

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**İrem ÇETİN**

**GIDA KATKILARINA DUYARLI ELEKTROKİMYASAL  
SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA-2018**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA KATKILARINA DUYARLI ELEKTROKİMYASAL SENSÖR  
GELİŞTİRİLMESİ**

**İrem ÇETİN**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez 29/01/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof. Dr. Tunç TÜKEN  
DANIŞMAN

.....  
Prof. Dr. İlyas DEHRİ  
ÜYE

.....  
Doç. Dr. Yurdanur UÇAR  
ÜYE

.....  
Prof. Dr. Gülşen AVCI  
ÜYE

.....  
Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ  
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri FDK-2014-3055 Nolu  
Proje ve TÜBİTAK BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs  
Programı Tarafından Desteklenmiştir.**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve  
fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri  
Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZ

### DOKTORA TEZİ

#### GIDA KATKILARINA DUYARLI ELEKTROKİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

İrem ÇETİN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Tunç Tüken  
Yıl:2018, Sayfa: 149  
Jüri : Prof. Dr. Tunç Tüken  
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ  
: Doç.Dr. Yurdanur UÇAR  
: Prof. Dr. Gülşen AVCI  
: Prof. Dr. Meltem KAHYADÜDÜKCÜ

Bu çalışmada, hergün tükettiğimiz gıdalara farklı amaçlarla konulan katkı maddelerinin varlığı ve miktarının belirlenmesi amacıyla elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. Gıda sanayisi, ürettiği gıdalara teknik nedenlerden ötürü katkı maddeleri kullanırken, yasal düzenlemelerde izin verilen madde ve miktarlara uymak zorundadır. Eklenen gıda katkılarının varlığının ve miktarlarının tayini için çeşitli kromatografik cihazlar (HPLC, LC-MS-MS) kullanılmaktadır. Bu tür yöntemlerin ön işlem gerektirmeleri, uzun bekleme süreleri ve pahalı maliyetleri nedeniyle son yıllarda alternatif yöntemler aranmaktadır. Bu doğrultuda içeriğini grafit ve parafinin oluşturduğu karbon pasta elektrot(CPE) ve hidroklorik asit ortamında pirol ve anilinin kimyasal polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerle modifiye edilmiş karbon pasta elektrot(MCPE)hazırlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılarak elektrotların elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışma aralıkları  $10^{-2}$  ile  $10^{-4}$  M arasında gerçekleştirilmiştir. Elektrotların 20 ardışık döngüsü alınarak kararlılıkları test edilmiş, katkılarının pik akım değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar yöntemin seçiciliğini ve doğruluğunu ispatlamıştır. Sonuçlar, geliştirilen sensörlerin gıda katkı maddelerinin tayini için uygun olduğunu göstermektedir. Sensörlerin, hızlı ölçüm süreleri, pratik kullanımları ve ekonomik üretime yatkın olmaları avantajlarıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon Pasta Elektrot, Modifiye Karbon Pasta Elektrot, Polimer, Gıda Katkı Maddeleri, Dönüşümlü Voltametri, Kare Dalga Voltametri

## ABSTRACT

### PhD THESIS

#### DEVELOPING SENSITIVE ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR FOOD ADDITIVES

İrem ÇETİN

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Advisor : Prof. Dr. Tunç TÜKEN  
Year: 2018, Pages: 149  
Jury : Prof. Dr. Tunç Tüken  
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ  
: Doç.Dr. Yurdanur UÇAR  
: Prof. Dr. Gülşen AVCI  
: Prof. Dr. Meltem KAHYA DÜDÜKCÜ

In this study, electrochemical sensors were developed to determine the presence and amount of additives that are used for different purposes in food we consume every day. The food industry has to comply with the permissible amounts and substance for that food in legal regulations, as well as technical necessities, when using additives in food produced. Various chromatographic devices (HPLC, LC-MS-MS) are used for the determination of the presence and amounts of added food additives. In recent years, alternative methods have been sought for these methods due to pre-processing requirements, long wait times and high cost. In this direction, carbon paste electrode (CPE) formed by graphite and paraffin and modified carbon paste electrode (MCPE) by polymers synthesized by chemical polymerization of pyrrole and aniline in hydrochloric acid were prepared. In the experimental studies, the electrochemical behaviors of the electrodes were investigated using alternating voltammetry and square wave voltammetry techniques. Peak current values were determined by experiments at concentrations between  $10^{-2}$  and  $10^{-4}$  M for each additive. The stability of the prepared electrodes was tested by taking 20 serial cycles and the obtained results proved the selectivity and sensitivity of the method. These results show that the sensors developed are suitable for the identification of food additives. Sensors have some benefits as fast measurement times, practical use, and economically productive.

**Keywords:** Carbon Paste Electrode, Modified Carbon Paste Electrode, Polymer, Food Additives, Cyclic Voltammetry, Square Wave Voltammetry

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Gerek katalitik amaçlı, gerekse de sensör amaçlı modifiye elektrotların geliştirilmesi, nano-teknolojideki gelişmeler (nano parçacıklar, grafen, karbon nanotüp vb.) son yıllarda daha çok üzerinde durulan bir konu haline gelmiştir. Modifikasyon işlemi, amaca uygun olarak elektrotların seçiciliğinin ve duyarlılığının artırılması için kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla geliştirilen kimyasal modifiye elektrotlar son yıllarda elektrot sistemlerine yeni bir yön kazandırmıştır (Zen J.M. ve ark., 2003). Kimyasal yollarla modifiye edilmiş elektrotlar çeşitli katkıları; metaller, polimerler, organik, inorganik v.b. maddelerin eklenmesiyle hazırlanır. Bu işlemlerde, elektrot yüzeyine etkinlik kazandıracak katkı maddesinin, kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunması sağlanabilmektedir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bu tür elektrotlar ağırlıklı olarak elektrokimyasal sensör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır ve aranan özellikler; duyarlılık, seçicilik, kısa tepkime süresidir. Modifiye elektrotların, ara yüzeyde elektrolit çözelti ile etkileşime girecek kesiti, sentetik yöntemle ya da yükseltgenme/indirgenme potansiyel yardımıyla kontrol edilebilmektedir. Karbon yüzeyi, değiştirilebilir bir fonksiyona sahip olması nedeniyle kovalent modifikasyonlar için uygundur ve bu nedenle de pek çok çalışmaya konu olmuştur. Elektrotun moleküler bileşiminin bu şekilde değiştirilmesindeki amaç, analizi planlanan bileşenin fiziksel, elektrokimyasal özelliklerine uygun hale getirilmesidir.

Bu çalışmada, her gün tükettiğimiz gıdalara farklı amaçlarla konulan katkı maddelerinin varlığı ve miktarının belirlenmesi amacıyla elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. Gıda sanayisi ürettiği gıdalarda katkı maddeleri kullanırken teknik gerekliliğin yanı sıra, yasal düzenlemelerde o besin için, izin verilen miktarlara uymak zorundadır. Eklenen gıda katkılarının varlığının ve miktarlarının tayini için çeşitli kromatografik cihazlar (HPLC, LC-MS-MS) kullanılmaktadır. Bu

yöntemlere, hem ön işlem gerektirmeleri, uzun bekleme süreleri ve pahalı maliyetleri sebebiyle son yıllarda alternatif yöntemler aranmaktadır. Bu doğrultuda içeriğini grafit ve parafinin oluşturduğu karbon pasta elektrot (CPE) ve hidroklorik asit ortamında pirolün ve anilinin kimyasal polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerle modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (MCPE) hazırlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılarak elektrotların elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Her bir katkı maddesi için  $10^{-2}$  ile  $10^{-4}$  M arasındaki derişimlerde deneyler yapılarak pik akım değerleri belirlenmiştir. Hazırlanan elektrotların 20 ardışık döngüsü alınarak kararlılıkları test edilmiş, elde edilen sonuçlar yöntemin seçiciliğini ve duyarlılığını ispatlamıştır. Bu sonuçlar, geliştirilen sensörlerin, gıda katkı maddelerinin tayini için uygun olduğunu göstermektedir. Sensörlerin, hızlı ölçüm süreleri, pratik kullanımları ve ekonomik üretime yatkın olmaları avantaj kazandırmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam sırasında ve yüksek lisans aşamasından bu yana deneyim ve birikimlerini paylaşan, yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Tunç TÜKEN 'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. Birgül YAZICI, Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ ve Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER 'e destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT, Arş. Gör. Dr. Gökmen SİĞİRCİK, Arş. Gör. Dr. Evrim BARAN, Arş. Gör. Dr. Dilek AKBAŞLAR, Dr. Gülüzar ÖZBOLAT, Dr. Nur KICIR, Dr. Fatih TEZCAN, Sevgi ATEŞ, Derya AKIN KOCA, R. Nefise MUTLU, Beyza BEYHAN 'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında her konuda destek sağlayan ve yanımda olan Y. Emre ESEN 'e çok teşekkür ederim.

TÜBİTAK BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora bursiyeri olarak beni destekleyen ve onurlandıran Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu 'na (TÜBİTAK) çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana destek olan, bu günlere gelmem için emek harcayan, her koşulda sırtımı dayadığım sevgili babam Vedat ÇETİN, annem Belgin ÇETİN, kardeşim Refik ÇETİN 'e ve desteğini esirgemeyen eniştem Abdullah AKPINAR ve kuzenim Hayriye AKPINAR ' a her konuda yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

|                                                                                        |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZ .....                                                                               | I    |
| ABSTRACT.....                                                                          | II   |
| GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....                                                               | III  |
| TEŞEKKÜR .....                                                                         | V    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                      | VI   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                | XIV  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                  | XVI  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                           | XXVI |
| 1. GİRİŞ .....                                                                         | 1    |
| 1.1.Gıda Katkı Maddeleri ve Genel Özellikleri .....                                    | 2    |
| 1.2. Gıda Katkı Maddelerinin Sınıflandırması.....                                      | 2    |
| 1.2.1. Kaliteyi koruyarak raf ömrünü uzatanlar (Koruyucular) .....                     | 2    |
| 1.2.2. Yapıyı ve Hazırlama, Pişme Özelliğini Geliştirenler.....                        | 3    |
| 1.2.3. Aroma ve Renk Geliştiriciler .....                                              | 5    |
| 1.2.4. Besin Değerini Koruyucu Geliştiriciler.....                                     | 6    |
| 1.3.E Kodları ve Uluslararası Numaralandırma Sistemi (INS).....                        | 6    |
| 1.3.1.Azorubin (E122) Renklendirici Gıda Katkı Maddesi .....                           | 7    |
| 1.3.2. Etilparaben (E214) Koruyucu Gıda Katkı Maddesi .....                            | 8    |
| 1.3.3.Askorbik Asit (E300) Antioksidan ve Asit Dengeleyici Gıda<br>Katkı Maddesi ..... | 9    |
| 1.3.4. Glukanodeltalakton (E575)Asit Dengeleyici Gıda Katkı<br>Maddesi .....           | 10   |
| 1.3.5. Aspartam (E951) Tatlandırıcı Gıda Katkı Maddesi .....                           | 11   |
| 1.4. Sensörler .....                                                                   | 13   |
| 1.5. Voltametri .....                                                                  | 14   |
| 1.5.1.Voltametride Analizi Etkileyen Parametreler .....                                | 15   |



|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.5.2. Voltametrde Uyarma Sinyalleri .....                                         | 15 |
| 1.5.3. Voltametrik Yöntemler .....                                                 | 16 |
| 1.5.3.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV).....                                   | 19 |
| 1.5.3.2 Diferansiyel Puls Voltametrısı (DPV).....                                  | 19 |
| 1.5.3.3. Kare Dalga Voltametrısı (SWV) .....                                       | 20 |
| 1.5.3.4. Dönüşümlü Voltametri (CV).....                                            | 21 |
| 1.5.4. Voltametrik Ölçüm Yönteminde Kullanılan Elektrotlar .....                   | 26 |
| 1.5.4.1. Yüzey Modifikasyonlu Elektrotlar .....                                    | 27 |
| 1.5.4.1.1. Polimer Modifiyeli Elektrotlar .....                                    | 27 |
| 1.5.4.1.2. Kovalent Bağlanmayla Modifiye Edilen<br>Elektrotlar.....                | 28 |
| 1.5.4.2. Elektrokatalitik Modifiye Elektrotlar .....                               | 28 |
| 1.5.4.2.1. İletken Polimerler.....                                                 | 28 |
| 1.5.4.2.1.1. İletken Polimerlerin Sentez<br>Yöntemleri .....                       | 30 |
| 1.5.4.2.1.2. Sensör Kullanımında İletken<br>Polimerler .....                       | 32 |
| 1.5.4.2.2. Kendiliğinden Biriken Tek Tabakalar.....                                | 33 |
| 1.5.4.3. Yığından (Bulk) Hazırlanan Elektrotlar .....                              | 34 |
| 1.5.4.3.1. Modifiye Karbon Pasta Elektrotlar .....                                 | 34 |
| 1.5.4.3.2. Karbon Pasta Elektrotlar(CPE) .....                                     | 35 |
| 1.5.4.3.2.1. Karbon Pasta Elektrotların (CPE)<br>Elektrokimyasal Özellikleri ..... | 36 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....                                                         | 37 |
| 3. MATERYAL VE METOD.....                                                          | 43 |
| 3.1. Materyal.....                                                                 | 43 |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....                                                | 43 |
| 3.1.2. Gerçekleştirilen Analizler .....                                            | 45 |

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2. Metod.....                                                                                              | 45 |
| 3.2.1.Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması: .....                                                            | 45 |
| 3.2.2. Polimer Sentezleri .....                                                                              | 45 |
| 3.2.2.1. Kloroform Ortamında Polipirol Sentezi .....                                                         | 45 |
| 3.2.2.2. Borik Asit Ortamında Polipirol Sentezi.....                                                         | 46 |
| 3.2.2.3. Hidroklorik Asit Ortamında Polipirol Sentezi.....                                                   | 46 |
| 3.2.2.4. Polianilin Sentezi.....                                                                             | 46 |
| 3.2.3. Modifiye Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması: .....                                                  | 47 |
| 3.2.4. Çözeltilerin Hazırlanması ve Gıda Katkı Maddelerinin<br>Çözünürlüğünün Belirlenmesi.....              | 47 |
| 3.2.4.1. Potasyum klorür destek elektrolit çözeltisinin<br>hazırlanması .....                                | 47 |
| 3.2.4.2. Fosfat tamponunun hazırlanması.....                                                                 | 48 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                | 49 |
| 4.1. Platin Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları .....                                                    | 49 |
| 4.2. Karbon Pasta Elektrotun Belirlenmesi Ve Elektrokimyasal<br>Davranışlarının İncelenmesi.....             | 50 |
| 4.2.1. Karbon Pasta Elektrodun Oranın Belirlemesi .....                                                      | 50 |
| 4.2.2. CPE 'nin Elektrokimyasal Davranışları.....                                                            | 53 |
| 4.2.2.1. CPE 'nin pH Çalışmaları.....                                                                        | 54 |
| 4.2.2.2.Şartlandırma Zamanının Elektrokimyasal Cevap<br>Üzerine Etkisinin Belirlenmesi .....                 | 54 |
| 4.2.2.3. CPE 'un Derişim Çalışmaları.....                                                                    | 55 |
| 4.2.2.4. Tarama Hızının CPE Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....                                              | 57 |
| 4.2.2.5. CPE' un Kararlılık Testi.....                                                                       | 59 |
| 4.3. Modifiye Karbon Pasta Elektrotların Belirlenmesi ve<br>Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi..... | 60 |

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3.1. Farklı Ortamlarda Sentezlenen Polipirolün FTIR Spektrumları.....                    | 60 |
| 4.3.1.1. Polipirol Modifiyeli Karbon Pasta Elektrodun Oranın Belirlemesi .....             | 62 |
| 4.3.2. Sentezlenen Polianilin FTIR Spektrumları .....                                      | 64 |
| 4.3.2.1. Polianilin Modifiyeli Karbon Pasta Elektrodun Oranın Belirlemesi .....            | 65 |
| 4.3.3. MCPE 'lerin Elektrokimyasal Davranışları .....                                      | 67 |
| 4.3.3.1. MCPE(Ppy) 'nin CPE ile Kıyaslanması .....                                         | 67 |
| 4.3.3.2. MCPE(PAN)' nin CPE ile Kıyaslanması.....                                          | 68 |
| 4.3.3.3. MCPE 'lerin Derişim Çalışmaları.....                                              | 69 |
| 4.3.3.4. Tarama Hızının MCPE Üzerine Etkisinin İncelenmesi.....                            | 70 |
| 4.3.3.5. MCPE' ların Kararlılık Testleri .....                                             | 71 |
| 4.3.4. CPE ve MCPE 'lerin SEM Görüntüleri .....                                            | 72 |
| 4.4. CPE ve MCPE'lerin Gıda Katkı Maddelerinde Analizleri.....                             | 74 |
| 4.4.1. Askorbik Asidin Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler.....                 | 74 |
| 4.4.1.1. CPE ile Askorbik Asit Varlığının Tespiti.....                                     | 74 |
| 4.4.1.1.1. Askorbik Asit Ortamında pH Çalışmaları .....                                    | 76 |
| 4.4.1.1.2. Askorbik Asit Derişiminin Etkisi.....                                           | 77 |
| 4.4.1.1.3. Askorbik Asit'e Tarama Hızının Etkisi .....                                     | 77 |
| 4.4.1.2. MCPE(Pan) 'da Askorbik Asit Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması ..... | 79 |
| 4.4.1.2.1. Askorbik Asit Ortamında MCPE(Pan) ile Derişim Çalışmaları.....                  | 80 |
| 4.4.1.2.2. MCPE(Pan) 'da Askorbik Asit Çözeltilinde Tarama Hızının Etkisi.....             | 81 |

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.1.3. MCPE(Ppy) 'da Askorbik Asit Varlığının Tespiti ve<br>CPE 'la Karşılaştırılması..... | 83  |
| 4.4.1.3.1. Askorbik Asit Ortamında MCPE(Ppy) ile<br>Derişim Çalışmaları.....                 | 84  |
| 4.4.1.3.2. MCPE(Ppy) 'da Askorbik Asit Çözeltisinde<br>Tarama Hızının Etkisi.....            | 85  |
| 4.4.2. Etilparaben Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler .....                      | 87  |
| 4.4.2.1. CPE ile Etilparaben Varlığının Tespiti .....                                        | 87  |
| 4.4.2.1.1. Etilparaben Ortamında pH Çalışmaları .....                                        | 89  |
| 4.4.2.1.2. Etilparaben Derişiminin Etkisi .....                                              | 90  |
| 4.4.2.1.3. Etilparaben'e Tarama Hızının Etkisi.....                                          | 91  |
| 4.4.2.2. MCPE(Pan) 'da Etilparaben Varlığının Tespiti ve<br>CPE 'la Karşılaştırılması .....  | 92  |
| 4.4.2.2.1. Etilparaben Ortamında MCPE(Pan) ile<br>Derişim Çalışmaları .....                  | 93  |
| 4.4.2.2.2. MCPE(Pan) 'da Etilparaben Çözeltisinde<br>Tarama Hızının Etkisi.....              | 94  |
| 4.4.2.3. MCPE(Ppy) 'da Etilparaben Varlığının Tespiti ve<br>CPE 'la Karşılaştırılması.....   | 96  |
| 4.4.2.3.1. Etilparaben Ortamında MCPE(Ppy) ile<br>Derişim Çalışmaları .....                  | 97  |
| 4.4.2.3.2. MCPE(Ppy) 'da Etilparaben Çözeltisinde<br>Tarama Hızının Etkisi.....              | 98  |
| 4.4.3. Azorubine Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler.....                         | 99  |
| 4.4.3.1. CPE ile Azorubin Varlığının Tespiti .....                                           | 100 |
| 4.4.3.1.1. Azorubinde pH Çalışmaları.....                                                    | 102 |
| 4.4.3.1.2. Azorubin Derişiminin Etkisi .....                                                 | 103 |
| 4.4.3.1.3. Azorubin Tarama Hızının Etkisi .....                                              | 104 |

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.3.2. MCPE(Pan) 'da Azorubin Varlığının Tespiti ve CPE        |     |
| 'la Karşılaştırılması .....                                      | 105 |
| 4.4.3.2.1. Azorubin Ortamında MCPE(Pan) ile Derişim              |     |
| Çalışmaları.....                                                 | 106 |
| 4.4.3.2.2. MCPE(Pan) 'da Azorubin Çözeltisinde                   |     |
| Tarama Hızının Etkisi.....                                       | 107 |
| 4.4.3.3. MCPE(Ppy) 'da Azorubin Varlığının Tespiti ve CPE        |     |
| 'la Karşılaştırılması .....                                      | 109 |
| 4.4.3.3.1. Azorubin Ortamında MCPE(Ppy) ile Derişim              |     |
| Çalışmaları .....                                                | 110 |
| 4.4.3.3.2. MCPE(Ppy) 'da Azorubin Çözeltisinde                   |     |
| Tarama Hızının Etkisi.....                                       | 111 |
| 4.4.4. Glukanodeltalakton Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal |     |
| Testler.....                                                     | 113 |
| 4.4.4.1. CPE ile Glukanodeltalakton Varlığının Tespiti.....      | 113 |
| 4.4.4.1.1. Glukanodeltalakton Ortamında pH                       |     |
| Çalışmaları.....                                                 | 115 |
| 4.4.4.1.2. Derişiminin Glukanodeltalakton Üzerine                |     |
| Etkisi .....                                                     | 116 |
| 4.4.4.1.3. Tarama Hızının Glukanodeltalakton'a                   |     |
| Etkisinin İncelenmesi.....                                       | 116 |
| 4.4.4.2. MCPE(Ppy) 'nin CPE 'la Karşılaştırılması ve             |     |
| Glukanodeltalakton Varlığının Tespiti .....                      | 118 |
| 4.4.4.2.1. Glukanodeltalakton Ortamında MCPE(Ppy)                |     |
| ile Derişim Çalışmaları.....                                     | 119 |
| 4.4.4.2.2. MCPE(Ppy) 'da Glukanodeltalakton                      |     |
| Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi.....                          | 120 |

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.4.3. MCPE(Pan) 'nin CPE ile Karşılaştırılması ve<br>Glukanodeltalakton Varlığının Tespiti ..... | 122 |
| 4.4.4.3.1. Glukanodeltalakton Ortamında MCPE(Pan)<br>ile Derişim Çalışmaları .....                  | 123 |
| 4.4.4.3.2. MCPE(Pan) 'da Glukanodeltalakton<br>Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi.....              | 124 |
| 4.4.5. Aspartam Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler .....                                | 125 |
| 4.4.5.1. CPE ile Aspartam Varlığının Tespiti .....                                                  | 126 |
| 4.4.5.1.1. Aspartam Ortamında pH Çalışmaları.....                                                   | 127 |
| 4.4.5.1.2. Aspartam Derişiminin Etkisi.....                                                         | 128 |
| 4.4.5.1.3. Aspartama Tarama Hızının Etkisi.....                                                     | 129 |
| 4.4.5.2. MCPE(Pan) 'da Aspartam Varlığının Tespiti ve CPE<br>'la Karşılaştırılması .....            | 131 |
| 4.4.5.2.1. MCPE(Pan) 'da Aspartam Varlığının Tespiti<br>İçin Kare Dalga Voltametrisi Tekniği.....   | 132 |
| 4.4.5.2.2. MCPE(Pan) 'da Aspartam Çözeltisinde<br>Tarama Hızının Etkisi .....                       | 133 |
| 4.4.5.3. MCPE(Ppy) 'da Aspartam Varlığının Tespiti ve CPE<br>'la Karşılaştırılması.....             | 135 |
| 4.4.5.3.1. MCPE(Ppy) 'da Aspartam Varlığının Tespiti<br>İçin Kare Dalga Voltametrisi Tekniği.....   | 136 |
| 4.4.5.3.2. MCPE(Ppy) 'da Aspartam Çözeltisinde<br>Tarama Hızının Etkisi.....                        | 137 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....                                                                       | 139 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                     | 143 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                      | 149 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

|              |                                                                                                   |    |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1. | Azorubine ait kimyasal özellikler.....                                                            | 8  |
| Çizelge 1.2. | Etilparabene ait kimyasal özellikler.....                                                         | 9  |
| Çizelge 1.3. | Askorbikasite ait kimyasal özellikler.....                                                        | 10 |
| Çizelge 1.4. | Glukanodeltalaktona ait kimyasal özellikler.....                                                  | 11 |
| Çizelge 1.5. | Aspartama ait kimyasal özellikler.....                                                            | 12 |
| Çizelge4.1.  | Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde denenen CPE 'nin %<br>grafit-parafin oranları .....       | 51 |
| Çizelge 4.2. | Farklı ortamlarda sentezlenen polipirolün iletkenlikleri.....                                     | 60 |
| Çizelge 4.3. | Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde denenen<br>MCPE(Ppy)'nin % grafit-parafin oranları .....  | 63 |
| Çizelge 4.4. | Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde denenen MCPE(Pan)'<br>nin % grafit-parafin oranları ..... | 66 |





## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

|            |                                                                                                                                                                     |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. | Voltametri sistemi .....                                                                                                                                            | 17 |
| Şekil 1.2. | Diferansiyel puls uyarma sinyali .....                                                                                                                              | 20 |
| Şekil 1.3. | Kare dalga uyarma sinyali .....                                                                                                                                     | 20 |
| Şekil 1.4. | Dönüşümlü voltametrde potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri .....                                                                                            | 22 |
| Şekil 1.5. | Dönüşümlü voltametrde alınan pik türleri .....                                                                                                                      | 23 |
| Şekil 1.6. | Voltametik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması .....                                                                                                    | 26 |
| Şekil 1.7. | Karbon pasta elektrot .....                                                                                                                                         | 36 |
| Şekil 4.1. | Pt elektrodun 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl + $10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6]$ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları (pH 5,5) .....                                            | 50 |
| Şekil 4.2. | En yüksek pik akım değerlerine sahip CPE' ların dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                     | 52 |
| Şekil 4.3. | CPE 'nin karışım oranlarına karşı çizilen akım yük grafikleri .....                                                                                                 | 52 |
| Şekil 4.4. | CPE 'un 0.1 M KCl ve $10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ + 0.1 M KCl (pH 5.5) çözeltilerinde dönüşümlü voltomogramları .....                                    | 53 |
| Şekil 4.5. | CPE 'nin farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                                    | 54 |
| Şekil 4.6. | CPE 'nin $10^{-3}$ M $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında farklı sürelerde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ..... | 55 |
| Şekil 4.7. | CPE 'nin farklı derişimlerde ferrosiyanür çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....                                          | 56 |
| Şekil 4.8. | CPE 'nin derişim oranlarına karşı çizilen akım ve yük grafikleri .....                                                                                              | 57 |
| Şekil 4.9. | CPE' nin $10^{-2}$ M Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan CV sonuçları ve pik akımlarına karşı grafikleri .....                  | 58 |

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.10. CPE 'nin 10-2 M Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiği ..... | 58 |
| Şekil 4.11. CPE'un 0.1M KCl ve ferrosiyanür çözeltisinde 100mV/s tarama hızında alınan voltomogramlar (20 segment).....                                                                                | 59 |
| Şekil 4.12. Kloroform ortamında sentezlenen polipirrolün FTIR spektrumu .....                                                                                                                          | 60 |
| Şekil 4.13. Borik asit ortamında sentezlenen polipirrolün FTIR spektrumu .....                                                                                                                         | 61 |
| Şekil 4.14. Hidroklorik asit ortamında sentezlenen polipirrolün FTIR spektrumu .....                                                                                                                   | 61 |
| Şekil 4.15. En yüksek pik akım değerlerine sahip MCPE(Ppy) 'lerin dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                                      | 64 |
| Şekil 4.16. Polianilinin FTIR spektumu .....                                                                                                                                                           | 65 |
| Şekil 4.17. En yüksek pik akım değerlerine sahip MCPE(Pan) 'ların dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                                      | 67 |
| Şekil 4.18. CPE ve MCPE(Ppy) 'leri aynı koşullarda dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                                                     | 68 |
| Şekil 4.19. CPE ve MCPE(Pan) 'lerin aynı koşullarda dönüşümlü voltamogramları .....                                                                                                                    | 69 |
| Şekil 4.20. MCPE 'lerin farklı derişimlerde ferrosiyanür çözeltisinde dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                                  | 70 |
| Şekil 4.21. MCPE 'lerin farklı tarama hızlarında ferrosiyanür çözeltisinde dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                             | 71 |
| Şekil 4.22. MCPE 'lerin 0.1 M KCl ve ferrosiyanür çözeltisinde 100mV/starama hızında alınan voltomogramı (20 segment) .....                                                                            | 71 |
| Şekil 4.23. CPE' nin SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                             | 72 |
| Şekil 4.24. MCPE(Pan) SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                             | 73 |
| Şekil 4.25. MCPE(Ppy) SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                            | 73 |

|                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.26. CPE 'nin 0.1 M KCl ve 10-2 M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s) .....                                                                            | 75 |
| Şekil 4.27. Askorbik asidin yükseltgenme mekanizması .....                                                                                                                                                   | 75 |
| Şekil 4.28. CPE 'nin 10-2 M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s).....                                                                         | 76 |
| Şekil 4.29. CPE 'nin 10-2 M Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltomogramları ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                                 | 77 |
| Şekil 4.30. CPE 'nin Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                              | 78 |
| Şekil 4.31. CPE 'nin 10-2 M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı..... | 79 |
| Şekil 4.32. 0.1 M KCl ve 10-2 M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması .....                                                                     | 80 |
| Şekil 4.33. MCPE(Pan) ile farklı derişimlerde 0.1 M KCl + askorbik asit çözeltisinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                                      | 81 |
| Şekil 4.34. MCPE 'nin Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiğı.....                                                    | 82 |
| Şekil 4.35. CPE 'nin 10-2 M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı..... | 83 |

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.36. 0.1 M KCl ve 10-2 M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması .....                                                                       | 84 |
| Şekil 4.37. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde 0.1 M KCl + askorbik asit çözeltisinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                                        | 85 |
| Şekil 4.38. MCPE 'nin Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiğı.....                                                      | 86 |
| Şekil 4.39. MCPE' nin 10-2 M Askorbik asit + 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı ..... | 86 |
| Şekil 4.40. CPE 'nin 0.05 M Fosfat tamponu ve ortamlarında alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s).....                                                                                                    | 88 |
| Şekil 4.41. Etilparabenin yükseltgenme mekanizması .....                                                                                                                                                       | 88 |
| Şekil 4.42. CPE 'nin 10-2 M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s) .....                                                                         | 89 |
| Şekil 4.43. CPE 'nin Etilparaben çözeltileri içerisinde farklı derişimlerde alınan voltomogramları ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                                          | 90 |
| Şekil 4.44. CPE 'nin Etilparaben çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları .....                                                                                                    | 91 |
| Şekil 4.45. CPE 'nin 10-2 M EP + 0.1 M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı.....   | 92 |
| Şekil 4.46. 0.05 M Fosfat tamponu ve 10-2 M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltilerinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması (100 mV/s).....                                              | 93 |

|                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.47. MCPE(Pan) ile farklı derişimlerdeki EP çözeltilerinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı.....                                                                            | 94  |
| Şekil 4.48. MCPE 'nin etilparaben çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiğı.....                                                        | 95  |
| Şekil 4.49. MCPE 'nin 10-2 M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde alınan CV' lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı..... | 95  |
| Şekil 4.50. 0.05 M Fosfat tamponu ve 10-2 M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltilerinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması (100 mV/s).....                                              | 96  |
| Şekil 4.51. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde 10-2 M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                                | 97  |
| Şekil 4.52. MCPE 'nin EP çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiğı .....                                                                | 98  |
| Şekil 4.53. MCPE' nin 5 x 10-3 M EP + 0.05 M fosfat tamponu içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı.....       | 99  |
| Şekil 4.54. CPE 'nin 10-2 M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı tarama aralıklarında alınan dönüşümlü voltomogramları(100 mV/s) .....                                                                          | 100 |
| Şekil 4.55. CPE 'nin 0.1 M KCl ve 10-2 M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s) .....                                                                                        | 101 |
| Şekil 4.56. Azorubine reaksiyon mekanizması .....                                                                                                                                                              | 102 |
| Şekil 4.57. CPE 'nin 10-2 M AZO + 0.1M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s) .....                                                                                     | 102 |

|                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.58. CPE 'nin Azorubin çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltomogramlar .....                                                                                                   | 103 |
| Şekil 4.59. CPE 'nin AZO içeren ortamda farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiğı .....                                                            | 104 |
| Şekil 4.60. CPE 'nin 10-2 M AZO + 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p/v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı .....     | 105 |
| Şekil 4.61. 0.1 M KCl ve 10-2 M AZO + 0.1 M KCl çözeltilerinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması.....                                                                      | 106 |
| Şekil 4.62. MCPE(Pan) ile farklı derişimlerdeki AZO çözeltilerinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı.....                                                                 | 107 |
| Şekil 4.63. MCPE 'nin Azorubin çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiğı.....                                                 | 108 |
| Şekil 4.64. MCPE 'nin 10-2 M AZO + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı ..... | 108 |
| Şekil 4.65. 0.1 M KCl ve 10-2 M AZO + 0,1 M KCl çözeltilerinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması.....                                                                      | 109 |
| Şekil 4.66. 0.1 M KCl ve 10-2 M AZO + 0.1 M KCl çözeltilerinde MCPE'nin kare dalga voltamogramları .....                                                                                             | 110 |
| Şekil 4.67. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde 10-2 M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan CV ve SWV 'leri .....                                                                                       | 111 |
| Şekil 4.68. MCPE 'nin AZO çözeltisi içerisinde CV de farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiğı.....                                                | 112 |

|                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.69. MCPE' nin 10-2M AZO + 0.1 M KCl içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p/v_1/2$ ve $\log I_p / \log v$ grafiği.....              | 112 |
| Şekil 4.70. Glukanodeltalaktonun reaksiyon mekanizması (Öztaş, 2008).....                                                                                                                         | 113 |
| Şekil 4.71. CPE 'nin 0.1 M KCl ve 10-2 M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s) .....                                                                           | 114 |
| Şekil 4.72. CPE 'nin 10-2 M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s).....                                                                        | 115 |
| Şekil 4.73. CPE 'nin glukanodeltalakton çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltomogramları ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği .....                                        | 116 |
| Şekil 4.74. CPE 'nin glukanodeltalakton çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve derişime karşı pik akım değerlerinin grafiği .....                                | 117 |
| Şekil 4.75. CPE 'nin 10-2 M GDL + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p /v_1/2$ ve $\log I_p / \log v$ grafiği .....  | 118 |
| Şekil 4.76. 10-2 M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde CPE ve MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                                  | 119 |
| Şekil 4.77. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde 0.1 M KCl + GDL çözeltilerinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği .....                                                   | 120 |
| Şekil 4.78. MCPE 'nin glukanodeltalakton çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızlarının pik akımlarına karşı grafiği.....                              | 121 |
| Şekil 4.79. MCPE' nin 10-2 M GDL + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p /v_1/2$ ve $\log I_p / \log v$ grafiği ..... | 121 |



|             |                                                                                                                                                                                          |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.80. | 10-2 M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde CPE ve MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                                     | 122 |
| Şekil 4.81. | MCPE(Pan) ile farklı derişimlerde glukanolakton çözeltisinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                                          | 123 |
| Şekil 4.82. | MCPE 'nin Glukanolakton çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızlarının pik akımlarına karşı grafiğı .....                                     | 124 |
| Şekil 4.83. | MCPE' nin 10-2 M GDL + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı ..... | 125 |
| Şekil 4.84. | CPE 'nin 0.1 M KCl ve 10-2 M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s) .....                                                                              | 126 |
| Şekil 4.85. | Aspartamın reaksiyon mekanizması (Medeiros, 2007) .....                                                                                                                                  | 127 |
| Şekil 4.86. | CPE 'nin 10-2 M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s) .....                                                                          | 128 |
| Şekil 4.87. | CPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltomogramlar ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                                      | 129 |
| Şekil 4.88. | CPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiğı .....                                           | 130 |
| Şekil 4.89. | CPE 'nin 10-2 M ASP + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV' lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiğı .....  | 131 |
| Şekil 4.90. | 0.1 M KCl ve 10-2 M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması (100 mV/s) .....                                                            | 132 |

|                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.91. MCPE 'nin 10-2 M ASP + 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl çözeltisinde SWV sonuçları .....                                                                                                           | 133 |
| Şekil 4.92. MCPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiği .....                                          | 134 |
| Şekil 4.93. MCPE 'nin 10-2 M ASP + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiği ..... | 134 |
| Şekil 4.94. 10-2 M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde CPE ve MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları .....                                                                                                     | 135 |
| Şekil 4.95. MCPE 'nin 10-2 M ASP + 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl çözeltisinde SWV sonuçları .....                                                                                                           | 136 |
| Şekil 4.96. MCPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiği .....                                          | 137 |
| Şekil 4.97. MCPE 'nin 10-2 M ASP + 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV' lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik, $I_p / v^{1/2}$ ve $\log I_p / \log v$ grafiği ..... | 138 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                 |                                                   |
|-----------------|---------------------------------------------------|
| A               | : Akım                                            |
| AA              | : Askorbik Asit                                   |
| ASP             | : Aspartam                                        |
| AZO             | : Azorubin                                        |
| °C              | : Derece santigrat                                |
| C               | : Coulomb                                         |
| (CC $\alpha$ )  | : Dedeksiyon limiti                               |
| (CC $\beta$ )   | : Dedeksiyon gücü                                 |
| CPE             | : Karbon Pasta Elektrot                           |
| CV              | : Dönüşümlü Voltametri                            |
| -e              | : Elektron                                        |
| ELISA           | : Enzime bağlı bağışıklık testi                   |
| EDX             | : Enerji dağılımlı X- ışını spektroskopisi        |
| Eh <sub>A</sub> | : Anodik yarı dalga potansiyeli (V)               |
| Eh <sub>K</sub> | : Katodik yarı dalga potansiyeli (V)              |
| EP              | : Etilparaben                                     |
| f               | : Frekans                                         |
| FTIR            | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi |
| GC              | : Gaz kromatografisi                              |
| GDL             | : Glukanodeltalakton                              |
| HPLC            | :Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi          |
| Hz              | : Hertz                                           |
| Ip <sub>a</sub> | : Anodik pik akımı / A                            |
| Ip <sub>k</sub> | : Katodik pik akımı / A                           |
| LC-MS-MS        | : Sıvı kromatografisi-Kütle-Kütle Spektrometresi  |
| MCPE            | : Modifiye Karbon Pasta Elektrot                  |

|     |                                   |
|-----|-----------------------------------|
| Pan | : Polianilin                      |
| Ppy | : Polipiol                        |
| Pt  | : Platin elektrot                 |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu XV |
| SWV | : Kare Dalga Voltametri           |
| QA  | : Anodik yük miktarı /C           |
| QK  | : Katodik yük miktarı / C         |
| v   | : Tarama hızı / mV                |

## 1.GİRİŞ

Biyoteknolojide sağlanan gelişmeler ve bu gelişmelerin gıda sektöründe yaygın olarak kullanılması ile birlikte, bu sektörde üretimin daha kolay olması, çeşitliliklerin artması, ürünlerin daha uzun süre kullanılması gibi önemli değişimler gerçekleşmiştir. Bu amaçla günümüzde tüketilen besinlerin içine dayanıklılığı arttırarak bozulmasını önleme amacıyla değişik kimyasal maddeler katılmaktadır. Gıda katkıları olarak adlandırılan bu maddeler, korumaya yardım veya kaliteyi arttırmak amacıyla gıda üretim prosesine ilave edilen maddelerdir (Küçüköner, 2006). Bu güne kadar yapılan araştırmalarda kullanılan katkı maddelerinin insanlarda alerji, zehirlenme, kanser ve değişik zararlı etkilere neden olduğu kanıtlanmıştır. Gıda güvenliği, sağlıklı ve kusursuz gıda üretimini sağlamak amacıyla gıda hammaddesinin eldesi, üretimi, işlenmesi, saklanması ve tüketimi sırasında gerekli kurallara uyularak önlemlerin alınması olarak tanımlanabilir (Erkmen, 2010). Bu doğrultuda gıda üretiminde, yasal düzenlemelere uygun olarak, gıda katkı maddeleri kullanımının sağlık açısından risklerinin azaltılması gerekmektedir. Gıdalara belirlenen miktarlardan fazla katkı maddesi katılmamalı ve üretimleri sırasında katkı maddesi kullanılan gıdalar sürekli denetlenmelidir. Başka bir deyişle gıda sanayisi üretilen besinlerde katkı maddeleri kullanırken teknik gerekliliğin yanı sıra, o besin için yasal düzenlemelerde izin verilen miktarlara uymak zorundadır. Katkı maddelerinin türü, katılabileceği gıdalar, katılma miktarları yasa ve yönetmelikler ile düzenlenmektedir. Üretim aşamasında kontrolü ve gıda katkı maddelerinin kullanımının denetimini Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, pazar aşamasındaki kontrolü Sağlık Bakanlığı ve bazı bölgelerde Sağlık Bakanlığı ile birlikte yerel yönetimler yapmaktadır (Thakur ve Ragavan, 2013).

### 1.1. Gıda Katkı Maddeleri ve Genel Özellikleri

Gıda katkı maddelerinin kullanılması insanlık tarihi kadar eskidir. Bu terim “katmak” anlamına gelen Latince “addere” kelimesinden türetilmiştir. Gıda katkı maddeleri, düşük şekerli ürünlerde tatlılık sağlamak (Örneğin tatlandırıcılar), depolama esnasında bozulmayı önlemek gibi çeşitli nedenlerle gıdalara eklenen doğal veya üretilmiş maddelerdir(Boyacıoğlu,2004).

Gıda katkı maddeleri, tek başına gıda olarak tüketilmeyen maddelerdir. Ham gıda veya yardımcı gıda maddesi olarak kullanılmamaktadırlar. Tek başına besleyici değeri olan veya olmayan bu maddeler, gıdanın üretilmesi, işlenmesi ve hazırlanması sırasında gıda maddesinin tat, koku, görünüş, yapı ve diğer hususiyetlerini korumak, düzeltmek veya istenmeyen değişikliklere engel olmak amacıyla kullanılan maddelerdir (Boyacıoğlu ve ark., 2000).

### 1.2. Gıda Katkı Maddelerinin Sınıflandırması

Gıda katkı maddeleri kullanım amaçlarına göre; tazeliği koruyucu, duysusal nitelikli modifiye edenler, besleyici ve imalat teknolojisinin gereğini yerine getirici olarak 4 grupta incelenmektedir.

#### 1.2.1. Kaliteyi koruyarak raf ömrünü uzatanlar (Koruyucular)

Gıdaların bozulma sürecini yavaşlatarak daha uzun süre saklanmasını sağlamaktadırlar. Dondurma, konserve yapma veya kurutma gibi diğer saklama metotları ile işlenmemiş uzun ömürlü çoğu gıda koruyucu içermektedir. Şeker, tuz, sirke gibi daha geleneksel koruyucularda gıdaların uzun süre saklanması için kullanılmaktadırlar. Bunlar antimikrobiyaller ve antioksidanlardır.

**Antimikrobiyaller:** Besinleri bakteri, küf, maya bozulmalarından korumak, raf ömrünü uzatmak, doğal renk ve aromayı korumak amacıyla kullanılan maddelerdir. Kuru meyveler sıklıkla sülfür dioksit (E220) ile muamele

edilmektedirler. Sucuk, salam, sosis gibi kürlenmiş etler üretim esnasında nitrit (E249) ve nitrat (E252) ile işlem görmektedir.

**Antioksidanlar:** Gıdada arzu edilmeyen, koku, aroma, tat değişiklikleri, enzimatik kararma veya renk kaybı, acıma (oksidatifasidite) önleme ve geciktirme gibi yararları olduğundan, özellikle yağlarda ve yağlı besinlerde kullanıldıklarında raf ömrünü uzatmaktadırlar. Tokoferoller (E vitamini) ve askorbik asit (C vitamini) gibi doğal antioksidanlar ve BHA, BHT, Gallatlar gibi sentetik antioksidanlar kullanıldıkları besini havadaki oksijenin etkilerinden koruyarak, sağlığa zararlı hale gelmesini önlemektedirler.

### 1.2.2. Yapıyı ve Hazırlama, Pişme Özelliğini Geliştirenler

Yapıyı ve hazırlama, pişme özelliğini iyileştiren gıda katkı malzemeleri ise asitlik düzenleyici, topaklanmayı önleyici, emülsifiyerler ve stabilizatörler, tatlandırıcılar ve diğerleri olarak sınıflandırılmaktadırlar.

**Asitliği düzenleyiciler (Asetik Asit, Sitrik Asit vb.):** Asitliği düzenleyiciler besinin pH'sını ayarlamak için kullanılmaktadırlar. Bunlar pH'yı düşürerek besinde bakteriosidal ve bakteriostatik etki de gösterebilmektedirler. Artmış asidite, birçok patojenik ve besini bozan mikroorganizmaların ısıya duyarlılığını arttırmaktadır. Pişirme ve diğer ısı uygulamaları, bakterileri yok ederek besinlerin raf ömrünü uzatmaktadır. Meyve ve sebzelerde enzimatik kararmayı önlemektedirler. Demir ve bakırla bağlanarak yağların acımasını geciktirmektedirler. Ayrıca besinlerin tatlılık-mayhoşluk gibi özelliklerini etkileyerek istenilen lezzetin elde edilmesini sağlamaktadırlar (Boğa ve Binokay, 2010).

**Topaklanmayı önleyiciler (Silikat, Magnezyum karbonat vb.):** Topaklanmayı önleyici maddeler tuz, pudra şekeri, baharat, hazır çorbalar, süt tozu gibi toz halindeki karışımların akabilme özelliğini korumak, topaklanmayı, bir



araya toplanmayı önlemek için kullanılmaktadırlar (alüminyum silikat, trikalsiyum fosfat).

**Emülsifiyerler (lesitin, mono ve digliseritler) ve Stabilizörler:** Yüzey gerilimini azaltarak, gıdalarda su ve yağın birbirine karışması ve homojen bir dağılma sağlanması için kullanılmaktadırlar (lesitin, sorbitanmonostearat vb.). Stabilizörler ise yağ ve suyun yeniden ayrılmasını önlemek amacıyla kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda, emülsifiyerler ve stabilizörler gıdanın yapısını düzenlemektedirler. Bu katkılar genelde sürülebilir margarinler ve diğer şekerlemeler vb. gıdalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Yurttagül ve Ayaz, 2008). Jelleştirme ajanı; gıdaya jel oluşumu ile doku kazandırmaktadır (keçi boynuzu zamkı, pektin vs.). Yapay tatlandırıcılar; aroma ve tadı daha cazip hale getirmek, tatlı tadını (kalorisiz) vermek amacıyla kullanılmaktadır (aspartam, asesulfam K, sorbitol, sakkarin). Jelleştiriciler; kullanıldıkları gıdanın kıvamını istenen şekle getirmede kullanılmaktadır. En çok kullanılan jelleştirici pektin (E440) olup, jelleştiriciler genel olarak reçel yapımında kullanılmaktadır. Kabartıcılar da aynı şekilde katıldığı ürünlerde kabarma sağlayarak gıdanın yapısının istenen forma gelmesini sağlamaktadırlar.

**Tatlandırıcılar:** Gazlı içecekler, yoğurt ve sakızlarda kalori miktarını düşürmek ve diş sağlığı için şeker yerine tatlandırıcılar sıklıkla kullanılmaktadır. Aspartam (E951), sakarin (E954) ve asetasetülfam-k (E950) gibi güçlü tatlandırıcılar şekerden çok daha fazla tatlılık değerine sahiptir bu nedenle çok az miktarlarda kullanılmaktadırlar. Eğer 4 yaş altı çocuklara tatlandırıcı içeren konsantre içecekler verilecekse, içine yetişkin insanlar için hazırlanan içecekten daha fazla su katılarak seyreltilmesi gerekir. Çocukların çok miktarda tatlandırıcı içeren gıdaları tüketmesinden kaçınmak gereklidir. Yaklaşık bir asırdır kullanılan sakkarinin, deney hayvanlarında mesane kanserine yol açtığı belirlenmesi ile kullanımı yasaklanmıştır. Ancak 6000 diabetli üzerinde yapılan çalışmada sakkarin kullanımı ile mesane kanseri oluşumu arasında ve 5000'den fazla mesane kanserli hastayı

içeren 6 çalışmada yapay tatlandırıcı kullanımı ile mesane kanseri oluşumu arasında ilişki bulunamaması ve deneylerde çok aşırı dozlarda sakkarin kullanılmış olması nedeniyle kullanımına izin verilmiştir (Yurttagül ve Ayaz, 2008).

**Diğerleri;** Renk stabilizasyon ajanı; gıdanın rengini stabilize etmekte, kalıcılığını sağlamaktadır. Kabartma ajanı; gaz açığa çıkararak hamurun hacmini arttırmaktadır. Un işleme ajanı; unun pişme kalitesini veya rengini düzeltmektedir (Boğa ve Binokay, 2010).

### 1.2.3. Aroma ve Renk Geliştiriciler

Aroma ve renklendiriciler olarak 2 gruba ayrılmaktadırlar.

**Aroma maddeleri:** Aroma arttırıcılar, bir çok gıdada fazladan aroma eklemekten aromayı arttırmak için kullanılır. Aroma artırıcılar, gıdadaki mevcut tat ve/veya kokuyu arttırarak aromayı daha cazip hale getirmek, orijinal aromayı korumak, düzeltmek ve arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. En çok kullanılan ve MSG olarak da bilinen aroma arttırıcı mono sodyum glutamat (E621) özellikle çorbalar, soslar gibi ürünlere katılmaktadır. Aroma arttırıcılar hazır yemekler, baharatlı gıdalar ve çeşni verici maddelerde (bulyonlar vs.) kullanılmaktadır. Buna karşılık aromalar, gıdalara çok az miktarlarda özel tat ve aromalar kazandırmak için katılmaktadır. MSG alımı, göğüs ağrısı, yüzde yanma, kızarıklık, parestezi, terleme, baş dönmesi, baş ağrısı, çarpıntı, bulantı ve kusmaya sebep olabilmektedir. Çocuklarda titreme ve üşüme, irritabilite, çılgılık gibi semptomlar gözlenebilmektedir. Semptomlar, gıda alındıktan 1 ile 14 saat içinde başlayabilmektedir, ailesel yatkınlık görülebilmektedir (Boğa ve Binokay, 2010). Aromalar gıda katkılarından farklıdır. Bu nedenle E numaraları yoktur. Gıdaların etiketinde içindekiler listesinde aromaların kullanıldığı belirtilmelidir.

**Renklendiriciler (eritrosin, ponso 4R, indigotin vb.):** İşleme ve depolama sırasında kaybolan doğal rengi yeniden kazandırmak, zayıf olan rengi kuvvetlendirmek, gerçekte renksiz olan besine renk vermek, düşük kaliteyi

gizleyerek tüketici beğenisi kazanmak amacıyla katılmaktadırlar. Son zamanlarda sunsetyellow (E110), quinolineyellow (E104), carmoisine (E122), allurared (E129), tartrazine (E102) andponceau 4R (E124) gibi bazı yapay renklendiricilerin çocuklarda ortaya çıkan bazı olumsuz davranışlarla ilişkili olduğu saptanmıştır. Bu maddeler alkolsüz içecekler, şekerlemeler, dondurmalar, pelteler, unlu ürünler, yapay toz içecekler, sakızlar, gofret bisküvi ve kremler gibi birçok üründe kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan renklendiriciler, et suyu ve soslarında, alkolsüz içeceklerde kullanılan karamel (E150), turmerik köklerinden elde edilen sarı renk veren kurkumin (E100) gibi renklendiricilerdir. Renklendiricilerin bir bölümü toksik ve kanserojenik bulunmuş ve kullanımı yasaklanmıştır. Kullanımına izin verilen renklendiricilerle ilgili sağlık sorunları aşırı duyarlılık reaksiyonlarıdır. Renklendiriciler hakkında gıda güvenliği açısından şunlar söylenebilir:

1. Gıdalarda renklendirici kullanılması gıda güvenliği açısından risk oluşturmamaktadır.
2. Elde edilen yeni veriler ışığında renklendiriciler sürekli Avrupa Birliği tarafından değerlendirilmektedir (Yurttagül ve Ayaz, 2008).

#### 1.2.4. Besin Değerini Koruyucu Geliştiriciler

İşleme sırasında kaybolan besin öğelerinin yerine konanlar (B1, B2, niasin) ve diyetle eksik olabilecek öğelerine eklenenler (A, D vitaminleri) olarak sınıflandırılmaktadır (Boğa ve Binokay, 2010).

#### 1.3. E Kodları ve Uluslararası Numaralandırma Sistemi (INS)

Gıda katkı maddelerini tanımlamak için Avrupa Birliği'nin simgesi olarak 'E' harfi ve üç rakamlı sayıdan oluşan kodlar kullanılmaktadır. E kodu, toksikolojik araştırmaları tamamlanan ve zararsızlık dozu belirlenen gıda katkı maddelerine verilen uluslararası bir simgedir. Tüm yapılan gıda katkı maddeleri

toksikolojik güvenlik testlerinden geçmiş ve kullanımı onaylanmış anlamına gelmektedir (Çalışır ve Çalışkan, 2003).

Doğal veya sentetik katkı maddesi olarak kullanılan maddeler bu kodlama sisteminin içinde yer alır. AB üye ülkelere, öncelikle E kodu belirlenen katkı maddelerinin kullanılmasını önerilmektedir (Çalışır ve Çalışkan, 2003).

1-Renklandırıcılar E100-180

2- Koruyucular E200-297

3-Antioksidanlar E300-321

4- Emülsifiyer ve Stabilizatörler E322-500

5- Asit-baz sağlayıcılar E500-578

6- Tatlandırıcılar, koku verenler E620-637

7- Geniş amaçlı gıda katkı maddeleri E900-927

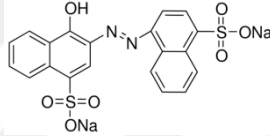
Gıda materyallerine olumlu katkılarının yanı sıra yan etkilerinin de olduğu bilinen gıda katkı maddelerinden bu tez kapsamında analizleri yapılacak olan azorubin (E122) renklendirici, etilparaben (E214) koruyucu, askorbik asit (E300) antioksidan, glukonadeltalakton (E575) asit dengeleyici, aspartam (E951) tatlandırıcı maddelerliteratür taramalarından sonra belirlenmiş olup genel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

### 1.3.1. Azorubin (E122) Renklendirici Gıda Katkı Maddesi

Azorubin (Azo) renklendirici katkı maddesi, disodyum-4-hidroksi-3-[(4-sülfo-1-naftanil)azo]-naftalensülfonat kimyasal yapısına sahip kırmızı renkte suda çözünür, anyonikmonoazo boyaoları olup aynı zamanda karmoisin olarak da bilinmektedir. Karmoisin renklendirici, genellikle şekerlemeler ve jöle içerisinde kullanılır. Astımlılar ve aspirin alerjisi olan insanlarda kötü reaksiyonlara sebep olabilir. Benzoatlarla kombinasyonu halinde hiperaktiviteye dahi yol

açabilmektedir. Kabul edilebilir günlük alım miktarı vücut ağırlığı üzerinden 0,4 mg/kg'dır (27. JECFA, 1983). Ayrıca İsveç, Amerika, Avusturya ve Norveç'te yasaklanmıştır. Fransa'da ise yalnızca havyarda kullanımına izin verilmiştir. Azorubine ait kimyasal özellikler ise Çizelge 1.1'de verilmiştir.

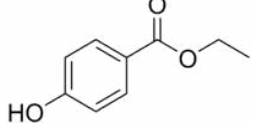
Çizelge 1.1. Azorubine ait kimyasal özellikler

|                  |                                                                                     |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Molekül Adı      | Azorubin                                                                            |
| Kapalı Formülü   | $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$                                                         |
| Açık Formülü     |  |
| Molekül Ağırlığı | 502,43 g/mol                                                                        |
| Yoğunluk         | 0.80 g/cm <sup>3</sup>                                                              |

### 1.3.2. Etilparaben (E214) Koruyucu Gıda Katkı Maddesi

Etilparaben(EP); Etil 4-hidroksibenzoat olarak da bilinen benzoik asitler ve benzoatlar türevidir. Genellikle, mayalara ve mantara karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır. Bakterilere karşı etkinliği çok fazla görülmemektedir. Gıda ürünlerinde ve kozmetik ürünlerinde kullanımı yaygınken, kansere sebep olduğu düşünüldüğü için ilaçlarda, gıda matrislerinde ve kozmetiklerde kullanımı yasaklanmıştır. Etilparabene ait kimyasal özellikler Çizelge 1.2'de verilmiştir.

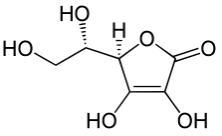
Çizelge 1.2. Etilparabene ait kimyasal özellikler

|                  |                                                                                    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Molekül Adı      | Etilparaben                                                                        |
| Kapalı Formülü   | $C_9H_{10}O_3$                                                                     |
| Açık Formülü     |  |
| Molekül Ağırlığı | 166,17 g/mol                                                                       |
| Yoğunluk         | 0,885 g/cm <sup>3</sup>                                                            |

### 1.3.3.Askorbik Asit (E300) Antioksidan ve Asit Dengeleyici Gıda Katkı Maddesi

Askorbik asit(AA);Eter, benzen, kloroformda çözünmez. Genellikle pH kontrolü amacıyla bir asit düzenleyici ve küf mantar önleyici olarak kullanılmasına rağmen, gıda ürünlerinde asidik bir tat vermektedir. Bira endüstrisinde antioksidan olarak kullanılan askorbik asit, bulanıklığı engelleyerek raf ömrünü iyileştirmekte, et endüstrisinde rengin korunabilmesi için koruyucu görev yapmakta, meyve konsantreleri ve sularında da renk koruyucu olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında tereyağ, donmuş yumurta ürünleri, toz ve konsantre süt, donmuş patates gibi hızlı tüketim gıdalarında benzer amaçlarla kullanımı mevcuttur. C vitamini olarak da bilinir. Omurilik, akciğer ve göz gibi dokularda çok bulunmaktadır. Çoğu mekanizma C vitaminini sentezleyemez, dışarıdan alınması zorunludur. Eksikliğinde halsizlik, eklem ağrısı, uyuşukluk, küçük kanamalar baş göstermektedir (Türkmen, 2013). Çizelge 1.3'te Askorbik asite ait kimyasal özellikler verilmiştir.

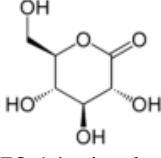
Çizelge 1.3. Askorbikasite ait kimyasal özellikler

|                  |                                                                                    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Molekül Adı      | Askorbik Asit                                                                      |
| Kapalı Formülü   | $C_6H_8O_6$                                                                        |
| Açık Formülü     |  |
| Molekül Ağırlığı | 176.12 g/mol                                                                       |
| Yoğunluk         | 1,65 g/cm <sup>3</sup>                                                             |

#### 1.3.4. Glukanodeltalakton (E575)Asit Dengeleyici Gıda Katkı Maddesi

Glukonodeltalakton (GDL); ince, beyaz, kokusuz kristal toz şeklindedir. Su ve etanolde kolayca çözünmektedir. Süt endüstrisinde sütün ve peynir pıhtısının sıcaklığa karşı dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Reçel, meyve suyu, salata sosunda pH ayarlayıcı, et ürününde pH ayarlayıcı ve asitlik düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Konserve et ürünlerinde koruyucu olarak, fırıncılıkta hamur kabartma ajanı olarak kullanılmaktadır. Düşük miktarlarda glukonodeltalaktonun, işlem gören gıdalarda kullanımı yaygın olarak görülmektedir ve herhangi bir sağlık problemine yol açmadığı belirtilmektedir (Juncher ve ark., 2008).Çizelge 1.4’de Glukonodeltalaktona ait kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 1.4. Glukanodeltalaktona ait kimyasal özellikler

|                  |                                                                                   |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Molekül Adı      | Glukanodeltalakton                                                                |
| Kapalı Formülü   | $C_6H_{10}O_6$                                                                    |
| Açık Formülü     |  |
| Molekül Ağırlığı | 178,14 g/mol                                                                      |
| Yoğunluk         | 0,75 g/cm <sup>3</sup>                                                            |

### 1.3.5. Aspartam (E951) Tatlandırıcı Gıda Katkı Maddesi

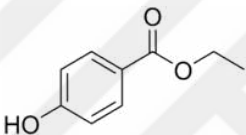
Aspartam (ASP) içeriği aspartil-fenilalanin-1-metilester formülünden oluşur. Düşük kalori değeri ve yüksek enerji vermesiyle genelde diyet ürünlerinde kullanılmaktadır, ayrıca meyve lezzetini artırıcı özelliği de bulunmaktadır. Gıda ve içeceklerdeki kiraz, vişne gibi meyve aromalarının etkisini arttırmakta ve yoğunlaştırmakta, bu sebeple sakızlarda, meyveli yoğurtlarda, çikolatalarda, aynı zamanda ilaçlarda da kullanımı mevcuttur. Çalışmalar sonucu aspartamdan kaynaklı görülen rahatsızlıklardan başlıcası baş ağrısı olup uzun süreli kullanımının migrene sebebiyet verdiği, aspartam içeren sakızların çiğnenmesi ile migren başlangıcının görüldüğü gözlenmiştir. Aspartam vücudumuzda formaldehite dönüşmekte ve bu madde bazı insanlarda alerjik reaksiyon vermektedir. Bu alerjik reaksiyona sahip insanların aspartam içerikli ürünleri kullanmasıyla ciddi sistemik hasarlara uğrayabileceği düşünülmektedir.

Aspartam üzerinde başta kanser olmakla beraber birçok yan etkisinin bulunduğunu iddia eden çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Ancak bu çalışmaların hiçbiri



kanıtlanmamıştır. Ayrıca aspartamın yan etkilerinin, uzun süreli ve aşırı dozda kullanılması sonucu olduğu da belirtilmektedir. Yani aspartamın uygun dozlarda kullanımı sağlandığında, güvenilir bir tatlandırıcı olduğu gerçeği desteklemektedir. Çizelge 1.5’de aspartama ait kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 1.5. Aspartama ait kimyasal özellikler

|                  |                                                                                    |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Molekül Adı      | Aspartam                                                                           |
| Kapalı Formülü   | $C_{14}H_{18}N_2O_5$                                                               |
| Açık Formülü     |  |
| Molekül Ağırlığı | 294,3 g/mol                                                                        |
| Yoğunluk         | 1,35 g/cm <sup>3</sup>                                                             |

Gıda endüstrisinin gelişmesi için gıda sektöründe kontroller gereklidir. Bu amaçla, periyodik olarak yapılan kimyasal ve mikrobiyolojik analizlerle ürün takipleri gerçekleştirilmektedir. Genelde uygulanan teknikler, kromatografi, spektrofotometri, elektroforez, titrasyondur. Ancak bu metotlar, yavaş ve pahalı olmaları sebebiyle kolay ve sürekli izlemeye izin vermezler. Ayrıca bazı durumlarda analizin süresini uzatan ön işlemler ya da ekstraksiyon gerektirmektedirler. Gıdalara uygulanan analizler kalite ve güvenlik amacıyla yapılmaktadır. Bu amaca yönelik analizlerde kullanılan sensörler de kalite kontrolü ve gıda endüstrisinin bazı uygulamalarında kolaylık sağlayabilmektedir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında avantajları hızlı ve yüksek seçiciliğe sahip olması gibi

önemli parametrelerdir. Doksanlı yıllarda gıda endüstrisinde çok az kullanılan sensörler düşük analiz niteliğindeydi (Luong ve ark., 1997). Gıda analizlerinde elektrokimyasal ve enzim sistemlerinin bir arada kullanıldığı sistemler ticari anlamda baskın rol oynamaktadır. Hücre doku veya mikroorganizmaya dayalı sensörlerin geç cevap süreleri nedeniyle kullanım alanlarının kısıtlı olacağı düşünülmektedir. Buna karşılık elektrokimyasal analiz için gereken malzeme, diğer analitik metotlarla karşılaştırıldığında çok daha ucuz ve basittir. Ayrıca elektrokimyasal sensörler optik esaslı sensörlere kıyasla enstrümental duyarlılık, bulanık ortamda çalışabilme gibi avantajlara sahiptir (Yüce M., 2011).

#### 1.4. Sensörler

Bir sensör sistemi geliştirirken aşağıdaki özellikler gereklidir:

- i) **Seçicilik:** Analizi yapılacak madde için son derece seçici olmalı ve benzer kimyasal yapıya sahip çapraz reaktiviteyi çok az göstermeli veya hiç göstermemelidir.
- ii) **Duyarlılık:** Analizi yapılacak belirli bir madde için minimum artı adımlarla örneğin ön temizleme ve numunelerin ön konsantrasyonu gibi ilgi aralığında ölçebilmelidir.
- iii) **Doğrusallık:** Sistemin doğrusal yanıt aralığı, hedef analitin üzerinde ölçülecek olan konsantrasyon aralığını kapsamalıdır.
- iv) **Tekrarlanabilirlik:** Aynı konsantrasyonlara sahip numuneler birkaç kez analiz edildiğinde, aynı cevabı vermelidirler.
- v) **Hızlı tepki süresi ve iyileşme süresi:** Sensör cihazı, hedef analitin gerçek zamanlı izlenmesinin verimli bir şekilde yapılabilmesi için yeterince hızlı olmalı ve tekrar kullanılabilirliği için iyileşme süresi kısa olmalıdır.
- vi) **Kararlılık ve çalışma ömrü:** Kullanılan malzemeler, cihazın piyasaya arz edilebilirliği ve pratikte sahada faydalı olabilmesi için, aktivitenin uzun süre muhafaza edileceği şekilde olmalıdır (Thakur M.S., 2013)

Bu amaçlar doğrultusunda en yaygın kullanılan sensörler potansiyometrik, amperometrik ve voltametrik sensörlerdir.

**Potansiyometrik sensörler:** Bir çalışma ve bir referans elektrot arasındaki potansiyel farkın ölçümünü esas almaktadır ve belirlenen elektrot potansiyeli doğrudan analitderişimini tanımlamaktadır. Potansiyometrik sensörlerin düşük hassasiyet, spesifik olmayan etkileşimlere ve alete ait sinyal alması gibi büyük problemleri vardır. Özellikle sinyal/gürültü oranı analitik problemlere sebep olabilmektedir.

**Amperometrik sensörler:** Genel anlamda amperometri, bir potansiyeldeki akım şiddetinin ölçümü esasına dayanmaktadır. Amperometrik biyosensörlerde akım şiddeti, çalışma elektrotunda yükseltgenen veya indirgenen elektroaktif türlerin derişiminin bir fonksiyonudur. Referans elektrot olarak görev yapan ikinci bir elektrot vasıtasıyla, akım şiddetinden analiz edilecek türlerin derişimlerinin belirlenmesinde yararlanır.

**Voltametrik sensörler:** Mikrobiyolojik reaksiyonlar, genellikle iletkenlik ve kapasitansta artma, impedansta azalmaya sebep olmaktadır. Buna dayanarak rezistans, kapasitans, iletkenlik ya da impedanstaki değışimin ölçümünü esas alan sensörler bu grupta yer almaktadır. Klinik örneklerdeki bakteri tespitinde, spesifik patojen tespitinde, endüstriyel mikrobiyal proses kontrolünde bu sensörlerden faydalanılmaktadır.

### 1.5. Voltametri

Voltametri, çalışma elektrodu ya da bir indikatörün polarize olduğu şartlarda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Voltametricide, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla değışirken akım ölçülmektedir. Çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve

elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Voltametriye yüzey alanı birkaç mm<sup>2</sup> den daha küçük (mikroelektrotlar), hatta mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır (Skoog, West, Holler, 1996).

### 1.5.1.Voltametriye Analizi Etkileyen Parametreler

Analizi etkileyen parametreler; sıcaklık, tarama hızı, destek elektrolit, pH ve derişimdir. Elektrokimyasal ölçümler, destek elektrolit yardımıyla hazırlanan çözeltiye gerçekleşmektedir. Bu nedenle ölçümü yapılacak analitin destek elektrolit içerisinde çözünürlüğünün iyi olması göz önünde bulundurulur (Öztürk, 2016). Destek elektrolit, iyonik şiddeti sabit tutması, farklı potansiyel aralıklarındaki uygulamalarda çözeltinin direncini düşürmek için gereklidir. Ayrıca analite karşı inert olması da istenen özellikler arasındadır. Organik moleküllerin çoğunun elektrot tepkimelerinde protonun yer alması, akım-potansiyel ilişkilerini pH'a bağımlı kılmaktadır. Bu nedenle sabit iyonik şiddet açısından destek elektrolit çözeltiye tamponlanmalıdır (Öztürk, 2016). Tarama hızı ise, sistemin tersinirliği hakkında bilgi vermektedir. Elektron aktarım basamağı öncesinde veya sonrasında kimyasal tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenebilmektedir. Tarama hızlarının değiştirilmesi ile reaksiyonun adsorpsiyon veya difüzyon olduğu anlaşılmaktadır (Er, 2013).

### 1.5.2. Voltametriye Uyarma Sinyalleri

Elektrokimyasal sistemlerde, elektrot yüzeyine madde aktarımı 3 şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar; difüzyon, konveksiyon, elektriksel göç şeklindedir. Elektrokimyasal sistemde anot ile katot arasında oluşan potansiyel fark nedeniyle bir elektriksel alan oluşur, böylece pozitif ve negatif iyonların elektrotlara yönelmesi elektriksel göç ile meydana gelmektedir. Elektrot yüzeyinde tüketilen

elektroaktif maddenin ara yüzeyde azalan derişimini arttırmak için çözeltiden elektrot yüzeyine madde aktarımı olayı difüzyon olarak adlandırılmaktadır. Her maddeye özgü difüzyon hızını belirten bir difüzyon katsayısı vardır. Konveksiyon yolu ile elektrot ara yüzeyine madde aktarımı çözeltinin karıştırılmasıyla sağlanmaktadır (Öztürk, 2016).

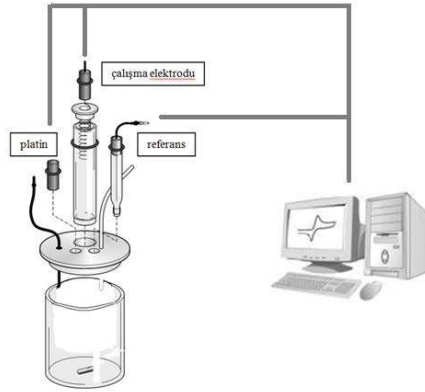
### 1.5.3. Voltametrik Yöntemler

Voltametrik yöntemler, direkt yöntemler ve sıyırma yöntemleri olarak iki sınıfta incelenmektedir. Direkt yöntemlerde, elektroaktif tür çalışma elektrotu üzerinde doğrudan elektroliz edilir. Bu yöntemde tayin edilecek türün derişimi mg/L düzeyinde veya daha yüksek olabilir. Sıyırma yöntemleri ise çok sayıdaki elektrokimyasal işlemi kapsar. Bu işlemde, analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroeletrot üzerinde biriktirilir. Elektroda potansiyel uygulanmasıyla çözeltideki madde elektrot yüzeyinde indirgenir, sonra elektroda anodik veya katodik yönde tarama yapılarak yüzeyde biriken madde sıyrılarak çözeltiye tekrar karışır. Bu sebeple sıyırma voltametrisi adını alır. Bu işlemler sırasında oluşan akım ölçülerek madde miktarı belirlenir. Voltametride en çok kullanılan dört uyarma sinyali ve bu sinyallere bağlı olarak oluşan voltametrik yöntemler aşağıdaki gibidir (Erbil, 2004).

- ✓ Doğrusal Taramalı → Doğrusal Taramalı Voltametri
- ✓ Diferansiyel Puls → Diferansiyel Puls Voltametri
- ✓ Kare Dalga → Kare Dalga Voltametri
- ✓ Üçgen Dalga → Dönüşümlü Voltametri

Voltametride, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan

çalışma elektrotunun, çözücünün ve elektrolitin türüne bağlıdır. Çalışmaların yapıldığı bir voltametri sistemi Şekil 1.1. 'de görülmektedir.



Şekil 1.1. Voltametri sistemi

Yukarıdaki şekilde voltametre hücresi ve voltametrik ölçme sistemi görülmektedir. Sistemde bir çalışma elektrotu, bir referans elektrot ve bir karşı elektrot bulunmaktadır. Akım, çalışma ve yardımcı elektrotlar arasındaki voltaj kaydedilmektedir.

#### ➤ Çalışma Elektrotu

Zamanla analitteki derişimin değışimiyle potansiyeli doğrusal olarak değışen mikroelettottur. Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır; Metalik (Pt, Au, ...), Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler). Analit bu elektrot üzerinde yükseltgenir veya indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görmektedir (Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

Bir çalışma elektrotunda bulunması istenen özellikler;

- ✓ İletken olmalı,
- ✓ Çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı,
- ✓ Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı,
- ✓ İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır (Erbil, 2004).

#### ➤ Karşı Elektrot

Bir pilatin tel ya da bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriği çözelti aracılığıyla çalışma elektrotuna aktaran elektrottur. Karşı elektrotun çalışma elektrotundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler (Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

#### ➤ Referans Elektrot

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Potansiyeli deney süresince sabit kalmaktadır. Bu elektrotu içeren devrenin direnci yüksek olduğundan akım geçmez. Yani tüm akım karşı elektrottan çalışma elektrotuna akmaktadır. Potansiyometrik ölçümlerde anot olarak işlem görür (Ag/AgCl Elektrot, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Kalomel) Elektrot, Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE) )(Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

#### Ag/AgCl Referans Elektrotu

Hem gümüş klorür hem de KCl yönünden doymuş çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. (Ag, AgCl(k) | KCl(doygun)) (Erbil, 2004).

Yarı tepkime reaksiyonu:  $\text{AgCl(k)} + e^- \leftrightarrow \text{Ag(k)} + \text{Cl}^-$

Bu elektrotun standart potansiyeli 25 °C te 0,222 V'tur. Çeşitli şekil ve boyutta (3,5 M, doymuş Ag/AgCl) bulunmaktadır (Erbil, 2004).

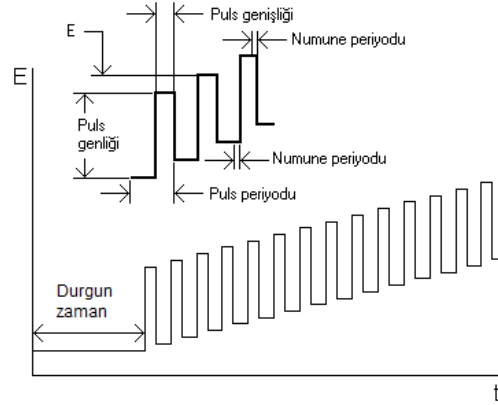
**1.5.3.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV)**

Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V' tan fazla olacak şekilde zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal şekilde artırılır. Bu esnada hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu olarak (uygulanan potansiyele karşı akım grafiği) kaydedilir. Potansiyostatta reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Bir voltamogram, reostayı hareket ettirerek çalışma elektrotu ile referans elektrotu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımı kaydederek elde edilir (Asıldağ, 2006). Bağımsız değişkenin çalışma elektrotla referans elektroda karşı potansiyeli olduğunu, yani çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında potansiyel olmadığını vurgulamak önemlidir. Polografi ve hidrokinamik voltametri bu uygulamaya dayanmaktadır (Asıldağ, 2006 ve Skoog, West, Holler, 1996).

**1.5.3.2 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)**

1952 yılında Barker ve Jenkin isimli iki araştırmacı tarafından, voltametrik çalışmalarda tayin sınırını düşürmek amacıyla önerilmiştir. Bu düşünce ile faradaik ve faradaik olmayan akım arasındaki oranı arttırarak, gözlenebilme sınırı  $10^{-8}$  mol/L'ye kadar düşürülmüştür. Bu teknik ayrıca organik ve inorganik türlerin miktarlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Wang, 2000). Diferansiyel puls voltametrisinde, doğrusal potansiyel artışına ayarlanmış sabit büyüklükte pulsalar ( $dE/dt$ ) belirli bir süre çalışma elektrotuna uygulanır ve iki kere akım ölçümü yapılır. İlk akım ölçümü, tam potansiyel artışı olmadan pulsun başladığı anda, ikinci akım ölçümü de pulsun bitmesine yakın bir bölgeden alınır. Ölçülen iki akım arasındaki fark  $\Delta I$  puls olarak ifade edilir. Son olarak uygulanan potansiyele karşı akım farkının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı oluşturulur (Monk, 2001 ve Wang, 2000). Şekil 1.2'de diferansiyel puls uyarma sinyalinin gösterimi verilmiştir.

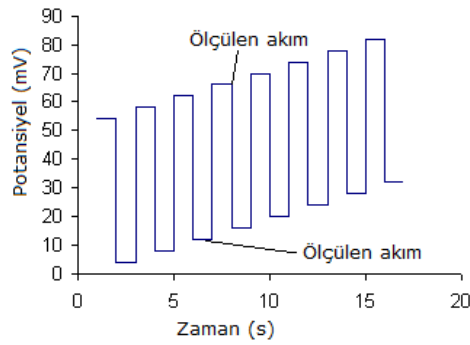




Şekil 1.2. Diferansiyel puls uyarma sinyali

### 1.5.3.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi, kısaca SWV yazımıyla gösterilir. Son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms' den daha az sürede elde edilir ve tayin sınırları  $10^{-7}$  ile  $10^{-8}$  M arasındadır. Damlayan cıva elektrotu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde, yükleme akımı sabitken gerçekleştirilir. Kare Dalga voltametri genelde asılı cıva damla elektrotu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır (Wang, 2000).

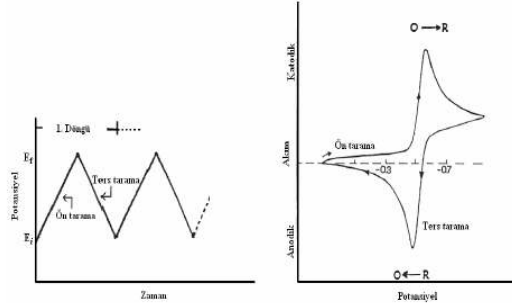


Şekil 1.3. Kare dalga uyarma sinyali

Basamaklı sinyalde her bir basamağın boyu eşittir ve yaklaşık 5mV'dir. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı ( $\Delta E$ ) genellikle 10mV'dir. Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu, ileri taramada oluşan ürünün, geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak kadar büyüktür. Böylece ileri yöndeki katodik akımı ( $i_1$ ), geri yöndeki anodik akımı ( $i_2$ ) oluşturur. Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı ( $\Delta i$ ) grafiğe geçirilir. Bu fark derişimle doğru orantılı olup, pik potansiyeli yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir. Ölçüm hızlı yapıldığı için birkaç voltametrik tarama yapılarak sinyal ortalaması alınır ve böylece analizin kesinliği artırılır (Ayazlı, 2007).

#### 1.5.3.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), önemli ve yaygın kullanılan bir yöntemdir. Elektrokimyasal yöntemlerin, elektrot reaksiyonlarının aydınlatılması, nitel ve nicel analizler ve ayrıca teknikte çeşitli kullanıma yerleri vardır. Bu yöntemlerin uygulama alanları çok geniş olduğu gibi, değişik yöntemler de söz konusudur. 20. yüzyılın ilk yıllarında elektrokimyacılar için elektroanaliz, potansiyometri ve kondüktometri genel olarak araştırma konusu olmuş ve temel ilkeleri belirlenmiştir. Polografi ve özellikle voltametri son zamanlarda üzerinde çok çalışılan elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu iki yöntemde de analiz koşullarına uyan akım şiddeti-gerilim eğrilerinin çizilmesi temel koşuldur. Elde edilen eğriler, özellikle fizikokimya başta olmak üzere analitik, inorganik, organik ve biyokimya da kullanılmaktadır (Yazıcı B., Kardaş G., 2004). Voltamogram örneği şekil 1.4' de verilmiştir.

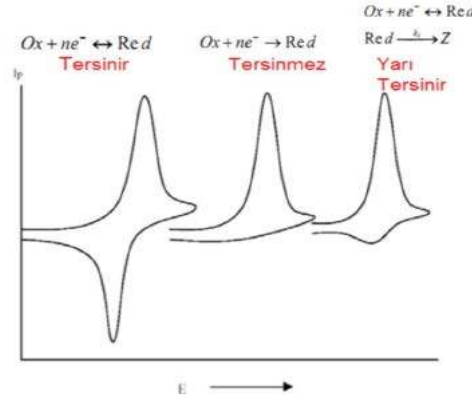


Şekil 1.4. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

Potansiyel taramasının  $E_1$  ve  $E_2$  potansiyel değerleri arasında yapılması durumunda metot, doğrusal taramalı voltametri;  $E_2$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla,  $E_1$  yönüne ters yönde tarama yapılması durumunda ise, dönüşümlü voltametri (CV) olarak adlandırılır. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada tekrar reaktife dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. CV 'de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. CV 'de reaksiyonların oluşacağı potansiyel sınırları belirlemek de önemlidir. Bunun için önce belirlenen potansiyelden taramaya başlayarak, oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri tespit edilir. Bu bölgeleri belirlerken çalışılan tarama hızının da bu esnada belirlenmesi gerekir. Tarama süreleri 1ms veya daha kısa değerlerden başlayarak 100ms veya daha uzun sürebilir. Her reaksiyonun kendine özgü hızı ve tersinirlikleri vardır (Izutsu, 2002). Taramayla çalışma elektrotunun yüzeyinde ürün birikimleri olduğu için piklerde genişlemeler görülür. Bu yüzden potansiyel sınırları ve tarama hızı önemlidir, ayrıca derişimler, sıcaklık ve pH gibi değişimler de takip edilmelidir. Elektrotlarda değişikliğe uğrayan maddeler göç, konveksiyon ve difüzyon hareketleri ile taşındıklarından bunlardan yalnız difüzyon etkisini inceleyebilmek için elektrolite, göçü üzerine alan, ama elektrot reaksiyonlarına katılmayan bir destek elektroliti eklenir (Özcan, 2014).

Potansiyel aralığı, tarama hızı, destek elektrolit cinsi, kullanılan çalışma elektrotunun cinsi değiştirilerek, elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltametri

teknîği ile ölçümleri alınır ve çıkan sonuçlara göre reaksiyon hakkında yorumlar yapılabilir (Öztürk, 2016).



Şekil 1.5. Dönüşümlü voltametri de alınan pik türleri

Herhangi bir elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



#### ➤ Tersinir Sistemler

Tersinir bir sistem için pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile verilir.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

Bu eşitliğe göre;  $i_p$ ; akım yoğunluğu ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),  $n$ ; aktarılan elektron sayısı,  $A$ ; elektrodun alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $C$ ; konsantrasyon ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $D$ ; difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $v$ ; tarama hızı ( $\text{V}/\text{s}$ ). Bu eşitliğe göre akım, derişimle doğru orantılıdır ve tarama hızının kareköküyle artar.

İleri yöndeki tarama esnasında meydana gelen ürün kararlı ise anodik pik akımı katodik pik akımına eşit ( $|i_p^a| = |i_p^k|$ ), kararlı değil ise anodik pik akımı daha küçük olur ve çok hızlı olarak tüketiliyorsa anodik pik tamamen kaybolur.

Elektrot tepkimesinin tersinirliği artıkça katodik ve anodik pikler birbirine yakın potansiyellerde ve daha dik gözlenir. Yani  $\Delta E_p$  elektrot reaksiyonunun hız sabitinin bir ölçüsüdür (Wang, 2000).

Tersinir bir sistem için potansiyel Eşitlik 3'de verilmiştir.

$$E^0 = E_p^a + E_p^k / 2 \quad (3)$$

Anodik pik potansiyeli ile katodik pik potansiyeli arasında  $(0,0592/n)$  V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Anodik ve katodik piklerin herikiside tarama hızından bağımsızdır (Eşitlik 4) (Asıladağ, 2006).

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 0,0592/n \text{ V} \quad (4)$$

Bir reaksiyonun tersinir olduğunun belirlenmesi için voltametri çalışmaları yapılır ve aşağıdaki şartları sağlaması gerekir.

- ✓  $E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$  veya  $E_p - E_{p/2} = 57/n \text{ mV}$
- ✓  $E_p$  tarama hızı ile değişmez.
- ✓  $|i_p^a/i_p^k| = 1$  dir ve tarama hızı ile değişmez.
- ✓  $i_p / v^{1/2}$  tarama hızıyla değişmez.
- ✓ Dalga şekli tarama hızıyla değişmez.

#### ➤ Tersinmez ve Yarı Tersinir Sistemler

Tersinmez sistem, ileri veya geri reaksiyonun ihmal edilebilecek kadar yavaş olduğu sistemlerdir (Wang, 2000). Tersinmez reaksiyonların yarı dalga potansiyelleri, derişime kısmen bağlı, fakat difüzyon akımları derişime doğrusal olarak bağlıdır ve anodik pik gözlenmez. Tarama hızıyla pik potansiyelinde kayma olur (Eşitlik 5).

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha F}} \left[ 0,78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left( \frac{\alpha n_{\alpha F} v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (5)$$

Bu denklemde,  $\alpha$ ; transfer katsayısıdır ve  $n_{\alpha}$  yük transferindeki elektron sayısıdır. Bu sebeple  $E_p$ ,  $E^0$ 'dan daha yüksek potansiyelde oluşur. Pik potansiyeli ve yarı-pik potansiyeli  $48/\alpha n$  mV 'tan farklıdır. Pik akımı Şekil 6'da da görüldüğü gibi çözelti derişimine bağlı olup, transfer katsayısına oranla pik yüksekliği düşüktür.  $\alpha = 0,5$  ise tersinir pik akımının tersinmez pik akımına oranı 1,27'dir.

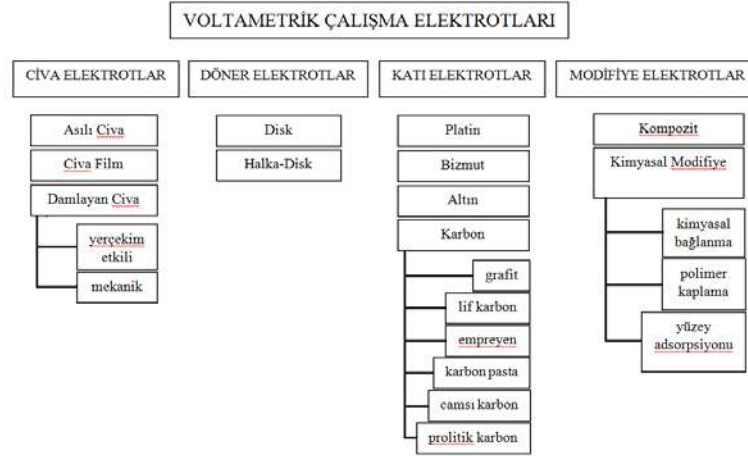
$$i_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_{\alpha})^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

Standart hız sabitinin  $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$  cm/s olduğu yarı tersinir sistemlerde akım, kütle aktarımı ve yük transferiyle gerçekleştirilir. Yarı tersinir sistemlerde, pik akım potansiyelleri tersinir sistemlerden çok farklıdır. Bu sistemlerde şartlar aşağıdaki gibidir.

- ✓  $i_p$ ,  $v^{1/2}$  ile doğrusal olmayan bir şekilde artar (tarama hızına bağlı değildir).
- ✓  $i_p^a / i_p^k = 1$  dir (Eğer  $\alpha C = \alpha a = 0,5$  ise).
- $E_p^k$ ,  $v$ 'nin artması ile negatif değerlere kayar.
- $E_p^k - E_p^a$  farkı düşük tarama hızlarında  $59/n'$  ye yaklaşır ve  $\Delta E_p$ ,  $v$  ile artar.

Ölçümde kullanılan çözeltiler elektroaktif ise CV 'de pik gözlenir ve mekanizmasının aydınlatılmasına yardımcı olur (Özcan, 2014).

#### 1.5.4. Voltametrik Ölçüm Yönteminde Kullanılan Elektrotlar



Şekil 1.6. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması

Hem katalitik amaçlı, hem de sensör amaçlı modifiye elektrotların geliştirilmesi, nano teknolojideki gelişmeler (nano parçacıklar, grafen, karbon nanotüp vb.) son yıllarda daha çok üzerinde durulan bir konu haline gelmiştir. Modifikasyon işlemi, amaca uygun olarak elektrotların seçiciliğinin ve duyarlılığının artırılması için kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla geliştirilen kimyasal modifiye elektrotlar son yıllarda elektrot sistemlerine yeni bir yön kazandırmıştır (Zen ve ark., 2003). Kimyasal yollarla modifiye edilmiş elektrotlar çeşitli katkılar, metaller, polimerler, organik, inorganik v.b. maddelerin eklenmesiyle hazırlanır. Bu işlemlerde, elektrot yüzeyine etkinlik kazandıracak katkı maddesi, kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunması sağlanabilmektedir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bu tarz modifiye elektrotlarla, elektroaktif türlerin yükseltgenme ve indirgenme özelliklerinden ya da iyon değiştirme özelliklerinden yararlanarak elektroaktif olmayan türlerin de analiz edilmesi mümkün olmaktadır. Bu tür elektrotlar ağırlıklı olarak elektrokimyasal sensör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır ve aranan

özellikler; duyarlılık, seçicilik, kısa tepkime süresidir. Modifiye elektrotların, ara yüzeyde elektrolit çözelti ile etkileşime girecek kesiti, sentetik yöntemle ya da yükseltgenme/indirgenme potansiyel yardımıyla kontrol edilebilmektedir. Karbon yüzeyi, değiştirilebilir bir fonksiyona sahip olması nedeniyle kovalent modifikasyonlar için uygundur ve bu nedenle de pek çok çalışmaya konu olmuştur. Elektrotun moleküler bileşiminin bu şekilde değiştirilmesindeki amaç, analizi planlanan bileşenin fiziksel, elektrokimyasal özelliklerine uygun hale getirilmesidir.

Elektrot yüzeyinin modifiye edilmesinde, fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon, kovalent bağlanma ve bir polimer filmin yüzeyde oluşturulması gibi yöntemlerle elde edilebildiği gibi bir başka yöntem de modifiye elektrot türü bir bulkten (yığın) hazırlanan elektrotlardır. Bu elektrotlara en iyi örnek kimyasal modifiye karbon pasta elektrotlardır (Khoo ve Guo, 1999).

#### **1.5.4.1. Yüzey Modifikasyonlu Elektrotlar**

##### **1.5.4.1.1. Polimer Modifiyeli Elektrotlar**

Modifiye elektrotlara elektroaktif polimerlerin kullanımı, geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son yıllarda elektroanaliz, organik ve biyoelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektrosentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında yaygınlaşması, yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Yüzey filmlerinde meydana gelen olayları daha iyi anlama ihtiyacı da elektrokimyacıların elektroaktif polimer maddelerine olan ilgisini artıran diğer nedenlerden biridir (Inzelt, 1994). Yapılan mekanizma ve kinetik çalışmalar, yeni sistemlerin üretilmesini ve bunların yeni uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır.

Modifiye yüzeyler elde etmek için elektrotu uygun bir polimer film ile kaplamak mümkündür. Bu yöntemin diğer modifikasyon yöntemlerine



(adsorbsiyon, kovalent bağlanma v.b.) göre avantajı, polimer filmlerin çoklu tabaka özelliklerinden dolayı elektrokimyasal aktif merkezler içeriyor olmalarıdır (Bernsteiner,1991). Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasında elektron transferini gerçekleştirirler. Bu durum polimerik filmlerin daha geniş bir analitik sinyal almasına olanak sağlar ve kendisine geniş bir uygulama alanı bulur.

#### **1.5.4.1.2. Kovalent Bağlanmayla Modifiye Edilen Elektrotlar**

Bu tip elektrotlar karbon-grafit yüzeyine kimyasal reaksiyon ile bazı fonksiyonel grupların (hidroksil, karbonil v.b.) tespit edilmesiyle modifiye edilirler (Bernsteiner, 1991). Elektrot yüzeyinde çok sayıda fonksiyonel grup bulunduğu için analiz yapılacak maddeye karşı yüksek seçicilik sağlanmış olur. Ancak modifikasyonun yavaş olması ve kimyasal reaksiyonun kontrol edilememesi bu yöntemle modifiye edilen elektrotlara bazı sınırlamalar getirmektedir.

#### **1.5.4.2. Elektrokatalitik Modifiye Elektrotlar**

Modifiye edilmemiş elektrotlar için gerçekleşen redoks reaksiyonları, yavaş elektron transferi dolayısıyla termodinamik redoks potansiyelinden daha yüksek bir potansiyele ihtiyaç duyarlar. Bu durumda elektrot yüzeylerine elektron transferini hızlandıracak uygun maddeler eklenerek reaksiyonlar katalizlenebilir. Kullanılan maddenin buradaki görevi analit ile elektrot arasındaki yük transfer geçişini sağlamaktır. Bu amaçla kullanılacak maddeler şu şekilde tanımlanabilmektedir.

##### **1.5.4.2.1. İletken Polimerler**

Polimerler yıllarca izolasyon maddeleri olarak kullanılmışlar, elektriksel iletkenlikleri üzerinde pek durulmamıştır. Oldukça zayıf iletkenliğe sahip oldukları bilinen çeşitli polimerlerdeki bu durum, polimerin üç boyutlu ve gözenekli yapısı (polimer matriks) içerisinde zayıfça tutunmuş olan protonlarla( $H^+$ ) açıklanmaktaydı. Sonraki yıllarda, yükseltgenmiş halde iken (dopinglemiş)

yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türünün keşfedilmesi ile iletken polimerler üzerindeki çalışmalar arttırılmıştır (Hyodo ve McDiarmid, 1985). Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşir. İletken polimerler olarak adlandırılan (polianilin, polipirol gibi) yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır (Lyons, 1994).

Bu yeni materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmesi elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. İletken polimerlerin yapısına çeşitli katkıların eklenmesi ile iletkenliklerinin çok daha artırılabilirdiği bilinmektedir (Tansuğ, 2008). İletken polimerlerin çeşitli kullanım alanları şöyle sıralanabilir; enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, yarı iletkenler, çeşitli sensörler, çeşitli görüntüleme sistemleri, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi. İletken polimerler (polipirol, politiyofen, polianilin vb.) yükseltgenme veya indirgenmeye bağlı olarak çözeltideki anyonik türleri tersinir şekilde tutması ve serbest bırakması sebebiyle ilgi çekmektedirler. Bu özellikleriyle seçici bir membran davranışı sergilerler. Modifiye elektrotlarda bu polimerlerden polipirolerin yaygın olarak kullanıldığı birçok çalışmada gözlenmektedir. Polipirole çok çeşitli dopantlar katılabilmektedir. İletken polimerlerin kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri, kontrol edilebilen elektriksel iletkenlikleri ve doplanmış iyonun yer değiştirebilmesi pil, yakıt hücreleri, korozyon önleme ve kimyasal algılama gibi birçok elektrokimyasal uygulama alanlarının da önemini arttırmaktadır. Bunların önemli bir kısmını membran geçirgenliğinin elektrokimyasal kontrolü, katı hal gaz sensörleri, kimyasal sensörlerdeki uygulamaları arasında elektroaktif olmayan iyonların amperometrik akış analizi, biyolojik maddelerin eklenmesi ve stabilizasyonu ile biyolojik etkileşimlerin doğrudan izlenmesi, çoklu filmler üzerindeki sensör düzenekleri, potansiyometrik

iyon analizleri, ön deriştirme, metal analizleri ve kimyasalların kontrollü salımı gibi geniş bir alan oluşturmaktadır (Wang, 2000).

İletken polimerler arasında polianilin, iletken polimer ailesi için aşağıdaki nedenlerden ötürü özel olarak incelenmiştir.

- ✓ İlginç elektrokimyasal davranışa sahiptir.
- ✓ Çevre istikrarı gösterir.
- ✓ Protonik asitler tarafından kolaylıkla redoks yapılmaz.
- ✓ Kolay sentez.
- ✓ Elektron yapısına ve elektrik sistemine sahip tek iletken polimerdir. Özellikle, oksidasyon ve protonasyon yoluyla tersine çevrilebilir şekilde kontrol edilebilir.

Polianilin (PANI), geniş bir yelpazedeki nano yapılarda erişilebilen çeşitli optik ve mekanik özelliklere sahip, kolay işlenebilirlik ve son derece dengeli iletkenliğin benzersiz kombinasyonu sayesinde mevcut polimerik malzemeler arasında caziptir. İletkenlik / direnç, bir kimyasal algılayıcı için istenen özelliklerin birçoğunu PANI 'ye veren asit doping ve baz dedoping ile hızla değiştirilebilir. Buna ek olarak, PANI bazlı kompozit malzemeler de polimer elektroniğinde yeni boyutlar açmaktadır. PANI-grafen süper kapasitör, şarj sırasında yüksek spesifik kapasite ve stabilite sağlar. Son zamanlarda PANI ve termo duyarlı hidrojin bir kombinasyonundan elde edilen termal ve iletken kompozitler, basınçlı elektronik sensörler oluşturmak ve sıcaklık ile anahtar kontrol etmek için yararlı olabilir (Martinez ve ark., 2015).

#### 1.5.4.2.1.1. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

Kimyacılar, farklı iletkenlik değerlerine sahip 100'ün üzerinde iletken polimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu polimerler, doplanmaya uygundur ve

kimyasal yöntemlerle metalik iletkenlik düzeyinde iletkenlik göstermeyi başarmışlardır. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon yöntemleri en sıklıkla kullanılan kimyasal yöntemlerdir.

İletken polimerler, sisteminin yükseltgenmesi ya da indirgenmesiyle yüksek iletkenlik vermek üzere doplandığı için iletken polimerin sentezinde kullanılan monomerlerin yapısında  $\pi$ elektronları içermesi önemli bir noktadır.

İletken polimerler, kimyasal polimerizasyon yönteminden başka elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerleşme, emülsiyon polimerizasyonu gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme gibi teknikler kullanılarak da sentezlenebilir.

#### ➤ Kimyasal Yöntem

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken polimer sentezinde, monomer uygun çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir. Kimyasal polimerizasyon yönteminin çok miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca, kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması aşırı yükseltgenme nedeni ile polimerin parçalanmasına neden olabilir. Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır.

#### ➤ Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal polimerizasyonun başlıca avantajı, reaksiyon hızının ve doping yönteminin kontrol edilebilmesidir. Bunun yanı sıra, basit, seçici, tekrarlanabilir bir metottur ve film kalınlığının, mol kütlelerinin kontrolü kolaydır. Başlıca olumsuzluğu ise bu metotla elde edilen ürünler çözünemeyen polimerlerdir.

Elektrokimyasal reaksiyon, destek elektrolit çözeltisindeki monomerin yükseltgenmesiyle meydana gelir. Dış potansiyel uygulanmasıyla, reaktif radikal katyon üretilir. İlk yükseltgenme basamağından sonra, polimerin oluşması için iki yöntem mümkündür. İlkinde, monomerin radikal katyonu, nötral monomerle dimer oluşturmak için birleşebilir. İkinci yöntemde ise, iki radikal katyonu birleşerek dimer oluşturabilir. Sonra, dimer tekrar yükseltgenir ve elektroaktif polimer oluşmasını başlatır.

Elektrokimyasal yöntemle başlatılmış katılma polimerleşmesinde, aktif türlerden biri katyon, anyon ya da serbest radikal vermek üzere elektrot yüzeyinde reaksiyona girer. Elektrot yüzeyinde başlatılan polimerleşme reaksiyonu, çözelti içerisinde devam eder ve genellikle elektrot yüzeyi yalıtkan bir polimer tabakası çökeltisiyle kaplanarak, reaksiyon duruncaya kadar polimerleşme devam eder. Ancak, çözelti içinde meydana gelen polimerlerin, elektrot yüzeyi tamamen kaplanıncaya kadar çözelti içine dağılmadığı kabul edilir.

Anodik aktif aromatik monomerlerden pirol ve tiyofenin polimerleştirilmesinde, monomer katyon radikale yükseltgenmektedir. Meydana gelen rezonans yapı, radikalın kararlılığını artırır. Monomer radikalleri, dimeri oluşturur; oluşan dimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkine göre daha düşük olduğundan dimer büyür, sürekli katılmalarla pasifleşme olmadan polimerleşme meydana gelir. Bu polimerler elektrot üzerine birikir. Diğer polimerleşme türlerinden farklı olarak polimerin mol kütlesi elektrot üzerinde birikme ile belirlenmez.

#### **1.5.4.2.1.2.Sensör Kullanımında İletken Polimerler**

Mikro elektronik teknolojisindeki inanılmaz hızlı gelişmeler, bu konuda her gün yeni bir buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. İnsan ve çevrenin korunması günümüzde her şeyden önemli olduğu için, sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal

değişiklikleri önlemek için yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, sensör olarak iletken polimerlerin kullanımı son yıllarda büyük ilgi toplamaktadır (Kang, 1991).

İletken polimerlerin hemen hepsi, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerden birisi ile radikal katılma tepkimeleri üzerinden polimerleştirilirler. Kimyasal polimerizasyon yönteminin istenilen miktarda ve uygun maliyetle ürün sağlamak gibi önemli avantajları vardır. Kimyasal yöntemde uygun katkı maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Örneğin; polipirolün birçok farklı metalik tuz ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{CuBr}_2$  vb.) kullanılarak sentezlendiğinde iletkenlik değerleri  $10^{-5}$  ile 200 S/cm arasında değiştiği belirtilmektedir (Armes, 1987).

Polimerlerin sentezinde yapılacak olan küçük değişiklik polimerin iletkenliği, kararlılığı, adhezyon özelliği gibi önemli özelliklerinde değişimlere yol açmaktadır (Soketheim ve Dekker, 1986). Monomere eklenecek bir fonksiyonel grup, elde edilecek polimerin iletkenliği ve kararlılığına etkilidir.

Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişiyle gerçekleşir. İletken polimerler olarak adlandırılan (polianilin, polipirol gibi) yapılarda ise konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır (Lyons, 1994).

#### 1.5.4.2.2. Kendiliğinden Biriken Tek Tabakalar

Altın ve kükürt arasındaki güçlü etkileşim sayesinde altın yüzey üzerine n-alkantiyol mono moleküler tabakasının kendiliğinden adsorplanması, ara yüzeyin reaktivitesini etkiler. Bu yöntemin en büyük avantajı, yüzeyin daha ileri düzeyde kimyasal veya biyolojik reaktif yüzey tabakaları ile modifiye edilebilmeleridir. Çeşitli fonksiyonel grupların bağlandığı kendiliğinden biriken tek tabakalar spesifik etkileşimlerin olduğu durumlarda duyarlı sensörlerin elde edilmesine olanak sağlar (Wang, 2001). Bu yöntemle son zamanlarda kimyasal sensör ve biyosensör uygulamalarında, bilgi depolama aygıtlarında kullanılmaktadır.

### 1.5.4.3. Yığından (Bulk) Hazırlanan Elektrotlar

#### 1.5.4.3.1. Modifiye Karbon Pasta Elektrotlar

Elektrokimyasal sensör uygulamalarında, dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan elektrotların izin verdiği çalışma potansiyel aralığı doğrudan elektrotun özelliklerine bağlı ortaya çıkmaktadır. Elektrotun polarizlenebilme yeteneği, kararlılığı ve yüzeyinde çeşitli yan reaksiyonlara karşı gösterdiği aşırı gerilimler (örneğin sulu ortamda hidrojen çıkışı) çalışma potansiyel aralığını sınırlamaktadır. Cıva damla elektrot örneği düşünülecek olursa, hidrojen çıkışına karşı yüksek aşırı gerilime sahip olması, katodik bölgede geniş bir potansiyel aralığında, elektrokimyasal sensör olarak çalışma olanağı sağlar. Her durumda, seçicilik ve duyarlılığın artırılması için farklı materyallerle yapılan modifikasyon işlemleri ile çalışma alanlarının geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Ju ve Shen, 2001).

Elektrot modifikasyonuna en uygun materyallerden biri de karbon pasta elektrotlardır (CPE). Çünkü karbon pasta elektrotların modifikasyon işlemi diğer elektrotların modifikasyonlarına oranla çok daha kolaydır (Zen ve ark.,2002). Karbon pasta elektrotlara modifikasyon materyali değişik şekillerde eklenebilir;

- ✓ Doğrudan birleştirici içerisinde çözünerek,
- ✓ Grafit, birleştirici sıvı ve modifikasyonda kullanılacak madde uygun çözücüde karıştırılıp, çözücü buharlaştırılarak,
- ✓ Karbon pasta elektrot hazırlandıktan sonra, çözelti ortamında modifikasyon materyali karbon pasta elektrot yüzeyine kaplanarak.

Modifikasyonda eklenecek maddenin miktarı, elektrotun aktif yüzey oluşturmaları ve maddenin özelliğine bağlıdır (Yantaseve ark.,2004). Bu tür elektrotların önemli bir uygulaması sıyrımalı voltametri tekniği ile metal tayinidir. Bu tür çalışmalarda modifiye karbon pasta elektrotlar ile analit çözeltisi içerisinde

ön deriştirme işlemleri ile akım uygulanmadan biriktirme işlemleri yapılabildiği görülmektedir. Ön deriştirmedeki amaç, çözeltide seyreltik halde bulunan analiti yüzeyde biriktirmek ve daha sonra potansiyel taraması ile yükseltgemek veya indirgemektir ve farkı ön deriştirme basamağının elektrolitik olmamasıdır. Birçok kimyasal modifiye elektrotlarda analitin biriktirilmesi elektrostatik ya da kompleks oluşum reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Genel olarak polimerik kaplama ile modifiye edilen katı elektrotlar üstün seçicilik, iyon değişimi ve kirlenmeme özelliklerine sahiptir. Ayrıca polimerik modifiye film elektrotları ile metal iyonları için ön deriştirme işlemleri ile yüksek seçicilik sağlanabilir ve voltametrik tayinler yapılabilmektedir.

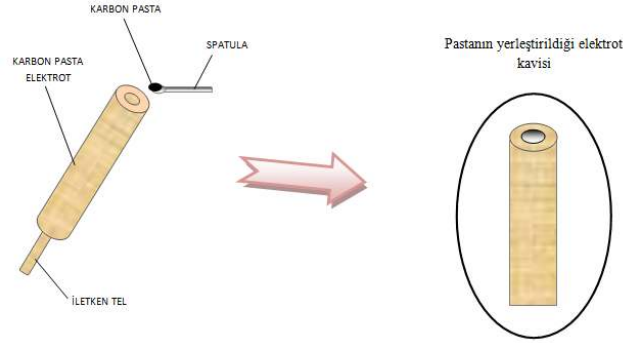
#### 1.5.4.3.2. Karbon Pasta Elektrotlar(CPE)

Grafit, geniş bir potansiyel aralığında kararlı ve inert olması, elektrik direncinin düşük olması ve yapısının tekrarlanabilir olması gibi avantajlarından dolayı ideal bir elektrot malzemesidir. Karbon elektrotlarla yapılan voltametri hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanımaktadır (Karabudak, 2013). Toz halindeki grafit, karbon pasta elektrodun ana malzemesidir. Grafit tozu ve bağlayıcı olarak da çeşitli mineral yağlarının karıştırılması ile hazırlanan karbon pasta elektrotlar çeşitli elektrotların, sensörlerin ve dedektörlerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın elektrot materyallerinden biridir. Karbon pasta elektrot ilk kez 1958 yılında Adams ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak kullanılan mineral yağların sahip olması gereken özellikler;

- i) Kimyasal olarak inert olmalı ve elektrokimyasal olarak aktif olmamalı,
- ii) Yüksek viskozite ve düşük uçuculuğa sahip olmalı,
- iii) Sulu çözeltelerde en az çözünürlüğe sahip olmalı ve organik çözücü ile karışmamalıdır (Güney, 2010).



Karbon pasta elektrotlar, hazırlaması oldukça pratik ve hızlı, pasta yüzeyi kolayca yenilenebilen, düşük maliyetli ve birçok transdüser (biyosensör) materyalini bir arada içerebilirler.



Şekil 1.7. Karbon pasta elektrot

#### 1.5.4.3.2.1. Karbon Pasta Elektrotların (CPE) Elektrokimyasal Özellikleri

Voltametrde önemli unsurlardan biri çalışma elektrotunun akımı ve çalışma aralığıdır. Karbon pasta elektrotlarla çalışılırken potansiyel aralığı ortama göre farklılıklar gösterir. Bu konuda birçok çalışmanın mevcut olmasıyla beraber, CPE hazırlamada kullanılan birleştirici sıvının değiştirilmesi ve modifikasyonda kullanılan maddeler çalışma aralığının genişlemesini sağlamaktadır. Bu çalışmalara örnek olarak Svancara ve arkadaşları karbon pastanın bileşimine ve zemin akımının ölçüm türüne bağlı olarak değişiklikler gösterdiğini ifade etmektedir. Öte yandan, ortamda çözünmüş oksijenin ya da hidrojen peroksit benzeri bir yapının bulunması, artık akıma neden olduğundan ölçümlerde hataya yol açması göz önünde bulundurulması gereken bir husustur. Karbon taneciklerinin üzerine tutunacak elektroaktif türler de zemin akımının artmasına neden olacaktır. CPE 'lerin karakterizasyonunu ve elektrokimyasal davranışlarını anlamak için dönüşümlü voltamogramlarından yararlanılabilmektedir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sharifian ve Nezamzadeh-Ejhieh tarafından yapılan çalışmada Fe (III) ve değiştirilmiş zeolit nanopartikül ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (CPE) hazırlanmıştır. Bu elektrot, askorbik asit ve parasetamolün voltametrik yöntem ile belirlenmesinde kullanılmıştır. Ham ve modifiye edilmiş zeolitler X ışını kırınımı (XRD) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kare dalga pik akımları askorbik asit için  $10^{-9}$  -  $10^{-2}$  M ve parasetamol için  $10^{-10}$  -  $10^{-2}$  M konsantrasyon aralığında doğrusal olarak artmıştır. Tayin sınırı ise askorbik asit ve parasetamol için sırasıyla  $1.8 \times 10^{-9}$  M ve  $9.9 \times 10^{-10}$  M olarak belirlenmiştir. Kronoamperometrik yöntem ile tayin sınırları ise askorbik asit ve parasetamol için sırasıyla  $2.4 \times 10^{-10}$  M ve  $2.5 \times 10^{-11}$  M olarak belirlenmiştir. Kronoamperometri ile parasetamol ve askorbik asitin oksidasyonundan difüzyon katsayıları sırasıyla  $7.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ve  $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan elektrotların yüksek hassasiyet ve iyi bir kararlılık sergilediği ve askorbik asit ve parasetamolün klinik analizinde etkili oldukları belirlenmiştir. (Sharifian ve Nezamzadeh-Ejhieh, 2016).

Bhajanthri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 1-butyl-3-methyl imidazoliumtetrafluoroborate iyonik sıvı (IL), boronitrit(BN) ve magnetik nanopartikül ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ ) temelli nanokompozit malzeme sentezlenmiş ve camı karbon elektrotun (GCE) hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu elektrot, askorbik asitin belirlenmesinde kullanılmıştır. Hazırlanan nanokompozit malzemelerin morfolojisi Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), X ışını kırınım spektroskopisi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron kırınım spektroskopisi (EDS) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. IL-BN- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ /GCE nanokompozitin elektrokimyasal performansı dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.1 M fosfat tamponu içinde askorbik asitte çalışılmıştır. Voltamogramlardan artan hassasiyet

ve iletkenlikle anodik pik akımlarının iyileştiğini söylemişlerdir. Diferansiyel puls voltametri sonuçlarından, 1- 12  $\mu\text{M}$  aralığında askorbik asit derişiminin artması ile birlikte elektrokimyasal sinyalde doğrusal bir artış olduğunu belirlemişlerdir. Kalibrasyon eğrisinden tayin sınırı ve miktar sınırı sırasıyla 0.042 ve 0.139  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Elde ettikleri elektrokimyasal sensörün yüksek duyarlılık, seçicilik, tekrarlanabilirlik ve karalılık sergilediğini söylemişlerdir. Bu sensörün, çeşitli gıda ve ilaçlarda askorbik asitin rutin analizinde pratik olarak uygulanabileceğini belirlemişlerdir (Bhajanthri ve ark., 2016).

Baytak ve arkadaşları, karbon nanofiberkompozit ve altın, kobalt ve nikel nanopartiküllerden meydana gelen kompozit hazırlanmıştır. Bu kompozit, ilaçlarda ve kompozit ürünlerinde etil paraben miktarının belirlenmesinde kullanmışlardır. Hazırlanan elektrodu X ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan kompozit elektrotun yüksek katalitik aktivite ve etkin elektrokimyasal davranış sergilediğini belirlemişlerdir. Etil paraben miktarını kare dalga voltametrisi ile belirlemişlerdir. Hazırlanan elektrot  $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  M derişim aralığında doğrusal bir derişim göstermiştir. Kompozit malzemenin tayin sınırını  $3.5 \times 10^{-10}$  M olarak belirlemişlerdir. Hazırlanan kompozit elektrotun etil paraben için yüksek kesinlik ve doğruluk sergilediğini söylemişlerdir (Baytak ve ark., 2017).

Zayed ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, karbon pasta elektrot (CPE) kullanarak amilorit hidroklorik' in anodik voltametri davranışını 0.04 M Britton-Robinson tampon çözeltisinde (pH 2.96) dönüşümlü ve diferansiyel puls voltametri tekniklerini kullanarak çalışmışlardır. Dönüşümlü voltametri sonuçları ile oksidasyon işleminin tersinmez ve adsorpsiyon kontrollü olduğunu söylemişlerdir. Amilorit hidroklorik' in oksidasyonu üzerine etki eden parametrelerin optimizasyonunu yapmışlardır. Uygun koşullarda oksidasyon pik akımlarının 0.60 - 4.23  $\mu\text{g/mL}$  amilorit hidroklorik derişim aralığında derişim ile orantılı olduğu

belirlenmiştir. Amilorit hidroklorik' in tayin sınırı ve miktar sınırı sırasıyla 0.26 ve 0.87 µg/mL olduğu söylenmiştir (Zayed ve ark., 2013).

Mbokou ve arkadaşları tarafından kahve kabukları ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (MCPE) elektrotta asetaminofen' in elektrokimyasal tayini yapılmıştır. Kahve kabuklarının taramalı elektron mikroskobu (SEM), SEM - enerji dağılımlı X ışını spektroskopi teknikleri ile morfolojik ve elementel analizleri yapılmıştır. Asetaminofen' in elektrokimyasal oksidasyonu dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri ile yapılmıştır. Kare dalga voltametri tekniği asetaminofenin oksidasyon akımlarının MCPE elektrot yüzeyinde organofilik karakterinin artmasıyla ilişkili olarak karbon pasta elektroda (CPE) kıyasla daha duyarlı olduğu belirlenmiştir. MCPE da asetaminofen' in pik akımlarının 6.6 µM - 0.5 mM derişim aralığında doğrusal olduğu belirlenmiştir. Tayin sınırı 0.66 µM olduğu söylenmiştir. Ticari tabletlerdeki asetaminofen miktarının belirlenmesinde MCPE sensörünün kullanılabileceği kanıtlanmıştır (Mbokou ve ark., 2016).

Gilbert ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, dönüşümlü voltametri ile alkalın solüsyonunda karbon pasta elektrodun (CPE) yüzeyine Eriokrom Siyahı T' nin (EBT) polimerize bir filmini kaplamışlardır. Poli (EBT) film kaplı CPE, 1 M potasyum klorür çözeltisi (KCl) içinde dopaminin (DA) ve askorbik asitin (AA) oksidasyonuna karşı mükemmel elektrokatalitik etkinlik sergilediği söylenmiştir. Negatif yüklü poli (EBT) film ile dopamin katyonik türleri veya askorbik asitin anyonik türlerinin bu elektrotta olumlu elektrostatik etkileşimi gözlenmiştir. Çıplak karbon pasta elektrotu ile karşılaştırıldığında, modifiye elektrot dopaminin ve askorbik asitin tepe akımlarını arttırdığı gözlenmiştir. Modifiye edilmiş elektrotun, askorbik asitin varlığında dopamin oksidasyonu için elektrokatalitik açıdan aktif olduğu gözlemlenmiştir (Gilbert ve ark., 2009).

Medeiros ve arkadaşlarına ait çalışmada, diyet ürünlerinde aspartam' ın analitik olarak tayini için katodik olarak önceden işlenmiş bir bor katkılı elmas elektrotta kare dalga voltametrinin kullanımı araştırılmıştır. Bu belirlemede, numuneler daha önce  $0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_4$  çözeltisi kullanılmaksızın analiz edilmiştir. Geri dönüşümsüz bir reaksiyon karakteristikleri olan 1.6 V potansiyelinde tek bir oksidasyon piki elde edilmiştir. Analitik eğri aspartam konsantrasyon aralığı  $9.9 \times 10^{-6} - 5.2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  arasındaki  $2.3 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  tespit sınırı ile lineerdir. Elde edilen standart sapma ( $n = 5$ ),  $1.0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  aspartam çözeltisi için % 0.2' den daha küçük bulunmuştur. Önerilen yöntem, çeşitli diyet ürünlerinde aspartamın belirlenmesine başarı ile uygulanmış ve sonuçlar % 95 güven düzeyinde bir HPLC yöntemi kullanılarak elde edilenlerle benzerlik gösterdiği söylenmiştir (Medeiros ve ark., 2007).

Radovan ve arkadaşları bu çalışmada, birkaç paraben koruyucunun, yani metil, etil ve propil-parabenler (MB, EB ve PB) olarak p-hidroksibenzoik asit, metil-, etil- ve propil-4-hidroksibenzoatların esterlerin elektrokimyasal davranışı, hem hidro-alkollü hem de sulu ortamda, özellikle de anodik potansiyel aralığında, ticari bor katkılı elmas elektrotta (BDDE) araştırılmıştır. Çevrimsel voltametrik ve kronoamperometrik ölçümler, algılama ve analitik uygulamalar için yararlı olan, yüksek doğrusallık ( $R_2$  0.990 ile 0.998 arasında) ve yüksek hassasiyetli kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Tek tek bileşiklerin, "genel paraben indeksi" nin, sudaki kararlılığın ve doymuş çözünürlüğünün değerlendirilmesi ve nispeten az çözünürlüğe sahip olan çift damıtılmış, musluk ve nehir su matrisindeki amperometrik algılama ve tayininin belirlenmesi araştırılmıştır. Parabenler elektrokimyasal alternatif kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kararlılık ve çevresel su sistemlerinde tahmini eko-toksik araştırılmış koruyucuların kalıcılığı ile ilgili çeşitli fikirler öne sürülmüştür (Radovan ve ark., 2008).

Peili ve arkadaşları metilparaben (MP) tespiti için, modifiye camı karbon elektrotuna (GCE) naf ile bağlanmış çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWNT) içeren yeni bir voltametrik sensör geliştirmişlerdir. Sensör, fosfat tampon çözeltisi (PBS, pH 6.5) içinde metil parabenin oksidasyonuna karşı iyi bir elektrokatalitik aktivite sergilediğini gözlemlemişlerdir. İyi bir hassasiyet, tekrarlanabilirlik ve uzun vadeli kullanım imkanı göstermiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, anodik pik akımı metil parabenin  $3 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  ile  $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  aralığında doğrusal olduğu görülmüştür. Tespit limiti  $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ 'dir. Önerilen yöntem, kozmetikteki metil parabeni tatmin edici sonuçlarla belirlemek için başarıyla uyguladığını söylemişlerdir (Peili ve ark., 2012).

Michalkiewicz ve arkadaşları çalışmalarında paraben olarak adlandırılan, p-hidroksibenzoik asidin (PHB) toplam ester içeriklerinin ilaç hazırlanmasında doğrudan tayin edilmesi için hızlı, basit ve güvenli voltametrik yöntem geliştirmişlerdir. Yapılan deneyler, bir destek elektrolit olarak % 20 asetonitril (v / v) ve  $0.1 \text{ molL}^{-1}$  sodyum asetat ihtiva eden glasiyal asetik asitte bir karbon fiber disk mikroelettroda (CF) diferansiyel puls voltametri (DPV) çalışmaları yapmışlardır. P-hidroksibenzoik asidin, metilparaben ve propilparaben için doğrusal kalibrasyon grafikleri sırasıyla 0.07, 0.08 ve  $0.10 \text{ mgL}^{-1}$  saptama limitiyle 0.75 - 47.05, 0.89 - 40.73 ve 1.20 - 36.62  $\text{mgL}^{-1}$  konsantrasyon aralığında elde edilmiştir. Bu geliştirilmiş prosedür, parabenlerin matristen ayrılmasına gerek kalmadan tespit edilmesini sağlamış ve sonuçların arzu edilen doğruluk, hassaslık ve tekrarlanabilirlik elde edilmesine yardımcı olduğunu söylemişlerdir. Bu yöntem, piyasada bulunan ilaçların tayinlerine başarıyla uygulandığını gözlemlemişlerdir (Michalkiewicz ve ark., 2016).

Rahman ve arkadaşlarının çalışmasında, askorbik asit (AA) varlığında dopaminin (DA) ve ürik asitin (UA) eş zamanlı olarak tespiti için bir grafen nanoplatelet modifiye florin katkılı kalay oksit elektrodu (GNP / FTO) geliştirmişler ve DA 'nın etkileşim mekanizmalarını araştırmış, UA ve AA 'nın

farklı pH değerlerindeki durumlarını göz önünde bulundurarak GNP 'lerle karşılaştırmışlardır. Oksijen ve nitrojen fonksiyonel gruplardan kaynaklanan yapı ve özelliklere bağlı olarak, GSMH 'ler, AA, DA ve UA 'nın elektrokimyasal oksidasyonları için AA - DA arasındaki pik potansiyel ayrımları ( $\Delta EP$ ) için yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini ve DA - UA için 0.23 ve 0.17 V olduğunu bulmuşlardır. Bu değerler, AA 'dan müdahale edilmeden DA ve UA 'nın aynı anda algılanmasını sağlamak için yeterince yüksek olduğunu kanıtlamışlardır. Oldukça duyarlı ve kararlı GNP / FTO sensörü  $0.15 \pm 0.004$  ve  $0.14 \pm 0.007$   $\mu A / \mu M$ , DA ve UA için sırasıyla  $0.22 \pm 0.009$  ve  $0.28 \pm 0.009$   $\mu M$  olarak test etmişlerdir. Sensör, insan serum örneklerinde DA ve UA konsantrasyonlarını tespit edebilir olduğunu göstermişlerdir (Rahman ve ark., 2017).

Kun ve arkadaşları yaptığı çalışmada, Kromotrope FB (Chr FB), gıdalar ve ilaçlarda kullanılmak üzere izin verilen sentetik bir azo boyadır. Chr FB' nin kabul edilebilir bir günlük alım miktarı (ADI) Çin'de 0-0.5 mg / kg 'dır. Bu çalışmada, yapay immünojeni hazırlamak için bir amino grubu ile Chr FB hapten sentezlemişler. Yeni Zelanda tavşanlarından elde edilen poliklonal antikorlar gıdalarda Chr FB 'yi saptamak için escent immüno tahlilinde (icCLIA) karşılaştırma amaçlı kemilum geliştirmek için uygulanmıştır. Bir yaban turbu peroksidaz (HRP) - luminol -  $H_2O_2$  sistemi, geliştirme reaktifi olarak p-iyodofenol ile CL sinyali vermek üzere kullanılmıştır. Yöntem, Chr FB 'ye karşı iyi bir spesifiklik göstermiş ve bu çalışmada  $0.02 \text{ ng mL}^{-1}$  Chr FB, yoğurt şekerinde  $0.07 \text{ ng g}^{-1}$ , vitamin içeceğinde  $0.07 \text{ ng g}^{-1}$  ve ekmekte  $0.13 \text{ ng g}^{-1}$  kadar düşük tespit edebilmişlerdir. Önerilen yöntem, HPLC yöntemiyle karşılaştırıldığında, iki büyüklük derecesine göre daha duyarlı olduğu saptanmıştır. Bu yöntemin doğruluğu ve hassaslığı kabul edilebilir ve HPLC yöntemi ile karşılaştırılabilmiştir. Dolayısıyla, önerilen yöntemin gıda maddelerinde Chr FB 'nin hızlı taranması için kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir (Kun ve ark., 2017).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

**Karşı Elektrot:** 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip platin (Pt) levha elektrot deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

**Referans Elektrot:** Deneysel çalışmalarda, Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot referans olarak kullanılmıştır.

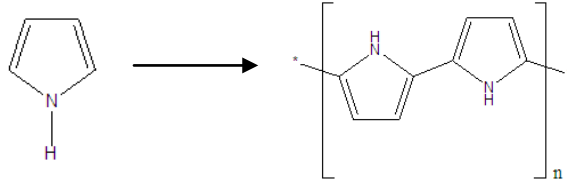
**Çalışma Elektrodu:** Karbon pasta elektrot (CPE) veya modifiye karbon pasta elektrot (MCPE)

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

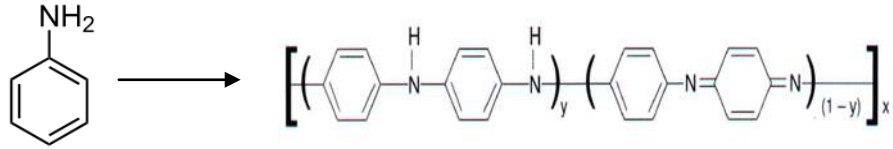
Grafit tozu, Parafin, Potasyum klorür, Ferrosiyanür, Kloroform, Hidroklorik Asit, Borik Asit, Demir(III)Klorür.

##### CPE'yi Modifiye Etmede Kullanılan Kimyasallar;

Pirol  $\longrightarrow$  Polipirol



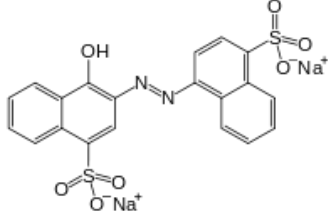
Anilin  $\longrightarrow$  Polianilin



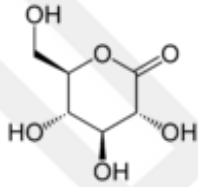


**Analizi yapılan gıda katkı maddeleri;**

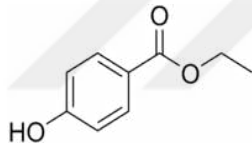
Azorubin(E122): renklendirici



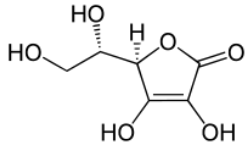
Glukanodeltalakton(E575): asit dengeleyici



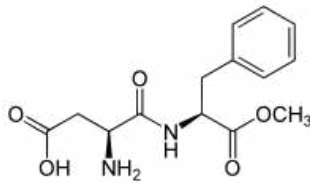
Etilparaben(E214): koruyucu



Askorbik Asit(E300): antioksidan



Aspartam(E951): tatlandırıcı



### 3.1.2. Gerçekleştirilen Analizler

**Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR):** Perkin Elmer marka Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FTIR) cihazı ile  $365-4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında alınan spektrumları incelenmiştir.

**Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM):** Hazırlanan elektrotların yüzey morfolojisi incelenmiştir.

**Elektrokimyasal Analiz Cihazı:** Elektrokimyasal ölçümler CHI 660 D (Seri No. F1070) cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

**İletkenlik Ölçüm Cihazı:** 15 bar altında pellet haline getirilen polimer örneklerinin Four point probe FPP-470 model iletkenlik ölçüm sistemi ile iletkenlikleri ölçülmüştür.

### 3.2. Metod

#### 3.2.1.Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması:

Kıvam vermesi amacıyla kullanılan olarak kullanılan parafin ve grafit toz bir cam kap içerisinde, farklı yüzdelerde homojen hale gelen kadar karıştırılmıştır. Pasta kıvamına getirilen malzeme bir spatula yardımıyla bastırılarak yüzey alanı 0,63585 olan şırınga içerisine yerleştirilmiş ve enjektörün piston kısmına bastırılarak arada hiç boşluk kalmaması sağlanmıştır. Elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla bakır tel kullanılmış olup, şırınga ucundaki elektrot yüzeyi yağlı bir kağıt yardımıyla sıyrılıp pasta yüzeyi yenilenerek analiz yapılabilmesi sağlanmıştır.

#### 3.2.2. Polimer Sentezleri

##### 3.2.2.1. Kloroform Ortamında Polipirol Sentezi

10 mmol (0.707 mL) pirol 3 boyunlu cam balona konularak üzerine 100 mL kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ilave edildikten sonra 100 mL kloroform içerisinde

çözünmüş 25 mmol (4.0625 g) demir (III) klorür çözeltisi oda sıcaklığından geri soğutucu altında damla damla ilave edilir. Sistem 16 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. 16 saat sonunda elde edilen polimer önce kloroform ile sonrasında saf su ile süzüntü berrak oluncaya kadar yıkanır. Sonrasında 24 saat süreyle polimer 55-60 °C de etüvde kurutulur. Elde edilen polipirölün iletkenliği  $7.6 \times 10^{-5}$  S/cm olarak ölçülmüştür.

#### 3.2.2.2. Borik Asit Ortamında Polipiröl Sentezi

10 mmol (0.707mL) piröl 3 boyunlu cam balona konularak üzerine 100 mL 1M borik asit ( $H_3BO_3$ ) çözeltisi ilave edildikten sonra 100 mL borik asit çözeltisi içerisinde çözünmüş 25mmol (4.0625g) demir (III) klorür çözeltisi eklenir. Geri soğutucu altında yarım saat boyunca damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. 16 saatlik polimerleşmeden sonra elde edilen polimer katısı süzüntü berrak oluncaya kadar önce 1 M borik asit çözeltisi daha sonra saf su ile yıkanır. Sonrasında polimer 55-60 °C 24 saat etüvde kurutulmuştur. Elde edilen polipirölün iletkenliği 1.61 S/cm olarak ölçülmüştür.

#### 3.2.2.3. Hidroklorik Asit Ortamında Polipiröl Sentezi

10 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  boyunlu cam balona konularak üzerine 100 mL 0.01 M HCl eklendikten sonra  $N_2$  ortamında oda sıcaklığında üzerine yavaş yavaş 2.1 mL piröl eklendikten sonra 1 saat reaksiyonun tamamlanması beklenir. Daha sonra elde edilen polimer katısı süzülerek, süzüntü berraklaşana dek önce distile su sonrasında etil alkol ile yıkanarak 24 saat süreyle 65 °C de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen polimerin iletkenliği 11.1 S/cm olarak ölçülmüştür.

#### 3.2.2.4. Polianilin Sentezi

2.5 M 125 mmol (28.5 g) amonyum persülfat (APS) bir beher içerisinde hazırlanmış 50 mL 1 M HCl çözeltisi içerisine eklenir. 3 boyunlu cam balonda 2.5

M 125 mmol (1.4 mL) anilin 50 mL su içersine eklenir. Üzerine konsantre HCl 'den 1 M (5.111 mL) olacak şekilde yavaşça eklenir. Bu işlemler sırasında çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Çözeltinin üzerine hazırlanan APS çözeltisinden pipet yardımıyla yavaşça 0-2 °C 'de damla damla eklenir. 24 saat boyunca polimerleşmenin tamamlanması için su banyosunda (0-2 °C) karıştırılır. 24 saat sonunda polimer 1 M HCl ile süzüntü berraklaşana kadar yıkanır. Sonrasında sırayla su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra 24 saat süresince etüvde 50 °C 'de kurutulur.

### **3.2.3. Modifiye Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması:**

Bağlayıcı olarak kullanılan parafin ile grafit toz ve polimer farklı yüzdelerde homojen hale gelen kadar karıştırılmıştır. Pasta kıvamına getirilen malzeme bir spatula yardımıyla bastırılarak yüzey alanı 0.63585 olan şırınga içersine yerleştirilmiş ve enjektörün piston kısmına bastırılarak arada hiç boşluk kalmaması sağlanmıştır. Elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla bakır tel kullanılmış olup, şırınga ucundaki elektrot yüzeyi yağlı bir kağıt yardımıyla sıyrılıp pasta yüzeyi yenilenerek analiz yapılabilmesi sağlanmıştır.

### **3.2.4. Çözeltilerin Hazırlanması ve Gıda Katkı Maddelerinin Çözünürlüğünün Belirlenmesi**

#### **3.2.4.1. Potasyum klorür destek elektrolit çözeltisinin hazırlanması**

Destek elektrolit olarak kullanılan 0.1 M KCl çözeltisinin hazırlanması için gerekli hesaplamalar yapılır ve 7.455 g KCl, tartılarak 1 litrelik balon joje hacmine saf su ile tamamlanarak çözelti hazırlanır. KCl çözeltisin pH 'ı 5.5 olarak ölçülmüştür ve pH çalışmaları NaOH ve HCl ilave edilerek istenilen pH 'a sahip çözeltiler hazırlanmıştır.

**3.2.4.2. Fosfat tamponunun hazırlanması**

0.05 M fosfat tampon çözeltisi hazırlanması için gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra 26.7 mg  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2.98 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  tartılarak 1 litrelik balon joje içinde saf su ile hazırlanır. Bu çözeltinin pH 'ı 5 olarak ölçülmüştür ve pH çalışmaları NaOH ve HCl ilave edilerek istenilen pH 'a sahip çözeltiler hazırlanmıştır.



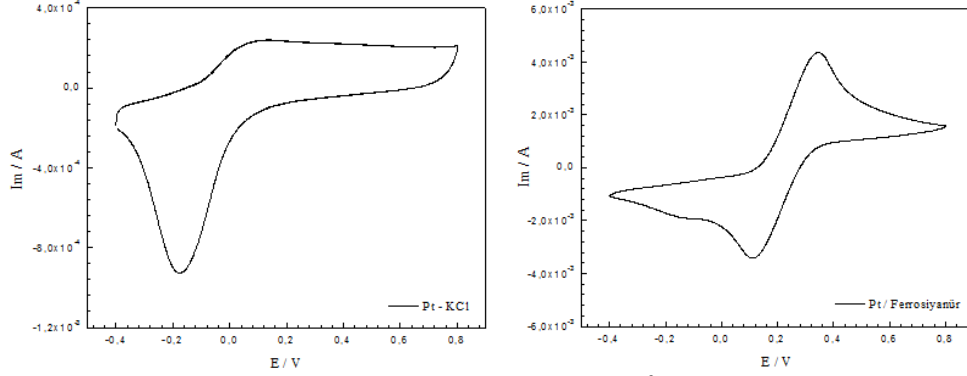
**4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Çalışmanın ilk aşamasında, karbon pasta elektrot için en uygun bileşimin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. İkinci olarak, karbon pasta elektrodu modifiye etmek için planlanan polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerin, sentez ortamına bağlı olarak yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerler, grafit ve parafin ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar hazırlanmıştır.

Hazırlanan karbon pasta ve modifiye karbon pasta elektrotların, elektro aktiviteleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Bu çerçevede, ferrosiyanür / ferrisiyanür tersinir yükseltgenme indirgenme tepkimesine karşı verdikleri sinyaller (pik akımı, yarı dalga potansiyel ve geçen yük miktarı) üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. Farklı amaçlarla kullanılan gıda katkı maddelerinin tayini için optimum çalışma koşulları belirlendikten sonra, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri tekniği uygulanmıştır. Bu çalışmalarda, elektrolitik ortam olarak 0.1 M KCl çözeltisi ve 0.1 M KCl +  $10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  olarak tercih edilmiştir. Tüm bu deneysel çalışmalarda, platin elektrot karşılaştırma amacıyla paralel çalışılmış ve böylelikle CPE ve MCPE 'ların aynı şartlar altında alınan CV 'lerinde gözlenen piklerin pastadan kaynaklı olup olmadığı tespit edilmiştir.

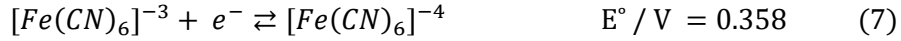
**4.1. Platin Elektrotun Elektrokimyasal Davranışları**

Platin çalışma elektrodunun 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl +  $10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  çözeltisinde pH 5.5 de 100 mV/s tarama hızıyla alınmış dönüşümlü voltamogramı verilmiştir.



Şekil 4.1. Pt elektrodun 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl +  $10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6]$  çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları (pH 5,5)

Şekilde 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarda, oksidasyon piki görülmezken -0.2 V dolaylarında indirgenme piki görülmektedir. Pt elektrodun 0.1 M KCl +  $10^{-3}$  M Ferrosiyanür çözeltisinde alınan voltamogramlarında ferrosiyanürden kaynaklı pikler görülmektedir. +0.2 ile +0.5 V potansiyel aralığında gözlenen oksidasyon piki, ferrosiyanürün yükseltgenmesine karşılıktır ve bu tersinir reaksiyon Eşitlik 7’de verildiği gibidir.



## 4.2. Karbon Pasta Elektrotun Belirlenmesi Ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

### 4.2.1. Karbon Pasta Elektrodun Oranın Belirlenmesi

Karbon pasta elektrotların (CPE) hazırlanmasında denenen grafit tozu ve parafinin ağırlıkça oranları aynı zamanda bunların  $10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogram sonuçlarına bağlı olarak pik akım değerleri verilmektedir. Burada kullanılan 0.1 M KCl çözeltisi destek elektrolit olarak kullanılmaktadır. Aynı oranlarda parafin yerine iyonik sıvı kullanılarak çalışmalar yapıldı amaç farklı birleştiricilerle CPE hazırlayabilmektir

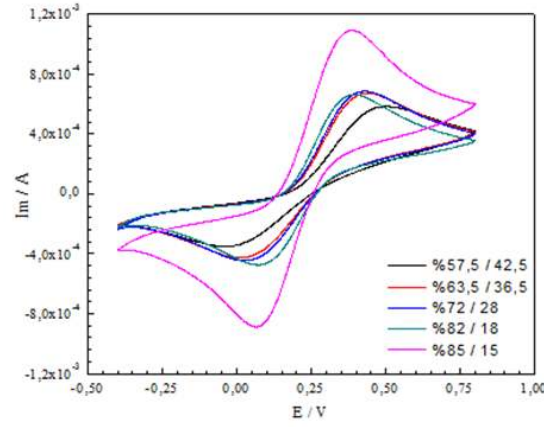
ancak elektrotlar çözelti içerisine daldırılıp bekletilirken akımlar gözlemlendi. Bu sebeple elektrotlar parafin ile yapıldı.

Çizelge 4.1. Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde denenilen CPE 'nin % grafit-parafin oranları

| <b>GRAFİT</b><br><b>TOZU(%)</b> | <b>PARAFİN</b><br><b>(%)</b> | <b>PİK</b><br><b>AKIMI(uA)</b> | <b>GRAFİT</b><br><b>TOZU(%)</b> | <b>PARAFİN</b><br><b>(%)</b> | <b>PİK</b><br><b>AKIMI(uA)</b> |
|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 35                              | 65                           | <b>1,66</b>                    | 70                              | 30                           | <b>24,69</b>                   |
| 38                              | 62                           | <b>7,47</b>                    | 70.5                            | 29.5                         | <b>49,29</b>                   |
| 40                              | 60                           | <b>9,79</b>                    | 71.5                            | 28.5                         | <b>46,02</b>                   |
| 44.5                            | 55.5                         | <b>16,71</b>                   | 72                              | 28                           | <b>49,97</b>                   |
| 47.5                            | 52.5                         | <b>22,17</b>                   | 75                              | 25                           | <b>47,47</b>                   |
| 50                              | 50                           | <b>21,19</b>                   | 76                              | 24                           | <b>20,53</b>                   |
| 55                              | 45                           | <b>33,27</b>                   | 78                              | 22                           | <b>27,44</b>                   |
| 57.5                            | 42.5                         | <b>50,38</b>                   | 80                              | 20                           | <b>54,38</b>                   |
| 60                              | 40                           | <b>36,30</b>                   | 82                              | 18                           | <b>53,43</b>                   |
| 62                              | 38                           | <b>36,19</b>                   | 85                              | 15                           | <b>57,97</b>                   |
| 63.5                            | 36.5                         | <b>53,38</b>                   | 85.5                            | 14.5                         | <b>38,52</b>                   |
| 67                              | 33                           | <b>23,11</b>                   | 87                              | 13                           | <b>48,24</b>                   |

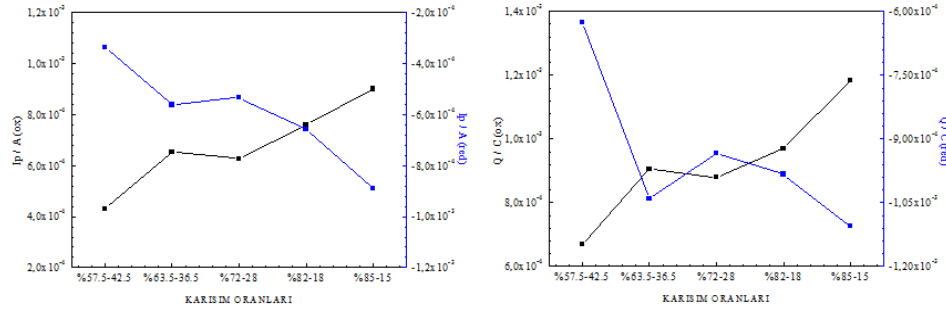
Yukarıdaki tabloda görülen yüzde oranlar karbon pasta elektrodun hazırlanmasında kullanılan grafit ile parafin oranlarıdır. Belirlenen akımlar, yukarıdaki tabloda oranları verilen CPE 'lerin Ferrosiyanür + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Bu tabloya göre farklı oranlarda hazırlanan ve akım değerleri en yüksek olan 5 elektrodun dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.2 'de gösterilmektedir.





Şekil 4.2. En yüksek pik akım değerlerine sahip CPE' ların dönüşümlü voltamogramları

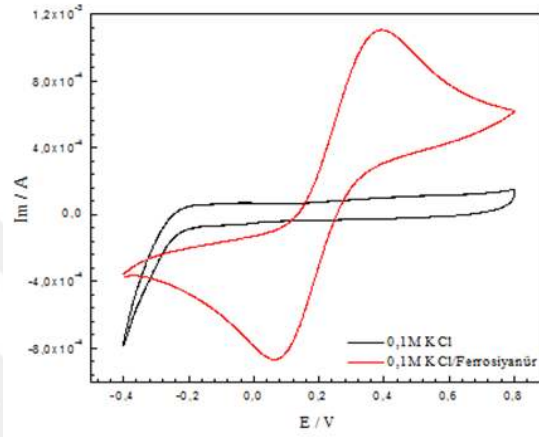
$10^{-3}$  M Ferrosiyaniür çözeltisi içerisinde alınan dönüşümlü voltamogram sonuçlarına göre +0.2 V ile +0.5 V arasında ferrosiyaniüre ait oksidasyon pikleri görülmektedir. Pt elektrotta alınan CV sonuçlarındaki pik akım değeriyle aynı özelliği göstermekte olup hazırlanan CPE 'lerin çalışma elektrodu olarak kullanılabileceği ispatlanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda pik akım değeri en yüksek, grafit parafin oranı ağırlıkça % 85 - 15 olan elektrot çalışma elektrodu olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki analizler bu elektrotla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. CPE 'nin karışım oranlarına karşı çizilen akım yük grafikleri

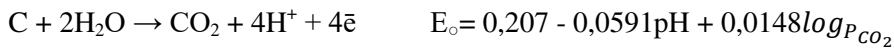
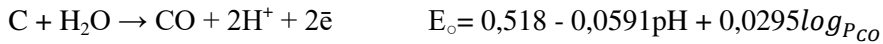
#### 4.2.2. CPE 'nin Elektrokimyasal Davranışları

Çalışma elektrodu olan CPE 'nin 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl +  $10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  çözeltilerinde pH 5.5 de 100 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.



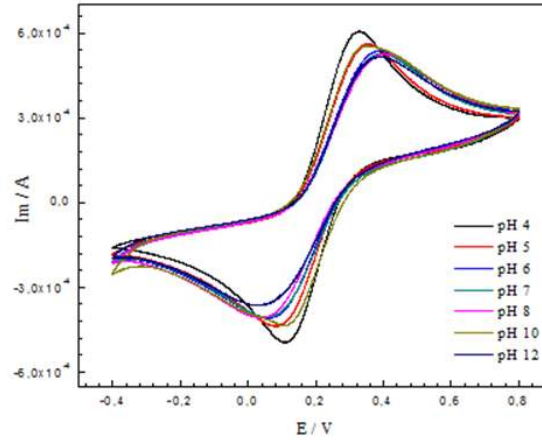
Şekil 4.4. CPE 'un 0.1 M KCl ve  $10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  + 0.1 M KCl (pH 5.5) çözeltilerinde dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.4 'de CPE 'un 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramda herhangi bir pik görülmezken, elektrodun 0.1 M KCl +  $10^{-3}$  M Ferrosiyanür içeren çözeltisinde alınan voltamogramlarında, ferrosiyanürden kaynaklı indirgenme ve yükseltgenme pikleri görülmektedir. +0.2 ile +0.5 V potansiyel aralığında gözlenen oksidasyon piki, ferrosiyanürün yükseltgenmesine karşılıktır.



#### 4.2.2.1. CPE 'nin pH Çalışmaları

Karbon pasta elektrot 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl +  $10^{-3}$  M Ferrosiyanür içerisinde, 100 mV tarama hızında farklı pH 'larda incelenmiştir. Alınan dönüşümlü voltamogramlarında değişen pH 'a bağlı olarak oksidasyon ve redüksiyon pik akımının meydana gelen değişimler incelenmiştir.



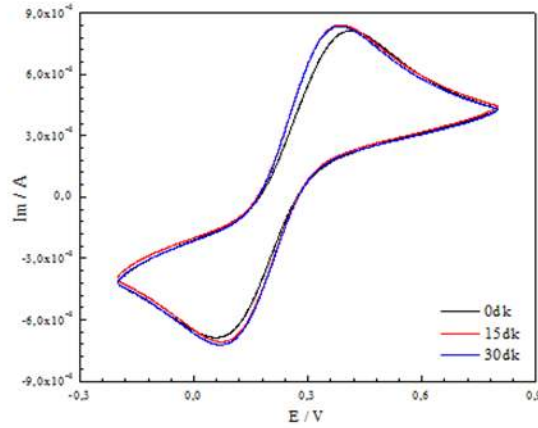
Şekil 4.5. CPE 'nin farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltamogramları

pH ile ilgili değişimler, reaksiyonun indirgenme potansiyeline etki eder ve yayvan, zayıf olarak tanımlanmış dalgalara neden olur. Şekilde görüldüğü üzere farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltamogramlar sonucu çözelti pH 'ı 4 olan ortamda daha keskin ve yüksek akıma sahip pik elde edilmiştir.

#### 4.2.2.2.Şartlandırma Zamanının Elektrokimyasal Cevap Üzerine Etkisinin Belirlenmesi

Şartlandırma zamanı yüzeye adsorblanan madde miktarı ile doğrudan ilişkilidir ve yöntemin duyarlılığını etkilemesi açısından önem taşır. Elektrot yüzeyi doygunluk noktasına ulaşıncaya dek şartlandırma zamanı ile analit konsantrasyonu arasında doğru bir orantıdan söz edilebilir, ancak çok uzun şartlandırma sürelerinde elektrot yüzeyindeki analit bağlayıcı bölgelerin

doygunluğundan dolayı, bir süre sonra elektrokimyasal cevaplarda sapma görülebilir. Bu nedenlerle, ilgili çalışmalarda şartlandırma süresinin optimize edilmesi gerekir.



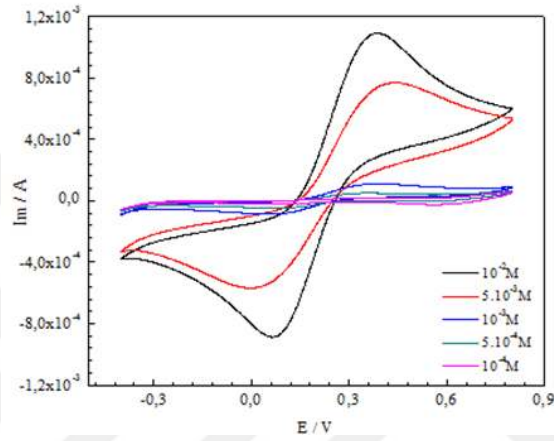
Şekil 4.6. CPE 'nin  $10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında farklı sürelerde elde edilen dönüşümlü voltamogramı

CPE yüzeyine iyonlarının tutunmasını sağlayan fonksiyonel gruplar ve bu grupların adsorbsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında, şartlandırma zamanının adsorbsiyon sürecinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Bu nedenle 0, 15 ve 30 dk'lık şartlandırma sürelerinde ölçümler yapılmıştır. Sonuçlardan görüldüğü gibi, 15 ve 30 dk'lık şartlandırma sürelerinde katodik bölgede belirgin pikler görülmüş ancak şartlandırma uygulanmadığı zaman pik belirginliği azaldığı saptanmıştır.

#### 4.2.2.3. CPE 'un Derişim Çalışmaları

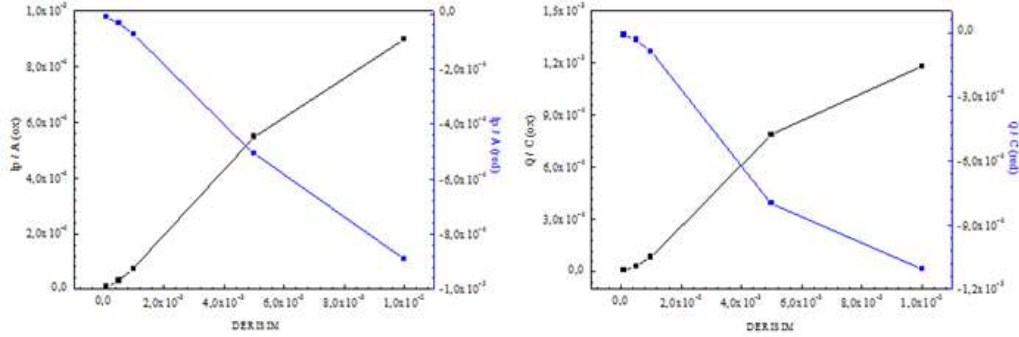
Dönüşümlü voltametri çalışmaları için %85 grafit, %15 parafin içeren karbon pasta elektrot hazırlanarak sensör olarak kullanılmıştır. Sensörün cevabına, derişimin etkisini belirlemek amacıyla hazırlanan karbon pasta elektrot beş farklı derişimde hazırlanan ferrosiyanyür çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği

uygulanarak alınan ölçümler sonucu akım değerleri gözlemlendi.  $10^{-2}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5 \times 10^{-4}$  M ve  $10^{-4}$  M ferrosiyanür + 0.1 M KCl çözeltileri kullanılmıştır. Eşit koşullarda şartlandırılan elektrotların dönüşümlü voltametri sonuçları karşılaştırıldığında, kullanılan biyomateryalin demir iyonlarının elektrot yüzeyine tutuklanmasında önemli bir etkisi olduğunu görülmektedir.



Şekil 4.7. CPE 'nin farklı derişimlerde ferrosiyanür çözeltilinde 100 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Şekilde de görüldüğü gibi, en yüksek akım değişimi  $10^{-2}$  M ferrosiyanür derişimine sahip çözelti içerisinde elde edildi. Bu derişimin azalmasıyla beraber doğru orantılı olarak amperometrik cevabın da azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla demir iyonu derişiminin yüksek olmasının sonucu akımın da yükseldiği görülmektedir.

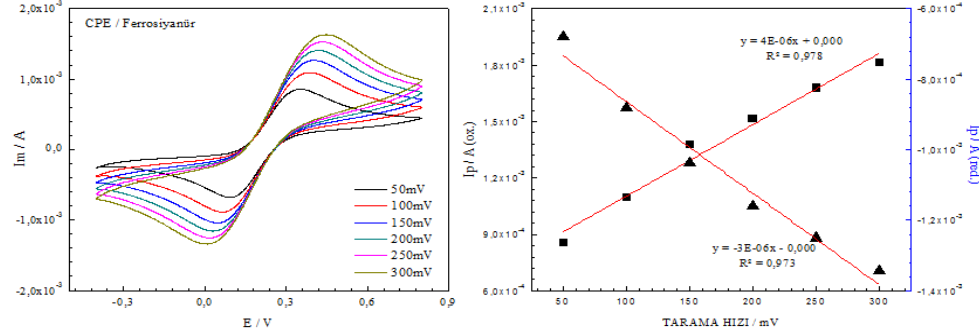


Şekil 4.8. CPE 'nin derişim oranlarına karşı çizilen akım ve yük grafikleri

Şekilden görüldüğü üzere ferrosiyanür derişim değeri arttıkça anodik ve katodik reaksiyonlara karşılık gelen yük değerleri ve pik akım değerleri düzenli bir artış göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre ferrosiyanürün derişiminin artmasıyla beraber anodik ve katodik reaksiyonlara karşılık gelen pik akım değerlerindeki değışim, yük değerlerinde gözlenen değışimlere göre daha anlamlıdır.

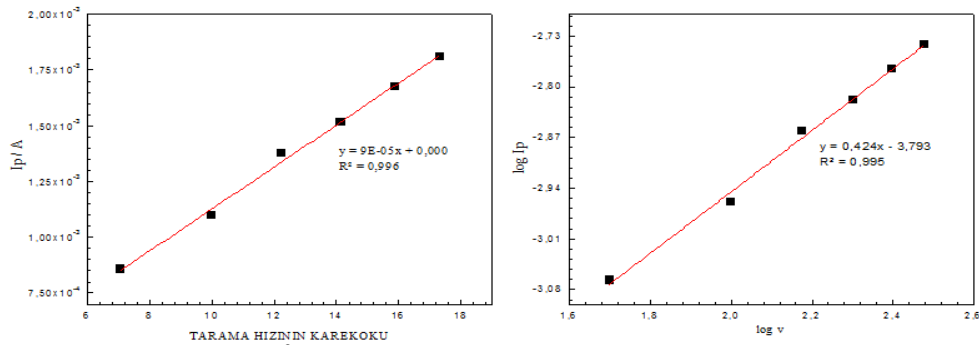
#### 4.2.2.4. Tarama Hızının CPE Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Tarama hızı, elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektrot/çözelti ara yüzeyinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığı üzerine etkilidir. Uygulanan potansiyele bağlı olarak difüzyon tabakasında meydana gelen incelme veya kalınlaşma sonucu, analit hakkında bilgi veren akım değerlerinde bir değışim gözlenir. Düşük potansiyellerde difüzyon tabakası kalınlaşır ve bu durum analitin elektrot yüzeyine ulaşma hızını düşüreceğinden, analite ait pik akım değerleri de düşük olacaktır. Daha yüksek tarama hızlarında, analit ait pik akım değerleri bir noktaya kadar yükselecektir.



Şekil 4.9. CPE' nin  $10^{-2}$  M Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan CV sonuçları ve pik akımlarına karşı grafikleri

CPE  $10^{-2}$  M 'lık ferrosiyanür çözeltisinde 15 dk boyunca beklettikten sonra 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s 'lik tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır. CPE ve MCPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında yükseltgenme/indirgenme piklerinin görülmesi, adsorpsiyon açısından avantajlı bir yapı olduğunun göstergesidir. Tarama hızının logaritmasına karşılık pik akım değerinin logaritması grafiğe geçirildiğinde, Randless - Sevcik eşitliğinin öngördüğü şekilde eğim üzerinden hız belirleyici basamak ile ilgili değerlendirmeler yapılır.

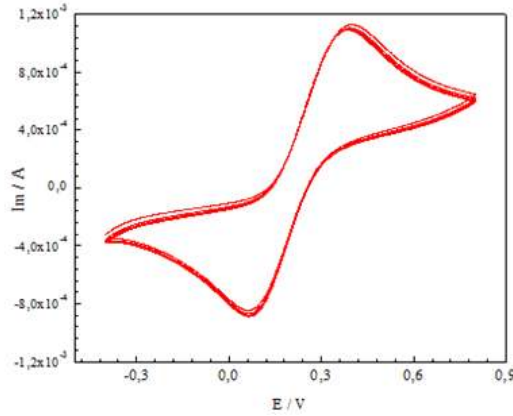


Şekil 4.10. CPE 'nin  $10^{-2}$  M Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre, Şekil 4.10 'da tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değerinin 0,996 olması yani 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir. Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğinde eğimin 0,424 yani 0,5 'e yakın olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu gözlenmektedir.

#### 4.2.2.5. CPE' un Kararlılık Testi

İdeal bir elektrotun aynı koşullar altında arka arkaya yapılan ölçümlerde hemen hemen aynı sonuçları okuması istenir. Pratikte pek mümkün olmayan bu durum göz önüne alınarak yapılan çalışmalarda tekrarlanabilirlik mutlaka incelenmelidir.



Şekil 4.11. CPE'un 0.1M KCl ve ferrosiyanür çözeltisinde 100mV/s tarama hızında alınan voltomogramlar (20 segment)

Şekilde görüldüğü üzere CPE 'nin ferrosiyanür çözeltisinde alınan 20 çevrimde de kararlı olduğu görülmektedir.



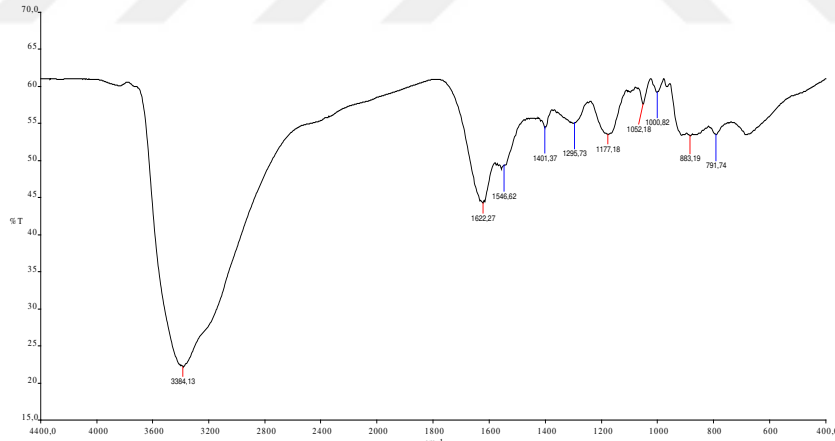
### 4.3. Modifiye Karbon Pasta Elektrotların Belirlenmesi Ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

#### 4.3.1. Farklı Ortamlarda Sentezlenen Polipirölün FTIR Spektrumları

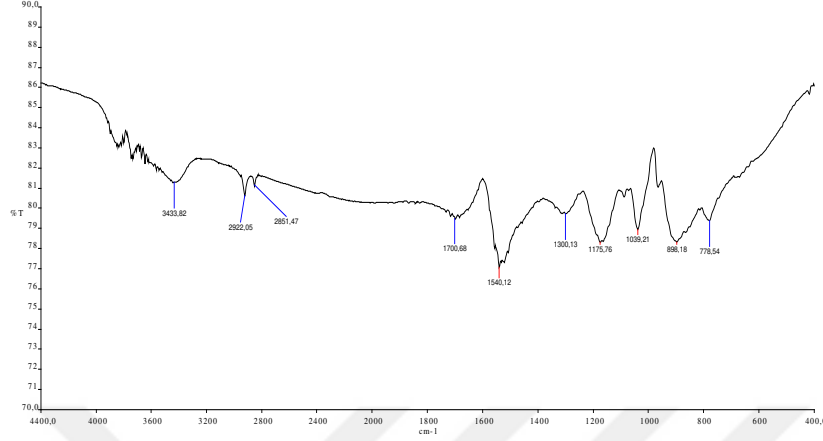
Karbon pasta elektrodu modifiye etme amacıyla kullanılan polimerlerden biri olan polipiröl 3 farklı ortamlarda sentezlenmiştir. Sentezlenen polipirölün iletkenlikleri ölçülmüştür. İletkenlik sonuçları Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Modifiye amaçlı kullanılan polipirölde hidroklorik asit ortamında sentezlenmiş ve iletkenliği 11.1 S /cm olan polimerdir.

Çizelge 4.2. Farklı ortamlarda sentezlenen polipirölün iletkenlikleri

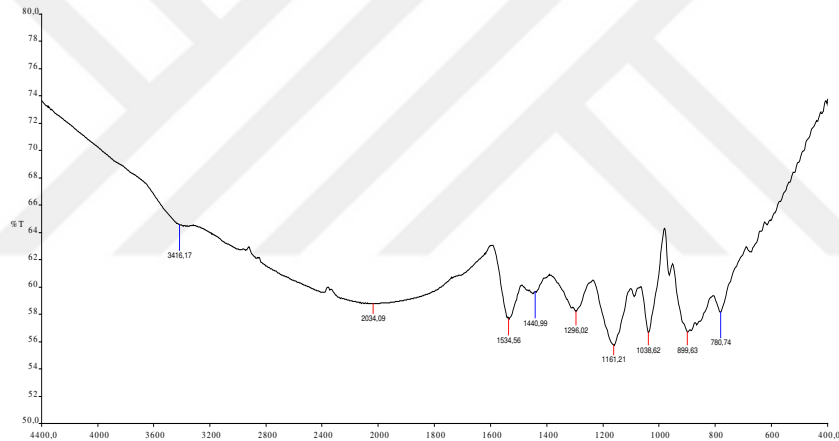
| YÖNTEM           | İLETKENLİK (S/cm)    |
|------------------|----------------------|
| Kloroform        | $7.6 \times 10^{-6}$ |
| Borik asit       | 1.61                 |
| Hidroklorik asit | 11.1                 |



Şekil 4.12. Kloroform ortamında sentezlenen polipirölün FTIR spektrumu



Şekil 4.13. Borik asit ortamında sentezlenen polipirolün FTIR spektrumu



Şekil 4.14. Hidroklorik asit ortamında sentezlenen polipirolün FTIR spektrumu

Pirolün fonksiyonel gruplarına ait karakteristik pikler susuz ortamda sentezlenen polipirolde de elde edilmiştir. Ppy'lerin iskelet yapısındaki titreşim frekanslarının, çözücü polaritesinin değişmesinden dolayı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Pirol yapısındaki  $3450\text{ cm}^{-1}$ 'de, N–H gerilme titreşimine ait tipik pik ve  $1530\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen C=C ve C=N düzlem içi titreşimlerine ait pikler her üç ortamda da belirlenmiştir. HCl ortamında hazırlanmış PPy 'e ait spektrumda

1534  $\text{cm}^{-1}$ 'deki, C-C gerilmesine karşılık gelen band kloroform ortamında hazırlanmış Ppy 'de 1546  $\text{cm}^{-1}$ 'de borik asit ortamında ise 1540  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu farklılıklar diğer karakteristik bandlarda da gözlenmiştir. Homopolimerlere ait spektrumlarda, 1290  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler, C-H ya da C-N bağlarına ait düzlem deformasyonlarını göstermektedir. Bu band Ppy - HCl 'de 1296  $\text{cm}^{-1}$  de, Ppy -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  için 1300  $\text{cm}^{-1}$ 'de, Ppy -  $\text{CHCl}_3$ 'de 1295  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ppy -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  için 1175  $\text{cm}^{-1}$ 'de, Ppy - HCl'de 1161  $\text{cm}^{-1}$  elde edilen dopant anyonlara ait pikler Ppy -  $\text{CHCl}_3$ 'de 1177  $\text{cm}^{-1}$ 'de elde edilmiştir. C-H ve N-H düzlem içi deformasyon titreşimine ait 1050  $\text{cm}^{-1}$  deki karakteristik bandı Ppy - HCl 'de 1038  $\text{cm}^{-1}$ 'de, Ppy -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  için 1039  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve Ppy -  $\text{CHCl}_3$ 'de 1052  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

Halkaya ait C-H düzlem dışı deformasyon titreşimleri Ppy - HCl için 899  $\text{cm}^{-1}$ ; Ppy -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  için 898  $\text{cm}^{-1}$  ve Ppy -  $\text{CHCl}_3$  için 883  $\text{cm}^{-1}$ 'de maksimum vermiştir. 790  $\text{cm}^{-1}$  ve 675  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki C-C düzlem dışı halka deformasyonuna ait piklere bütün numunelerde rastlanmış Ppy -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  için 778  $\text{cm}^{-1}$ , Ppy -  $\text{CHCl}_3$  için 791  $\text{cm}^{-1}$  ve 780  $\text{cm}^{-1}$ 'inde en keskin bandı Ppy - HCl vermektedir ayrıca kloroform ortamına ait spektrumlarda keskinliğinin azaldığı görülmektedir.

#### 4.3.1.1. Polipirol Modifiyeli Karbon Pasta Elektrodun Oranın Belirlemesi

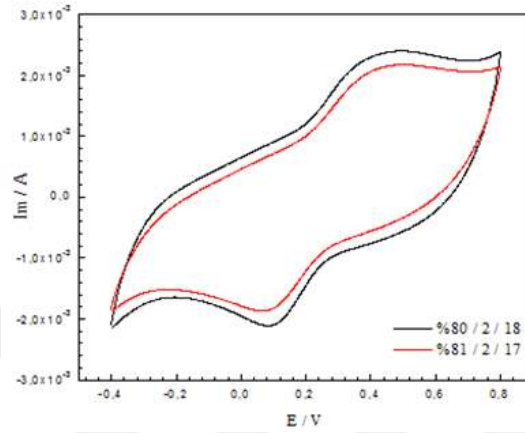
Aşağıdaki tabloda denemeleri yapılan grafit ve parafin oranları yüzde olarak verilmektedir.

Çizelge 4.3. Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde denenilen MCPE(Ppy)'nin % grafit-parafin oranları

| <i>GRAFİT<br/>TOZU(%)</i> | <i>POLİPİROL<br/>(%)</i> | <i>PARAFİN<br/>(%)</i> | <i>GRAFİT<br/>TOZU(%)</i> | <i>POLİPİROL<br/>(%)</i> | <i>PARAFİN<br/>(%)</i> |
|---------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|
| 81                        | 1                        | 18                     | 76                        | 6                        | 18                     |
| 82                        | 1                        | 17                     | 80                        | 5                        | 15                     |
| 81,5                      | 1                        | 17,5                   | 45                        | 40                       | 15                     |
| 80                        | 2                        | 18                     | 40                        | 45                       | 15                     |
| 82                        | 2                        | 16                     | 35                        | 50                       | 15                     |
| 80,5                      | 2                        | 17,5                   | 30                        | 55                       | 15                     |
| 81                        | 2                        | 17                     | 60                        | 25                       | 15                     |
| 81,5                      | 2                        | 16,5                   | 65                        | 20                       | 15                     |
| 82                        | 4                        | 14                     | 70                        | 15                       | 15                     |
| 81                        | 4                        | 15                     | 50                        | 35                       | 15                     |
| 80                        | 4                        | 16                     | 55                        | 30                       | 15                     |
| 79                        | 4                        | 17                     | 20                        | 20                       | 60                     |
| 78                        | 4                        | 18                     | 47,5                      | 10                       | 42,5                   |
| 82                        | 6                        | 12                     | 55                        | 20                       | 25                     |
| 81                        | 6                        | 13                     | 65                        | 10                       | 25                     |
| 80                        | 6                        | 14                     | 30                        | 10                       | 60                     |
| 79                        | 6                        | 15                     | 45                        | 20                       | 35                     |
| 78                        | 6                        | 16                     | 30                        | 40                       | 30                     |
| 77                        | 6                        | 17                     | 40                        | 20                       | 40                     |

Tabloda verilen akım değerleri, MCPE(Ppy) 'un  $10^{-2}$  M Ferrosiyanür + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Bu tabloya göre akımın en yüksek olduğu, kararlı ve seçiciliğe sahip olduğu düşünülen 2 elektrodun dönüşümlü voltamogramları aynı koşullar altında

alınıp pik akım değerleri sonucu çalışma elektrodu olan MCPE(Ppy) belirlenmiştir. Bu voltamogramlar Şekil 4.15'de görülmektedir.

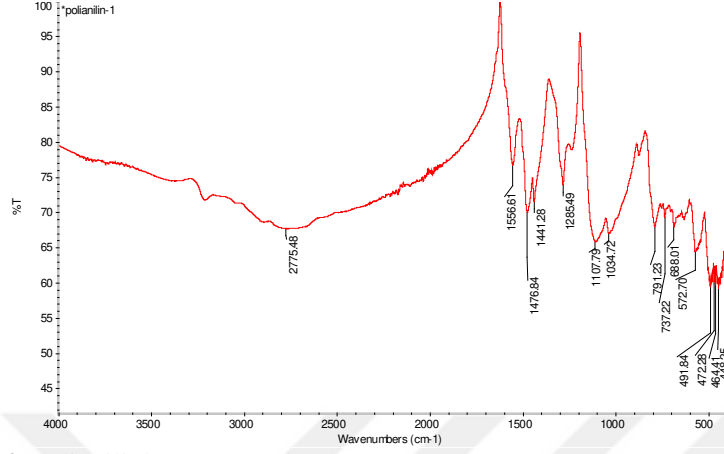


Şekil 4.15. En yüksek pik akım değerlerine sahip MCPE(Ppy) 'lerin dönüşümlü voltamogramları

$10^{-2}$  M Ferrosiyaniür + 0.1 M KCl (pH 4) çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram sonuçlarına göre +0.2 V ile +0.6 V arasında ferrosiyaniüre ait oksidasyon pikleri görülmektedir. Oksidasyon piklerinin daha yayvan ve geniş bir potansiyel aralığına sahip olduğu görülmektedir. CV sonuçlarına göre polipirol ile modifiye edilen karbon pasta elektrotun belirlenen en iyi oranlarının kıyaslamasında kütlece yüzde %80 grafit, %2 polipirol, %18 parafin bulunduran elektrot seçilmiştir. Bundan sonraki analizlerde bu elektrotla gerçekleştirilmiştir.

#### 4.3.2. Sentezlenen Polianilinin FTIR Spektrumları

Karbon pasta elektrodu modifiye etmekte kullanılmış olan diğer polimer polianilindir. Hidroklorik asit ortamında sentezlenmiş polianilinin FTIR spektrumu Şekil 4.16'de gösterilmektedir. Sentezlenen polianilinin iletkenliği 18.4 S/cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16. Polianilinin FTIR spektumu

Anilinin fonksiyonel gruplarına ait karakteristik pikler susuz ortamda sentezlenen polianilinde de elde edilmiştir. FTIR sonucunda polianiline ait pikler  $2775\text{ cm}^{-1}$  N-H kaynaklı gerilme piki,  $1556\text{ cm}^{-1}$  kinon halkasından kaynaklı C=C gerilme piki,  $1476\text{ cm}^{-1}$  civarında benzoid halkasındaki C=C gerilme piki,  $1441\text{ cm}^{-1}$  de kinoid için gerilme,  $1285\text{ cm}^{-1}$  C-N gerilmesine,  $1107\text{ cm}^{-1}$  C-N kinoide ait gerilme piki,  $1034\text{ cm}^{-1}$  C-H bandına ve  $791\text{ cm}^{-1}$  C-H gerilimine ait pikler görülmektedir. Absorpsiyon bandında  $791$ ,  $1236$ ,  $1294$ , and  $1558\text{ cm}^{-1}$  deki pikler polianilinin karakteristik pikleridir.

#### 4.3.2.1. Polianilin Modifiyeli Karbon Pasta Elektrodun Oranın Belirlemesi

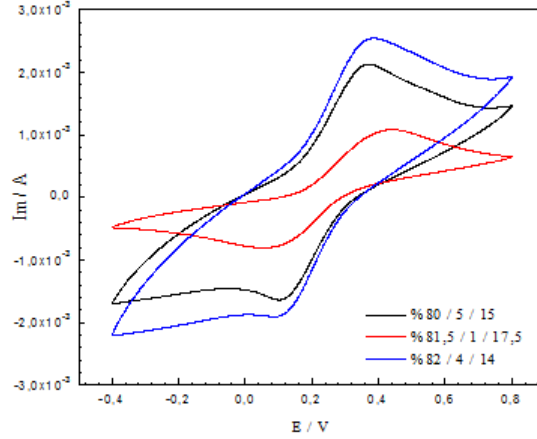
Aşağıdaki tabloda denemeleri yapılan grafit, parafin ve polianilin oranları yüzde olarak verilmektedir.

Çizelge 4.4. Ferrosiyanür + KCl çözeltisi içerisinde denenen MCPE(Pan)' nin % grafit-parafin oranları

| <i>GRAFİT<br/>TOZU(%)</i> | <i>POLİANİLİN<br/>(%)</i> | <i>PARAFİN<br/>(%)</i> | <i>GRAFİT<br/>TOZU(%)</i> | <i>POLİANİLİN<br/>(%)</i> | <i>PARAFİN<br/>(%)</i> |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| 81                        | 1                         | 18                     | 76                        | 6                         | 18                     |
| 82                        | 1                         | 17                     | 80                        | 5                         | 15                     |
| 81,5                      | 1                         | 17,5                   | 45                        | 40                        | 15                     |
| 80                        | 2                         | 18                     | 40                        | 45                        | 15                     |
| 82                        | 2                         | 16                     | 35                        | 50                        | 15                     |
| 80,5                      | 2                         | 17,5                   | 30                        | 55                        | 15                     |
| 81                        | 2                         | 17                     | 60                        | 25                        | 15                     |
| 81,5                      | 2                         | 16,5                   | 65                        | 20                        | 15                     |
| 82                        | 4                         | 14                     | 70                        | 15                        | 15                     |
| 81                        | 4                         | 15                     | 50                        | 35                        | 15                     |
| 80                        | 4                         | 16                     | 55                        | 30                        | 15                     |
| 79                        | 4                         | 17                     | 20                        | 20                        | 60                     |
| 78                        | 4                         | 18                     | 47,5                      | 10                        | 42,5                   |
| 82                        | 6                         | 12                     | 55                        | 20                        | 25                     |
| 81                        | 6                         | 13                     | 65                        | 10                        | 25                     |
| 80                        | 6                         | 14                     | 30                        | 10                        | 60                     |
| 79                        | 6                         | 15                     | 45                        | 20                        | 35                     |
| 78                        | 6                         | 16                     | 30                        | 40                        | 30                     |
| 77                        | 6                         | 17                     | 40                        | 20                        | 40                     |

Yukarıdaki tabloda görülen yüzde oranlar modifiye karbon pasta elektrodun hazırlanmasında kullanılan grafit, polianilin ve parafin oranlarıdır. Oranları verilen MCPE(Pan)' un  $10^{-2}$  M Ferrosiyanür + 0.1 M KCl çözeltisinde CV 'leri alınmıştır. Yapılan bu çalışmalarda pik akım değerinin en yüksek olduğu ve seçiciliğe sahip 3 elektrotun aynı şartlarda alınan CV 'leri incelenmiştir. Polianilin modifiyeli karbon pasta çalışma elektrodu oksidasyon pikleri göz önünde

bulundurularak belirlenmiş sonrasında analizler belirlen bu elektrot üzerinden yürütülmüştür.



Şekil 4.17. En yüksek pik akım değerlerine sahip MCPE(Pan) 'ların dönüşümlü voltomogramları

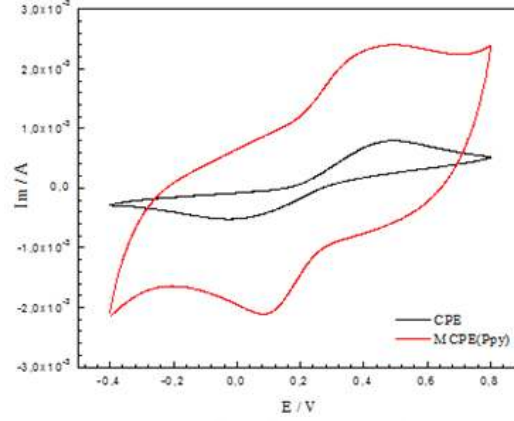
$10^{-2}$  M Ferrosiyanür + 0.1 M KCl (pH 4) çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram sonuçlarına göre +0.4 V dolaylarında ferrosiyanüre ait oksidasyon pikleri görülmektedir. Pik akım değerlerinin polianilin miktarına göre değilde ağırlıkça oranlarına göre artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.17 'de de CV sonuçları gösteriyor ki polianilin ile modifiye edilen karbon pasta elektrotun belirlenen en iyi oranlarının kıyaslamasında kütlece yüzde oranlarına göre % 82 grafit, % 4 polipirol, %14 parafin bulunduran elektrot en iyi seçiciliğe ve pik akım değerine sahiptir. Diğer çalışmalar da bu elektrotla devam ettirilmiştir.

#### 4.3.3. MCPE 'lerin Elektrokimyasal Davranışları

##### 4.3.3.1. MCPE(Ppy) 'nin CPE ile Kıyaslanması

Polipirol ile modifiye edilen karbon pasta elektrot ve modifiyesiz karbon pasta elektrodun aynı çözeltide aynı koşullar altında alınan CV 'lerinde modifiye karbon pasta elektrottan geçen akımın daha yüksek olduğu şekilde görülmektedir.



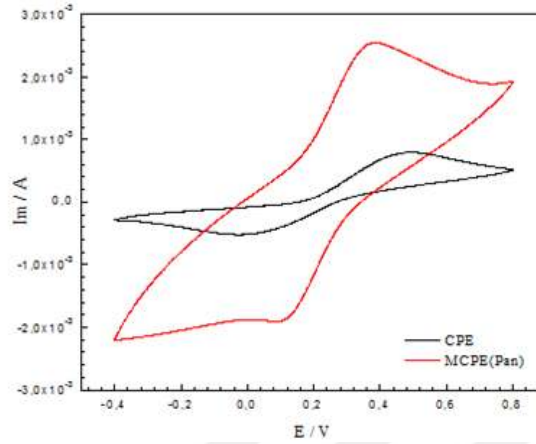


Şekil 4.18. CPE ve MCPE(Ppy) 'leri aynı koşullarda dönüşümlü voltamogramları

$10^{-2}$  M Ferrosiyanür + 0.1 M KCl (pH 4) çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan CV 'lerde her iki elektrotta da +0.4V dolaylarında ferrosiyanür çözeltisinden kaynaklı pik gözlenirken, MCPE(Ppy) ait akım pikinin CPE 'ye göre daha yüksek, geniş ve yayvan olduğu görülmektedir.

#### 4.3.3.2. MCPE(PAN)' nin CPE ile Kıyaslanması

Polianilin ile modifiye edilen karbon pasta elektrot ve modifiyesiz karbon pasta elektrodun aynı çözeltide aynı koşullar altında alınan voltamogramlarında modifiye karbon pasta elektrottan geçen akımın daha yüksek olduğu Şekil 4.19'de görülmektedir.

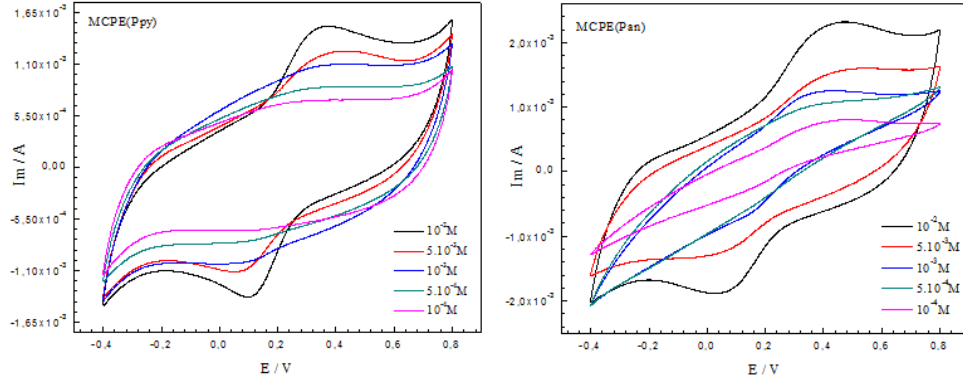


Şekil 4.19. CPE ve MCPE(Pan) 'lerin aynı koşullarda dönüşümlü voltamogramları

Burada  $10^{-2}$  M Ferrosiyandır + 0.1 M KCl (pH 4) çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan her iki CV 'de de +0.2 V ve +0.6 V arasında ferrosiyandırın oksidasyon piki gözlenirken, MCPE de oluşan akım pikinin daha yüksek ve geniş olduğu görülmektedir.

#### 4.3.3.3. MCPE 'lerin Derişim Çalışmaları

Analizi yapılan çözeltinin iyonik gücü analit maddelerin adsorbsiyonu üzerinde etkiye sahiptir. Yüksek konsantrasyondaki çözeltilerdeki madde miktarının fazla olması sebebi ile çözünen iyonlar ve analit madde arasında doğabilecek bir yüzeye tutunma yarışından dolayı elektrokimyasal cevap üzerinde negatif bir etkiye neden olabilir. Diğer taraftan iyi tamponlanmış düşük iyonik güce sahip bir çözelti herhangi bir yarışmaya neden olmayacağı gibi, elektrokimyasal hücredeki direnci sabitler ve elektron göçünün olmasını engelleyerek statik bir çalışma ortamı da oluşturabilir. Şekil 4.20 'de polipirol ve polianilin ile modifiye edilen iki elektrodun 5 farklı derişimde hazırlanan ferrosiyandır çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan CV 'leri verilmiştir.

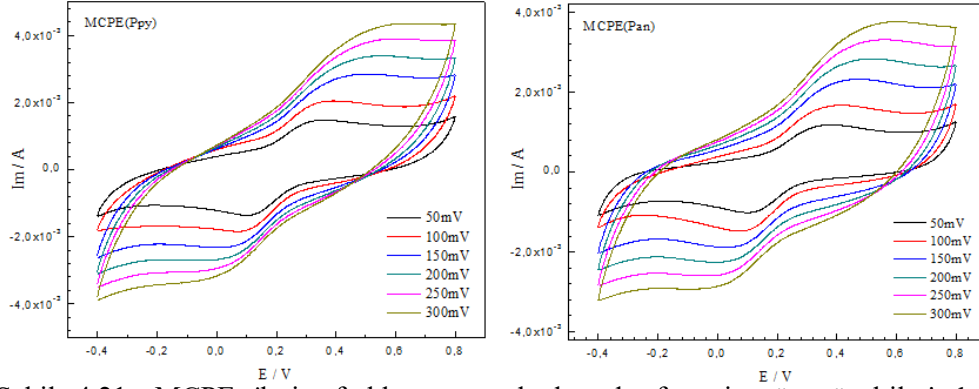


Şekil 4.20. MCPE 'lerin farklı derişimlerde ferrosiyanür çözeltilerinde dönüşümlü voltamogramları

Derişim çalışmaları sonucunda derişim azaldıkça pik akım değerindeki azalmalar dikkat çekmiştir. Aynı zamanda MCPE(Ppy) 'nin  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık çözeltilerinde herhangi bir pik akım değeri gözlenememektedir. Bunun sebebi ise polipiroiden kaynaklı yüksek akımın pikleri perdelemesidir. MCPE(Pan) da ise ferrosiyanürün varlığına ait oksidasyon piki derişimin azalmasıyla beraber azaldığı görülmektedir.

#### 4.3.3.4. Tarama Hızının MCPE Üzerine Etkisinin İncelenmesi

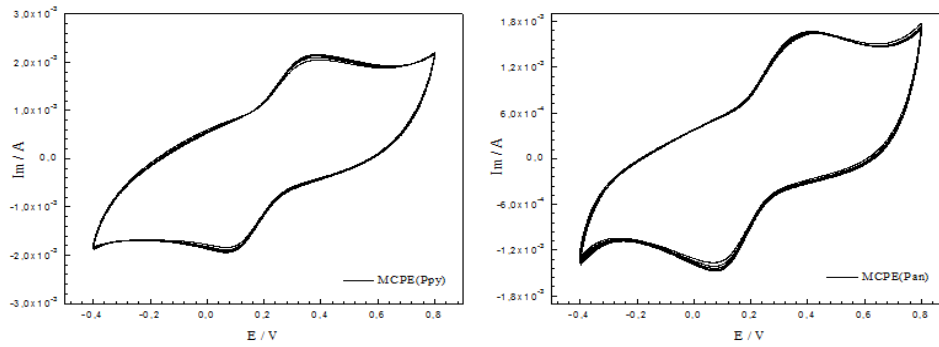
$10^{-2}$  M Ferrosiyanür + 0.1 M KCl (pH 4) içerisinde alınan voltamogramları sonucu yükseltgenme ve indirgenme akımlarının, tarama hızının değişimiyle gözlenen değişim Şekil 4.21 'de görülmektedir.



Şekil 4.21. MCPE 'lerin farklı tarama hızlarında ferrosiyanür çözeltisinde dönüşümlü voltomogramları

Yüksek potansiyellerde ince olan difüzyon tabakasından elektronlar hızlıca hareket ederek elektrot yüzeyine ulaşır ve hedef maddeye ait pik akım değerleri bir noktaya kadar yükselecektir. Ancak burada aynı şartlar altında 50,100,150,200,250 ve 300 mV/s tarama hızlarında alınan CV sonuçlarına göre tarama hızı artışıyla pik akım değerleri artmakta ancak pikler netliğini ve keskinliğini yitirmektedir. Bu sebeple MCPE ile yapılacak olan çalışmalar pik akımlarının net ve keskin gözlendiği 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilecektir.

#### 4.3.3.5. MCPE' ların Kararlılık Testleri

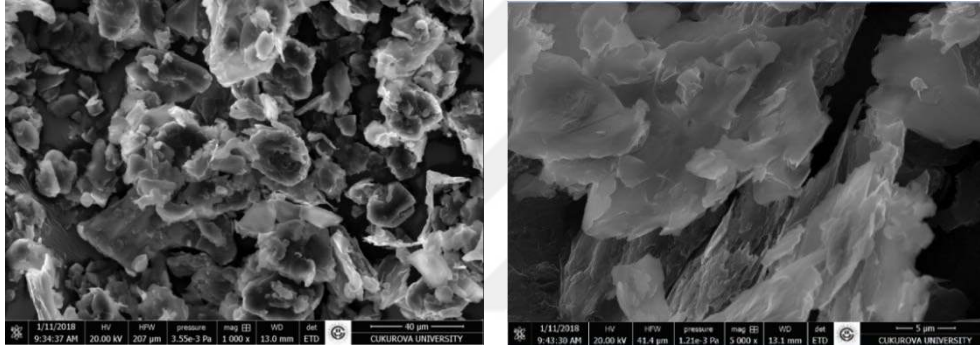


Şekil 4.22. MCPE 'lerin 0.1 M KCl ve ferrosiyanür çözeltisinde 100mV/starama hızında alınan voltomogramı (20 segment)

Şekilde görüldüğü üzere MCPE 'lerde  $10^{-2}$  M 'lık ferrosiyanür çözeltisinde alınan 20 segment sonucu aynı kararlılığı gösterdiği ve devam ettirdiği görülmektedir. Böylece elektrodun stabilitesini koruduğu yani yüzeyinin temizlenerek sürekli kullanılabilir olduğu anlaşılmaktadır.

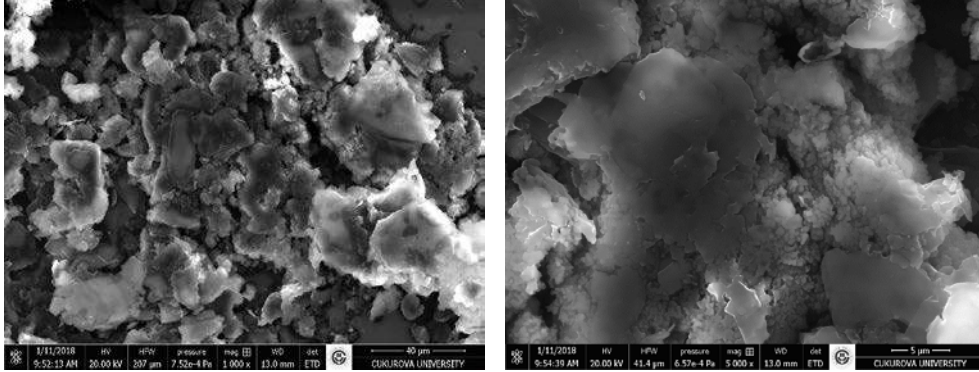
#### 4.3.4. CPE ve MCPE 'lerin SEM Görüntüleri

CPE ve içerisine ilave edilen polimer katkıları ile birlikte CPE 'de meydana gelen morfolojik değişimleri belirlemek amacıyla SEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 4.23 'de CPE 'ye ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmektedir.



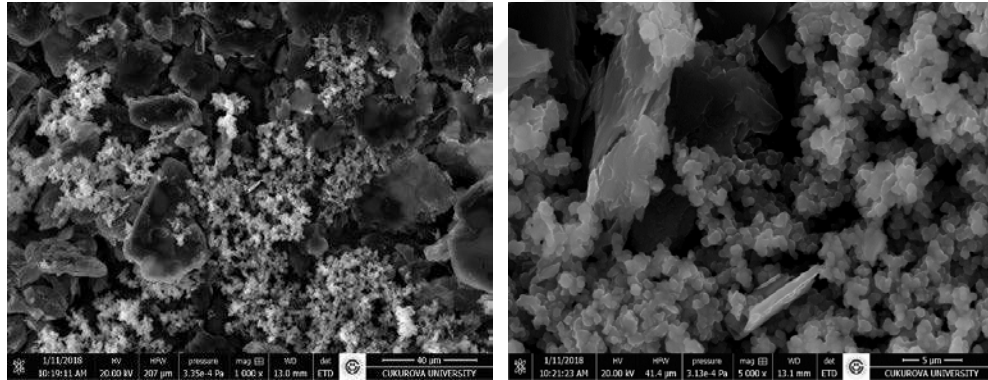
Şekil 4.23. CPE' nin SEM görüntüleri

Şekilde görüldüğü gibi CPE homojen bir morfolojiye sahip olmakla beraber yer yer irili ufaklı partüler yapılar mevcuttur. CPE yapısı daha yakından incelendiğinde ise grafiten kaynaklı katman yapıların bulunduğu görülmektedir. Bu durum literatürle uyum içerisindedir.



Şekil 4.24. MCPE(Pan) SEM görüntüleri

Şekil 4.24 'de ise polianilin katkısıyla modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun farklı büyütme ölçeklerindeki yapısı incelendiğinde grafit yapının içerisine homojen şekilde dağılım gösteren yapılar görülmektedir. Bu yapılar ortama ilave edilen polianilin yapısıyla ilişkilidir.



Şekil 4.25. MCPE(Ppy) SEM görüntüleri

Şekil 4.25 'de polipirol katkısı ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi polipirol katkılı MCPE 'de de benzer olarak grafit yapının içerisine dağılım gösteren yapılar görülmektedir. Bu durum polipirol yapısının ortamda bulunduğunu göstermektedir.

Yapılan analizler sonucu çalışma elektrodu olarak belirlenen CPE ve MCPE 'ler gıda katkı maddelerinde analizleri yapılmıştır. Gıda katkısı olarak kullanılan askorbik asit, azorubin, aspartam, etilparaben ve glukano-delta-lakton maddelerindeki çalışmaları aşağıda sırayla belirtilmiştir.

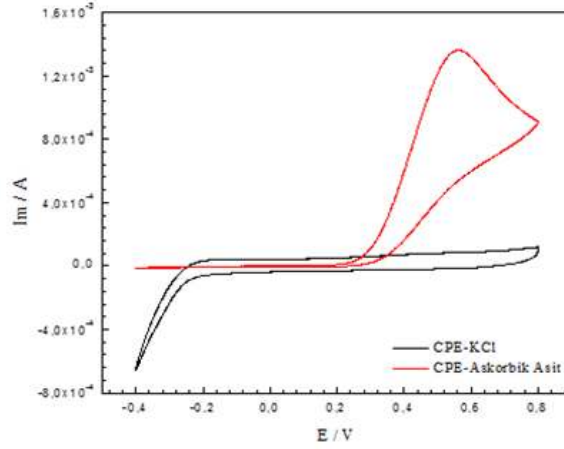
#### **4.4. CPE ve MCPE'lerin Gıda Katkı Maddelerinde Analizleri**

##### **4.4.1. Askorbik Asidin Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler**

Askorbik asit (AA) 'in dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri için Şekil 1.1'de gösterilen elektrokimyasal hücre standı ve hazırlanan çalışma elektrodları, referans elektrot ve karşıt elektrot kullanılarak üçlü elektrot sistemi oluşturuldu. Çalışma elektrodu olarak CPE ve polipirrol ve polianilinle modifiye elektrot, referans elektrot Ag / AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. CV deneylerinde, maddeler destek elektrolit olarak seçilen 0.1 mol/L potasyum klorür çözeltilerinde hazırlandı. Farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Voltamogramlar neticesinde yükseltgenme potansiyeli ve çalışılacak potansiyel aralıkları belirlendi.

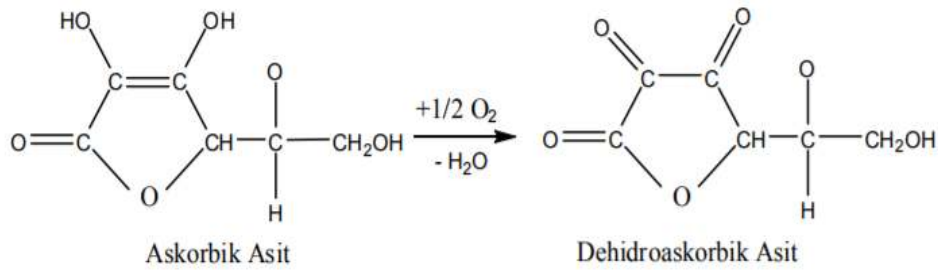
##### **4.4.1.1. CPE ile Askorbik Asit Varlığının Tespiti**

Askorbik asit tayini için geliştirilen elektrotların duyarlılığını belirlemek amacıyla askorbik asit varlığında ve askorbik asit yokken elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldı. Askorbik asidin yükseltgenme davranışını incelenmeden önce çalışma ortamı için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Bu amaçla, hem 0.1 M KCl 'de hem de  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinin CPE yüzeyinde 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramları alındı (Şekil 4.26). Şekilden görülmekte olduğu gibi 0.1 M KCl çözücü ortamında herhangi bir yükseltgenme indirgenme pikine rastlanmadı.



Şekil 4.26. CPE 'nin 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

Belirlenen potansiyel aralığında  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl içeren çözeltide CPE 'de +0.3V ile +0.8V arasında yükseltgenme pikine rastlandı. Şekil 4.26 incelendiğinde voltomogramlarda görülen bu pik askorbik asitten kaynaklanmaktadır. Böylece, CPE 'un askorbik asit içeren ortama duyarlı olduğu belirlenmiştir. Yapılan geri taramada belirgin bir indirgenme piki gözlemlenmedi. Bu sonuç askorbik asidin CPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olmadığını düşündürdü. Sonrasında yapılan tarama hızı çalışmalarında sistemin tersinirliği açıklanmıştır.

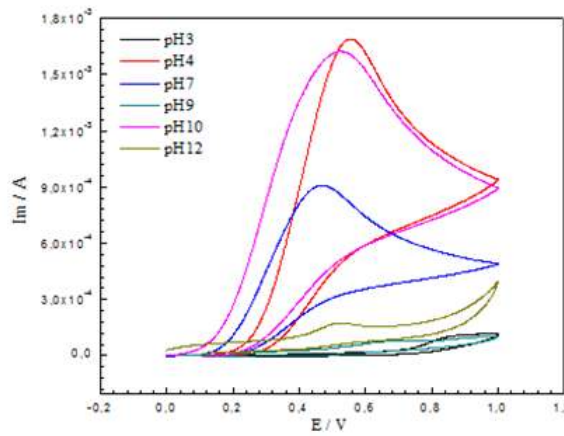


Şekil 4.27. Askorbik asidin yükseltgenme mekanizması



#### 4.4.1.1.1. Askorbik Asit Ortamında pH Çalışmaları

CPE 'un askorbik asit içeren ortama pH'ın etkisini belirlemek amacıyla çözeltinin farklı pH 'larda voltamogramları alınarak pik akım değerleri incelenmiştir. Şekil 4.28 'de CPE 'nin 100 mV/s tarama hızında 0 ile +1 V olarak belirlenen çalışma aralığında  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları görülmektedir.

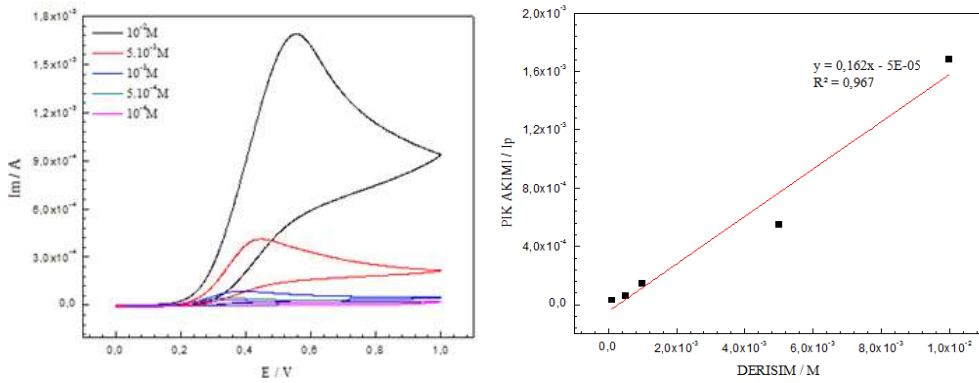


Şekil 4.28. CPE 'nin  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

pH 'ın pik akımına olan etkisini incelemek için pH 3, 4, 7, 9, 10 ve 12 olan  $10^{-2}$  M askorbik asit çözeltilerinde 100mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle ayrı ayrı voltammogramları alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi. Şekilde görüldüğü gibi CPE yüzeyinde 6 farklı pH 'taki KCl destek elektolit ve askorbik asit ortamında yapılan deneylerde elde edilen voltamogramlar değerlendirildiğinde en iyi sonucun pH 4 olan ortamda askorbik asite ait oksidasyon pikinin daha yüksek akıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalar bu pH ortamında gerçekleştirilmiştir.

#### 4.4.1.1.2. Askorbik Asit Derişiminin Etkisi

Yapılan çalışmalar ışığında pH 4'e ayarlanmış, 0.1 M KCl destek elektrolit ortamında hazırlanan 5 farklı derişimde 0 ile +1 V belirlenen çalışma aralığında 100mV/s tarama hızında CPE 'de derişim çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 4.29).



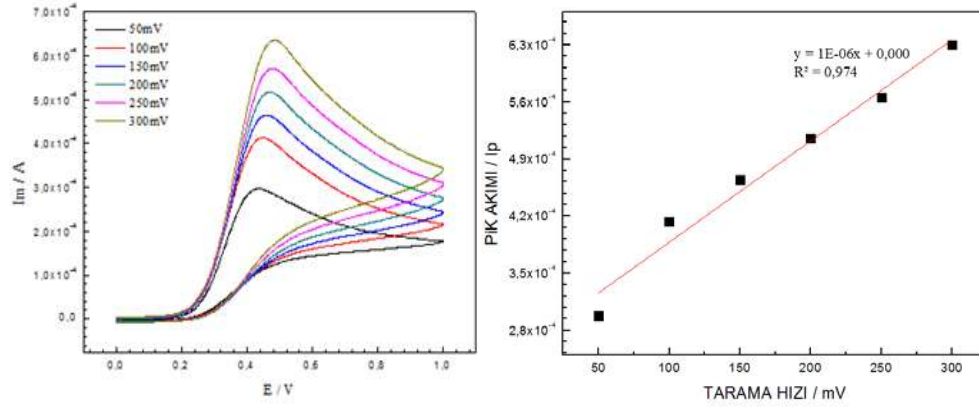
Şekil 4.29. CPE 'nin  $10^{-2}M$  Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltamogramları ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

15 dakika bekletme süresiyle  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}M$  askorbik asit varlığında dönüşümlü voltamogramlarda elde edilen pik akımları şekildeki gibidir. CV sonucuna göre CPE 'de en düşük pik akımı  $10^{-4}M$  da, en yüksek pik akımı ise  $10^{-2}M$  'lık askorbik asit çözeltisinde elde edilmiştir. Derişime bağlı olarak pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde  $R^2$  değeri 0,9671'dir ve bu sonuç bize lineer bir artış olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.1.1.3. Askorbik Asit'e Tarama Hızının Etkisi

Askorbik asit çözeltisinde pH 4'de 15 dk boyunca şartlandırılan CPE,  $10^{-2}M$  Askorbik asit + 0.1M KCl çözeltisi içerisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s 'lik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.30'da

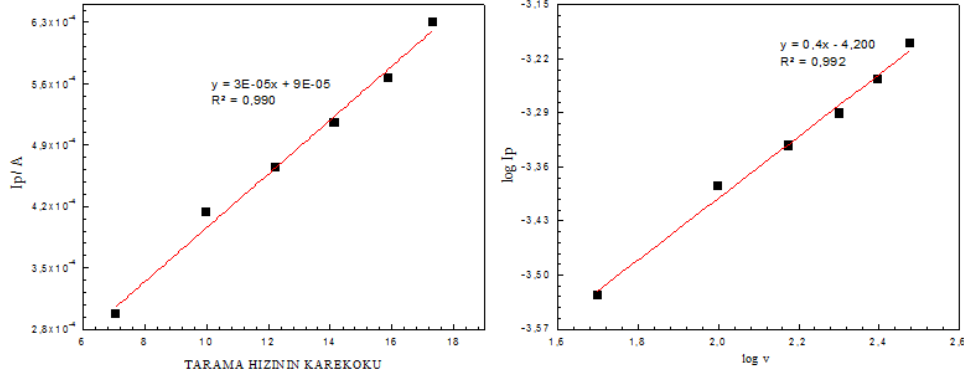
gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.30. CPE 'nin Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiği

50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin daha pozitif kaydığı görülmüştür. Bu sonuç elektrot reaksiyonunun tersinir olmadığını bir göstergesidir.

Askorbik asidin maddelerin elektrot yüzeyinde adsorplanıp adsorplanmadığını anlamak için indirgenme veya yükseltgenme pikinden daha negatif veya pozitif potansiyellerde farklı bir pikin gözlenmesidir. Askorbik asidin CPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının olmadığını gösterdi. Ayrıca, askorbik asidin CPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak log I<sub>p</sub> ye karşı log v grafikleri çizildi.

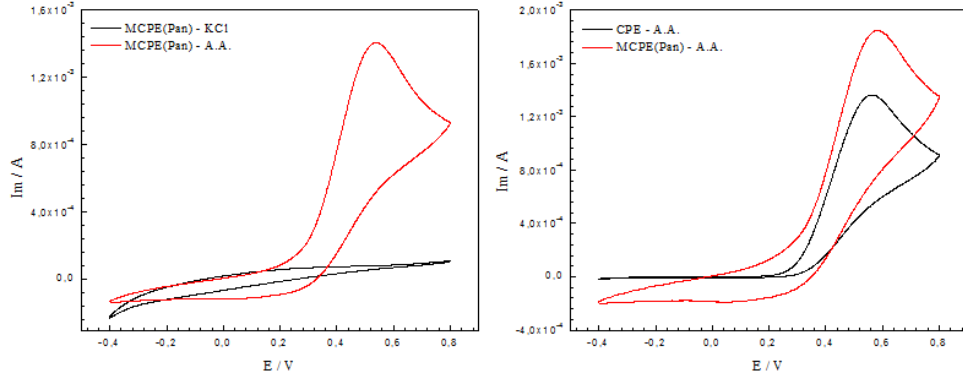


Şekil 4.31. CPE 'nin  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, Randless - Sevcik eşitliğinden dolayısıyla 0,5'den sapmalar meydana gelir. 0,5'den büyük ise adsorpsiyon küçük ise difüzyon kontrollüdür. Şekil 4.31'de verilen  $\log I_p / \log v$  grafiğinin eğimi 0,4 olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu ispatlanmaktadır.

#### 4.4.1.2. MCPE(Pan) 'da Askorbik Asit Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

MCPE(Pan) 'ın askorbik asite duyarlılığını belirlemek amacıyla askorbik asit varlığında ve askorbik asit yokken elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldı. Askorbik asidin yükseltgenme davranışını incelenmeden önce çalışma ortamı için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Bu amaçla, hem 0,1 M KCl 'de hem de  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde pH 4 'de -0.4V ve +0.8V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı.



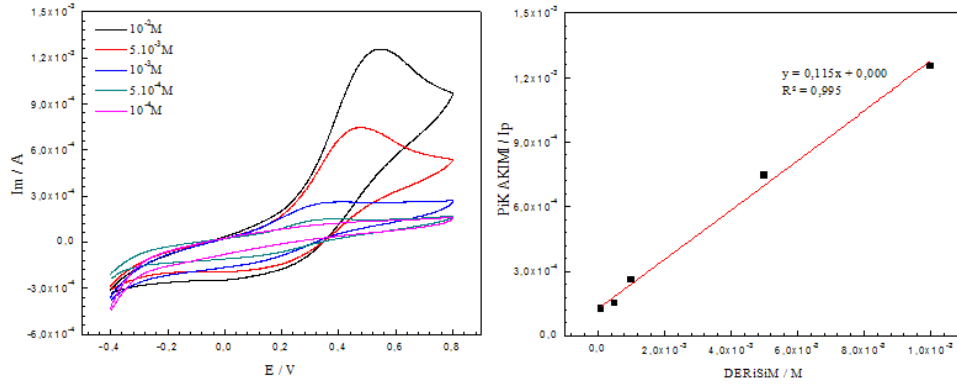
Şekil 4.32. 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde MCPE 'nin dönüşümlü voltamogramları ve CPE ile kıyaslanması

Şekil 4.32' de görüldüğü gibi 0.1 M KCl çözücü ortamında herhangi bir yükseltgenme indirgenme pikine rastlanmazken  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl içeren çözeltide MCPE 'de +0.4 V ile +0.8 V arasında yükseltgenme pikine rastlandı. Böylece, MCPE 'un askorbik asit varlığını tespit etmede kullanılabileceği belirlenmiş oldu. Aynı çözeltide aynı koşullar altında alınan voltamogramlarında CPE' de bu pikin +0.3 V dolaylarında başladığı görülmektedir ve bunun sebebi modifiye elektrottaki polimerden kaynaklı olduğu düşünülen kaymadır. MCPE 'nin CPE 'ye kıyasla daha keskin ve yüksek pik akımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum MCPE 'nin CPE 'ye göre duyarlılığının ve seçiciliğinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Yapılan geri taramada ise belirgin bir indirgenme piki gözlemlenmemiştir. Bu sonuç askorbik asidin MCPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olmadığını göstermektedir.

#### 4.4.1.2.1. Askorbik Asit Ortamında MCPE(Pan) ile Derişim Çalışmaları

Çalışmalar sonucu belirlenen pH 4 'e ayarlanmış,  $10^{-2}$  ile  $10^{-4}$  M arası 5 farklı askorbik asit ve destek elektrolit içeren derişimde -0.4 V ve +0.8 V arasında belirlenen çalışma aralığında, 100 mV/s tarama hızında MCPE 'de derişim

çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi.

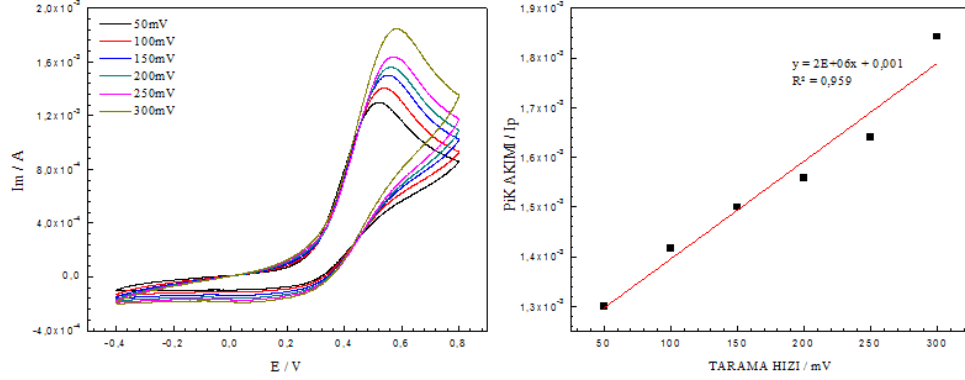


Şekil 4.33. MCPE(Pan) ile farklı derişimlerde 0.1 M KCl + askorbik asit çözeltisinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

15 dakika bekletme süresiyle  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M askorbik asit varlığında dönüşümlü voltamogramlarda elde edilen pik akımları şekildeki gibidir. Voltamogram sonuçlarına göre MCPE 'de en düşük pik akımı  $10^{-4}$  M da, en yüksek pik akımı ise  $10^{-2}$  M 'lık askorbik asit çözeltisinde elde edilmiştir. Derişime bağlı olarak pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde  $R^2$  değeri 0,995 'dir ve bu sonuç bize lineer bir artış olduğunu göstermektedir

#### 4.4.1.2.2. MCPE(Pan) 'da Askorbik Asit Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi

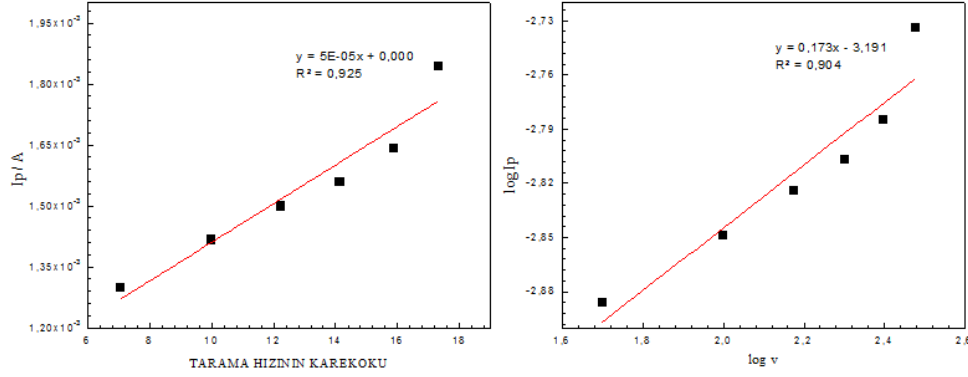
Askorbik asit çözeltisinde pH 4 'de 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE,  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 6 farklı tarama hızında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.34 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.34. MCPE 'nin Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiği

50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin pozitifte kayması reaksiyonunun tersinir olmadığına bir göstergesidir.

Askorbik asidin MCPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının olmadığını gösterir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.



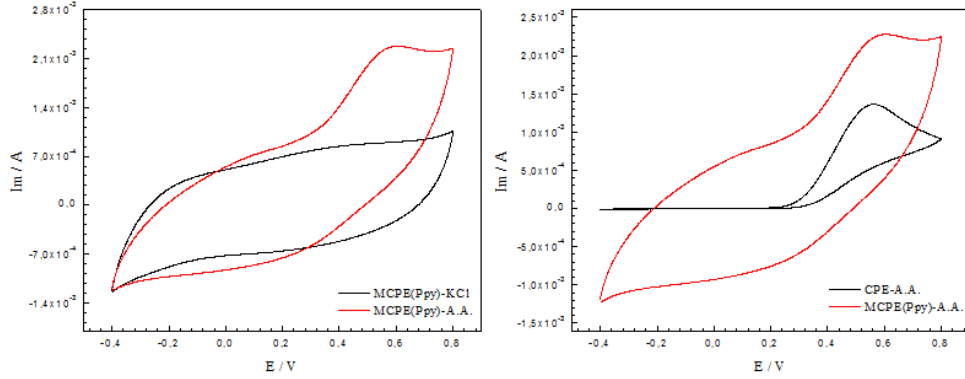
Şekil 4.35. CPE 'nin  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, Randless - Sevcik eşitliğinden dolayısıyla 0,5 'den sapmalar meydana gelir. 0,5 'den büyük ise adsorpsiyon küçük ise difüzyon kontrollüdür. Şekil 4.35 verilen  $\log I_p / \log v$  grafiğinin eğimi 0,173 olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu ispatlanmaktadır.

#### 4.4.1.3. MCPE(Ppy) 'da Askorbik Asit Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

MCPE(Ppy) 'ın askorbik asite duyarlılığını belirlemek amacıyla askorbik asit varlığında voltamogramlar alındı. Bu amaçla, 0.1 M KCl 'de ve pH 4 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde -0.4 V ve +0.8 V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı.



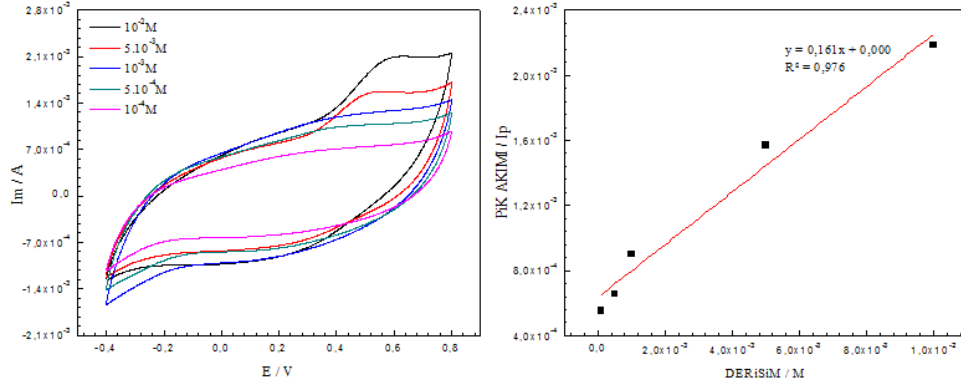


Şekil 4.36. 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisinde MCPE 'nin dönüşümlü voltamogramları ve CPE ile kıyaslanması

Şekilde görüldüğü gibi 0.1 M KCl ortamında herhangi bir pik gözlenmezken  $10^{-2}$  M Askorbik asit içeren çözeltide MCPE 'de +0.4V ile +0.7V arasında yükseltgenme pikine rastlandı. Bu da MCPE 'un askorbik asit varlığını tespit etmede kullanılabileceğini göstermiştir. Aynı çözeltide aynı koşullar altında CPE ve MCPE voltamogramlarının arasındaki fark şekilde görülmektedir. MCPE de polimerden kaynaklı olduğu düşünülen kayma mevcuttur. MCPE 'nin CPE 'ye kıyasla daha yayvan ve yüksek pik akımına sahiptir. Yüksek pik akım değeri MCPE 'nin duyarlılığının ve seçiciliğinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Yapılan geri taramada ise belirgin bir indirgenme piki gözlemlenmemiştir. Bu sonuç askorbik asidin MCPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olmadığını göstermektedir.

#### 4.4.1.3.1. Askorbik Asit Ortamında MCPE(Ppy) ile Derişim Çalışmaları

5 farklı pH 4 olan askorbik asit çözeltisi derişiminde, -0.4 V ve +0.8 V arasında, 100 mV/s tarama hızında MCPE 'de derişim çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi.

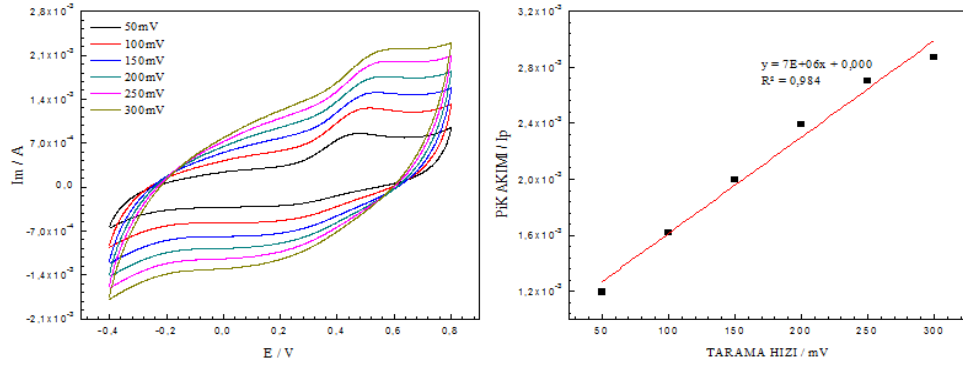


Şekil 4.37. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde 0.1 M KCl + askorbik asit çözeltisinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı

MCPE' un  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık 0.1 M KCl içinde hazırlanan askorbik asit çözeltilerinde 15 dakika bekletildikten sonra 100 mV/s tarama hızında alınan pik akımları şekilde görülmektedir. Dönüşümlü voltomogramlarda görüldüğü üzere MCPE' nin  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M askorbik asit çözeltileri içerisinde herhangi pik akımı görülmemektedir.  $10^{-2}$  M da ise en yüksek pik akım değerine sahiptir. Grafikte ise derişime karşı değerleri grafiğı geçirilmiş ve eğimin 0,976 olduğu hesaplanmıştır. Bu değer bize derişimle doğru orantılı olarak pik akımının arttığını gösterdi.

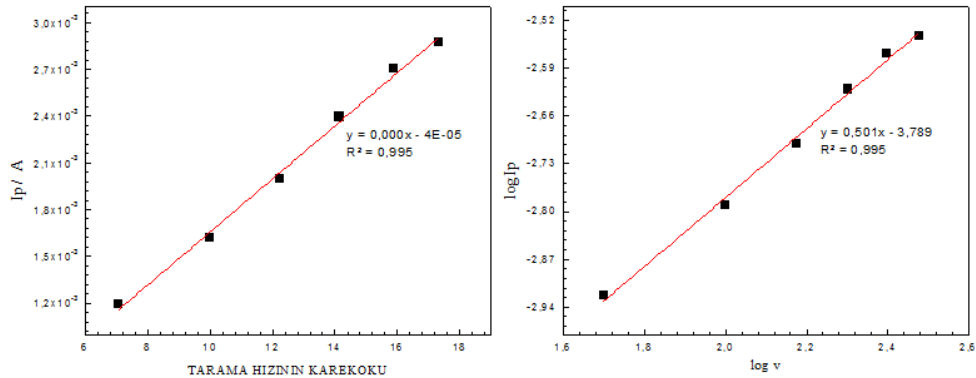
#### 4.4.1.3.2. MCPE(Ppy) 'da Askorbik Asit Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi

Askorbik asit çözeltisinde pH 4 'de 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE,  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 6 farklı tarama hızında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.38 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.38. MCPE 'nin Askorbik asit çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiği

50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin daha pozitifte kaydığı görülmüştür. Bu sonuç elektrot reaksiyonunun tersinir olmadığına bir göstergesidir. Askorbik asidin MCPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının olmadığını gösterir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.



Şekil 4.39. MCPE' nin  $10^{-2}$  M Askorbik asit + 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

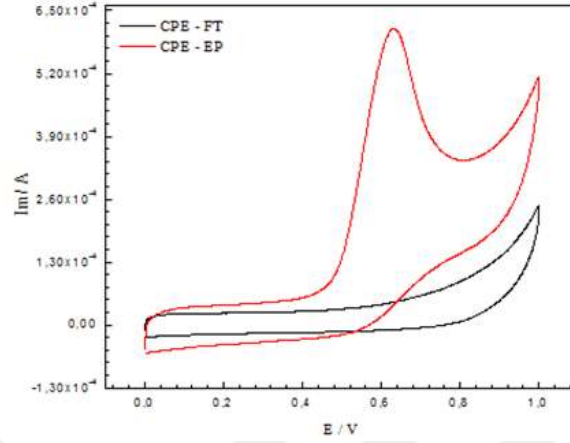
Askorbik asitin MCPE yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise grafiğinin eğimi 0,5 'den büyük, difüzyon kontrollü ise 0,5 'den küçüktür. Şekil 4.39 verilen  $\log I_p / \log \nu$  0,5 olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollüdür.

#### 4.4.2. Etilparaben Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler

Etilparaben (EP) 'in elektrokimyasal testleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile için 3 elektrot sisteminden yararlanılarak yapıldı. Çalışma elektrodu olarak CPE ve polipirol ve polianilinle modifiye elektrot, referans elektrot Ag / AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. CV deneylerinde, maddeler destek elektrolit olarak seçilen 0.1 M KCl çözeltilerinde hazırlandı. Farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alınarak yükseltgenme indirgenme potansiyeli ve sistemin potansiyel aralıkları belirlendi.

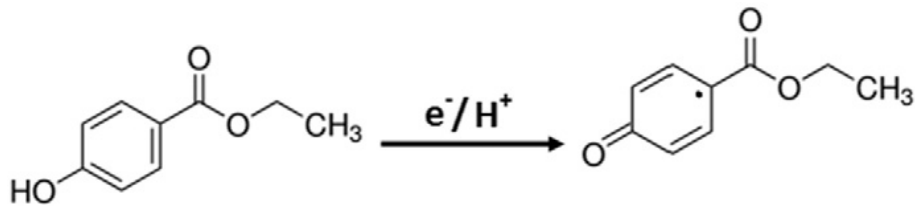
##### 4.4.2.1. CPE ile Etilparaben Varlığının Tespiti

Etilparabenin suda çözünürlüğü olmadığı için bu testler fosfat tamponu ortamında gerçekleştirildi. Etilparaben tayini için geliştirilen elektrotların duyarlılığını belirlemek amacıyla etilparaben varlığında ve fosfat tamponu ortamında alınan voltamogramlar karşılaştırıldı. Etilparabenin pik akım davranışlarını incelenmek için elektrokimyasal davranışları incelenmeden önce çalışma ortamı için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Bu amaçla, 0.05 M fosfat tamponu ve  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu ortamında CPE yüzeyinde 0 V ve +1 V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramları alındı (Şekil 4.40).



Şekil 4.40. CPE 'nin 0.05 M Fosfat tamponu ve ortamlarında alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

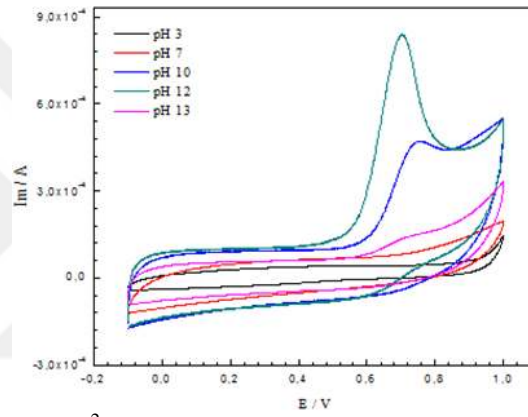
Belirlenen potansiyel aralığında şekilden görülmekte olduğu gibi 0.05 M fosfat tamponunda herhangi bir pik akım değerine rastlanmadı.  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu içeren çözeltide CPE 'de +0.5 V ile +0.8 V arasında yükseltgenme pikine rastlandı. Şekil 4.40 incelendiğinde görülen bu pik etilparabenden kaynaklanmaktadır. Böylece, CPE 'un etilparaben içeren ortama duyarlı olduğu belirlenmiştir. Yapılan geri taramada belirgin bir indirgenme piki gözlemlenmedi. Bu sonuç etilparabenin CPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olmadığını düşündürdü. Sonrasında yapılan tarama hızı çalışmalarında sistemin tersinirliği açıklanmıştır.



Şekil 4.41. Etilparabenin yükseltgenme mekanizması

#### 4.4.2.1.1. Etilparaben Ortamında pH Çalışmaları

Etilparabenin uygun çalışma pH 'ını dönüşümlü voltamogram çalışmalarında belirlemek amacıyla çözeltinin farklı pH 'larda voltamogramları alınarak pik akım değerleri incelenmiştir. Şekil 4.42 'de CPE 'nin 100 mV/s tarama hızında -0,1 ile +1 V olarak belirlenen çalışma aralığında  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu içeren çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları görülmektedir. Daha sonra yapılan çalışmalar belirlenen bu pH ortamında gerçekleştirilmiştir.

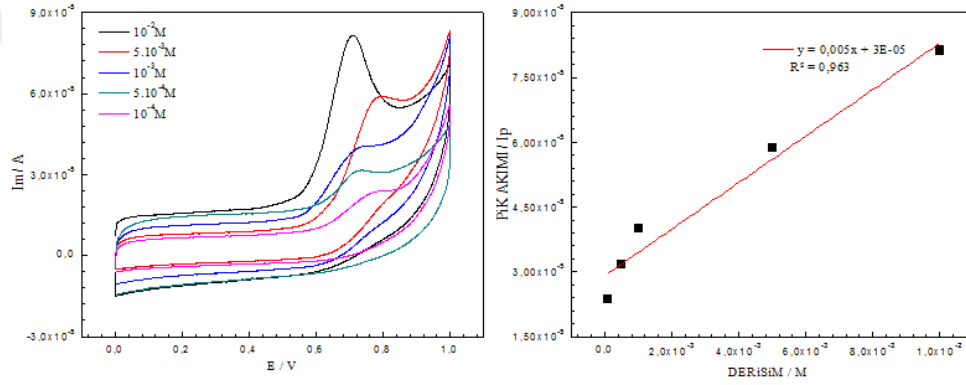


Şekil 4.42. CPE 'nin  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

pH 'ın pik akımına olan etkisini incelemek için pH 3, 7, 10, 12 ve 13 olan  $10^{-2}$  M etilparaben içeren ortamlarda 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle ayrı ayrı voltammogramları alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi. Şekilde görüldüğü CPE yüzeyinde 6 farklı pH 'da yapılan çalışmalar sonucu elde edilen oksidasyon pikinin keskin ve en yüksek olduğu değer pH 12 olan etilparaben çözeltisidir.

#### 4.4.2.1.2. Etilparaben Derişiminin Etkisi

Yapılan pH çalışmaları sonucunda en iyi çıkan pik akım değeri olan pH 12 'ye ayarlanmış, 0.05 M fosfat tamponu ortamında hazırlanan  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık EP çözeltilerinde 0 ile +1 V çalışma aralığında 100 mV/s tarama hızında CPE 'de derişim çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 4.43).

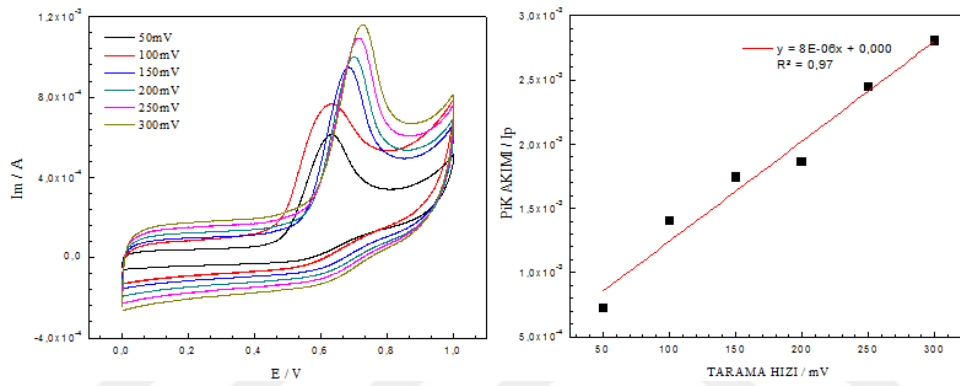


Şekil 4.43. CPE 'nin Etilparaben çözeltileri içerisinde farklı derişimlerde alınan voltamogramları ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

15 dakika şartlandırma ile 5 farklı derişimde EP varlığında dönüşümlü voltamogramlarında elde edilen pik akım değerleri şekildeki gibidir. CV sonucuna göre CPE 'de en düşük pik akımı  $10^{-4}$  M da, en yüksek pik akımı ise  $10^{-2}$  M 'lık etilparaben çözeltilerinde elde edilmiştir. Artan derişimle pik akımlarıda doğrusal olarak pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Derişime bağlı olarak pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde  $R^2$  değerinin 0,963olması bize lineer bir artış olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.2.1.3. Etilparaben'e Tarama Hızının Etkisi

Etilparaben çözeltisinde pH 12 'de 15 dk boyunca şartlandırılan CPE,  $10^{-2}$  M EP + 0,05M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s 'lik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.44 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.

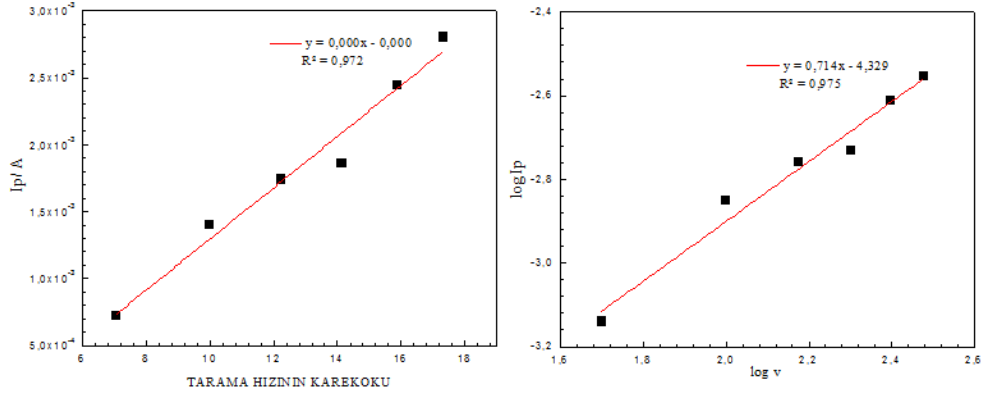


Şekil 4.44. CPE 'nin Etilparaben çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları

50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin daha pozitif kaydıği görülmüştür. Bu sonuç elektrot reaksiyonunun tersinir olmadığı bir göstergesidir.

Etilparaben'in elektrot yüzeyinde adsorplanıp adsorplanmadığını anlamak için, indirgenme veya yükseltgenme pikinden daha negatif veya pozitif potansiyellerde farklı bir pikin gözlenmesidir. Ayrıca, askorbik asidin CPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.



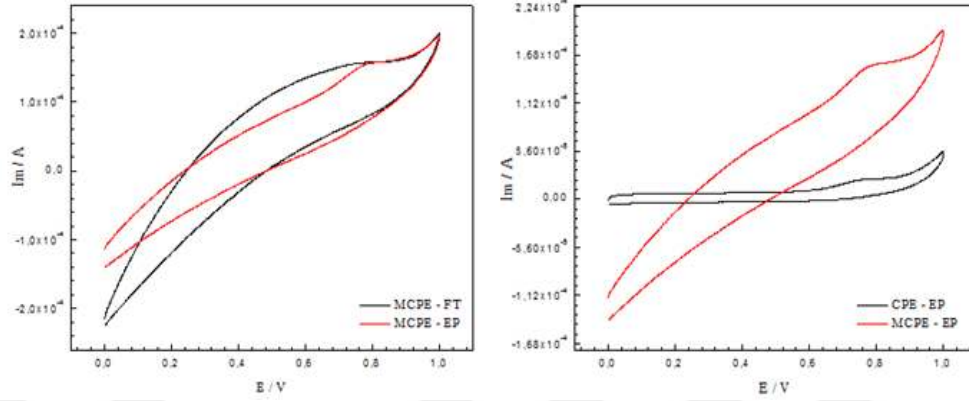


Şekil 4.45. CPE 'nin  $10^{-2}$  M EP + 0.1 M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Randles - Sevcik eşitliği göz önüne alındığında  $\log I_p / \log v$  grafiğinin eğimi 0,714 olması yüzeyde oluşan reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.2.2. MCPE(Pan) 'da Etilparaben Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

MCPE(Pan) 'ın etilparabene duyarlılığını görebilmek amacıyla fosfat tamponunda hazırlanan  $10^{-2}$  M 'lık EP varlığında ve fosfat tamponunda elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldı. EP yükseltgenme davranışları CPE 'de belirlenen potansiyel aralığı neticesinde 0 ile +1 V arasında, hem 0.05 M fosfat tamponunda hem de  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisinde pH 12 'de 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltamogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı.



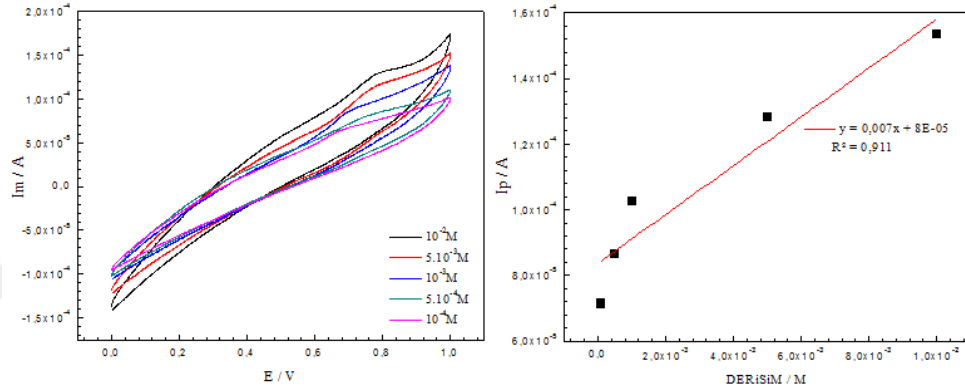
Şekil 4.46. 0.05 M Fosfat tamponu ve  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltilerinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması (100 mV/s)

Şekil 4.46'da görüldüğü gibi 0.05 M fosfat tamponu ortamında akım artışı olmasına rağmen bir pike rastlanmazken etilparaben içeren çözeltide MCPE 'de +0,8 V dolaylarında yükseltgenme pikine rastlandı. Böylece, MCPE 'un etilparaben varlığını tespit etmede kullanılabileceği belirlenmiş oldu. Aynı çözeltide aynı koşullar altında alınan voltamogramlarında MCPE 'nin CPE 'ye kıyasla daha keskin ve yüksek pik akımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum MCPE 'nin CPE 'ye göre duyarlılığının ve seçiciliğinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Yapılan geri taramada ise belirgin bir indirgenme piki gözlemlenmemiştir. Bu sonuç EP 'nin MCPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olmadığını göstermektedir.

#### 4.4.2.2.1. Etilparaben Ortamında MCPE(Pan) ile Derişim Çalışmaları

Çalışmalar sonucu belirlenen pH 12 'e ayarlanmış,  $10^{-2}$  ile  $10^{-4}$  M arası 5 farklı EP ve fosfat tamponu içeren derişimlerde 0 V ve +1 V arasında belirlenen çalışma aralığında, 100 mV/s tarama hızında MCPE 'de derişim çalışmaları

yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi.

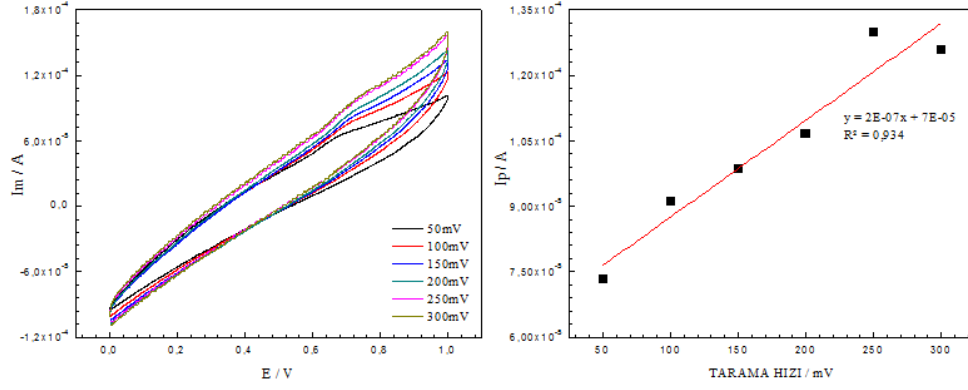


Şekil 4.47. MCPE(Pan) ile farklı derişimlerdeki EP çözeltilerinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

15 dakika bekletme süresiyle  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4} M$  EP varlığında dönüşümlü voltamogramlarda elde edilen pik akımları şekildeki gibidir. Voltamogram sonuçlarına göre MCPE 'de artan derişimle beraber pik akım şiddetinin arttığı görülmektedir. Derişime bağlı olarak pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde  $R^2$  değeri 0,911 'dir ve bu sonuç bize lineer bir artış olduğunu göstermektedir.

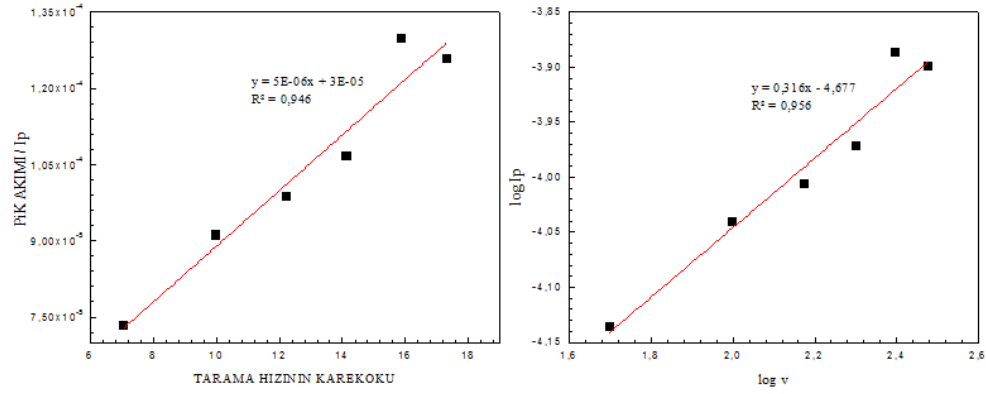
#### 4.4.2.2.2. MCPE(Pan) 'da Etilparaben Çözeltilinde Tarama Hızının Etkisi

Etilparaben çözeltilinde pH 12 'de 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE,  $10^{-2} M$  EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde 6 farklı tarama hızında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.48 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri de artmıştır ancak 250 ve 300 mV/s 'de alınan voltamogramlarda net pik görülmemekle beraber yapıda bozulma olduğu da anlaşılmıştır.



Şekil 4.48. MCPE 'nin etilparaben çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiği

50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarından MCPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının olmadığını gösterir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.

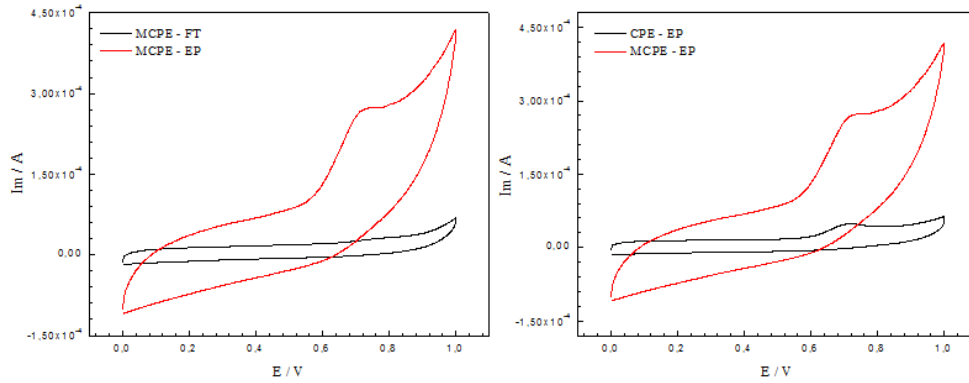


Şekil 4.49. MCPE 'nin  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde alınan CV' lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, Randless - Sevcik eşitliğinden dolayısıyla 0,5 'den sapmalar meydana gelir. 0,5 'den büyük ise adsorpsiyon küçük ise difüzyon kontrollüdür. Şekil 4.49 verilen  $\log I_p / \log v$  grafiğinin eğimi 0,316 olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu ispatlanmaktadır.

#### 4.4.2.3. MCPE(Ppy) 'da Etilparaben Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

MCPE(Ppy) 'ın etilparabene duyarlılığını belirlemek amacıyla etilparaben bulunan ortamda voltamogram çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, 0.05 M fosfat tamponunda ve pH 12 'ye ayarlanmış  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu ile hazırlanan çözeltide 0V ve +1V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı.



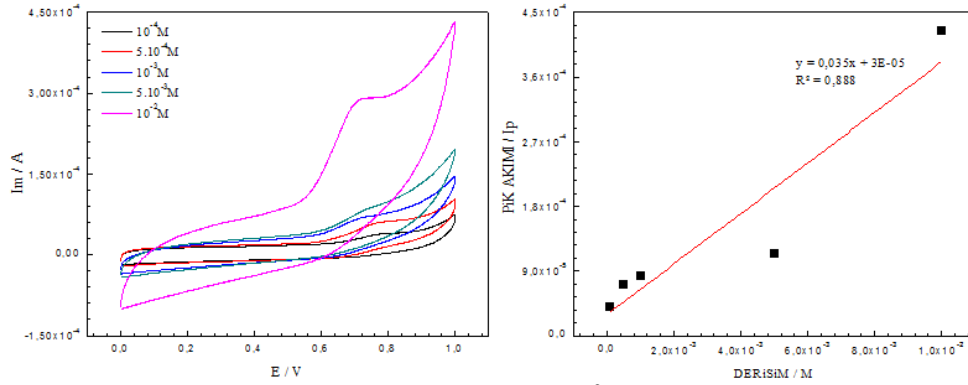
Şekil 4.50. 0.05 M Fosfat tamponu ve  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltilerinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması (100 mV/s)

Şekilde görüldüğü gibi 0.05 M Fosfat tamponunda herhangi bir pik gözlenmezken etilparaben içeren çözeltide MCPE 'de +0.6V ile +0.8V arasında

yükseltgenme pikine rastlandı. Bu da MCPE 'un etilparaben varlığını tespit etmede kullanılabileceğini göstermiştir. Aynı çözeltide aynı koşullar altında CPE ve MCPE voltamogramlarının arasındaki fark şekilde de görülmektedir. MCPE da CPE 'ye kıyasla daha yayvan ve yüksek pik akımına sahiptir. Yüksek pik akım değeri MCPE 'nin duyarlılığının ve seçiciliğinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Yapılan katodik yöndeki taramada ise indirgenme piki gözlemlenmemiştir. Bu sonuç EP 'in MCPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olmadığını göstermektedir.

#### 4.4.2.3.1. Etilparaben Ortamında MCPE(Ppy) ile Derişim Çalışmaları

pH 12 olan etilparaben çözeltisi 5 farklı derişiminde, 0 V ve +1 V arasında, 100 mV/s tarama hızında MCPE 'de derişim çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan yükseltgenme pikleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi.



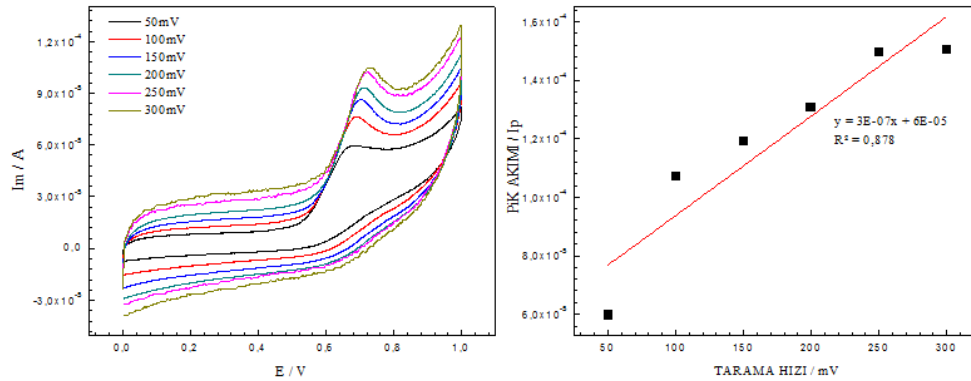
Şekil 4.51. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde  $10^{-2}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu çözeltisinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

MCPE 'un  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık 0.05 M fosfat tamponu içinde hazırlanan EP çözeltilerinde 15 dakika bekletildikten sonra 150 mV/s tarama hızında alınan pik akımları şekilde görülmektedir. Dönüşümlü

voltomogramlarda görüldüğü üzere artan derişim ile pik akım değerinde de artış gözlenmektedir. MCPE'e  $10^{-2}$  M 'lık etilparaben çözeltisi içerisinde en yüksek pik akım değerine sahiptir. Grafikte ise derişime karşı  $I_p$  değerleri grafiğe geçirilmiş ve eğimin 0,888 olduğu hesaplanmıştır. Bu değer bize derişimle doğru orantılı olarak pik akımının arttığını gösterdi.

#### 4.4.2.3.2. MCPE(Ppy) 'da Etilparaben Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi

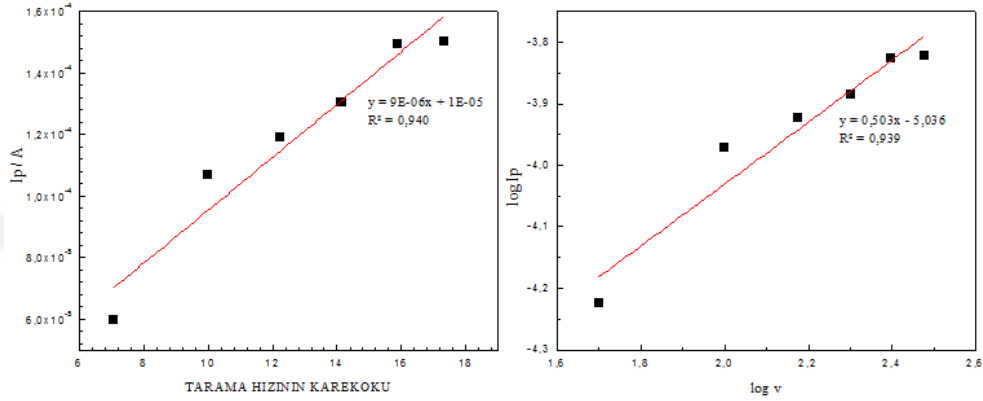
pH 12 'de hazırlanan etilparaben çözeltisinde 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE, 50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.52 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.52. MCPE 'nin EP çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiği

6 farklı tarama hızında,  $5 \times 10^{-3}$  M EP çözeltisinde alınan CV' lerde, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin daha pozitif kaydığı görülmüştür. Bu sonuç elektrot reaksiyonunun tersinir olmadığı bir göstergesidir. Ayrıca tarama hızının akımla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi. Şekil 4.53 'de

gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri de artmıştır ancak 250 ve 300 mV/s 'de alınan voltamagramlarda net pik görülmemekle beraber yapıda bozulma olduğu da anlaşılmıştır.



Şekil 4.53. MCPE' nin  $5 \times 10^{-3}$  M EP + 0.05 M fosfat tamponu içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Etilparaben 'in MCPE yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise grafiğinin eğimi 0,5 'den büyük, difüzyon kontrollü ise 0,5 'den küçüktür. Şekil 4.53'de verilen  $\log I_p / \log v$  ' nin 0,503 olmasından dolayı, yüzeyde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollüdür.

#### 4.4.3. Azorubine Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler

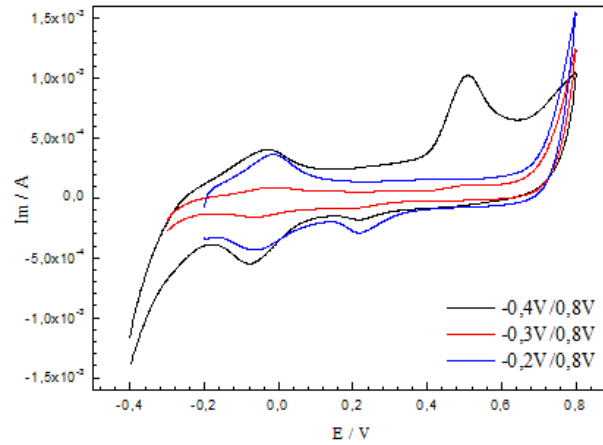
Azorubin (AZO) 'in dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri için elektrokimyasal hücre standı ve hazırlanan çalışma elektrotları, referans elektrot ve karşıt elektrot kullanılarak üçlü elektrot sistemi oluşturuldu. Çalışma elektrodu olarak CPE ve MCPE 'ler, referans elektrot Ag / AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. CV deneylerinde, maddeler destek elektrolit olarak seçilen 0.1 mol/L potasyum klorür çözeltilerinde hazırlandı. Farklı potansiyel aralıklarında



dönüşümlü voltamogramları alındı. Voltamogramlar neticesinde yükseltgenme potansiyeli ve çalışılacak potansiyel aralıkları belirlendi.

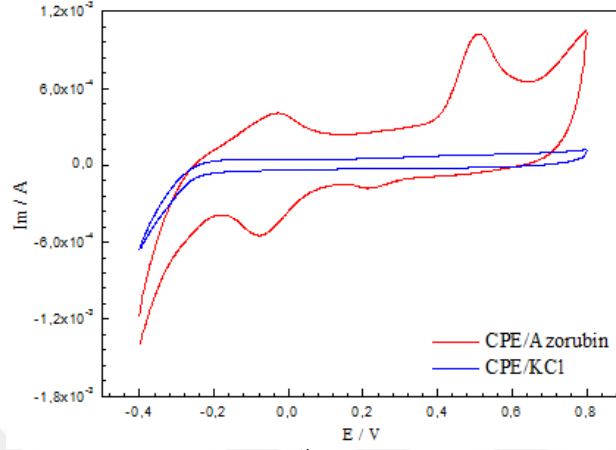
#### 4.4.3.1. CPE ile Azorubin Varlığının Tespiti

AZO tayini için geliştirilen elektrotların duyarlılığını belirlemek amacıyla 0.1 M KCl destek elektrolit ortamında hazırlanan azorubin çözeltisi ve destek elektrolitlerde alınan CV sonuçları karşılaştırıldı. Bu çalışmalar 100 mV/s tarama hızında 15 dk şartlandırma süresiyle ölçümler alındı. AZO maddesinin elektrokimyasal davranışları incelenmeden önce çalışma aralığı tespit edildi (Şekil 4.54).



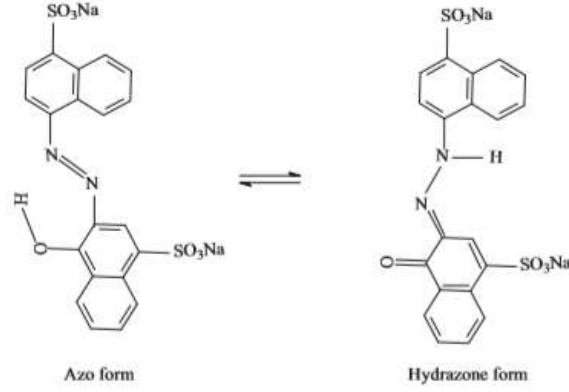
Şekil 4.54. CPE 'nin  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı tarama aralıklarında alınan dönüşümlü voltomogramları(100 mV/s)

Yapılan farklı potansiyel aralıklarındaki CV çalışmalarında -0.2V 'da başlayan tarama hızında 0.5 V dolaylarında çalışmalarda azorubinden kaynaklı olduğu anlaşılan yükseltgenme pikine rastlanmamaktadır. -0.4V 'da başlayan tarama hızında ise bu pik belirgin şekilde görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon kaynaklı olduğu düşünülmekte yapılan çalışmalarda da bu desteklenmektedir. Çalışma aralığı da -0.4 ile +0.8 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.55. CPE 'nin 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

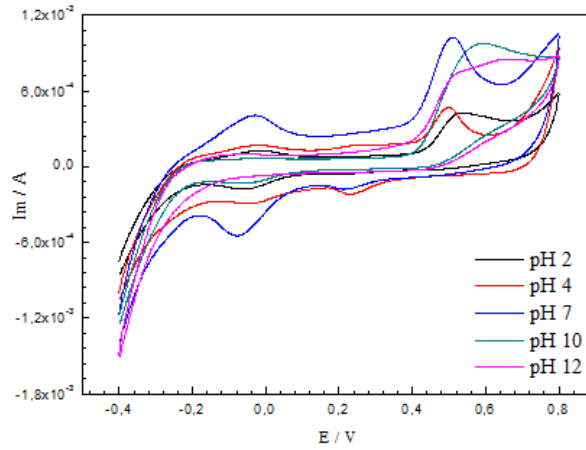
Şekilde görülmekte olduğu gibi CPE 'de belirlenen potansiyel aralığında 0.1 M KCl çözücü ortamında herhangi bir yükseltgenme indirgenme pikine rastlanmazken,  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl içeren çözeltide +0.4 V ile +0.6 V arasında yükseltgenme pikine rastlandı. Şekil 4.55 incelendiğinde voltomogramlarda görülen bu pik azorubinden kaynaklanmakta olduğu anlaşılmıştır. Böylece, CPE 'un azorubin ortamına duyarlı olduğu belirlenmiştir. Anodik ve katodik yönde yapılan taramada indirgenme pikide gözlemlendi. Bu da CPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olduğunu düşündürdü. Sonrasında yapılan tarama hızı çalışmalarında sistemin tersinirliği açıklanmıştır.



Şekil 4.56. Azorubine reaksiyon mekanizması

#### 4.4.3.1.1. Azorubinde pH Çalışmaları

CPE 'un azorubin içeren ortama pH 'ın etkisini belirlemek amacıyla çözeltinin farklı pH 'larda voltamogramları alınarak pik akım değerleri incelenmiştir. Şekil 4.57 'de CPE 'nin 15 dk bekleme süresiyle 100 mV/s tarama hızında -0.4 V ile +0.8 V olarak belirlenen çalışma aralığında  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda çözeltiler hazırlanılarak yapılan dönüşümlü voltomogramları çalışmaları görülmektedir.

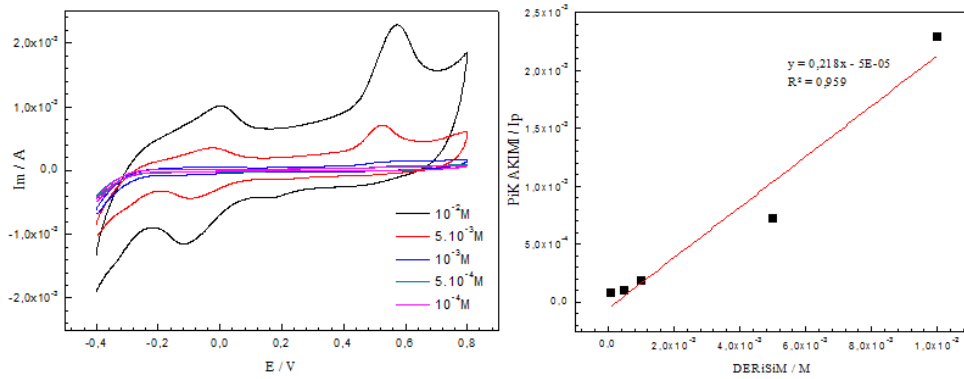


Şekil 4.57. CPE 'nin  $10^{-2}$  M AZO + 0.1M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

pH 'ın pik akımına olan etkisini incelemek için pH 'ları 2, 4, 7, 10 ve 12 olan  $10^{-2}$  M 'lık Azo çözeltilerinde ayrı ayrı voltammogramları alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi. Şekilde görüldüğü üzere CPE yüzeyinde 5 farklı pH 'taki KCl destek elektolit ve AZO ortamında yapılan deneylerde elde edilen voltammogramlarda pH 7 olan ortamda azorubine ait oksidasyon pikinin daha yüksek akıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalar bu pH ortamında gerçekleştirilmiştir.

#### 4.4.3.1.2. Azorubin Derişiminin Etkisi

Yapılan çalışmalar ışığında pH 7 'e ayarlanmış, 0.1 M KCl destek elektrolit ortamında hazırlanan 5 farklı derişimde ve belirlenen çalışma aralığında 100 mV/s tarama hızında CPE 'de derişim çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltammogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 4.58).



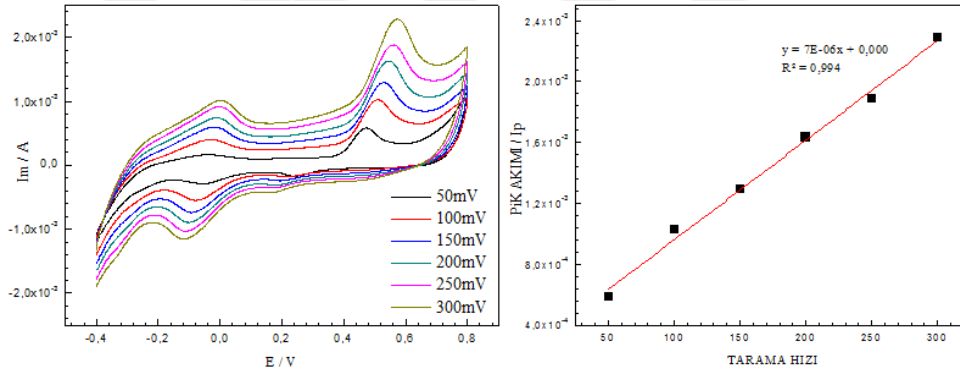
Şekil 4.58. CPE 'nin Azorubin çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltomogramlar

15 dakika bekletme süresiyle  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M azorubin varlığında dönüşümlü voltomogramlarda elde edilen pik akımları şekildeki gibidir. CV sonucuna göre CPE 'de en düşük pik akımı  $10^{-4}$  M da, en yüksek pik akımı ise

$10^{-2}$  M 'lık azorubin çözeltisinde elde edilmiştir. Derişime bağı olarak pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde  $R^2$  değeri 0,959 'dur ve bu değerin 1' e yakın olması derişimin artmasıyla pik akım değerlerinde lineer bir artış olduğunu göstermiştir.

#### 4.4.3.1.3. Azorubin Tarama Hızının Etkisi

Azorubin çözeltisinde pH 7 'de 15 dk boyunca şartlandırılan CPE,  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s 'lik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.59 'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaştığı görülmüştür.

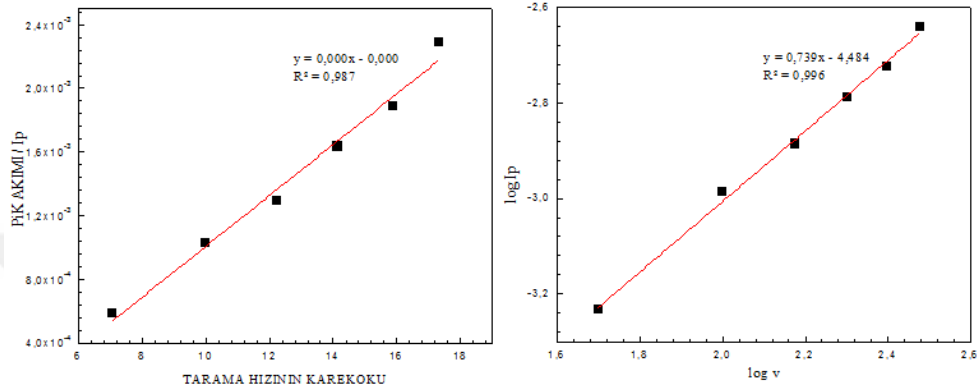


Şekil 4.59. CPE 'nin AZO içeren ortamda farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiği

50 - 300 mV/s arasında 6 farklı tarama hızından alınan CV 'lerde, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin daha pozitif kaydığı görülmüştür.

Azorubin elektrot yüzeyinde adsorplanıp adsorplanmadığını anlamanın yolu, indirgenme veya yükseltgenme pikinden daha negatif veya pozitif potansiyellerde farklı bir pikin gözlenmesidir. CPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının olduğunu gösterdi. Ayrıca, azorubinin CPE

yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.



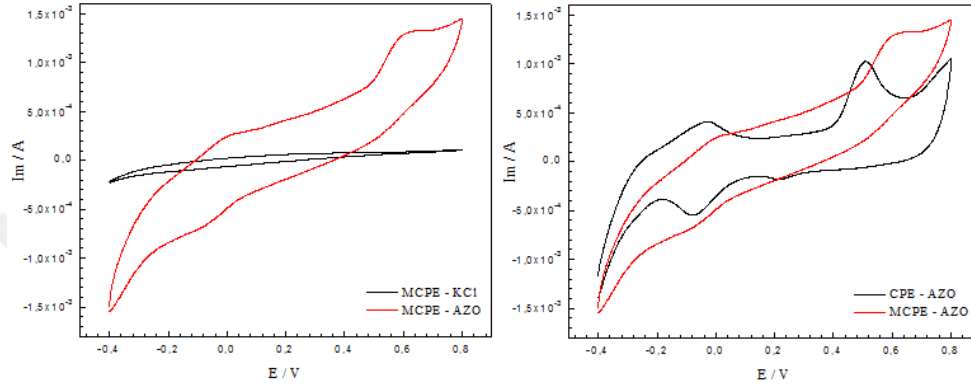
Şekil 4.60. CPE 'nin  $10^{-2}$  M AZO + 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p/v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, Randless - Sevcik eşitliğinden dolayısıyla 0,5 'den sapmalar meydana gelir. 0,5 'den büyük ise adsorpsiyon küçük ise difüzyon kontrollüdür. Şekil 4.60 'da çizilen grafiklerin ışığında sistemin tersinir olduğu ve eğimin 0,739 olduğu görülmekte bu da yüzeyde oluşan reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu ispatlamaktadır. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değeri yani 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir.

#### 4.4.3.2. MCPE(Pan) 'da Azorubin Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

MCPE(Pan) 'ın azorubin duyarlılığını görebilmek amacıyla azorubin varlığında ve azorubinsiz ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar karşılaştırıldı. AZO davranışları CPE 'de belirlenen potansiyel aralığı neticesinde hem 0.1 M KCl,

hem de  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde pH 7 'de 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı.



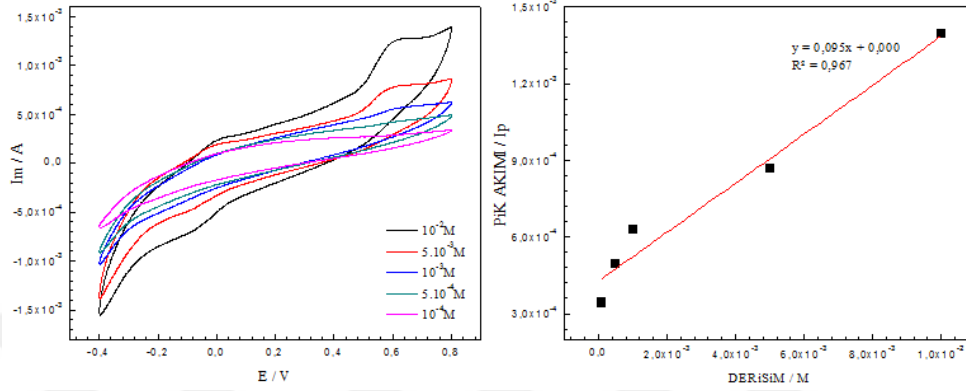
Şekil 4.61. 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları ve CPE ile kıyaslanması

Şekil 4.61 'da görüldüğü gibi 0.1 M KCl ortamında herhangi bir pike rastlanmazken AZO içeren çözeltide MCPE 'de +0.6 V dolaylarında yükseltgenme pikine rastlandı. Böylece, MCPE 'un AZO varlığını tespit etmede kullanılabileceği belirlendi ancak aynı koşullar altında CPE 'de alınan CV 'de MCPE 'ye kıyasla daha net pik akımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum modifikasyon sebebi ile kullanılan polianilin'in yüksek iletkenliğe sahip olmasından dolayı pik akım değerindeki artışından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca MCPE yüzeyinde indirgenme pikinin varlığında reaksiyonunun tersinir olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.3.2.1. Azorubin Ortamında MCPE(Pan) ile Derişim Çalışmaları

Çalışmalar sonucu belirlenen pH 7 'e ayarlanmış,  $10^{-2}$  ile  $10^{-4}$  M arası 5 farklı AZO ve KCl içeren derişimlerde -0,4 V ve +0,8 V arasında belirlenen çalışma aralığında, 100 mV/s tarama hızında MCPE 'de derişim çalışmaları

yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi.



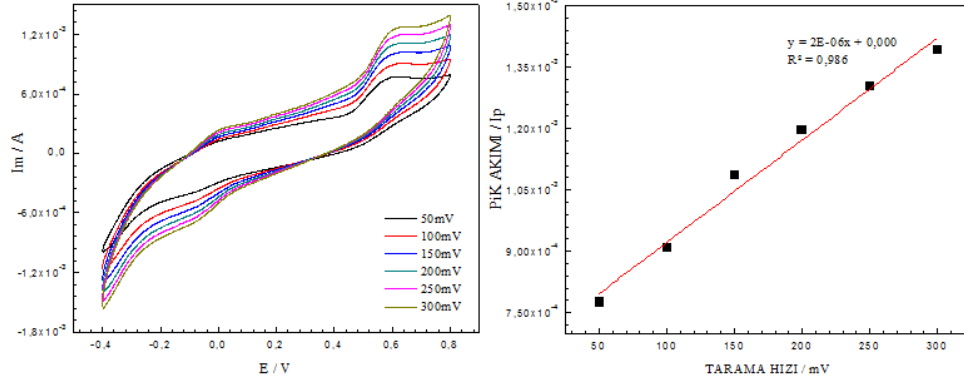
Şekil 4.62. MCPE(Pan) ile farklı derişimlerdeki AZO çözeltilerinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

15 dakika bekletme süresiyle  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M AZO varlığında dönüşümlü voltamogramlarda elde edilen pik akımları şekildeki gibidir. Voltamogram sonuçlarına göre MCPE 'de artan derişimle beraber pik akım şiddetinin arttığı görülmektedir. Derişime bağlı olarak pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde  $R^2$  değeri 0,967 'dir ve bu sonuç bize lineer bir artış olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.3.2.2. MCPE(Pan) 'da Azorubin Çözeltilisinde Tarama Hızının Etkisi

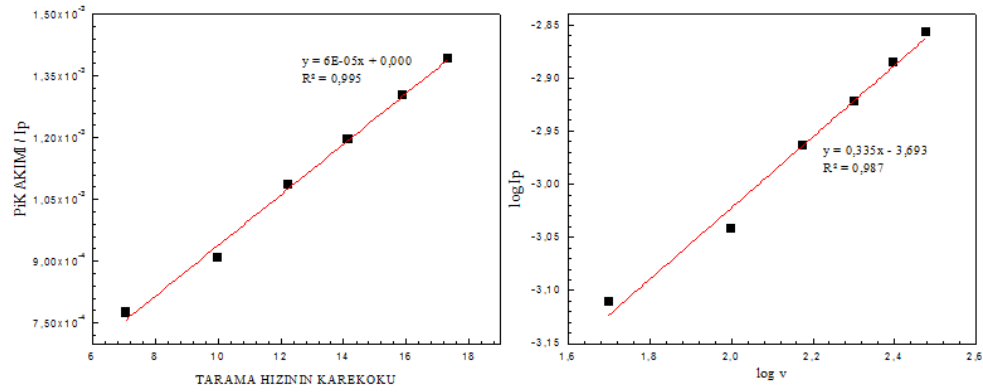
Azorubin çözeltilisinde pH 7 'de 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE,  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.63 'de gösterilmiştir. Çalışmalar sonucu tarama hızı arttıkça oksidasyon akım değerleri de artmıştır.





Şekil 4.63. MCPE 'nin Azorubin çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiği

50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarından MCPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında azorubin piki dışında da bir ön pik görülmesi elektrot reaksiyonunda kuvvetli olduğunu gösterir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.

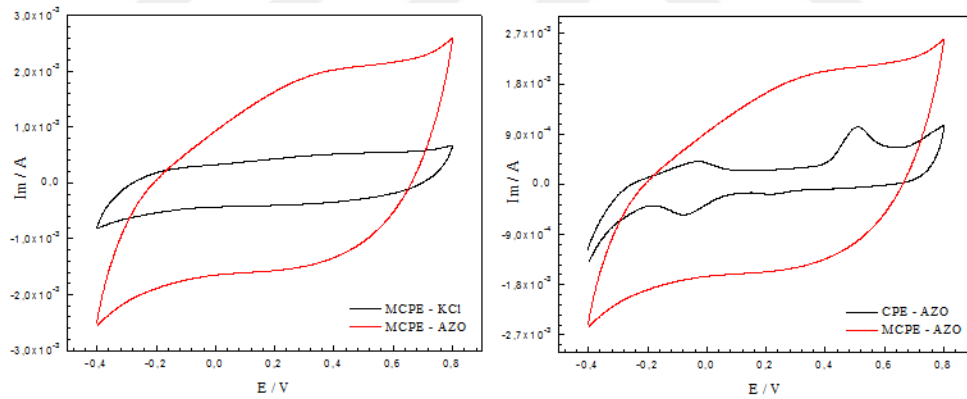


Şekil 4.64. MCPE 'nin 10<sup>-2</sup> M AZO + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Randles eşitliğinden dolayı,  $\log I_p / \log v$  grafiği incelendiği zaman eğimin 0,335 olduğu ve bu sebeple, MCPE yüzeyinde oluşan reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu ispatlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değeri 0,995 yani 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir.

#### 4.4.3.3. MCPE(Ppy) 'da Azorubin Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

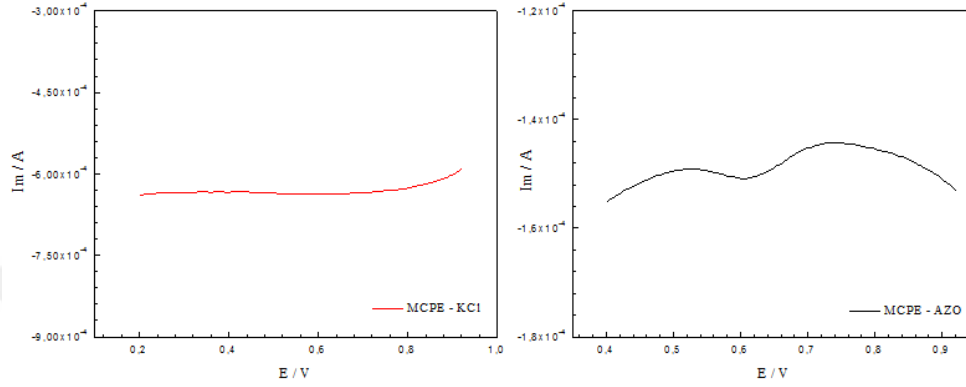
MCPE(Ppy) 'ın azorubin duyarlılığını belirlemek amacıyla voltamogram çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, 0.1 M KCl ve pH 7 'ye ayarlanmış  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl ile hazırlanan çözeltide -0.4 V ile +0.8 V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltamogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı.



Şekil 4.65. 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M AZO + 0,1 M KCl çözeltilerinde MCPE 'nin dönüşümlü voltamogramları ve CPE ile kıyaslanması

Şekil 4.65 'de 0.1 M KCl destek elektrolitinde herhangi bir pik gözlenmezken azorubin içeren MCPE 'de yüksek ve geniş bir akım şiddeti görülmektedir. Bu da MCPE 'un içeriğindeki polipirolün iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. MCPE 'nin duyarlı olup olmadığını net anlamak için daha

hassas bir ölçüm olan kare dalga voltametri ile katodik yönde tarama yapıldı (Şekil4.66).

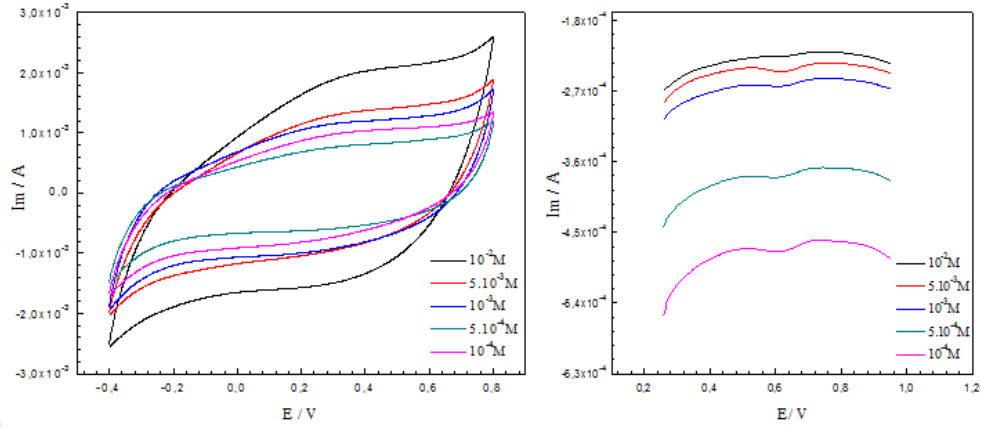


Şekil 4.66. 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltilerinde MCPE'nin kare dalga voltamogramları

Kare dalga voltametri yöntem parametreleri, sinyal genliği 0.05 V ve sinyalin frekansı 50 Hz olarak belirlendi. 0,1 M KCl ortamında ve pH 7 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltileri içerisinde belirlenen potansiyeller aralığında katodik yönde taramalar yapılarak indirgenme pikleri alınarak gerçekleştirildi. Şekilde de görüldüğü gibi 0.1 M KCl içerisinde alınan ölçümde herhangi bir pik görülmezken,  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramda daha yüksek akımda AZO 'ya ait pik görülmektedir.

#### 4.4.3.3.1. Azorubin Ortamında MCPE(Ppy) ile Derişim Çalışmaları

pH 7 olan azorubin çözeltisi 5 farklı derişiminde, MCPE 'de derişim çalışmaları CV ve SWV yöntemleri uygulanarak yapılmıştır. Yapılan derişim çalışmalarından elde edilen voltamogramlar Şekil 4.67 'de gösterilmektedir.

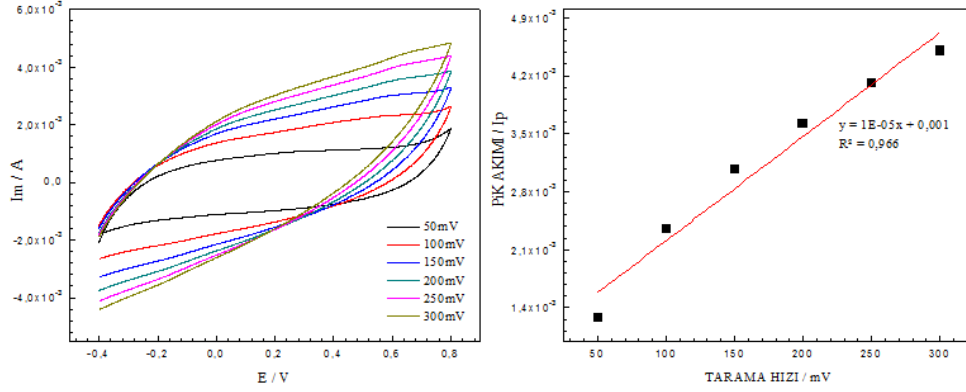


Şekil 4.67. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde  $10^{-2}$  M AZO + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan CV ve SWV 'leri

MCPE' un  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık 0,1 M KCl ile hazırlanan AZO çözeltilerinde 15 dakika bekletildikten sonra CV için, 150 mV/s tarama hızında SWV için, 35 Hz frekansa alınan pik akımları şekilde görülmektedir. Her iki yöntem içinde yapılan çalışmalar sonucu voltamogramlarda derişimin artmasına bağlı olarak pik akım pik akım değeri de artış gözlenmektedir.

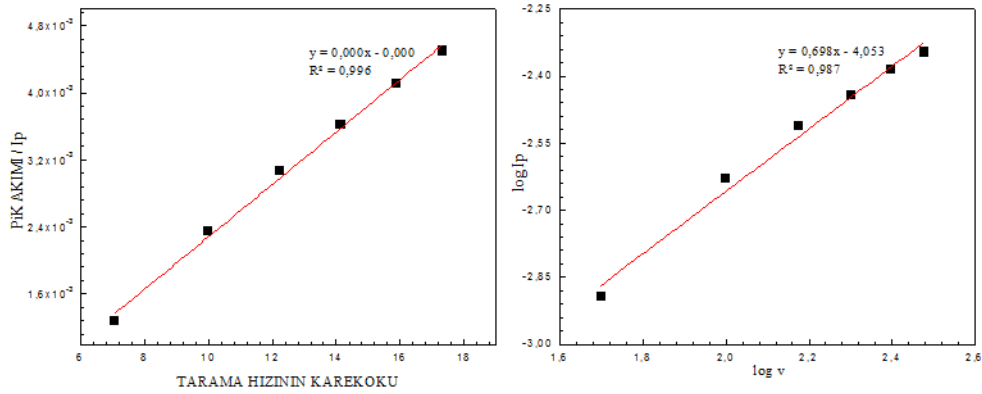
#### 4.4.2.3.2. MCPE(Ppy) 'da Azorubin Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi

pH 7 'de hazırlanan azorubin çözeltisinde 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE, 50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.68 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değeri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.68. MCPE 'nin AZO çözeltisi içerisinde CV de farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızının pik akımına karşı grafiği

6 farklı tarama hızında,  $10^{-2}$  M AZO çözeltisinde alınan CV' lerde, tarama hızının akımla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi. Şekil 4.69 'de gösterilmiştir.

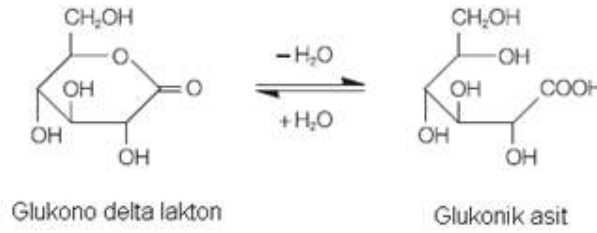


Şekil 4.69. MCPE' nin  $10^{-2}$ M AZO + 0.1 M KCl içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p/v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Grafikte görüldüğü üzere tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değerinin 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir.  $\log I_p / \log v$  grafiğinde eğim 0,698 'dir. Maddenin elektrot yüzeyindeki reaksiyonu Randless - Sevcik eşitliğinden yola çıkarak, eğim 0,5 'den büyük olduğu için adsorpsiyon kontrollüdür denebilmektedir.

#### 4.4.4. Glukanodeltalakton Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler

Glukanodeltalakton (GDL) 'in dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri için çalışma elektrodları, referans elektrot ve karşıt elektrot kullanılarak üç elektrot sistemi oluşturuldu. Çalışma elektrodu olarak CPE ve polipirrol ve polianilinle modifiye elektrot, referans elektrot Ag / AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. CV deneylerinde, maddeler destek elektrolit olarak seçilen 0,1 mol/L potasyum klorür çözeltilerinde hazırlandı. Farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Voltamogramlar neticesinde yükseltgenme indirgenme potansiyelleri, pik akım değerleri ve çalışılacak potansiyel aralıkları belirlendi.

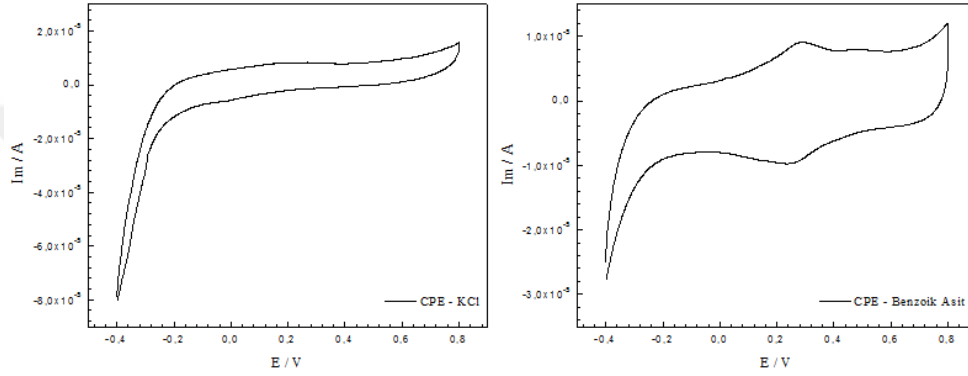


Şekil 4.70. Glukanodeltalaktonun reaksiyon mekanizması (Öztan, 2008)

##### 4.4.4.1. CPE ile Glukanodeltalakton Varlığının Tespiti

Glukanodeltalakton tayini için geliştirilen elektrotların duyarlılığını belirlemek amacıyla Glukanodeltalakton varlığında ve Glukanodeltalakton yokken

elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldı. Glukanodeltalakton yükseltgenme davranışını incelenmeden önce çalışma ortamı için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Bu amaçla, hem destek elektrolit olarak kullanılan 0.1 M KCl 'de hem de  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinin CPE yüzeyinde 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramları alındı (Şekil 4.71).

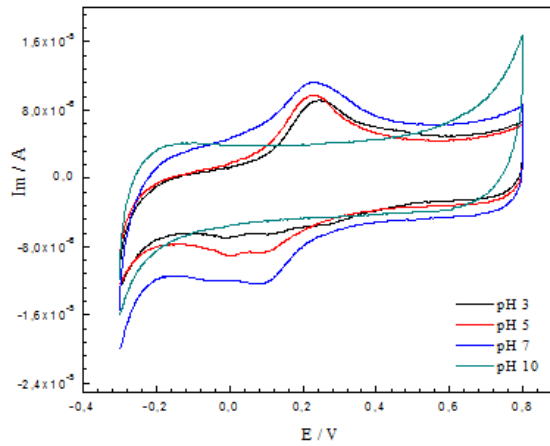


Şekil 4.71. CPE 'nin 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

Şekilden görülmekte olduğu gibi CPE 'da -0.4 V ile +0.8 V potansiyel aralığında 0.1 M KCl çözücü ortamında alınan dönüşümlü voltamogramda herhangi bir yükseltgenme indirgenme pikine rastlanmadı.  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde anodik ve katodik yönde yapılan taramalarda pikler görüldü. Bu pikler otamdaki glukanodeltalaktondan kaynaklı olup, CPE 'un glukanodeltalakton içeren ortama duyarlı olduğu göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda CPE yüzeyinde oluşan indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sistemin tersinir olduğunu göstermektedir ancak yapılan tarama hızı çalışmalarında sistemin tersinirliği hakkında açıklama yapılmıştır.

#### 4.4.4.1.1. Glukanodeltalakton Ortamında pH Çalışmaları

pH 'ın glukanodeltalakton çözeltisine etkisini anlamak amacıyla farklı pH 'larda hazırlanan  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltilerinde çalışma elektrodu olarak kullanılan CPE 'nin 100 mV/s tarama hızında 0 ile +1V çalışma aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile ileri ve geri yönde taramaları yapıldı. Alınan dönüşümlü voltomogramlar Şekil 4.72 'de gösterilmektedir.



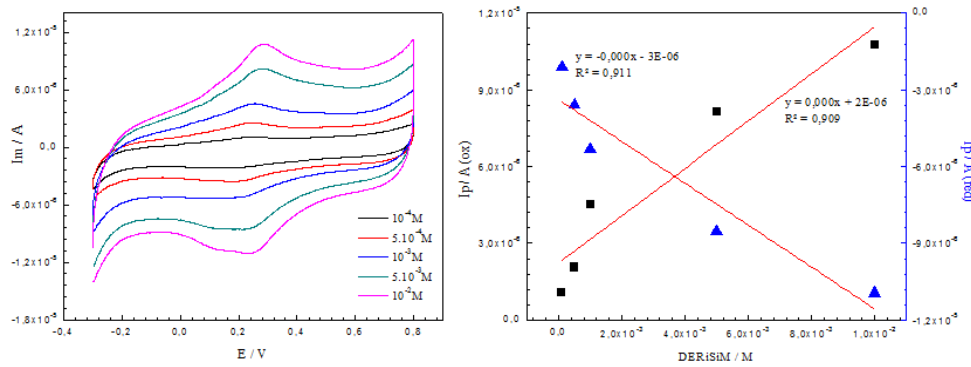
Şekil 4.72. CPE 'nin  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

CPE 'la pH 'ları 3, 5, 7 ve 10 olan  $10^{-2}$  M glukanodeltalakton çözeltilerinde 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle ayrı ayrı voltamogramları alındı. Şekilde görüldüğü üzere CPE 'da4 farklı pH 'taki glukanodeltalakton ortamında yapılan deneylerde elde edilen voltamogramlar değerlendirildiğinde pH 7 olan çözeltide glukanodeltalakton ait indirgenme ve yükseltgenme piklerinin daha belirgin ve keskin aynı zamanda yüksek akıma sahip olduğu anlaşılmış, sonrasında yapılan çalışmalar bu pH ortamında gerçekleştirilmiştir.



#### 4.4.4.1.2. Derişiminin Glukanodeltalakton Üzerine Etkisi

Yapılan çalışmalar ışığında 0.1 M KCl destek elektrolit yardımıyla hazırlanan pH 'ı 7 'ye ayarlanmış 5 farklı derişimde 0 ile +1 V aralığında 100 mV/s tarama hızında CPE 'de derişim çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 4.73).



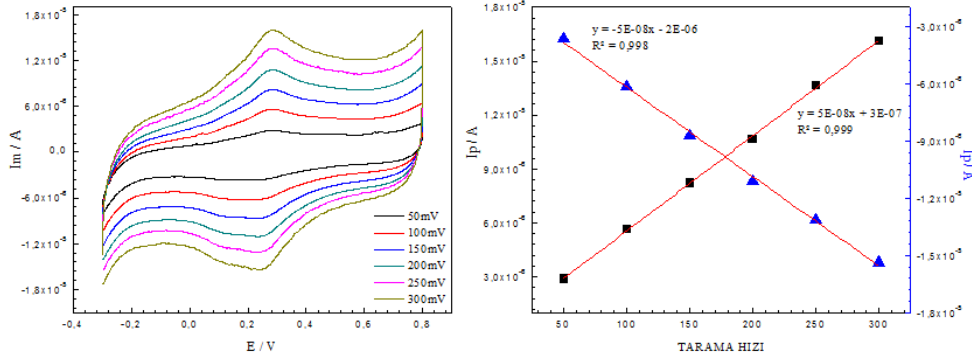
Şekil 4.73. CPE 'nin glukanodeltalakton çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltamogramları ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

15 dakika bekletme süresiyle  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M glukanodeltalakton varlığında dönüşümlü voltamogramlarda elde edilen pik akımları Şekil 4.73 'deki gibidir. Alınan voltamogramlarda CPE 'de en düşük pik akımları  $10^{-4}$  M da, en yüksek pik akım değerleri ise  $10^{-2}$  M 'lık glukanodeltalakton çözeltisinde elde edilmiştir. Derişime bağlı olarak oksidasyon ve redüksiyon pik akım değerleri grafiğe geçirildiğinde her iki  $R^2$  değerlerinin 1'e yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç bize derime bağlı lineer bir artış olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.4.1.3. Tarama Hızının Glukanodeltalakton'a Etkisinin İncelenmesi

Glukanodeltalakton çözeltisinde 15 dk boyunca bekletilen CPE,  $10^{-2}$  M GDL + 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s 'lik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.74 'de

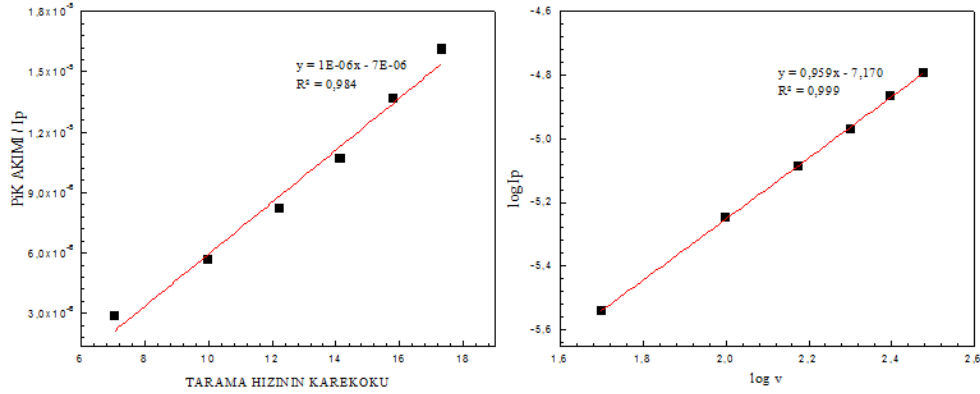
gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.74. CPE 'nin glukanolakton çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve derişime karşı pik akım değerlerinin grafiği

Farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinde herhangi bir kayma görülmemiştir. Bu sonuç elektrot reaksiyonunun tersinir olduğunun bir göstergesidir.

Glukanolaktanın elektrot yüzeyinde adsorplanıp adsorplanmadığını anlamak için, indirgenme veya yükseltgenme pikinden daha negatif veya pozitif potansiyellerde farklı bir pik gözlenmesidir. Glukanolaktanın CPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının olmadığını gösterdi. Ayrıca, glukanolaktanın CPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak log  $I_p$  ye karşı log  $v$  grafikleri çizildi (Şekil 4.75).

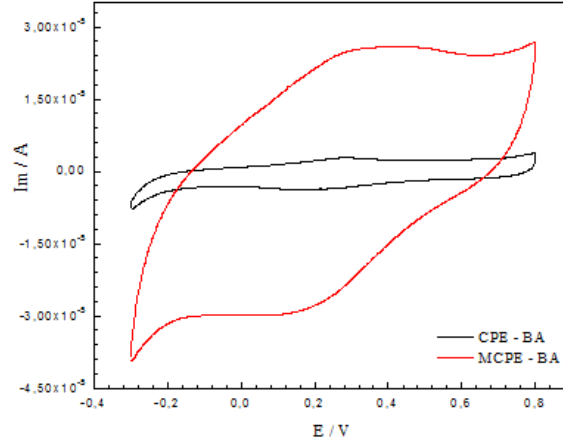


Şekil 4.75. CPE 'nin  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre, Şekil 4.74 'de tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değeri 0,984 yani 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir. Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğinde eğimin 0,959 olduğu görülmüştür. Randless - Sevcik eşitliğinden eğimin 0,5 'den büyük olması sistemin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.4.2. MCPE(Ppy) 'nin CPE 'la Karşılaştırılması ve Glukanodeltalakton Varlığının Tespiti

MCPE(Ppy) 'ın glukanodeltalaktona duyarlılığını belirlemek amacıyla CPE ve MCPE 'nin aynı koşullar altında, glukanodeltalakton çözeltisinde alınan voltamogramları karşılaştırıldı. Bu amaçla, pH 7 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde, -0.3 V 'la +0.8 V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramlar alınarak gerçekleştirildi (Şekil 4.76).

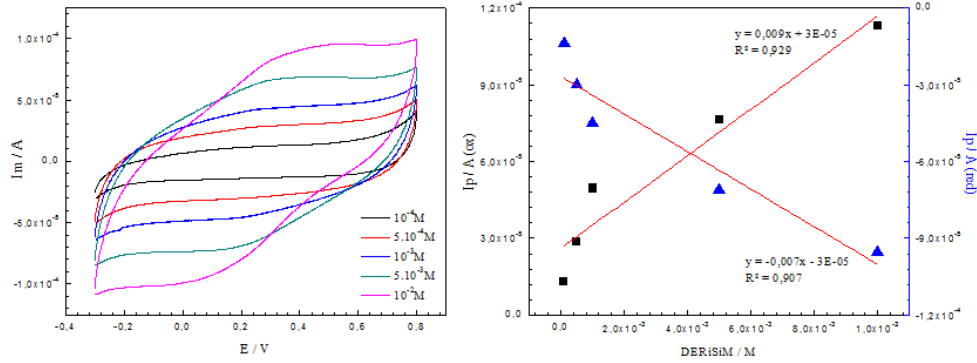


Şekil 4.76.  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde CPE ve MCPE 'nin dönüşümlü voltamogramları

Şekilde görüldüğü gibi CPE 'nin  $10^{-2}$  M glukanolakton çözeltisinde alınan voltamogramlarında görülen ind. ve yük. ait pik akım değerleri MCPE ile kıyaslanmıştır. CPE 'de görülen oksidasyon ve redüksiyon pikleri MCPE 'de de görülmektedir yani MCPE 'deki sistemde tersinirdir. Ancak MCPE 'deki pik akım şiddetinin 0.4 V 'a kaydığı ve daha yüksek olmakla beraber geniş ve yayvan olduğu görülmektedir. Pik potansiyelindeki bu kayma MCPE 'nin modifiyesinde kullanılan polipiroiden kaynaklanmaktadır. Çözeltideki bu pik MCPE 'un glukanolaktonu tespit etmede kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca yüksek pik akım değeri MCPE 'nin duyarlılığının ve seçiciliğinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir.

#### 4.4.4.2.1. Glukanolakton Ortamında MCPE(Ppy) ile Derişim Çalışmaları

MCPE 'de pH 'ı 7 olan glukanolakton çözeltisi ortamında 5 farklı derişimde, -0.3 V ve +0.8 V arasında, 100 mV/s tarama hızında çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan oksidasyon ve redüksiyon pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 7.77).

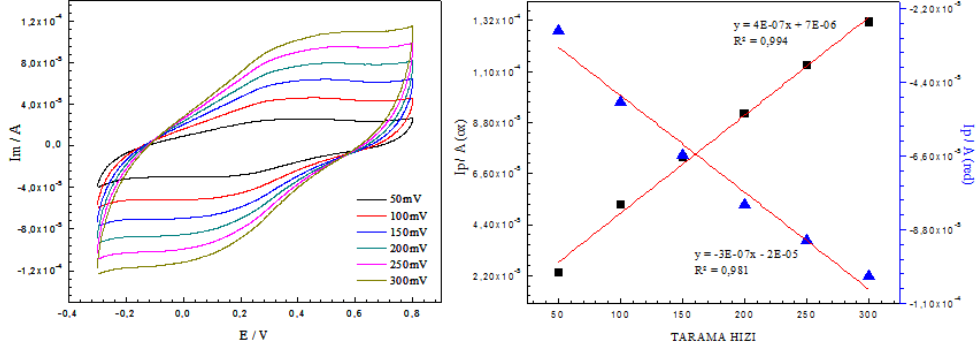


Şekil 4.77. MCPE(Ppy) ile farklı derişimlerde 0.1 M KCl + GDL çözeltilerinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değerleri grafiği

MCPE' nin  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık 0.1 M KCl destek elektrolit içerisinde hazırlanmış ve pH 'ları 7 'ye ayarlanmış glukanoğeltalakton çözeltilerinde 15 dakika bekletildikten sonra 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramları şekilde görölmektedir. Dönüşümlü voltomogramlarda göröldüğü üzere artan derişimle beraber pik akım değerlerinde de artış görölmektedir.  $10^{-2}$  M da ise en yüksek pik akım değerine sahiptir. Derişime karşı oksidasyon ve redüksiyon akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve eğimlerin 0,9 dolaylarında olduğu hesaplanmıştır.

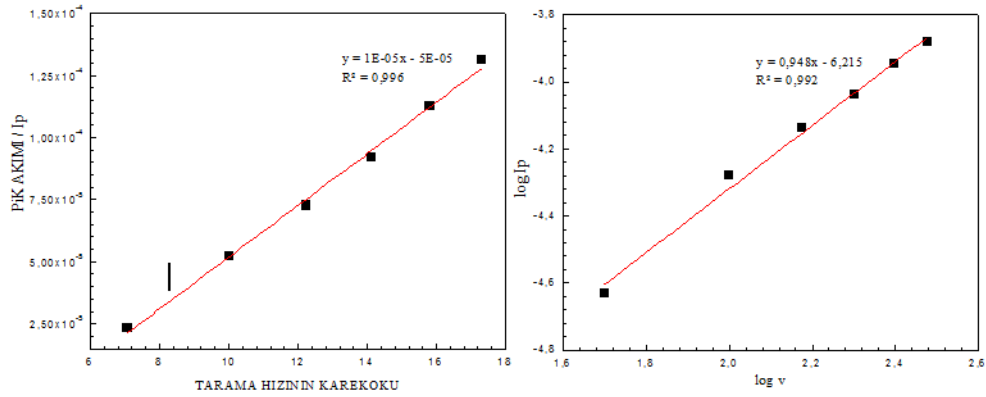
#### 4.4.4.2.2. MCPE(Ppy) 'da Glukanodeltalakton Çözeltilisinde Tarama Hızının Etkisi

Glukanodeltalakton çözeltilisinde pH 7 'de 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE,  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltilisi içerisinde 6 farklı tarama hızında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.78 'de gösterilmiştir. Şekilde göröldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaştığı görölmüştür.



Şekil 4.78. MCPE 'nin glukanolde talakton çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızlarının pik akımlarına karşı grafiği

50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinde artış gözlenmektedir. Artan tarama hızıyla potansiyellerde kayma görülmemektedir buda sistemin tersinir olduğunun göstergesidir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.

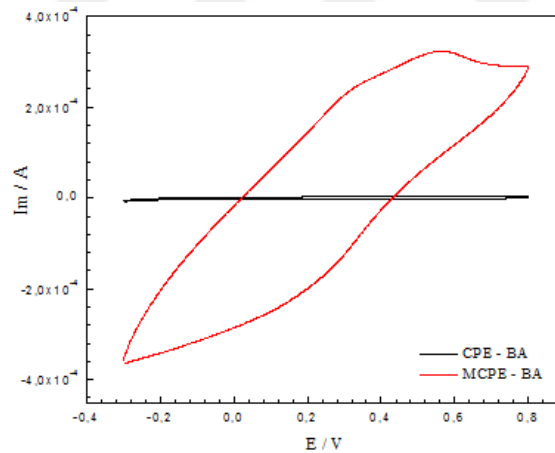


Şekil 4.79. MCPE' nin 10<sup>-2</sup> M GDL + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Elde edilen sonuçlara göre, Şekil 4.79 'de tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değeri 0,996 yani 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir. Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğinde eğimin 0,948 olduğu görülmüştür. Randless - Sevcik eşitliğinden eğimin 0,5 'den büyük olması sistemin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.4.3. MCPE(Pan) 'nin CPE ile Karşılaştırılması ve Glukanodeltalakton Varlığının Tespiti

MCPE(Pan) 'in duyarlılığını belirlemek için CPE ve MCPE 'nin aynı şartlarda glukanolakton çözeltisinde alınan voltamogramları karşılaştırıldı. Bu amaçla, pH 7 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M glukanolakton çözeltisinde, -0.3 V ile + 0.8 V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltamogramlar alınarak gerçekleştirildi(Şekil 4.80).



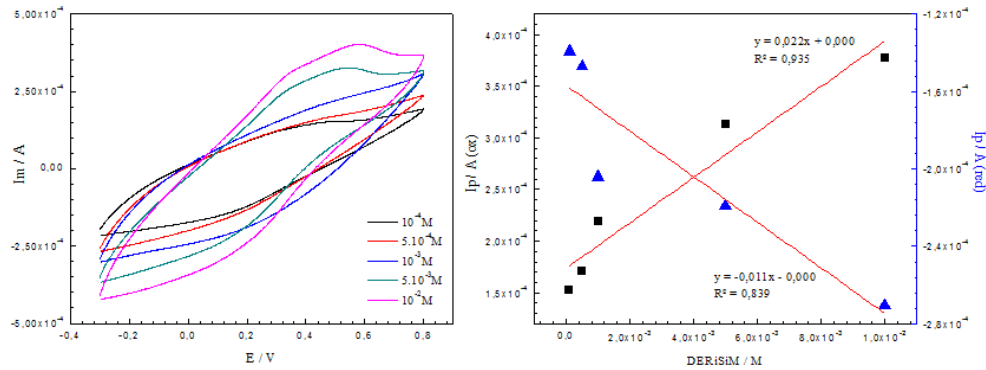
Şekil 4.80.  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisinde CPE ve MCPE 'nin dönüşümlü voltamogramları

Şekilde görüldüğü gibi CPE 'nin  $10^{-2}$  M Glukanodeltalakton çözeltisinde alınan voltamogramlarında görülen ind. ve yük. ait pik akım değerleri MCPE ile

kıyaslandı ve CPE 'de görülen oksidasyon ve redüksiyon pikleri MCPE 'de de görülmektedir yani MCPE 'deki sistemde tersinirdir. Ancak MCPE 'deki pik akım şiddetinde kayma gözlenmekte ve daha yüksek, geniş ve yayvan olduğu görülmektedir. Pik potansiyelindeki bu kayma MCPE 'nin modifiyesinde kullanılan ve iletkenliği yüksek olan polianilinden kaynaklanmaktadır. Çözeltilerdeki bu pik MCPE 'un glukanoldektalaktonu tespit etmede kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca yüksek pik akım değeri MCPE 'nin duyarlılığının ve seçiciliğinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir.

#### 4.4.4.3.1. Glukanodeltalakton Ortamında MCPE(Pan) ile Derişim Çalışmaları

MCPE 'de pH 'ı 7 olan glukanoldektalakton çözeltisi ortamında 5 farklı derişimde, -0.3 V ve +0.8 V arasında, 100 mV/s tarama hızında çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan oksidasyon ve redüksiyon pik akım değeri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 7.81).



Şekil 4.81. MCPE(Pan) ile farklı derişimlerde glukanoldektalakton çözeltilerinde alınan CV 'leri ve derişime karşı pik akım değeri grafiği

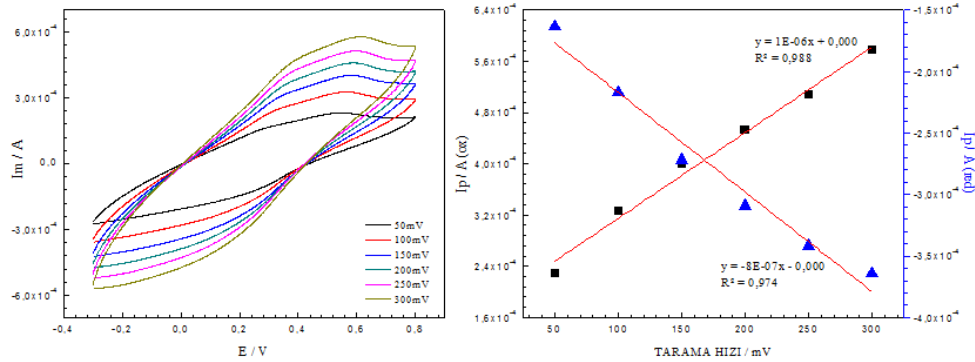
MCPE' nin  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık 0.1 M KCl destek elektrolit içerisinde hazırlanmış glukanoldektalakton çözeltilerinde 15 dakika



bekletildikten sonra 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramları şekilde görülmektedir. Dönüşümlü voltomogramlarda görüldüğü üzere artan derişimle beraber pik akım değerlerinde de artış görülmektedir.  $10^{-2}$  M da ise en yüksek pik akım değerine sahip iken  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M GDL içeren ortamda pik görülmemesi bu ortama karşı dönüşümlü voltametri tekniğinde duyarlı olmadığını göstermiştir. Derişime karşı oksidasyon ve redüksiyon akım değerleri grafiğe geçirilmiş oksidasyon için  $R^2$  değeri 0,935 redüksiyon için 0,839 olduğu hesaplanmıştır.

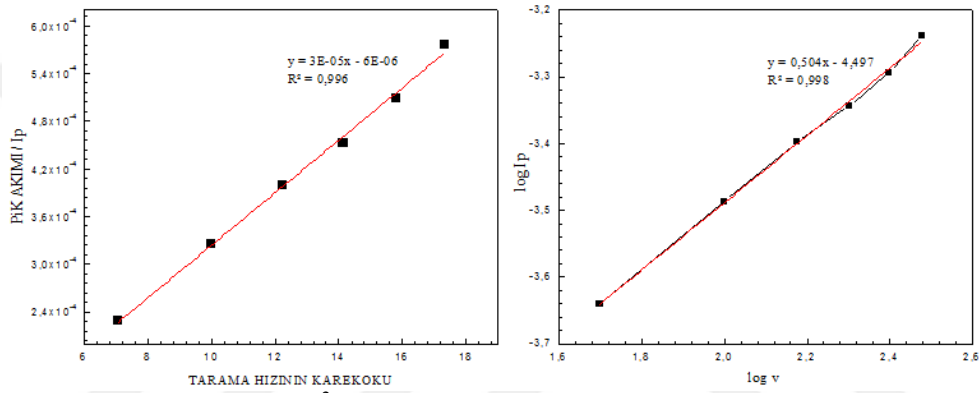
#### 4.4.4.3.2. MCPE(Pan) 'da Glukanodeltalakton Çözeltilinde Tarama Hızının Etkisi

Glukanodeltalakton çözeltisinde pH 7 'de 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE,  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 6 farklı tarama hızında yapılan çalışmalar sonucu Şekil 4.81 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaştığı görülmüştür.



Şekil 4.82. MCPE 'nin Glukanodeltalakton çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltomogramları ve tarama hızlarının pik akımlarına karşı grafiği

50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinde de doğru orantılı olarak artış gözlenmektedir. Artan tarama hızıyla potansiyellerde kayma görülmemektedir buda sistemin tersinir olduğunun göstergesidir. MCPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.



Şekil 4.83. MCPE' nin  $10^{-2}$  M GDL + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Şekil 4.82 'de tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğinde hesaplanan  $R^2$  değeri 0,996 yani 1'e çok yakın olmasından dolayı tersinir bir reaksiyon olduğu desteklenmektedir. Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğinde eğimin 0,504 olduğu görülmüştür.

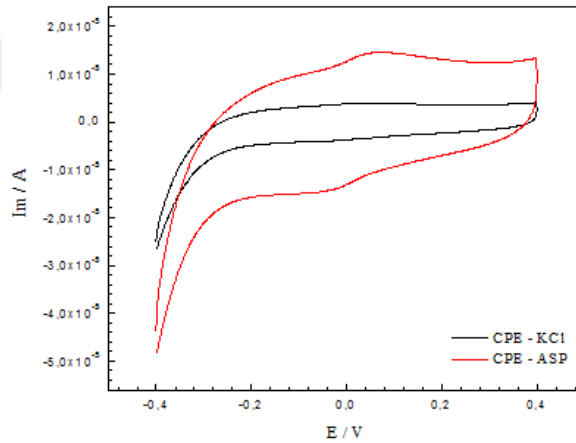
#### 4.4.5. Aspartam Varlığının Tayini İçin Elektrokimyasal Testler

Aspartam (ASP) 'ın elektrokimyasal testleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile için 3 elektrot sisteminden yararlanılarak yapıldı. Çalışma elektrodu olarak CPE ve polipirol ve polianilinle modifiye elektrot, referans elektrot Ag / AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. CV deneylerinde, maddeler

destek elektrolit olarak seçilen 0.1 M KCl çözeltilerinde hazırlandı. Farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alınarak yükseltgenme indirgenme potansiyeli ve sistemin potansiyel aralıkları belirlendi.

#### 4.4.5.1. CPE ile Aspartam Varlığının Tespiti

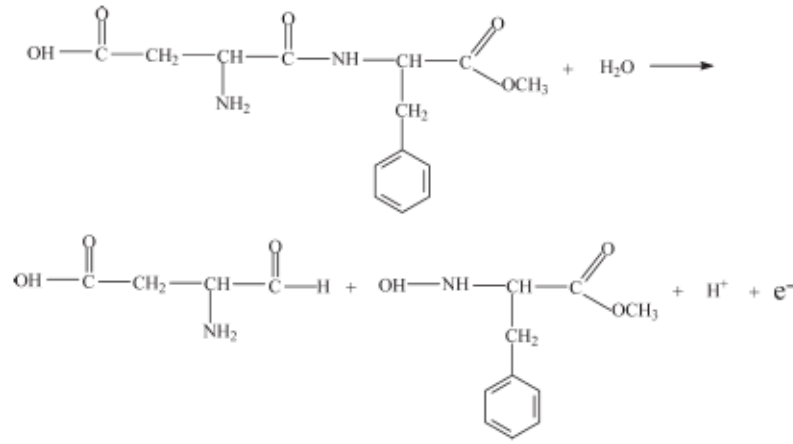
Aspartamın tayininde elektrotların duyarlılığını belirlemek için aspartam içeren ve aspartam içermeyen çözeltilerde alınan voltamogramlar karşılaştırıldı. Aspartamın yükseltgenme indirgenme davranışını incelenmeden önce çalışma ortamı için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Bu amaçla, 0.1 M KCl 'de ve  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinin CPE yüzeyinde -0,4 V ve +0,4 V arasında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramları Şekil 4.84 'da görülmektedir.



Şekil 4.84. CPE 'nin 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltomogramları (100 mV/s)

Şekilde de görüldüğü gibi belirlenen potansiyel aralığında 0.1 M KCl çözücü ortamında herhangi bir yükseltgenme ve indirgenme piki görülmezken,  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl içeren çözeltide CPE 'de +0.1 V dolaylarında yükseltgenme, 0V dolaylarında da indirgenme piklerine rastlandı. Alınan voltomogramlarda

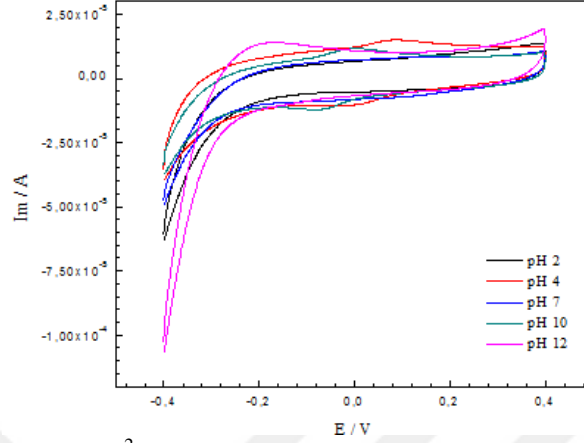
destek elektrolit çözeltisinde pik akım potansiyelinin olmaması ancak ASP içeren ortamda görülen bu ind. - yük. piklerinin aspartamdan kaynaklandığını göstermektedir. Bu durum, CPE 'un aspartam içeren ortama duyarlı olduğu belirlenmiştir ve bu sonuçlar aspartamın CPE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunun tersinir olduğunu göstermektedir. Yapılan tarama hızı çalışmaları sistemin tersinirliği açıklanmıştır.



Şekil 4.85. Aspartamın reaksiyon mekanizması (Medeiros, 2007)

#### 4.4.5.1.1. Aspartam Ortamında pH Çalışmaları

CPE 'un aspartam içeren ortama pH 'ın etkisini belirlemek için çözeltiler farklı pH 'larda  $10^{-2}$  M ASP çözeltileri hazırlanarak voltamogramları alınarak pik akım değerleri incelenmiştir bu doğrultuda aspartamın çalışılacak pH 'ı belirlenmiştir. Şekil 4.86 'de CPE 'nin 100 mV/s tarama hızında -0.4 V ile +0.4 V olarak belirlenen çalışma aralığında  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH' larda alınan dönüşümlü voltomogramları görülmektedir.

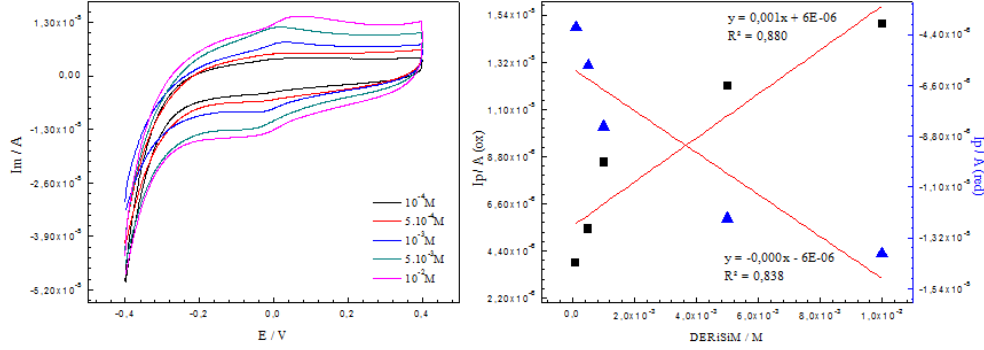


Şekil 4.86. CPE 'nin  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde farklı pH 'larda alınan dönüşümlü voltamogramları (100 mV/s)

pH 'ın pik akımına olan etkisini incelemek için pH 2, 4, 7, 10 ve 12 olan  $10^{-2}$  M aspartam çözeltilerinde 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle ayrı ayrı voltammogramları alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi. Şekilde görüldüğü CPE yüzeyinde 5 farklı pH 'taki KCl destek elektolit ve ASP ortamında yapılan deneylerde elde edilen voltamogramlar değerlendirildiğinde akım değerleri benzer iken pH 4 olan ortamda aspartama ait oksidasyon ve redüksiyon pikinin daha yüksek akıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Aspartam deneyleri için yapılan çalışmalar bu pH ortamında gerçekleştirilmiştir.

#### 4.4.5.1.2. Aspartam Derişiminin Etkisi

Yapılan çalışmalar ışığında pH 4 'e ayarlanmış, 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında hazırlanan 5 farklı aspartam derişiminde -0.4 ve +0.4 V olarak belirlenen çalışma aralığında 100 mV/s tarama hızında CPE 'de derişim çalışmaları yapılmıştır. Derişime karşı elde edilen voltamogramlardan okunan pik akım değerleri grafiğe geçilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi (Şekil 4.87).

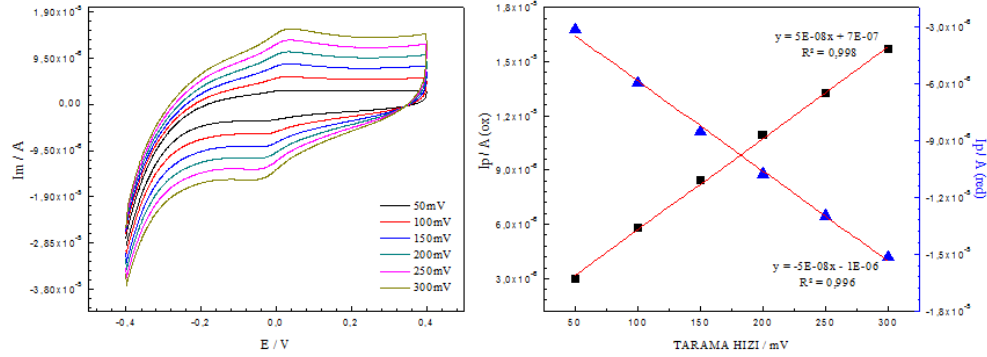


Şekil 4.87. CPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı derişimlerde alınan voltomogramlar ve derişime karşı pik akım değerleri grafiğı

15 dakika bekletme süresiyle  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M aspartam varlığında dönüşümlü voltomogramlarda elde edilen pik akımları şekildeki gibidir. CV sonucuna göre CPE 'de indirgenme ve yükseltgenme için en düşük pik akımı  $10^{-4}$  M da, en yüksek pik akımı ise  $10^{-2}$  M 'lık aspartam çözeltisinde elde edilmiştir. Dolayısıyla aspartam derişiminin yüksek olmasının sonucu akımın da yükseldiğı görülmektedir. Oksidasyon ve redüksiyon sonucu oluşan pik akım değerleri derişime bağılı olarak grafiğı geçirildiğinde  $R^2$  değeri oksidasyon için 0,880 ve redüksiyon için 0,838 'dir. Bu değerler doğrultusunda derişimle pik akımının doğrusal olduğı söylenebilmektedir.

#### 4.4.5.1.3. Aspartama Tarama Hızının Etkisi

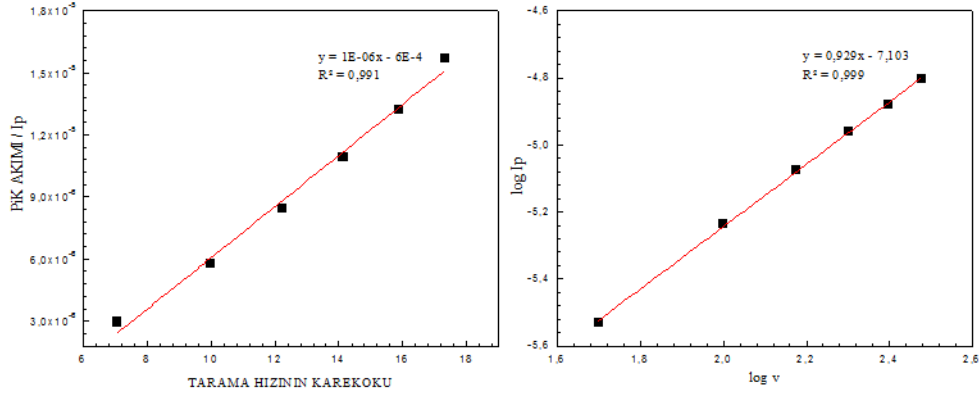
ASP çözeltisinde pH 4 'de 15 dk boyunca şartlandırılan CPE,  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s 'lik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.88 'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.88. CPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiği

50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinin aynı yerde olduğu yani kayma olmadığı görülmüştür. Bu sonuç elektrot reaksiyonunun tersinir olduğunun bir göstergesidir.

Aspartam'ın elektrot yüzeyinde adsorplanıp adsorplanmadığını anlamak için, indirgenme veya yükseltgenme pikinden daha negatif veya pozitif potansiyellerde farklı bir pikin gözlenmesidir. Aspartamın CPE 'de alınan dönüşümlü voltamogramlarında bir ön pik veya arka pike rastlanmaması elektrot reaksiyonunda kuvvetli adsorpsiyon olayının olmadığını gösterdi. Ayrıca, askorbik asidin CPE yüzeyinde adsorbe olup olmadığını anlamak için farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak log I<sub>p</sub> ye karşı log v grafikleri çizildi.



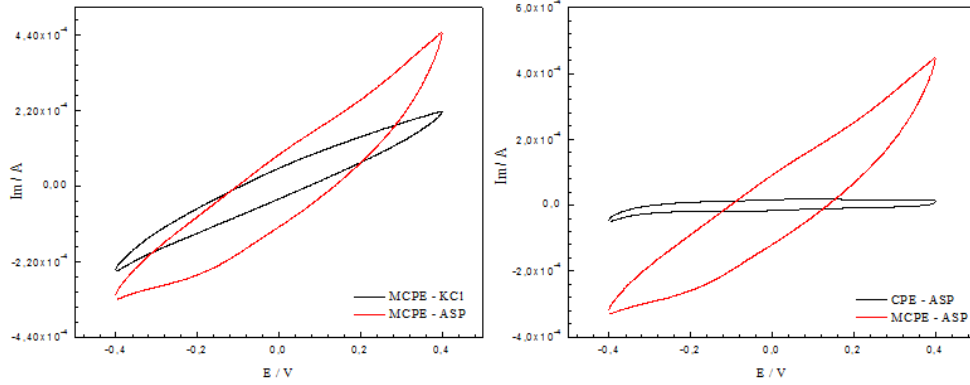
Şekil 4.89. CPE 'nin  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV' lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, Randless - Sevcik eşitliğinden dolayısıyla 0,5 'den sapmalar meydana gelir. 0,5 'den büyük ise adsorpsiyon küçük ise difüzyon kontrollüdür. Şekil 4.88 'de görüldüğü üzere verilen  $\log I_p / \log v$  grafiğinin eğimi 0,929 'dur. Bu da CPE yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun adsorpsiyondan dolayı olduğu ispatlanmaktadır.

#### 4.4.5.2. MCPE(Pan) 'da Aspartam Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

Aspartamın MCPE(Pan) da indirgenme yükseltgenme davranışlarını incelenmeden önce çalışma ortamı için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Bu sebeple MCPE(Pan) 'ın aspartama duyarlılığını belirlemek amacıyla 0.1 M KCl ortamında ve pH 4 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltileri içerisinde belirlenen potansiyeller aralığında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı (Şekil 4.90).



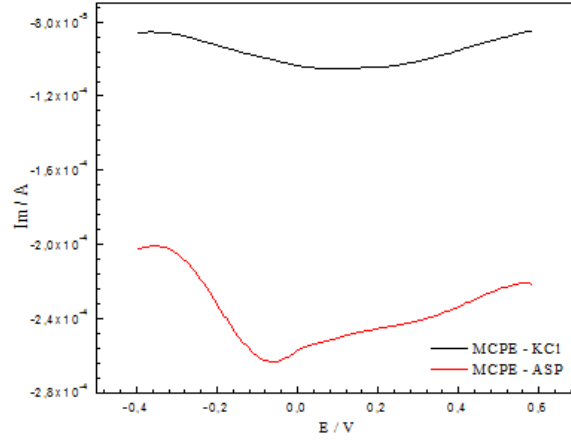


Şekil 4.90. 0.1 M KCl ve  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde MCPE 'nin dönüşümlü voltamogramları ve CPE ile kıyaslanması (100 mV/s)

Şekil 4.90 'da görüldüğü gibi 0,1 M KCl çözücü ortamında ve  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl içeren çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramlarda MCPE 'deki polianilinden kaynaklı akım yüksek olduğu için aspartama ait herhangi bir pik akımına rastlanmamaktadır. MCPE 'un dönüşümlü voltametri tekniğiyle aspartamın varlığını tespit etmede kullanılamayacağı anlaşılmıştır. Bu sebeple aynı şartlar altında daha bir hassas ölçüm olan kare dalga voltametri yöntemi uygulanmıştır.

#### 4.4.5.2.1. MCPE(Pan) 'da Aspartam Varlığının Tespiti İçin Kare Dalga Voltametri Tekniği

Aspartamın kare dalga voltametri çalışmalarında 3 elektrot sistemi kullanıldı. CV yöntemiyle önceden belirlenen potansiyel aralığında, kare dalga voltametri yöntem parametreleri, sinyal genliği 0.025 V ve sinyalin frekansı 15 Hz olarak belirlendi. 0.1 M KCl ortamında ve pH 4 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltileri içerisinde belirlenen potansiyeller aralığında katodik yönde taramalar yapılarak indirgenme pikleri alınarak gerçekleştirildi (Şekil 4.91).

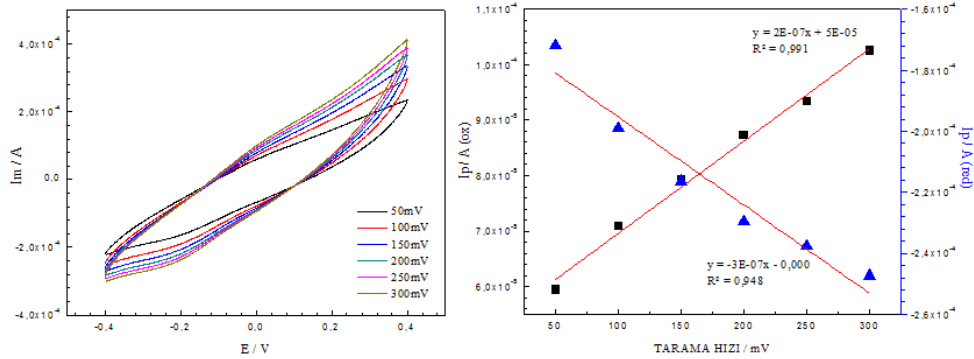


Şekil 4.91. MCPE 'nin  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl çözeltisinde SWV sonuçları

MCPE 'nin 0.1 M KCl çözücü ortamında ve  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl içeren çözeltilerde alınan SWV sonuçları Şekil 4.91 de görülmektedir. MCPE 'nin KCl çözeltisinde indirgenme piki görülmemekte ancak ASP içeren ortamda alınan SWV de indirgenme potansiyeli 0 V dolaylarında görülmektedir. CPE de alınan CV incelendiğinde aynı potansiyelde indirgenme piki görülmektedir. Bu pik ortamdaki aspartamın varlığından kaynaklanmaktadır. Böylece MCPE(Pan) 'ın maddelere karşı duyarlı olduğu görülmüştür.

#### 4.4.5.2.2. MCPE(Pan) 'da Aspartam Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi

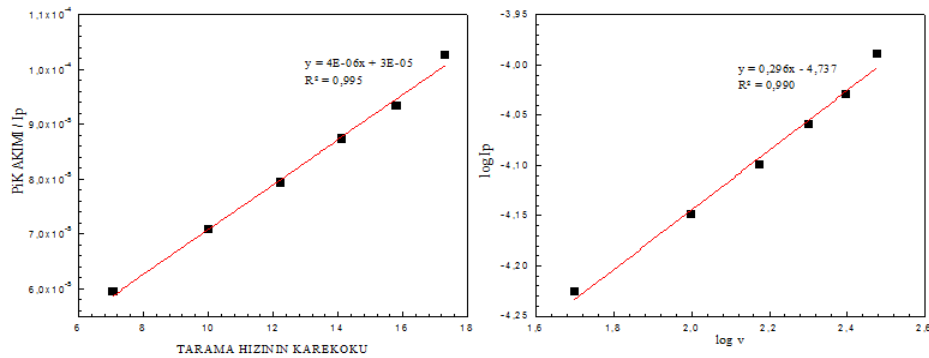
ASP çözeltisinde pH 4 'de 15 dk boyunca şartlandırılan MCPE,  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 6 farklı tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.92 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.



Şekil 4.92. MCPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiği

50 - 300 mV/s arasında farklı tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinin aynı yerde olduğu yani kayma olmadığı görülmüştür. Aynı zamanda tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiğine bakıldığında oksidasyon ve redüksiyon için  $R^2$  değerleri 1'e yakındır. Bu sonuç tarama hızının pik akım potansiyeliyle lineer bir artış gösterdiğinin ispatıdır.

Aspartamın MCPE yüzeyinde adsorplanıp adsorplanmadığını anlamak için, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi.

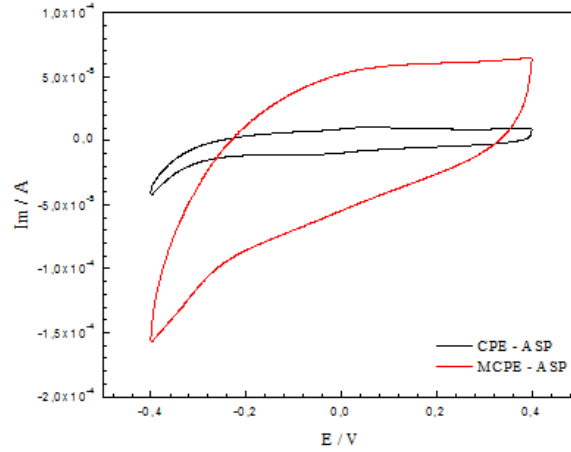


Şekil 4.93. MCPE 'nin  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV 'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

Maddenin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, Randles - Sevcik eşitliğinden dolayısıyla 0,5 'den sapmalar meydana gelir. 0,5 'den büyük ise adsorpsiyon küçük ise difüzyon kontrollüdür. Şekil 4.93 'de görüldüğü üzere verilen  $\log I_p / \log v$  grafiğinin eğiminin 0,296 olmasından dolayı MCPE yüzeyinde gerçekleşen olay difüzyon kontrollüdür.

#### 4.4.5.3. MCPE(Ppy) 'da Aspartam Varlığının Tespiti ve CPE 'la Karşılaştırılması

Aspartamın MCPE(Pan) da indirgenme yükseltgenme davranışlarını incelenmeden önce çalışma ortamı için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Bu sebeple MCPE(Pan) 'ın aspartama duyarlılığını belirlemek amacıyla 0.1 M KCl ortamında ve pH 4 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M ASP + 0,1 M KCl çözeltileri içerisinde belirlenen potansiyeller aralığında 100 mV/s tarama hızında 15 dk bekleme süresiyle dönüşümlü voltomogramlar alınarak gerçekleştirildi ve sonuçlar CPE 'la kıyaslandı (Şekil 4.94).

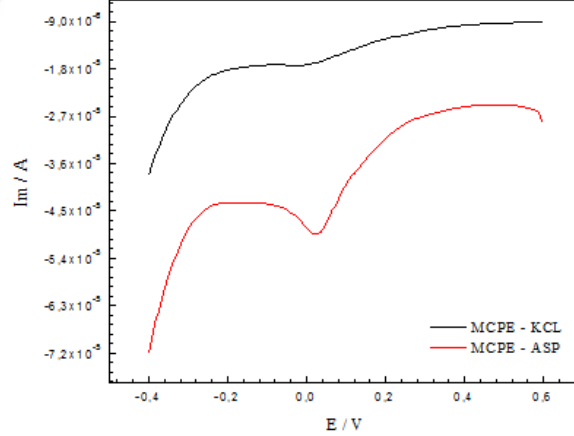


Şekil 4.94.  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisinde CPE ve MCPE 'nin dönüşümlü voltomogramları

Şekilde görüldüğü gibi CPE 'nin  $10^{-2}$  M aspartam çözeltisinde alınan voltamogramlarında görülen ind. ve yük. ait pik akım değerleri MCPE ile kıyaslandı ve CPE 'de görülen oksidasyon ve redüksiyon pikleri MCPE 'de akımın çok yüksek olmasından net olarak görülmemektedir. Bu sebeple aynı şartlar altında daha bir hassas ölçüm olan kare dalga voltametri yöntemi uygulanmıştır.

#### 4.4.5.3.1. MCPE(Ppy) 'da Aspartam Varlığının Tespiti İçin Kare Dalga Voltametri Tekniği

Aspartamın kare dalga voltametri çalışmalarında 3 elektrot sistemi kullanıldı. CV yöntemiyle önceden belirlenen potansiyel aralığında, kare dalga voltametri yöntem parametreleri, sinyal genliği 0.025 V ve sinyalin frekansı 15 Hz olarak belirlendi. 0.1 M KCl ortamında ve pH 4 'e ayarlanmış  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltileri içerisinde belirlenen potansiyeller aralığında katodik yönde taramalar yapılarak indirgenme pikleri alınarak gerçekleştirildi (Şekil 4.95).



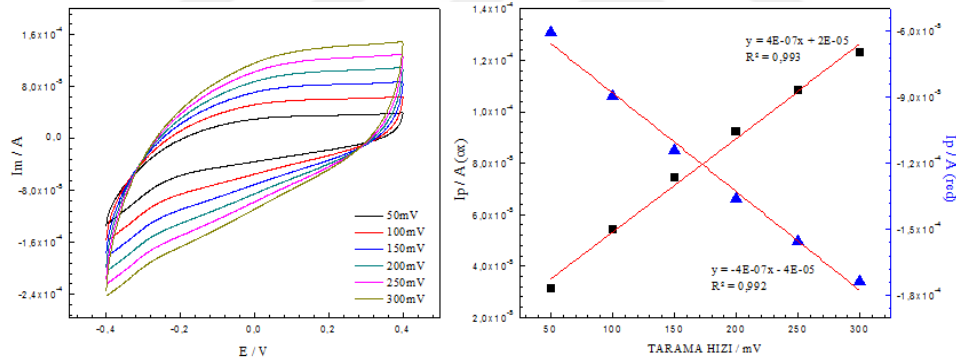
Şekil 4.95. MCPE 'nin  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl ve 0.1 M KCl çözeltisinde SWV sonuçları

MCPE 'nin 0.1 M KCl çözücü ortamında ve  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl içeren çözeltelerde alınan SWV sonuçları Şekil 4.95 da görülmektedir. MCPE 'nin

KCl çözeltisinde indirgenme piki görülmemekte ancak ASP içeren ortamda alınan SWV 'de indirgenme potansiyeli 0V dolaylarında görülmektedir. CPE de alınan CV incelendiğinde aynı potansiyelde indirgenme piki görülmektedir. Bu pik ortamdaki aspartamın varlığından kaynaklanmaktadır. Böylece MCPE(Ppy) 'nin maddelere karşı duyarlı olduğu görülmüştür.

#### 4.4.5.3.2. MCPE(Ppy) 'da Aspartam Çözeltisinde Tarama Hızının Etkisi

ASP çözeltisinde MCPE çalışma elektrodu kullanılarak  $10^{-2}$  M ASP + 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde 6 farklı tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları (pH 4 'de 15 dk boyunca şartlandırılan), Şekil 4.95 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alınan pik akım değerleri yükselmiş ve en yüksek akıma 300 mV/s 'de ulaşılmıştır.

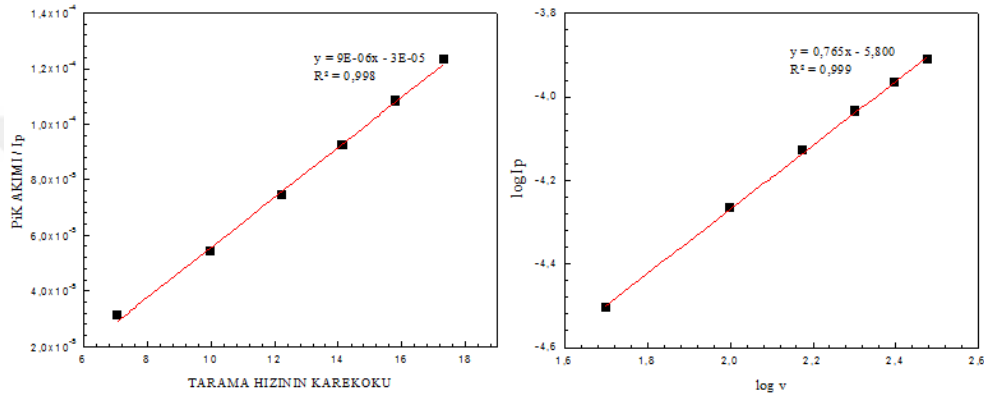


Şekil 4.96. MCPE 'nin aspartam çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları ve tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiği

50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarından alınan dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızı arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinin aynı yerde olduğu yani kayma olmadığı görülmüştür. Aynı zamanda tarama hızına karşı pik akım değerleri grafiğine bakıldığında oksidasyon

ve redüksiyon için  $R^2$  değerleri 1'e yakındır. Bu sonuç tarama hızının pik akım potansiyeliyle lineer bir artış gösterdiğinin ispatıdır.

Aspartamın MCPE yüzeyinde adsorplanıp adsorplanmadığını anlamak için, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltametri deneylerinden yararlanılarak  $\log I_p$  ye karşı  $\log v$  grafikleri çizildi (Şekil 4.97).



Şekil 4.97. MCPE 'nin  $10^{-2}$  M ASP + 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde alınan CV'lerinin tarama hızının pik potansiyeline etkisini gösteren grafik,  $I_p / v^{1/2}$  ve  $\log I_p / \log v$  grafiği

ASP 'nin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu söz konusu ise, Şekil 4.97 'da görüldüğü üzere verilen  $\log I_p$   $\log v$  grafiğinin eğiminin 0,795 olmasından dolayı MCPE yüzeyinde gerçekleşen olay adsorpsiyon kontrollüdür. Tarama hızının karekökünün pik akımına karşı çizilen grafiğinde ise  $R^2$  değeri 0,998 olduğu için ASP reaksiyonları tersinirdir denilebilmektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gıda katkıları olarak adlandırılan bu maddeler, korumaya yardım veya kaliteyi arttırmak amacıyla gıda üretim prosesine ilave edilen maddelerdir. Bu doğrultuda gıda üretiminde, yasal düzenlemelere uygun olarak, gıda katkı maddeleri kullanımının sağlık açısından risklerinin azaltılması gerekmektedir. Gıdalara belirlenen miktarlardan fazlası katılmamalı ve üretimleri sırasında katkı maddesi kullanılan gıdalar sürekli denetlenmelidir. Eklenen gıda katkılarının varlığının ve miktarlarının tayini için geliştirilen yöntemler genel olarak kromatografik cihazlar aracılığıyla ya da voltametrik yöntemlerde, iyonik sıvı, polimer veya çeşitli metallerle modifiye edilen camı karbon elektrot çalışma elektrotları üzerinden yapılmaktadır. Bu yöntemlere hem ön işlem gerektirmeleri, uzun bekleme süreleri ve pahalı maliyetleri sebebiyle son yıllarda alternatif yöntemler aranmaktadır. Bu çalışmada tükettiğimiz gıdalara konulan katkı maddelerinin varlığı ve miktarının belirlenmesi amacıyla bu cihazlara alternatif olarak modifiye karbon pasta elektrot kullanılmış, böylece maliyeti düşük, kolay uygulanabilir, seçiciliği ve hassasiyeti yüksek sensör geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu doğrultuda içeriğini grafit ve parafinin oluşturduğu karbon pasta elektrot (CPE) ve hidroklorik asit ortamında pirolün ve anilinin kimyasal polimerizasyonuyla sentezlenen polimerin içerisine eklenmesiyle modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (MCPE) hazırlanmıştır. CPE 'nin modifiye edilmesinin amacı elektrotta daha yüksek hassasiyet ve seçicilik kazandırılabilmesidir. Seçilen bir kaç gıda maddesinde CPE ve MCPE 'un dönüşümlü voltamogramları ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Her bir madde için 6 farklı tarama hızı ve  $10^{-2}M$  ile  $10^{-4}M$  arasında 5 farklı derişimde çalışılarak pik akım değerleri incelenmiştir. MCPE 'nin modifiyesinde kullanılan polimerlerin yüksek iletkenliğinden kaynaklı düşük derişimlerde gözlenemeyen pik akım değerleri daha hassas ölçüm olan kare dalga voltametri tekniği uygulanarak alınmıştır. Tarama hızları ve derişimlere bağlı



olarak akım grafikleri çizilip reaksiyonlar hakkında bilgi edinilmiştir. Elektrotların 20 ardışık döngüsü alınarak kararlılıkları test edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda;

1. Askorbik asitin uygun çözeltisinin pH 'ı 4, çalışma aralığı CPE için 0 ile +1 V, MCPE 'ler için -0.4 V ve +0.8 V olarak belirlenmiştir. Ancak MCPE(Ppy)  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık derişimlere duyarlı olmadığı görülmüştür. Sistem tersinmez olup Randless-Sevcik eşitliği doğrultusunda  $\log I_p$  'ye karşı  $\log v$  grafiklerinin eğimi; CPE, MCPE(Pan) ve MCPE(Ppy) de sırasıyla 0,4, 0,173 ve 0,5 'dir. Bu durumda her üç ortamında difüzyon denetimli olduğu söylenebilir.

2. Etilparaben için uygun çözeltisinin pH 'ı 12, çalışma aralığı 0 ile +1 V olarak belirlenmiştir. Sistem tersinmez olup Randless-Sevcik eşitliği doğrultusunda  $\log I_p$  'ye karşı  $\log v$  grafiklerinin eğimi; CPE, MCPE(Pan) ve MCPE(Ppy) de sırasıyla 0,7, 0,316 ve 0,503 'dir. Bu durumda CPE için adsorpsiyon denetimli, MCPE çalışma elektrotlarında ise difüzyon denetimlidir.

3. Azorubin için uygun çözeltisinin pH 'ı 7, çalışma aralığı -0.4 V ile +0.8 V olarak belirlenmiştir. MCPE(Pan) 'nin  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık derişimlere duyarlı olmadığı görülmüştür. MCPE(Ppy) 'de geniş akım aralığı görülürken pikler net olarak gözlenememiştir. Bu sebeple 50Hz ve 0.05 V genliğinde SWV yöntemiyle derişim çalışmaları yapılmıştır. Sistem tersinir olup Randless-Sevcik eşitliği doğrultusunda  $\log I_p$  'ye karşı  $\log v$  grafiklerinin eğimi; CPE, MCPE(Pan) ve MCPE(Ppy) de sırasıyla 0,739, 0,335 ve 0,6 'dir. Bu durumda CPE ve MCPE(Ppy) için adsorpsiyon denetimli, MCPE(Pan) çalışma elektrotlarında ise difüzyon denetimlidir.

4. Glukanodeltalakton uygun çözeltisinin pH 'ı 7, çalışma aralığı CPE için -0.2 ile +0.8 V olarak belirlenmiştir. Ancak MCPE(Pan)  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  ve  $10^{-4}$  M 'lık derişimlere duyarlı olmadığı görülmüştür. Sistem tersinir olup Randless-Sevcik eşitliği doğrultusunda  $\log I_p$  'ye karşı  $\log v$  grafiklerinin eğimi; CPE, MCPE(Pan)

ve MCPE(Ppy) de sırasıyla 0,959, 0,504 ve 0,948 'dir. Bu durumda CPE ve MCPE(Ppy) için adsorpsiyon denetimli, MCPE(Pan) çalışma elektrotlarında ise difüzyon denetimlidir.

5. Aspartam için uygun çözeltisinin pH 'ı 4, çalışma aralığı -0.4 V ile +0.8 V olarak belirlenmiştir. MCPE 'ler duyarlı olmadığı görülmüştür. Bu sebeple SWV yöntemiyle derişim çalışmaları yapılmıştır. Sistem tersinir olup Randless-Sevcik eşitliği doğrultusunda  $\log I_p$  'ye karşı  $\log v$  grafiklerinin eğimi; CPE, MCPE(Pan) ve MCPE(Ppy) de sırasıyla 0,929, 0,3296 ve 0,795 'dir. Bu durumda CPE ve MCPE(Ppy) için adsorpsiyon denetimli, MCPE(Pan) çalışma elektrotlarında ise difüzyon denetimlidir.

Elde edilen sonuçlar CV ve SWV yönteminde elektrotların seçiciliğini ve doğruluğunu ispatlamıştır. Bu sonuçlar, geliştirilen sensörlerin, gıda katkı maddelerinin tayini için uygun olduğunu göstermektedir.

Tez çalışması sonuçlarına göre ileriye dönük aşağıda yapılabilecek çalışmalar önerilebilir:

- Karbon pasta elektrotlar değişik organik veya inorganik maddelerle modifiye edilerek elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilebilir,
- Çalışma elektrotları gıda katkı maddeleri yerine farklı maddelerin varlığını tespit amaçlı kullanılabilir,
- Farklı oranlarda grafit parafin ile karbon pasta elektrotların seçiciliği araştırılabilir,
- Bağlayıcı olarak parafin yerine çeşitli iyonik sıvılarla karbon pasta oranları denenebilir.



## KAYNAKLAR

- Armes, S.P., 1987. Optimum Reaction Conditions For The Polymerization Of Pyrrole By Iron (III) Chloride In Aqueous-Solution, *Synthetic Metals* 20 (3): 365- 371.
- Asıldığ, M., 2006. Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Atman, Ü.C., 2004. Gıda Katkı Maddeleri Ve Gıda Kontrolü. *Sted*;15 (3): 87.
- Ayazlı, E., 2007. Kare Dalga Voltametrisi Ve Uygulamaları. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tezsiz Yüksek Lisans Dönem Projesi, Ankara.
- Bard, A.J. Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications*. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Barsbuđa, R., Öztürk, F., 2016. Askorbik Asit Varlığında Alüminyum Oksit Nanopartikülleri İle Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrotta Ürik Asit Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Ü. Fen Bil. Ens.
- Başbilen, B. , 2006. Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Baytak, A. K., Teker, T., Duzmen, S., Aslanođlu, M., 2016. A Novel Electrochemical Platform Based On Carbon Nanofibers And Tri-Metallic Nanoparticles Of Gold, Nickel And Cobalt For The Quantification Of Ethyl Paraben. *Materials Science and Engineering C* 72 (2017) 301–307.
- Bernnsteiner, A., 1991. *Electrochemical Study And Characterization Of Novel Microelectrode Materials*. Thesis, New Mexico State University, New Mexico.

- Bhajanthri, N.K., Arumugam, V.K., Chokkareddy, R., Redhi, G.G., 2016. Ionic Liquid Based High Performance Electrochemical Sensor For Ascorbic Acid İn Various Foods And Pharmaceuticals. Electroanalytical Laboratory, Department Of Chemistry, Durban University Of Technology, Durban, South Africa, 370–376.
- Boğa, A., Binokay, S., 2010. Gıda Katkı Maddeleri Ve Sağlığımıza Etkileri. Arşiv, 19: 141-141
- Boyacıoğlu, D., 2004. Tüketiciler Aydınlatılmalı, Dünya Gıda Dergisi,; (1), 92-94.
- Chevion, S., Chevion, M., Chock, P. B., Beecher, G. R., 1999. Antioxidant Capacity Of Edible Plants: Extraction Protocol And Direct Evaluation By Cyclic Voltammetry. Journal Of Medicinal Food, 2.
- Chevion, S., Roberts, M. A. And Chevion, M., 2000. The Use Of Cyclic Voltammetry For The Evaluation Of Antioxidant Capacity, Free Radical Biology And Medicine, 28.
- Czerwinski, A., Cunningham, D.D., Amer, A., Schrader, J.R., Vanpham, C., Zimmer, H., Ark, H.B. Ve Pons, S., 1987. The Electrochemical-Behaviorin Aqueous-Media Of Conducting Polymers. J. Electrochem. Soc., 134, 1158-1164.
- Çalışır, Z., Çalışkan, D., 2003. Gıda Katkı Maddeleri Ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. Ankara Ecz Fak Derg., 32:193-206.
- Demirkaya, A. K., 2010. Glukono Delta Lakton Kullanımının Pastırmanın Kalite Kriterleri Üzerine Etkisi. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bil. Ens. Gıda Hijyeni Ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.
- Erkmen, O., 2010. Foodborne Hazards And Safe Food Production. Çocuk Sağlığı Ve Hastalıkları Dergisi, Gaziantep University Faculty Of Food Engineering, Gaziantep, Turkey, 53: 220-235.

- Güney, S., 2010. Modifiye Elektrotların Geliştirilmesi Ve Voltametrik Tayinlerde Kullanılmalarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üni. Fen Bil. Ens.
- Gürsoy, O., Kınık, O., Kavas, G., 2002. Gıda Güvenliği Ve Haccp Kapsamında Süt Teknolojisi Açısından Biyosensörlerin Değerlendirilmesi. Dünya Yayıncılık, Gıda, Kasım.
- Inzelt, G., 1994. Mechanism Of Charge Transport In Polymer-Modified Electrodes. Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, Vol.18, New York.
- Izutsu, K., 2002. Polarography And Voltammetry In Non-Aqueous Solutions. Electrochemistry In Nonaqueous Solutions. Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kгаа Isbns: 3-527-30516-5 (Hardback); 3-527-60065-5.
- Johnson, K.A. Ve Kriz, D. 1997. Development Of A Three-Electrode Cell Containing A Polypyrrole Coated Auxiliary Electrode. Instrum. Sci. Technol., 25, 29-38.
- Ju, H. X., Shen, C. Z., 2001. Electrocatalytic Reduction And Determination Of Dissolved Oxygen At A Poly(Nile Blue) Modified Electrode. Electroanalysis, 13.
- Kang, E.T., Neoh, K.G., Ong, Y.K., Tan K.L., Tan B.T.G., 1991. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies Of Polypyrrole Synthesized With Oxidative Fe(III) Salts, Macromolecules 24 (10): 2822-2828.
- Karabudak, F., 2013. Voltametrik Yöntemler Ve Uygulamaları, Bitirme Tezi, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fak.
- Khoo, S.B., Guo, S.X., 1999. Rapidly Renewable And Reproducible Electropolymerized Surface At A Monomer Modified Carbon Paste Electrode.
- Küçüköner, E., 2006. Yeni Ürün Geliştirmede Gıda Katkı Maddelerinin Fonksiyonları Ve Önemi, Gıda Teknolojisi Dergisi, S[31(3)], 175-177.

- Luong, J. H. T., Bouvrette, P., Male, K. B., 1997. Developments And Applications Of Biosensors In Food Analysis. *Tibtech* September Vol 15.
- Mbokou, S. F., Ponti , M., Bouchara, J. P., Tchieno F. M. M., Njanja, E., Mogni, A., Pontalier, P. Y., Tonle, I. K., 2015. Electroanalytical Performance Of A Carbon Paste Electrode Modified By Coffee Husks For The Quantification Of Acetaminophen In Quality Control Of Commercialized Pharmaceutical Tablets. *International Journal of Electrochemistry* Volume 2016, Article ID 1953278.
- Murray, R.W., 1984. Molecular Design Of Electrode Surfaces, *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, Vol.13, S.192-368, New York.
-  zcan, S., 2014. Sodyum S lbaktamın Karbon Pasta Elektrot (CPE) Yüzeyinde Elektrokimyasal Karakterizasyonu Ve Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) İle Bakır (II) İyonu Tayininde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. KaramanoĐlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
-  ztan, A., 2008. Et Bilimi ve TeknoloĐisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Yayınları Kitaplar serisi yayın no:1, 259, Cebeci/Ankara.
- Radovan, C., Cinghit ,D., Manea, F., Mincea, M., Cofan, C., Ostafe, V., 2008. Electrochemical Sensing and Assessment of Parabens in Hydro-Alcoholic Solutions and Water Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Sensors* 2008, 8, 4330-4349; DOI: 10.3390/s8074330.
- Samuelson, L.A., Druy, M.A., 1986. Kinetics Of Degradation Of Electricalconductivity In Polypyrrole. *Macromolecules*, 19, 824-828.
- Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., Remesy, C., Jimenez L., 2005. Dietary Polyphenols And The Prevention Of Diseases. *Food Science And Nutrition*, 45.

- Sharifian, S., Nezamzadeh-Ejeh, A., 2015. Modification Of Carbon Paste Electrode With Fe(III)-Clinoptilolite Nano-Particles For Simultaneous Voltammetric Determination Of Acetaminophen And Ascorbic Acid. *Materials Science and Engineering*, C 58,510–520.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri (Çev., E. Kılıç, F. Köseoğlu Ve H. Yılmaz). Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Telefoncu A., 1999. Biyosensörler. Biyokimya Lisansüstü Yaz Okulu 20-26 Haziran 1999 Kuşadası, Türkiye, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Baskı Atölyesi.
- Thakur, Ms., Ragavan Kvj., 2013. Biosensors İn Food Processing. *Food Sci Technol.*; 50(4):625-641
- Türker S., 2011. Gıda Katkı Maddelerinin Gıdalardaki Kullanım Miktarları, Ulusal Helal Ve Sağlıklı Gıda Kongresi Gıda Katkı Maddeleri: Sorunlar Ve Çözüm Önerileri, Ankara.
- Türkmen, H., 2013. Tiyoferin Elektrokimyasal Polimerizasyonu Karakterizasyonu Ve Biyosensör Olarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üni. Fen Bilimleri Ens.
- Wang J., 2000. *Analytical Electrochemistry*. Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication, New York.
- Xu, K., Long, H., Xing, R., Yin, Y., Eremin, S. A., Meng, M., Xi, R., 2017. A sensitive chemiluminescent immunoassay to detect Chromotrope FB (Chr FB) in foods. *Talanta*, 164- 341–347
- Yantasee, W., Lin, Y. H., Fryxell, G. E., Busche, B. J., 2004. Simultaneous Detection Of Cadmium, Copper, And Lead Using A Carbon Paste Electrode Modified With Carbamoylphosphonic Acid Selfassembled Monolayer On Mesoporous Silica (Samms). *Analytica Chimica Acta*, 502.



- Yüce M., 2011. Bazı Ağır Metallerin Tayininde Kullanılmak Üzere Mikrobiyal Biyosensör Geliştirilmesi. Temel Biyoteknoloji Anabilim Dalı Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Türkiye.
- Yücel U. Ve Yıldız H., 2001. Kalite Güvence Sisteminde Yeni Uygulamalar: Biyosensörler. Dünya Yayıncılık, Gıda.
- Zayed, S. I. M., Arida, H.A. M., 2012. Preparation Of Carbon Paste Electrodes And Its Using İn Voltammetric Determination Of Amiloride Hydrochloride Using İn The Treatment Of High Blood Pressure. Int. J. Electrochem. Sci., 8 -1340 - 1348
- Zen J. M., Chung H. H. And Kumar A. S., 2002. Selective Detection Of O-Diphenols On Copper-Plated Screen-Printed Electrodes. Analytical Chemistry, 74.
- Zen J. M., Kumar A. S., Tsai D. M., 2003. Recent Updates Of Chemically Modified Electrodes İn Analytical Chemistry. Electroanalysis, 15.

## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Adana ilinin Seyhan ilçesinde doğdu. İlk ve ortaöğretimini Adana'da tamamladı. 2003 yılında Adana Ticaret Odası (ATO) Anadolu Lisesinden mezun oldu. 2004 yılında başladığı Niğde Üniversitesi, Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl başladığı Çukurova Üniversitesi, Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalı Fizikokimya Laboratuvarı 'nda yüksek lisans eğitimini 2012 yılında tamamladı. 2012 yılında, Fizikokimya Laboratuvarı 'nda doktora eğitimine başladı ve halen bu bölümde bilimsel çalışmalarına devam etmektedir.