 hem de 0,1 mol L^{-1} BR pH 3,0 ile seyreltilen sıkma portakal suyu numunelerine standart rutin eklenmiştir.

5,0 g ıspanak numunesi 50 mL metanol içinde bir mikser ile homojenize edilmiştir. 30 dakika ultrasonikasyondan sonra karışım, 0,45 µm'lik bir şırınga filtresinden volümetrik bir şişeye süzüldü. 2 mL sıvı faz, su ve metanol karışımı (1:3) ile 100 kat seyreltildi. Su ve metanol (1:3) karışımı ile seyreltilen ıspanak numunesine standart rutin eklenmiştir.

2-MBT/KGE

Hazır portakal suyunda Rutin derişiminin tayinini yapmak amacıyla 2-MBT/KGE elektrodu ile 5 kez tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir, Rutin ilavesiz hazır portakal suyu numuneleri herhangi bir sinyal göstermediğinden, belirtilen Rutin derişimleri hazır portakal suyu numunelerine eklenmiştir, sonuçlar %90 güven seviyesiyle hesaplanmış ve elde edilen değerlerÇizelge 7.11'deverilmiştir.

2-MBT/KGE elektrodu ile sıkma portakal suyu ve ıspanak numunelerde Rutin tayini de yapılmış, 5 kere tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir, Karşılaştırma yöntemi olarak UV-GB spektroskopisi kullanılmıştır. Ölçümler 200 ve 600 nm dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiği, 0,1 mol L^{-1} BR pH 4,5 ile seyreltilmiş 1,0–200 µmol L^{-1} rutin çözeltileri kullanılarak oluşturulmuştur. Rutin için kaydedilen maksimum absorbans 256 nm'dir, sonuçlar Çizelge 7.12'de verilmiştir**.**

Çizelge 7.11. 2-MBT/KGE elektrodu kullanılarak sıkma portakal suyu ve ıspanak örneklerinde rutin tayini için elde edilen sonuçlar

Hazır portakal suyu numune	Ru Derişimi (µM)			Bağıl Standart Sapma %BSS		Bağlı hata % BH		Geri kazanma%
	Bilinen	Bulunan		DPV	UV	DPV	UV	
		DPV	UV					
1	1	0,99±0,02	1,05±0,03	1,8	2,9	-1,0	+5,0	99
2	5	4,99±0,16	5,11±0,19	3,4	4	-0,2	+2,2	99,8
3	10	10,02±0,35	10,05±0,18	3,7	1,9	+0,2	+0,5	100,2

%90 güven seviyesinde 5 deney sonucu için

Çizelge 7.12. 2-MBT/KGE elektrodu kullanılarak sıkma portakal suyu ve ıspanak örneklerinde rutin tayini için elde edilen sonuçlar

Numune	Rutin derişimi (µM)							
	Geliştiren metodu	% Bağıl standart sapma (%BSS)	% Bağıl Hata (%BH)	% Geri kazanım	Karşılaşma metodu	% Bağıl standart sapma (%BSS)	t- test	t-table
Portakal suyu	3,60±0,19	4,94	5,84	105,8	3,81±0,28	4,42	0,41	2,78
Ispanak	3,33±0,26	1,97	4,89	95,33	3,43±0,24	4,12	1,47	2,78

%90 güven seviyesinde 5 deney sonucu için

8-NQ/KGE

Hazır portakal suyunda rutin derişiminin tayinini yapmak amacıyla 8-NQ/KGE elektrodu ile 5 kez tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir, Rutin ilavesiz hazır portakal suyu numuneleri herhangi bir sinyal göstermediğinden, belirtilen Rutin derişimleri hazır portakal suyu numunelerine eklenmiştir, sonuçlar %90 güven seviyesiyle hesaplanmış ve elde edilen değerler Çizelge 7.13'de verilmiştir.

8-NQ/KGE elektrodu ile sıkma portakal suyu ve ıspanak numunelerde Rutin tayini de yapılmış, 5 kere tekrarlanmış deney sonuçları elde edilmiştir, Karşılaştırma yöntemi olarak UV-GB spektroskopisi kullanılmıştır. Ölçümler 200 ve 600 nm dalga boyları arasında

gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiği, 0,1 mol L^{-1} BR pH 3,0 ile seyreltilmiş 1,0–200 µmoL L^{-1} rutin çözeltileri kullanılarak oluşturulmuştur. Rutin için kaydedilen maksimum absorbans 256 nm ölçülü ve sonuçlar Çizelge7.14'de verildi.

Çizelge 7.13. 8-NQ/KGE elektrodu kullanılarak portakal suyu örneklerinde rutin tayini için elde edilen sonuçlar

Hazır portakal suyu numune	**Ru Derişimi (µM)**			**Bağıl Standart Sapma %BSS**		**Bağlı hata % BH**		**Geri kazanma%**
	Bilinen	Bulunan		UV	DPV	UV	DPV	
		UV	DPV					
1	0,3	0,31±0,01	0,29±0,02	4,38	5,08	+3,33	-3,33	96
2	1	0,98±0,03	0,97±0,04	2,71	3,93	-2,20	-3,10	97
3	14	14,18±0,14	14,62±1,21	1,05	4,94	+1,3	+4,42	104

%90 güven seviyesinde 5 deney sonucu için

Çizelge 7.14. 8-NQ/KGE elektrodu kullanılarak sıkma portakal suyu ve ıspanak örneklerinde rutin tayini için elde edilen sonuçlar

Numune	**Rutin derişimi (µM)**							
	Geliştiren metodu	% Bağıl standart sapma (%BSS)	% Bağıl Hata (%BH)	% Geri kazanım	Karşılaşma metodu	% Bağıl standart sapma (%BSS)	t- test	t-table
Portakal suyu	7,76±0,19	3,5	1,57	97,64	7,64±0.51	3,94	0,20	2,78
Ispanak	3,37±0,26	4,92	2,91	97,08	3,43±0.24	4,12	0,064	2,78

%90 güven seviyesinde 5 deney sonucu için

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, yeni bir elektrot hazırlanması, karakterizasyonu ve rutin'in elektrokimyasal tayini olmak üzere üç temel araştırma kısmından oluşmaktadır. Birinci aşamada, daha ucuz ve kolay bulunabilir olması açısından elektrot olarak kalem grafit elektrot (KGE) tercih edilmiştir, kaplama maddesi olarak kullanılan 2-MBT ve 8-NQ'nin, KGE elektrot yüzeyine kaplanması için gerekli olan: kaplama için uygun ortam, derişim, döngü sayısı belirlenmiştir. Kaplama çözeltisi olarak kullanılmak üzere 2-MBT maddesi susuz ortam olan 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril çözeltisi içerisinde derişimi 1,0 10^{-3} M olacak şekilde çözülmüş ve 8-NQ maddesi etil alkol içinde derişimi 1,0x10^{-3} M olacak şekilde çözülmüştür. Çalışmanın ikinci kısmında oluşturulan 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlarının karakterizasyonu elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

Yüzeyleri; 1 mM olan 2-MBT ve 8-NQ çözeltileri kullanılarak hazırlanmış 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlarının elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. CV tekniği ile ferrisiyanür ve ferrosen ortamlarında 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları kullanarak voltamogramlar alınmıştır. Ayrıca 15 döngü ile kaplı elektrot ferrisiyanür/ferrosiyanür, ferrosen ve ferrisiyanür redoks probunda diğer döngü sayıları göre ile kaplı elektrotlara kıyasla elektron transferi daha yüksek oranda engellememiştir. Bu nedenle kaplama çözeltisinin 1,0 10^{-3} M derişimde ve 15 döngü sayısı kullanılmasının uygun sonucuna ulaşılmıştır.

Elektrokimyasal karakterizasyona, EIS tekniği ile devam edilmiştir. KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlarının yük transfer dirençleri (Rct) sırasıyla 9500, 20 ve 10,08 Ω olarak tespit edilmiştir. EIS ile yapılan ölçümler sonucu modifiye KGE yüzeylerin yük transfer dirençlerinin; yalın KGE yüzeye göre daha küçük olduğu gözlenmiştir. CV ve EIS yöntemleri KGE yüzeyin kaplandığını göstermekle beraber; yüzeye bağlanan tür hakkında bilgi vermemektedir. Bu nedenle XPS yöntemi tercih edilmiştir. XPS yüzeyde hangi tür atomların bulunduğu, bu atomların dağılımları ve kimyasal çevreleri hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Bu yöntemden elde edilen analiz sonucunda 2-MBT/KGE yüzeyde KGE'den farklı olarak N_{1s} ve S_{2p} bandlarının; 8-NQ/KGE yüzeyde ise N_{1s} bandının varlığı gözlenmiştir. XPS analiz sonuçları teorik yaklaşımlarla değerlendirildiğinde N_{1s} ve S_{2p} bandlarındaki örtüşmelerin beklenen bağ yapılarıyla uyumlu bağlanma enerjileri

değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. FTIR ölçümleri katı maddeler ile bunların yüzeylere bağlanmış halleri için değerlendirilmiştir. Katı maddelerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ait titreşim bandlarının yüzeydekilerle olan benzerliği, yüzeye bağlanmayı desteklemiştir.

KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeyleri SEM ile karakterize edilmiştir. Alınan görüntülerden, KGE yüzeyi ile 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin farklılığı anlaşılmaktadır. KGE yüzeyinin 2-MBT ve 8-NQ ile kaplandığını ve KGE elektrotunun yüzeyinde 2-MBT ve 8-NQ filmin başarılı oluşumunu göstermiştir.

Çalışmanın son aşaması, oluşturulan 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinin analitik amaçlı kullanımına dayanmaktadır. Öncelikle, KGE, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlar ile 0,1 M pH değeri 5,0 olan asetat, fosfat, BR tamponları ve pH 2,0'li $HClO_4$ olmak üzere 4 farklı ortamında, Rutin tayini için uygun olan destek elektrolit ortamları, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları ile BR tamponu olarak belirlenmiş ve ardından yapılan pH taraması ile uygun olan pH değerinin 2-MBT/KGE ile 4,5 ve 8-NQ/KGE ile 3,0 olduğuna karar verilmiştir.

2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE yüzeylerinde rutin'in yükseltgenmesinin difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini tespit etmek amacıyla tarama hızı çalışması yapılmıştır. Her iki modifiye elektrot ile oluşturulan log(ip)-log(v) grafiğiklerinden elde edilen doğrunun eğim değerlerinden (sırasıyla 0,6244 ve 0,8278), 0,6244 eğim değeri 0,5'e (teorik değeri) yakındır ve burada difüzyon kontrolu işleminin 2-MBT/KGE'de rutin yükseltgenme üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. 0,8278 eğim değeri 0,5 ve 1 arasında redoks işleminde karışık bir adsorpsiyon-difüzyon işleminin etkili olduğunu göstermiştir.

2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları ile artan rutin derişimine karşılık elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. 2-MBT/KGE elektrodu ile 0,039-1,1 µM ve 1,1-10.5 µM derişim aralığında rutin yükseltgenme pik akımı derişim ile doğrusal olarak artmaktadır ve iki doğrusal çalışma aralığı bulunmuştur, LOD ile LOQ değerleri sırasıyla 9,6 nM ve 32,1 nM olarak bulunmuştur. 8-NQ/KGE elektrodu ile 0,0155-0,96 µM ve 0,96-19,73 µM derişim aralığında rutin yükseltgenme pik akımı derişim ile doğrusal olarak artmaktadır ve iki

doğrusal çalışma aralığı bulunmuştur. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 4,14 nM ve 13,8 nM olarak bulunmuştur.

rutin tayini için çeşitli iyonların girişim etkileri incelenmiştir. 10 µM rutin bulunan hücreye çeşitli türler ilave edilmiş ve her bir ilave ile voltamogram alınıp rutin pikinin şekli ve akımında herhangi bir değişim olup olmadığı gözlemlenmiştir. İlaveler en fazla türün derişimi 1mM olacak şekilde yani rutin derişiminin 100 katını geçmeyecek şekilde yapılmıştır. 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotları ile Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} iyonlarının derişimlerinin 1 mM olduğu ortamda dahi rutin pikinde değişiklik olmadığı; DA, UA, AA, fenol, p-nitrofenol ve glukoz 50 katından, Pb^{2+}, Zn^{2+} iyonların 30 katından ve luteolin, kuersetin ve morin 10 katından fazla miktarları rutin pikinin akımını değiştirmiştir.

2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlarının analitik amaçla uygulabilirliğini tayin etmek amacıyla sentetik ve gerçek numunelerde rutin tayini yapılmıştır. Bu amaçla, portakal suyu ve ıspanak numune olarak kullanılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde % hata değerleri her iki elektrot için hesaplanmıştır. Düşük hata değerleriyle bulunan sonuçlar, 2-MBT/KGE ve 8-NQ/KGE elektrotlarının rutin tayinlerinde rahatlıkla kullanılabileceğini, geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini göstermiştir. Karşılaştırma yöntemi olarak UV-GB spektroskopisi kullanılmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma ile iki farklı organik molekülu ile hazırlanan iki modifiye yüzey ile analitik çalışmalarda yüksek duyarlılığa sahip, kolay ve hızlı hazırlanabilen, düşük maliyetli, elektrokimyasal yöntemle kaplanmış bir elektrot geliştirilmiştir. Ayrıca rutin'in yükseltgenmesine yönelik mükemmel seçicilik ve büyük bir elektrokatalitik aktivite sergilemiş ve hızlı tayinine olanak vermiştir. Bu çalışma da, hazırlanan modifiye elektrotların çeşitli elektrokimyasal tekniklerin birarada kullanımına olanak sağlaması, modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan tekniklerin çeşitliliği ve hazırlanan modifiye yüzeylerin kendine uygun bir uygulama alanı bulabilmiş olması dolayısıyla, alanında yeni çalışmalara olanak sağlayabilecek bir araştırma niteliğinde sunulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Power, A. C., and Morrin, A. (2013). Electroanalytical sensor technology. *Electrochemistry*, 141-178.

2. Rajaram, R., and Mathiyarasu, J. (2021). The Design and Fabrication of Disposable Sensors: an Overview. *Royal Society of Chemistry*. 2021, 1-26.

3. Zhang, X., Huang, X., Li, C., and Jiang, H. (2013). Dye-sensitized solar cell with energy storage function through PVDF/ZnO nanocomposite counter electrode. *Advanced Materials*, 25(30), 4093-4096.

4. Kariuki, J., Ervin, E., and Olafson, C. (2015). Development of a novel, low-cost, disposable wooden pencil graphite electrode for use in the determination of antioxidants and other biological compounds. *Sensors*, 15(8), 18887-18900.

5. David, I. G., Popa, D. E., and Buleandra, M. (2017). Pencil graphite electrodes: a versatile tool in electroanalysis. *Journal of analytical methods in chemistry*, 22 (2017) 1-22.

6. Bard, A. J., and Faulkner, L. R. (2001). Fundamentals and applications: electrochemical methods. *Electrochemecal Methods*, 2, 482.

7. Baysal, G.(2020) 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol ile modifiye edilen kalem grafit elektrot yüzeyinde 2-nitrofenol'ün elektrokimyasal davranışı ve tayini. Yüksek lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara

8. Monk, P. M. (2008). Fundamentals of electroanalytical chemistry (Vol. 29). *Chicheste: John Wiley & Sons*, 353.

9. Karimi-Maleh, H., Karimi, F., Alizadeh, M., and Sanati, A. L. (2020). Electrochemical sensors, a bright future in the fabrication of portable kits in analytical systems. *The Chemical Record*, 20(7): 682-692.

10. Karabilgin, E,E.(2012) Camsı karbon elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonunla yeni bir modifiye elektrot hazırlanması. Yüksek lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

11. Bilici, E. (2012). 1-Aminoindanın camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yükseltgenmesiyle bir yeni elektrodun hazırlanması. Yüksek lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Komya.

12. Uzun, D.(2013). Bazı İndol Türevli Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışları, İncelemesi, Carbon Yüzeyine Bağlanma Özellikleri ve nalitik uygulamaları. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

13. Skoog, D.A., Donald, M.W., Holller F.J., Crouch, S.R. (2004). Fundamentals of Analytical Chemistry, 8 th ed, *Belmont: Mary Finch*, 1048.

14. Kounaves, S.P. (1997). Voltammetric Techniques. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, *Tufts University, Department of Chemistry*, Chapter 37, 709-725.

15. Tabancil Calam, T.(2016) Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMS) yöntemiyle katı elektrot yüzey modifikasyonu yapılması, yüzeyin karakterizasyonu ve modifiye elektrodun kantitatif uygulamaları. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

16. Tekin, S. (2008) Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini. Yüksek lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

17. Skoog, D. A., Holler, F. J., and Nieman, T. A. (1998). Principles of Instrumental Analysis Harcourt Brace Company.

18. Aydar, S. (2019). Modifiye karbonpasta elektrotlar kullanarak bazı kozmetik ürünlerde maddelerin voltametrik tayini. Doktora tezi, *İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa lisansüstü etim enstitüsü*. İstanbul.

19. Wang J. (2006). *Analytical electrochemistry*. New York, USA: Wiley.

20. Eren, K.(2014) *Bazı geçiş metallerinin arginin komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerin araştırılması*. Yüksek lisans tezi, *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çorum.

21. Wopschall, R. H. and Shain, I. (1967). Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography. *Analytical Chemistry*, 39,1514-1527.

22. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* 2nd ed . New York: John Wiley and Sons, Inc, 1-150, 304-309.

23. Büyükkaya, F. (2011). Ferrosenil fosfazen türevlerinin elektrokimyasal davranışları ve yüzey adsorpsiyonlarının incelenmesi. Yüksek lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

24. Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed. John Wiley and Sons., New York, 28-33.

25. Altay, A. (2021). *Ürenin kantitatif tayini için karbonsu sensör elektrot geliştirilmesi*. Yüksek lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, konya.

26. Eroğlu, M. E. (2019). *Meloksikamın* Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Tayini İçin Voltametrik Anodik Adsorptif Sıyırma Yöntemlerinin Geliştirilmesi. Yüksek lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

27. Van der Linden, W. E and Dieker, J. W. (1980). Glassy carbon as electrode material in electro-analytical, *Analytica Chimica Acta*, 119 (1):1-24.

28. Karabudak, F.(2013) Voltametrik yöntemler ve uygulamaları. Bitirme Tezi, *Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi*, Kayseri

29. Gabe, D. R. (1995). Rotating electrodes for use in electrodeposition process control. *Plating & Surface Finishing*, 82, 69-76.

30. Ozkan, B., Biryol, İ., and Şentürk, Z. (1993). Modifiye elektrotlara genel bir bakış. *FABAD J. Pharmaceutical Sciences*, 18(2): 95-101.

31. Güney, S.(2010) *Modifiye elektrotların geliştirilmesi ve voltametrik tayinlerde kullanılmalarının incelenmesi*. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

32. Bhowmik, R. N. (2012). Composites : Part B Ferromagnetism in lead graphite-pencils and magnetic composite with $CoFe_2O_4$ particles, *Composites Part B,* 43(2): 503- 509.

33. Yuvaraj, A. L. and Santhanaraj, D. (2014). A Systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode. *Material Research,* 17(1): 83-87.

34. Özcan, L., Şahin, M. and Şahin, Y. (2008). Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid. *Sensors,* 8 (9): 5792-5805.

35. Özcan, A. and Şahin, Y. (2010). Preparation of selective and sensitive electrochemically treated pencil graphite electrodes for the determination of uric acid in urine and blood serum. *Biosensors and Bioelectronics,* 25 (11): 2497-2502.

36. Özcan, A. and Şahin, Y. (2011). A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-Acetyl-P-Benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode. *Analytica Chimica Acta,* 685 (1): 9-14.

37. Wang, J., Kawde, A. N. and Sahlin, E. (2000). Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA. *Analyst*, 125 (1): 5-7.

38. Wang, F. and Hu, S. (2009). Electrochemical sensors based on metal and semiconductor nanoparticles. *Microchimica Acta,* 165 (1-2): 1-22.

39. Ertek, B., Akgul, C. and Dilgin, Y. (2016). Photoelectrochemical glucose biosensor based on a dehydrogenase enzyme and $NAD^{(+)}$/NADH redox couple using a quantum dot modified pencil graphite electrode. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6 (24): 20058-20066.

40. Saglam, O., Kizilkaya, B., Uysal, H. and Dilgin, Y. (2016). Biosensing of glucose in flow injection analysis system based on glucose oxidase-quantum dot modified pencil graphite electrode. *Talanta,* 147, 315-321.

41. Emir, E. and Dilgin, D. (2018). Flow injection analysis of sulfide at a calmagite modified pencil graphite electrode. *Analytical Letters*, 51 (1-2): 133-150.

42. Ayaz, S. and Dilgin, Y. (2017). Flow injection amperometric determination of hydrazine based on its electrocatalytic oxidation at pyrocatechol violet modified pencil graphite electrode. *Electrochimica Acta,* 258, 1086-1095.

43. Dilgin, D. G., Ertek, B. and Dilgin, Y. (2018). A low-cost, fast, disposable and sensitive biosensor study: Flow injection analysis of glucose at poly-methylene blue modified pencil graphite electrode. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15 (6), 1355-1363.

44. Akanda, M. R., Sohail, M., Aziz, M. A. and Kawde, A. N. (2016). Recent advances in nanomaterial-modified pencil graphite electrodes for electroanalysis. *Electroanalysis*, 28 (3), 408-424.

45. Torrinha, Á., Amorim, C. G., Montenegro, M. C. and Araújo, A. N. (2018). Biosensing based on pencil graphite electrodes. *Talanta,* 190, 235-247.

46. Purushoth, H. T. and Arthoba Nayaka, Y. (2018). Electrochemical study of on electrochemically pretreated pencil graphite electrode as a sensor. *Sensing and Bio-Sensing Research,* 17, 7-17.

47. Yılmaz, S., (2012). Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya (2. Baskı). İstanbul: Kriter Yayınları, 204.

48. Gökdoğan, Ö., (2004). Polivinilferrosen modifiye elektrotlarda oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta

49. Vasantha, V. S., Chen, S. M. (2005). Electrochemical preparation and electrocatalytic properties of PEDOT/ferricyanide film-modified electrodes. *Electrochimica Acta*, 51(2), 347-355.

50. Üstündağ, Z., Isbir-Turan, A. A., Solak, A. O., Kılıç, E., Avseven, A. (2009). Analysis of 2-Benzo [c] cinnoline Nanofilm at the Gold Surface. *Instrumentation Science and Technology*, 37(3), 284-302.

51. Valério, E., Abrantes, L. M.,Viana, A. S. (2008). 4-Aminothiophenol Self-Assembled Monolayer for the Development of a DNA Biosensor Aiming the Detection of Cylindrospermopsin Producing Cyanobacteria. Electroanalysis: *An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis,* 20(22): 2467-2474.

52. Kullapere, M., Seinberg, J. M., Mäeorg, U., Maia, G., Schiffrin, D. J., Tammeveski, K. (2009). Electroreduction of oxygen on glassy carbon electrodes modified with in situ generated anthraquinone diazonium cations. *Electrochimica Acta*, 54(7), 1961-1969.

53. Civit, L., Fragosa, A., O'Sullivan, C.K., 2010, Thermal stability of diazonium derived and thiol-derived layers on gold for application in genosensors, *Electrochemistry Communications*, 12, 1045-1048.

54. Ghilane, J., Martin, P., Randriamahazaka, H.,Lacroix, J. C. (2010). Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface. *Electrochemistry Communications*, 12(2), 246-249.

55. Öztekin Y., Tok M., Nalvuran H., Kıyak S., Göver T., Yazıcıgil Z., Ramanaviciene A., Ramanvicius A., 2010c, Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode by Poly-4-nitroaniline and its Application for Determination of Copper(II), *Electrochimica Acta*, 56, 387-395.

56. Wink, T., van Zuilen, S. J., Bult, A.,van Bennekom, W. P. (1997). Self-assembled monolayers for biosensors, *Analyst,* 122, 43–50.

57. Chen, D., Li, J. (2006). Interfacial design and functionization on metal electrodes through self-assembled monolayers. *Surface Science Reports,* 61, 445-463.

58. Yorganci, E.(2009) *Kendiliğinden tek tabaka oluşumuna dayalı enzim temelli biyosensör sistemleri geliştirilmesi*. Yüksek lisans Tezi, *EGE Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.

59. Albrecht, M. A., Evans, C. W., and Raston, C. L. (2006). Green chemistry and the health implications of nanoparticles. *Green Chemistry*, 8(5), 417-432.

60. Asgari, P., Moradi, O., Tajeddin, B. (2014). The effect of nanocomposite packaging carbon nanotube base on organoleptic and fungal growth of Mazafati brand dates. *International Nano Letters*, 4(1), 98.

61. Tung, W.S., Daoud, W.A., and Henrion, G. (2013). Enhancement of anatase functionalization and photocatalytic self-cleaning properties of keratins by microwave-generated plasma afterglow. *Thin Solid Films*, 545, 310-319.

62. McEnaney, B. (1999). Structure and bonding in carbon materials, *carbon materials for advanced technologies*. Amsterdam: Pergamon, 1-33.

63. Okpalugo, T.I.T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin. J., and Brown, N.M.D. (2005). High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon*, 43, 153-16.

64. Vinzelberg, H., Zhao, B., Mönch, I., Schumann, J., Schneider, C. M. (2005). Magnetoresistance in cobalt-contacted multi-wall carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290, 1100-1103.

65. Wakaya, F., Nagai, T., Gamo, K. (2002). Position Control of Nanotube Using Patterned Electrode and Electric Field. *Microelectronic Engineering*, 63, 27-31.

66. Krivenko, G., Matyushenko, V.I., Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Zvereva, G.I., Badamshina, E.R., Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S. and Simbirtseva, G.V. (2003). Electrochemical Behavior of Electrodes Containing Single-Walled Nanotubes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 39(10), 1137-1140.

67. Maurin, G., Bousquet, C., Henn, F., Bernier, P, Almairac, R., and Simon, B. (1999). Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 312, 14-18.

68. Rowell R.M., Youngquist J.A. ve Montrey H.M., (1988). Chemical Modification Adding Value Through New FPL Composite Processing Technology. *Forest Products Journal*, 38, 67-70.

69. Beer, H. B. (1966). *This Journal*, 127, 303C (1980). Neth. Pat. Appi, 6.

70. Bard, A. J., Faulkner, L. R., (2001). Electrochemical methods: Fundamentals and applications. New York: John Wiley and Sons. 304-309, 833.

71. Uzun, D.(2013). Bazı İndol Türevli Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışları, İncelemesi, Carbon Yüzeyine Bağlanma Özellikleri ve nalitik uygulamaları. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

72. Zablocka, I., Wysocka-Zolopa, M., and Winkler, K. (2019). Electrochemical detection of dopamine at a gold electrode modified with a polypyrrole–mesoporous silica molecular sieves (MCM-48) film. International Journal of Molecular Sciences, 20(1), 111.

73. Buttry, D. A., and Ward, M. D. (1992). Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. *Chemical Reviews*, 92(6), 1355-1379.

74. Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., and Thanh, N. T. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, 10(27), 12871-12934.

75. Kovalev, A. I., and Wainstein, D. L. (2006). 4 Surface Analysis Techniques for Investigations of Modified Surfaces, Nanocomposites, Chemical, and Structure Transformations. Self-Organization During Friction: *Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design*, 81.

76. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. *Springer*.

77. Goldstein, J., 1986 Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Planum Press, Hardbound.

78. Stanley, L.F., 1993. Scanning and Transmission Electron Microscopy An Introduction, Oxford University Press, New York.

79. Xiang, J. (2018). Foutier Transform Infrared Spectroscopy Instrumentation and Integration with Thermogravimetry.

80. Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Chicheste: John Wiley & Sons, 221.

81. Middleton, E. (1998). Effect of plant flavonoids on immune and inflammatory cell function. Flavonoids in the living system, 175-182.

82. H. de Groot, H. D., Rauen, U. (1998). Tissue injury by reactive oxygen species and the protective effects of flavonoids. *Fundamental & Clinical Pharmacology*, 12(3), 249-255.

83. Robak, J.,Gryglewski, R. J. (1996). Bioactivity of flavonoids. *Polish journal of pharmacology*, *48*(6): 555-564.

84. Nijveldt, R. J., Van Nood, E. L. S., Van Hoorn, D. E., Boelens, P. G., Van Norren, K., and Van Leeuwen, P. A. (2001). Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *The American journal of clinical nutrition*, 74(4): 418-425.

85. Bentsath, A., Rusznyak, S. T., Szent-Györgyi, A. (1936). Vitamin nature of flavones. *Nature*, 138 (3497), 798-798.

86. Havsteen, B. H. (2002). The biochemistry and medical significance of the flavonoids. *Pharmacology and Therapeutics*, 96(2-3), 67-202.

87. Erlund, I. (2004). Review of the flavonoids quercetin, hesperetin, and naringenin. Dietary sources, bioactivities, bioavailability, and epidemiology. *Nutrition research*, 24(10), 851-874.

88. Symonowicz, M., Kolanek, M. (2012). Flavonoids and their properties to form chelate complexes. *Lodz University of Technology Repository*,35-41.

89. Majewska, M., Czeczot, H. (2009). Flavonoids in prevention and therapy of diseases. T*er Leki*, 65(5), 369-377.

90. Panche, A. N., Diwan, A. D., Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: an overview. *Journal Of Nutritional Science*, 5.

91. Tekin Yalçın, G., (2013), Flavonoidlerin Kanser Hücrelerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 16-18.

92. Çelik, F., (2012), Antosiyanin Glikozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 6-44.

93. Anand S (2010) Various approaches for secondary metabolite production through plant tissue culture. *Pharmacia* 1, 1–7.

94. Srivastava N., Bezwada R (2015) *Flavonoids: The Health Boosters. WhitePaper*. Hillsborough, NJ: Indofine Chemical Company.

95. Hossain, H., Shahid-Ud-Daula, A. F. M., Jahan, I. A., Nimmi, I., Hasan, K., Haq, M. M. (2012). Evaluation of antinociceptive and antioxidant potential from the leaves of Spilanthes paniculata growing in Bangladesh. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Researc*h, 1(4): 178-186.

96. Snijman, P. W., Swanevelder, S., Joubert, E., Green, I. R., Gelderblom, W. C. (2007). The antimutagenic activity of the major flavonoids of rooibos (Aspalathus linearis): some dose–response effects on mutagen activation–flavonoid interactions. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 631(2): 111-123.

97. V. E. (2015). Mechanism of action of two flavone isomers targeting cancer cells with varying cell differentiation status. *Plos One*, 10(11).

98. Kim, H. P., Son, K. H., Chang, H. W., Kang, S. S. (2004). Anti-inflammatory plant flavonoids and cellular action mechanisms. *Journal Of Pharmacological Sciences*.

99. Ren, W., Qiao, Z., Wang, H., Zhu, L., Zhang, L. (2003). Flavonoids: promising anticancer agents. *Medicinal Research Reviews*, 23(4): 519-534.

100. Kitagawa, S., Fujisawa, H., Sakurai, H. (1992). Scavenging effects of dihydric and polyhydric phenols on superoxide anion radicals, studied by electron spin resonance spectrometry. *Chemical And Pharmaceutical Bulletin*, 40(2): 304-307.

101. Lale, A., Herbert, J. M., Augereau, J. M., Billon, M., Leconte, M., Gleye, J. (1996). Ability of different flavonoids to inhibit the procoagulant activity of adherent human monocytes. *Journal Of Natural Products*, 59(3): 273-276.

102. Hertog, M. G., Sweetnam, P. M., Fehily, A. M., Elwood, P. C., Kromhout, D. (1997). Antioxidant flavonols and ischemic heart disease in a Welsh population of men: the Caerphilly Study. *The American Journal Of Clinical Nutrition*, 65(5): 1489-1494.

103. Haraguchi, H., Saito, T., Ishikawa, H., Date, H., Kataoka, S., Tamura, Y., Mizutani, K. (1996). Antiperoxidative components in Thymus vulgaris. *Planta Medica*, 62(03): 217-221.

104. Ishikawa, T., Suzukawa, M., Ito, T., Yoshida, H., Ayaori, M., Nishiwaki, M., Nakamura, H. (1997). Effect of tea flavonoid supplementation on the susceptibility of low-density lipoprotein to oxidative modification. *The American Journal Of Clinical Nutrition*, 66(2): 261-266.

105. Katan, M. B.,Hollman, P. C. H. (1998). Dietary flavonoids and cardiovascular disease. Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases, 8, 1-4.

106. Kaul, T. N., Middleton Jr, E., Ogra, P. L. (1985). Antiviral effect of flavonoids on human viruses. *Journal of medical virology*, 15(1): 71-79.

107. Wu, D., Kong, Y., Han, C., Chen, J., Hu, L., Jiang, H., Shen, X. (2008). D-Alanine: D-alanine ligase as a new target for the flavonoids quercetin and apigenin. *International Journal Of Antimicrobial Agents*, 32(5): 421-426.

108. Tikkanen, M. J., Adlercreutz, H. (2000). Dietary soy-derived isoflavone phytoestrogens: could they have a role in coronary heart disease prevention. *Biochemical Pharmacology*, 60(1): 1-5.

109. Tham, D. M., Gardner, C. D., Haskell, W. L. (1998). Potential health benefits of dietary phytoestrogens: a review of the clinical, epidemiological, and mechanistic evidence. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 83(7): 2223-2235.

110. Hwang, S. L.,Yen, G. C. (2008). Neuroprotective effects of the citrus flavanones against H2O2-induced cytotoxicity in PC12 cells. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 56(3): 859-864.

111. Jäger, A. K.,Saaby, L. (2011). Flavonoids and the CNS. *Molecules*, 16(2): 1471-1485.

112. Zhang, L., Jie, G., Zhang, J., Zhao, B. (2009). Significant longevity-extending effects of EGCG on Caenorhabditis elegans under stress. *Free Radical Biology and Medicine*, 46(3): 414-421.

113. Meng, Q., Velalar, C. N., Ruan, R. (2008). Effects of epigallocatechin-3-gallate on mitochondrial integrity and antioxidative enzyme activity in the aging process of human fibroblast. *Free Radical Biology and Medicine*, 44(6): 1032-1041.

114. Saul N, Pietsch K, Menzel R, *et al*. (2009) Catechin induced longevity in *C. elegans*: from key regulator genes to disposable soma. *Mech Ageing Dev* 130: 477–486.

115. Kong, F. Y., Li, R. F., Zhang, S. F., Wang, Z. X., Li, H. Y., Fang, H. L., Wang, W. (2021). Nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide-gold nanoparticle composites for electrochemical sensing of rutin. *Microchemical Journal*, 160, 105684.

116. Niu, X., Weng, W., Yin, C., Niu, Y., Li, G., Dong, R., Sun, W. (2018). Black phosphorene modified glassy carbon electrode for the sensitive voltammetric detection of rutin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 811, 78-83.

117. Gong, Z. Q., Sujari, A. N. A., Ab Ghani, S. (2012). Electrochemical fabrication, characterization and application of carboxylic multi-walled carbon nanotube modified composite pencil graphite electrodes. *Electrochimica Acta*, 65, 257-265.

118. Arvand, M., Shabani, A., Ardaki, M. S. (2017). A new electrochemical sensing platform based on binary composite of graphene oxide-chitosan for sensitive rutin determination. *Food Analytical Methods*, 10(7): 2332-2345.

119. Deng, P., Xu, Z., Feng, Y. (2012). Highly sensitive and simultaneous determination of ascorbic acid and rutin at an acetylene black paste electrode coated with cetyltrimethyl ammonium bromide film. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 683, 47-54.

120. Yang, S., Qu, L., Li, G., Yang, R., Liu, C. (2010). Gold nanoparticles/ ethylenediamine/ carbon nanotube modified glassy carbon electrode as the voltammetric sensor for selective determination of rutin in the presence of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645(2): 115-122.

121. Huang, J., Shen, X., Hu, Q., Ma, Y., Bai, S., Yue, G., Wang, L. (2016). High sensitivity simultaneous determination of myricetin and rutin using a polyfurfural film modified glassy carbon electrode. *RSC advances*, 6(98): 95435-95441.

122. Kaur, B., Srivastava, R. (2014). Nanocrystalline metallosilicate modified electrodes for the simultaneous, sensitive, and selective determination of riboflavin, rutin, and pyridoxine. *Electroanalysis*, 26(5): 1078-1089.

123. Karabiberoğlu, Ş. U., Dursun, Z. (2018). Fabrication of nickel coated graphene oxide composite electrode for sensitive determination of Rutin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 815, 76-85.

124. D'Souza, O.J., Mascarenhas, R.J., Satpati, A.K. and Basavaraja, B.M., 2019. A novel ZnO/reduced graphene oxide and Prussian blue modified carbon paste electrode for the sensitive determination of Rutin. *Science China Chemistry*, *62*(2): 262-270.

125. Wang, Y., Zhang, B., Tang, Y., Zhao, F., Zeng, B. (2021). Fabrication and application of a rutin electrochemical sensor based on rose-like AuNPs-MoS2-GN composite and molecularly imprinted chitosan. *Microchemical Journal*, 168, 106505.

126. Swamy, N. K., Mohana, K. N. S., Hegde, M. B., Madhusudana, A. M., Rajitha, K., Nayak, S. R. (2021). Fabrication of graphene nanoribbon-based enzyme-free electrochemical sensor for the sensitive and selective analysis of rutin in tablets. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(7): 1047-1057.

127. El Jaouhari, A., Yan, L., Zhu, J., Zhao, D., Khan, M.Z.H. and Liu, X., 2020. Enhanced molecular imprinted electrochemical sensor based on zeolitic imidazolate framework/reduced graphene oxide for highly recognition of rutin. *Analytica chimica acta*, *1106*: 103-114.

128. Davarnia, B., Shahidi, S. A., Ghorbani-HasanSaraei, A., Karimi, F. (2020). Determination of Rutin in Black Tea Samples using a Nanostructure Amplified Electroanalytical Sensor. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 3(6): 760-766.

129. Gao, F., Qi, X., Cai, X., Wang, Q., Gao, F. and Sun, W., 2012. Electrochemically reduced graphene modified carbon ionic liquid electrode for the sensitive sensing of rutin. *Thin Solid Films*, *520*(15): 5064-5069.

130. Sundfors, F., Bobacka, J. (2004). EIS study of the redox reaction of Fe (CN) 63−/4− at poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) electrodes: influence of dc potential and cOx: cRed ratio. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(2): 309-316.

131. Erdoğru, G. (2006). Elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

132. Ranjith, K. S., Vilian, A. E., Ghoreishian, S. M., Umapathi, R., Huh, Y. S., and Han, Y. K. (2021). An ultrasensitive electrochemical sensing platform for rapid detection of rutin with a hybridized 2D-1D MXene-FeWO4 nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130202.
133. Yang, G., Shen, Y., Wang, M., Chen, H., Liu, B., Dong, S. (2006). Copper hexacyanoferrate multilayer films on glassy carbon electrode modified with 4-aminobenzoic acid in aqueous solution. *Talanta*, 68(3): 741-747.

134. Jeon, I. Y., Kim, S. W., Shin, S. H., Jung, S. M., and Baek, J. B. (2020). Forming indium-carbon (In–C) bonds at the edges of graphitic nanoplatelets. *Materials Today Advances*, 6, 100030.

135. Sandhyarani, N., Skanth, G., Berchmans, S., Yegnaraman, V., and Pradeep, T. (1999). A combined surface-enhanced Raman–X-Ray photoelectron spectroscopic study of 2-mercaptobenzothiazole monolayers on polycrystalline Au and Ag films. *Journal Of Colloid And İnterface Science*, 209(1): 154-161.

136. Ersozoglu, M. G., Gursu, H., Gencten, M., Sarac, A. S., and Sahin, Y. (2021). A green approach to fabricate binder-free S-doped graphene oxide electrodes for vanadium redox battery. *International Journal of Energy Research*, 45(2): 2126-2137.

137. Cen, H., Cao, J., Chen, Z., and Guo, X. (2019). 2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in supercritical CO2-H2O condition. *Applied Surface Science*, 476, 422-434.

138. Tourabi, M., Nohair, K., Traisnel, M., Jama, C., and Bentiss, F. (2013). Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3, 5-bis (2-thienylmethyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole. *Corrosion Science*, 75, 123-133.

139. Liang, L., Chen, G., and Guo, C. Y. (2017). Polypyrrole nanostructures and their thermoelectric performance. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(2), 380-386.

140. Ouyang, J., Li, Z. Q., Zhang, J., Wang, C., Wang, J., Xia, X. H., Zhou, G. J. (2014). A rapid and sensitive method for hydroxyl radical detection on a microfluidic chip using an N-doped porous carbon nanofiber modified pencil graphite electrode. *Analyst*, 139(13): 3416-3422.

141. Spampinato, V., Parracino, M. A., La Spina, R., Rossi, F., Ceccone, G. (2016). Surface analysis of gold nanoparticles functionalized with thiol-modified glucose SAMs for biosensor applications. *Frontiers in Chemistry*, 4, 8.

142. Wu, X., Wiame, F., Maurice, V., Marcus, P. (2020). 2-Mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor deposited at ultra-low pressure on model copper surfaces. *Corrosion Science*, 166, 108464.

143. Santa, M., Posner, R., Grundmeier, G. (2010). In situ study of the deterioration of thiazole/gold and thiazole/silver interfaces during interfacial ion transport processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 643(1-2): 94-101.

144. Huang, F., Qu, S., Zhang, S., Liu, B., Kong, J. (2007). Sensitive detection of clozapine using a gold electrode modified with 16-mercaptohexadecanoic acid self-assembled monolayer. *Talanta*, 72(2): 457-462.

145. Fontes, E. H., Ramos, C. E. D., Nandenha, J., Piasentin, R. M., Neto, A. O., Landers, R. (2019). Structural analysis of PdRh/C and PdSn/C and its use as electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2): 937-951.

146. Sandhyarani, N., Skanth, G., Berchmans, S., Yegnaraman, V., Pradeep, T. (1999). A combined surface-enhanced Raman–X-Ray photoelectron spectroscopic study of 2-mercaptobenzothiazole monolayers on polycrystalline Au and Ag films. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 209(1): 154-161.

147. Ersozoglu, M. G., Gursu, H., Gencten, M., Sarac, A. S., Sahin, Y. (2021). A green approach to fabricate binder-free S-doped graphene oxide electrodes for vanadium redox battery. *International Journal of Energy Research*, 45(2): 2126-2137.

148. Cen, H., Cao, J., Chen, Z., Guo, X. (2019). 2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in supercritical CO2-H2O condition. *Applied Surface Science*, 476, 422-434.

149. Chevalier, M., Robert, F., Amusant, N., Traisnel, M., Roos, C., Lebrini, M. (2014). Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta*, 131, 96-105.

150. Kim, H. J., Bae, I. S., Cho, S. J., Boo, J. H., Lee, B. C., Heo, J., Hong, B. (2012). Synthesis and characteristics of NH 2-functionalized polymer films to align and immobilize DNA molecules. *Nanoscale Research Letters*, 7(1): 1-7.

151. Singh, P., Srivastava, V., Quraishi, M. A. (2016). Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 164-173.

152. Khodadadi, A., Faghih-Mirzaei, E., Karimi-Maleh, H., Abbaspourrad, A., Agarwal, S., Gupta, V. K. (2019). A new epirubicin biosensor based on amplifying DNA interactions with polypyrrole and nitrogen-doped reduced graphene: experimental and docking theoretical investigations. *Sensors And Actuators B: Chemical*, 284, 568-574.

153. Geneste, F., Cadoret, M., Moinet, C., Jezequel, G. (2002). Cyclic voltammetry and XPS analyses of graphite felt derivatized by non-Kolbe reactions in aqueous media. *New Journal of Chemistry*, 26(9): 1261-1266.

154. Casella, I. G.,Desimoni, E. (1996). XPS, SEM and electrochemical characterization of a platinum-based glassy carbon modified electrode. Electrocatalytic oxidation of ethanol in acidic medium. *Electroanalysis*, 8(5): 447-453.

155. Vishnu, N., Kumar, A. S., Pan, G. T., Yang, T. C. K. (2018). Selective electrochemical polymerization of 1-napthylamine on carbon electrodes and its pH sensing behavior in non-invasive body fluids useful in clinical applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 275, 31-42.

156. Contini, G., Ciccioli, A., Cozza, C., Barbaro, M.,Marabini, A. M. (1997). Infrared study of 2-mercaptobenzothiazole and two of its derivatives adsorbed on PbS. *International Journal Of Mineral Processing*, 51(1-4): 283-291.

157. Feng, Y., Chen, S., Zhang, H., Li, P., Wu, L.,Guo, W. (2006). Characterization of iron surface modified by 2-mercaptobenzothiazole self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 253(5): 2812-2819.

158. Dîrtu, M. M., Schmit, F., Naik, A. D., Rotaru, A., Marchand-Brynaert, J., Garcia, Y. (2011). Spin transition sensors based on β-amino-acid 1, 2, 4-triazole derivative. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(8): 5339-5351.

159. Arjunan, V., Ravindran, P., Rani, T., Mohan, S. (2011). FTIR, FT-Raman, FT-NMR, ab initio and DFT electronic structure investigation on 8-chloroquinoline and 8-nitroquinoline. *Journal of Molecular Structure*, 988(1-3): 91-101.

160. Arivazhagan, M., Krishnakumar, V. (2005). Normal coordinate analysis of 1-chloroisoquinoline and 2-methyl-8-nitroquinoline. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 43.

161. Larkin, P. (2017). Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier.

162. Devaraj, M., Deivasigamani, R. K., Jayadevan, S. (2013). Controlled growth and molecular self-assembly of Au nanoparticles to Au nanochains: application towards enhancement for the electrochemical determination of paracetamol. *Analytical Methods*, 5(14): 3503-3515.

163. Karastogianni, S., Girousi, S. (2016). Electrochemical behavior and voltammetric determination of a manganese (II) complex at a carbon paste electrode. *Analytical Chemistry Insights*, 11, ACI-S32150.

164. Swamy, N. K., Mohana, K. N. S., Hegde, M. B., Madhusudana, A. M., Rajitha, K., Nayak, S. R. (2021). Fabrication of graphene nanoribbon-based enzyme-free electrochemical sensor for the sensitive and selective analysis of rutin in tablets. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(7): 1047-1057.

165. Laviron, E. J. J. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 101(1): 19-28.

166. K. Zhang, J. Xu, X. Zhu, L. Lu, X. Duan, D. Hu, L. Dong, H. Sun, Y. Gao, Y. Wu. (2015) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods grown on graphene oxide sheets as electrochemical sensing platform for rutin, *J. Electroanal. Chem*. 739, 66-72.

167. Ghica, M. E., and Brett, A. M. O. (2005). Electrochemical oxidation of rutin. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. 17(4), 313-318.

168. W. Sun, M. Yang, Y. Li, Q. Jiang, S. Liu, K. Jiao, (2008) .Electrochemical behavior and determination of rutin on a pyridinium-based ionic liquid modified carbonpaste electrode, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal*. 48, 1326-1331.

169. Ranjith, K. S., Vilian, A. E., Ghoreishian, S. M., Umapathi, R., Huh, Y. S., Han, Y. K. (2021). An ultrasensitive electrochemical sensing platform for rapid detection of rutin with a hybridized 2D-1D MXene-FeWO4 nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 344, 130202.

170. Lei, W., Si, W., Hao, Q., Han, Z., Zhang, Y., Xia, M. (2015). Nitrogen-doped graphene modified electrode for nimodipine sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 212, 207-213.

171. Lu, S., Bai, L., Wen, Y., Li, M., Yan, D., Zhang, R., Chen, K. (2015). Water-dispersed carboxymethyl cellulose-montmorillonite-single walled carbon nanotube composite with enhanced sensing performance for simultaneous voltammetric determination of two trace phytohormones. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(7): 2023-2037.

172. Tsierkezos, N. G., Ritter, U. (2012). Influence of concentration of supporting electrolyte on electrochemistry of redox systems on multi-walled carbon nanotubes. *Physics and Chemistry of Liquids*, 50(5): 661-668.

173. Wu, Z., Guo, F., Huang, L., Wang, L. (2018). Electrochemical nonenzymatic sensor based on cetyltrimethylammonium bromide and chitosan functionalized carbon nanotube modified glassy carbon electrode for the determination of hydroxymethanesulfinate in the presence of sulfite in foods. *Food Chemistry*, 259, 213-218.

174. Xu, X., Liu, Z., Zhang, X., Duan, Xu, S. S. and Zhou, C. (2011). β-Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers. *Electrochimica Acta*, 58, 142-149.

175. Billaud, D., Humbert, B., Thevenot, L., Thomas, P., Talbi, H. (2003). Electrochemical properties and Fourier transform-infrared spectroscopic investigations of the redox behaviour of poly (indole-5-carboxylic acid) in LiClO4-acetonitrile solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(1): 163-168.

176. Yang, L., Yang, J., Xu, B., Zhao, F., Zeng, B., 2016. Facile preparation of molecularly imprinted polypyrrole-graphene-multiwalled carbon nanotubes composite film modified electrode for rutin sensing. *Talanta* 161, 413–418.



GAZİ GELECEKTİR...