



ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTLAR
KULLANILARAK B₂ (RİBOFLAVİN) ve B₆ (PİRİDOKSİN) VİTAMİNLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ

Ahmet ÜĞE
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Temmuz - 2018

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTLAR
KULLANILARAK B₂ (RİBOFLAVİN) ve B₆ (PİRİDOKSİN) VİTAMİNLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ

Ahmet ÜĞE

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç. Dr. Bülent ZEYBEK

Temmuz - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ahmet ÜĞE'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ve Elektrokimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak B₂ (Riboflavin) ve B₆ (Piridoksin) Vitaminlerinin Elektrokimyasal Tayini” başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

30 / 07 / 2018

Prof. Dr. Önder UYSAL

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

Bölüm Başkanı, Kimya Bölümü

Doç. Dr. Bülent ZEYBEK

Danışman, Kimya Bölümü

Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. Bülent ZEYBEK

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Bölümü

Doç. Dr. Ali ÖZCAN

Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü

Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Biyokimya Bölümü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 13 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Bülent ZEYBEK

Ahmet ÜĞE

**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTLAR
KULLANILARAK B₂ (RİBOFLAVİN) ve B₆ (PİRİDOKSİN) VİTAMİNLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ**

Ahmet ÜĞE

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2018

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bülent ZEYBEK

ÖZET

Bu tez çalışmasında, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) modifiye camsi karbon elektrotlar (GCEs) kullanılarak B₂ vitamini (riboflavin) ve B₆ vitamini (piridoksin) elektrokimyasal tayini gerçekleştirildi. MWCNT modifiye elektrodun (GCE/MWCNT) hazırlanması için kronoamperometri yöntemi, ERGO modifiye elektrodun (GCE/ERGO) hazırlanması için ise dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanıldı. MWCNT ve ERGO modifiye elektrotlar emisyon taramalı elektron mikroskopi (FE-SEM) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) yöntemleri ile karakterize edildi. Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı ferro-ferrisiyanür redoks probunu içeren potasyum klorür çözeltisinde CV yöntemiyle incelendi. B₂ ve B₆ vitaminlerinin elektrokimyasal tayini diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle gerçekleştirildi. B₂ vitamini için doğrusal çalışma aralığı GCE/MWCNT elektrotta $4,0 \times 10^{-3}$ –1,0 μmolL^{-1} ve GCE/ERGO elektrotta 0,10–40,0 μmolL^{-1} 'dir. MWCNT ve ERGO modifiye GCE'lerde gözlenebilirlik sınırı sırasıyla 0,001 μmolL^{-1} ve 0,016 μmolL^{-1} olarak tespit edildi. B₆ vitamini için doğrusal çalışma aralığı GCE/MWCNT elektrotta 8,0–1000 μmolL^{-1} ve GCE/ERGO elektrotta 20–1000 μmolL^{-1} 'dir. MWCNT ve ERGO modifiye GCE'lerde gözlenebilirlik sınırı sırasıyla 0,0028 ve 0,014 μmolL^{-1} olarak tespit edildi. Bu elektrokimyasal sensörler B₂ ve B₆ vitaminlerinin yükseltgenmesine karşı oldukça yüksek elektrokatalitik aktivite sergiledi.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal sensör, elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit, çok duvarlı karbon nanotüp, riboflavin, piridoksin, diferansiyel puls voltametri

**ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF RIBOFLAVINE AND PYRIDOXINE
BY USING MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE AND ELECTROCHEMICALLY
REDUCED GRAPHENE OXIDE MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES**

Ahmet ÜĞE

Chemistry, Master of Science Thesis, 2018

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bülent ZEYBEK

SUMMARY

In this study, the electrochemical determination of B₂ vitamin (riboflavin) and B₆ vitamin (pyridoxine) was performed by using multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) modified glassy carbon electrodes (GCEs). The chronoamperometry method was used to prepare the MWCNT modified electrode (GCE/MWCNT) and the cyclic voltammetry (CV) method was used to prepare the ERGO modified electrode (GCE/ERGO). MWCNT and ERGO modified electrodes were characterized by field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) methods. The electrochemical behavior of the modified electrodes was investigated by the CV method in the potassium chloride solution containing the ferro-ferricyanide redox probe. Electrochemical determination of the B₂ and B₆ vitamins was performed by differential pulse voltammetry (DPV). Linear working range for the B₂ vitamin was found to be 4.0×10^{-3} – $1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the GCE/MWCNT electrode and 0.10 – $40.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the GCE/ERGO electrode. The detection limit for MWCNT and ERGO modified GCEs was determined to be $0.001 \mu\text{mol L}^{-1}$ and $0.016 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. Linear working range for the B₆ vitamin was found to be 8.0 – 1000 at the GCE/MWCNT electrode and 20 – $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the GCE/ERGO electrode. The detection limit for MWCNT and ERGO modified GCE was determined to be $0.0028 \mu\text{mol L}^{-1}$ and $0.014 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. These electrochemical sensors exhibited very high electrocatalytic activity toward the oxidation of B₂ and B₆ vitamins.

Keywords: Electrochemical sensor, electrochemically reduced graphene oxide, multi walled carbon nanotube, riboflavine, pyridoxine, differential pulse voltammetry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca hem bilimsel hem de manevi yardımlarını esirgemeyen, eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli danışman hocam Doç. Dr. Bülent ZEYBEK'e

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, Biyokimya Bölümü Öğretim üyesi Doç. Dr. Derya KOYUNCU ZEYBEK'e

Deneylerim sırasında her türlü olumsuzluklarda yanımda olduğunu hissettiren çalışma arkadaşım Öğr. Grv. Elif AKSUN'a

2017-04 nolu proje kapsamında destek veren Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, lisans ve yüksek lisans öğrenimimde bir an olsun beni yalnız bırakmayan bu günlere kadar gelmemi sağlayan annem Satı ÜĞE, babam Aziz ÜĞE ve tüm yakın arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Riboflavin Tayini İçin Yapılan Çalışmalar	3
2.2. Piridoksin Tayini İçin Yapılan Çalışmalar.....	6
3. KURAMSAL TEMELLER	11
3.1. Riboflavin ve Önemi	11
3.2. Piridoksin ve Önemi.....	13
3.3. Grafen.....	15
3.3.1. Grafenin sentezi/hazırlanması	16
3.3.2. Grafenin özellikleri	18
3.3.3. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit sentezi.....	19
3.4. Karbon Nanotüpler.....	19
3.4.1. Karbon nanotüp üretim yöntemleri	20
3.4.2. Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı	21
3.4.3. Çok duvarlı karbon nanotüp uygulama alanları	21
3.5. Elektrokimya.....	22
3.5.1. Elektrokimyasal hücre.....	22
3.6. ElektroanalitikYöntemler	24
3.6.1. Voltametri.....	25
3.6.2. Derişim polarizasyonu.....	26
3.6.3. Kinetik polarizasyon	27
3.7. Voltametride Uyarma Sinyalleri	27
3.8. Dönüşümlü Voltametri.....	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.9. Diferansiyel Puls Voltametri.....	30
3.10. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	31
3.11. Kronoamperometri	33
3.12. Kimyasal Sensörler	33
4. MATERYAL VE YÖNTEM	35
4.1. Kullanılan Cihazlar	35
4.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar	35
4.3. Kullanılan Diğer Cihazlar	35
4.4. Kullanılan Kimyasallar	36
4.5. Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi	38
4.6. Kullanılan Çözeltiler	38
4.6.1. Redoks prop çözeltisi	38
4.6.2. Fosfat tampon çözeltisi (PBS).....	38
4.6.3. Çok duvarlı karbon nanotüp dispersiyonunun hazırlanması	38
4.6.4. Grafen oksit dispersiyonunun hazırlanması	38
4.6.5. Riboflavin çözeltisi	38
4.6.6. Piridoksin çözeltisi	39
4.6.7. Girişim yapan türlerin çözeltilerinin hazırlanması	39
4.6.8. Tablet numunelerinin hazırlanması	39
4.7. Grafen Oksidin Hazırlanması.....	40
4.8. Çok Duvarlı Karbon Nanotüpün Ön İşleme Tabi Tutulması	40
4.9. Elektrotların Modifiye Edilmesi	41
4.9.1. GCE yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüpün elektrokimyasal olarak biriktirilmesi.....	41
4.9.2. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit modifiye GCE hazırlanması	41
4.10. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	42
4.11. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	42
4.12. Riboflavin Tayini için Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Biriktirme Potansiyelinin Optimizasyonu	43
4.13. Piridoksin Tayini için Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp Biriktirme Potansiyelinin Optimizasyonu	43
4.14. Modifiye Elektrotların Riboflavin İçin Analitik Parametrelerin Belirlenmesi.....	43

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.15. Modifiye Elektrotların Piridoksin İçin Analitik Parametrelerin Belirlenmesi	43
4.16. Girişim Etkisi Yapabilecek Türlerin Cevap Üzerine Etkisinin İncelenmesi	44
4.17. Tekrarlanabilirlik	44
4.18. İlaç Numunelerinde RF ve PN Tayininin Yapılması	44
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	46
5.1. B ₂ Vitamini Tayini İçin MWCNT Biriktirme Potansiyelinin Belirlenmesi	46
5.2. B ₆ Vitamini Tayini İçin MWCNT Biriktirme Potansiyelinin Belirlenmesi	46
5.3. ERGO Modifiye GCE'nin Hazırlanması	47
5.4. Hazırlanan Elektrotların Morfolojisi ve Karakterizasyonu	48
5.4.1. FT-IR spektrumları.....	48
5.4.2. SEM Fotoğrafları.....	49
5.5. Hazırlanan Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	51
5.6. B ₂ ve B ₆ Vitaminlerinin Elektrokimyasal Davranışı	56
5.7. Tampon pH'sının B ₂ ve B ₆ Vitaminlerinin Tayini Üzerine Etkisi	58
5.7.1. B ₂ tayini için pH etkisi.....	58
5.7.2. B ₆ vitamini tayini için pH etkisi	59
5.8. Vitamin B ₂ ve B ₆ 'nın Elektrotlarda Yükseltgenmesine Tarama Hızının Etkisi	62
5.9. B ₂ Vitamininin Elektrokimyasal Tayini	76
5.10. B ₆ Vitamininin Elektrokimyasal Tayini	80
5.11. Girişim Yapan Türlerin Etkisi.....	84
5.12. Tekrarlanabilirlik ve Tekrar Üretilirlik	85
5.13. Modifiye Elektrotlar ile Numunede B ₂ Vitaminin Belirlenmesi.....	85
5.14. Modifiye Elektrotlar ile Numunede B ₆ Vitaminin Belirlenmesi.....	87
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	89
KAYNAKLAR DİZİNİ	90
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Riboflavinin molekül formülü.....	11
3.2. a) Flavinmononükleotid ve b) Flavinadenosininükleotid molekül formülleri	12
3.3. RF 'nin elektrokimyasal reaksiyonu	13
3.4. Piridoksinin molekül formülü	13
3.5. Piridoksin için yapısal analoglar	14
3.6. PN'nin yükseltgenme reaksiyonu	15
3.7. a) Grafit ve b) 4 tabakalı grafenin şematik diyagramı.	16
3.8. Grafen sentez yöntemleri.	17
3.9. Grafenin potansiyel uygulamaları.	18
3.10. a) Grafen tabakasının sarmalına bağlı olarak SWCNT çeşitleri, b) Üç konantrik SWCNT'den oluşan bir MWCNT	20
3.11. Çok duvarlı karbon nanotüplerin potansiyel uygulama alanları	21
3.12. Üçlü elektrot sistemine sahip olan elektrokimyasal hücre	23
3.13. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırma şekli	24
3.14. Voltametri de kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri. 28	
3.15. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen voltamogram	29
3.16. 5 mmol L ⁻¹ askorbik asit ve 0,5 mmol L ⁻¹ ürik asit varlığında 0,1-400 µmol L ⁻¹ dopamin içeren seryum oksit-poli(3,4 etilendioksitiyofen) ve çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun diferansiyel puls voltamogramları (Destek elektrolit pH 7.0 0,1 mol L ⁻¹ PBS).....	31
4.1. (a) Gamry Reference 3000 ve (b) Ivium Compact Stat Plus elektrokimyasal analiz cihazları.....	35
4.2. GCE yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüp biriktirilmesi.	41
4.3. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş olan grafen oksit modifiye GCE hazırlanması.	42
5.1. GCE yüzeyine farklı potansiyelerde biriktirilen MWCNT'lerin biriktirme potansiyeline karşı B ₂ vitaminin pik akımı grafiği (80 µmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH 7,0)).	46
5.2. GCE yüzeyine farklı potansiyelerde biriktirilen MWCNT'lerin biriktirme potansiyeline karşı B ₆ vitaminin pik akımı grafiği (1 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH 7,0)).....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.3. 0,1 mg mL ⁻¹ GO içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH 7,0)'de (0,6)-(-1,5) V potansiyel aralığında 25 mV s ⁻¹ tarama hızında 5 döngüyle CV tekniği kullanılarak GO'in elektrokimyasal olarak indirgenmesine ait voltamogramlar.....	48
5.4. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT'nun ATR-FTIR spektrumları.....	49
5.5. Yalın GCE'nin 50 000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	50
5.6. GCE/MWCNT' nın 100 000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	50
5.7. GCE/ERGO' nun 20 000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	50
5.8. GCE/MWCNT'ün EDX spektrumu.....	51
5.9. GCE/ERGO' nun EDX spektrumu.....	51
5.10. BGC ve GC/ERGO elektrotların 5,0 mmol L ⁻¹ Fe(CN) ₆ ^{3/4-} içeren 0,1 mol L ⁻¹ KCl çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).....	52
5.11. BGC ve GC/MWCNT elektrotların 5,0 mmol L ⁻¹ Fe(CN) ₆ ^{3/4-} içeren 0,1 mol L ⁻¹ KCl çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s).	53
5.12. GC/ERGO elektrot için 5 mmol L ⁻¹ Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} içeren 0,1 mol L ⁻¹ KCl çözeltisi içindeki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	54
5.13. GC/MWCNT elektrot için 5 mmol L ⁻¹ Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} içeren 0,1 mol L ⁻¹ KCl çözeltisi içindeki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	54
5.14. GC/ERGO elektrot için tarama hızının karaköküne karşı anodik ve katodik pik akımları arasındaki ilişki.....	55
5.15. GC/MWCNT elektrot için tarama hızının karaköküne karşı anodik ve katodik pik akımları arasındaki ilişki.....	55
5.16. a)BGC, b) GC/ERGO ve c) GC/MWCNT elektrotlarda (A) 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ ve (B) 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	57
5.17. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH2,0-9,0)'de pik akımına pH'nın etkisi.....	58
5.18. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH 2.0-9.0)'de pik potansiyeline pH'nın etkisi.....	59
5.19. B ₆ vitamini için K _{a1} ve K _{a2} asit-baz dengeleri.....	60
5.20. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH2,0-9,0)'de pik akımına pH'nın etkisi.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.21. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS (pH 2,0-9,0)'de pik potansiyeline pH'nın etkisi.....	61
5.22. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) çözeltisinde GC/MWCNT elektrotta 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.	62
5.23. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik akımına karşı tarama hızının karekök grafiği.	63
5.24. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 10-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri ile logv grafiği.	64
5.25. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 150-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyelleri ile logv grafiği.	65
5.26. GC/ERGO elektrotta 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.	66
5.27. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik akımına karşı tarama hızının karekök grafiği.	67
5.28. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 25-250 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri ile logE grafiği.	68
5.29. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₂ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS 'de (pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 25-250 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların indirgenme pik potansiyelleri ile logv grafiği.	69
5.30. Piridoksinin yükseltgenme mekanizması.	70
5.31. GC/MWCNT elektrotta 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) 50-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	70
5.32. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızı grafiği.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.33. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızının karekök grafiği.....	72
5.34. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akımın logaritması ile tarama hızının logaritma grafiği.....	72
5.35. GC/ERGO elektrotta 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) 50-1000 mVs ⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	74
5.36. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 50-1000 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızı grafiği.....	75
5.37. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 50-1000 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızının karekök grafiği.....	75
5.38. 1,0 mmol L ⁻¹ B ₆ vitamini içeren 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-1000 mVs ⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akımın logaritması ile tarama hızının logaritma grafiği.....	76
5.39. (a) GCE/ERGO elektrotta 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de(pH 7,0) 0,1–40 µmol L ⁻¹ derişim aralığında B ₂ vitamininin DPVs, (b) 0,1–40 µmol L ⁻¹ B ₂ vitaminin derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık).....	77
5.40. (a) GCE/MWCNT elektrotta 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) 4,0×10 ⁻³ – 1,0µmol L ⁻¹ derişim aralığında B ₂ vitamininin DPVs, (b) 4,0×10 ⁻³ – 1,0µmol L ⁻¹ B ₂ vitaminin derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık).	78
5.41. (a) GCE/ERGO elektrotta 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) 20–1000 µmol L ⁻¹ derişim aralığında B ₆ vitamininin DPVs, (b) 20–1000 µmol L ⁻¹ B ₆ vitamini derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık).	81
5.42. (a) GCE/MWCNT elektrotta 0,1 mol L ⁻¹ PBS'de (pH 7,0) 8–1000 µmol L ⁻¹ derişim aralığında B ₆ vitamininin DPVs, (b) 8,0 –1000 µmol L ⁻¹ B ₆ vitamini derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık).	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar.....	37
5.1. BGC, GC/ERGO ve GC/MWCNT elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.	53
5.2. BGC, GC/ERGO ve GC/MWCNT elektrotların elektroaktif yüzey alanlarının karşılaştırılması.	56
5.3. B ₂ vitamininin tayini için farklı elektrokimyasal sensörlerin performanslarının karşılaştırılması.	79
5.4. B ₆ vitamininin tayini için farklı elektrokimyasal sensörlerin performanslarının karşılaştırılması.	83
5.5. Girişim yapabilecek türlerin B ₂ vitamini cevabına etkisi.....	84
5.6. Girişim yapabilecek türlerin B ₆ vitamini cevabına etkisi.....	85
5.7. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotların B ₂ ve B ₆ vitamini tayininde tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik parametreleri için (%BSS) değerleri.	85
5.8. GCE/ERGO için ampul içerisindeki B ₂ vitamini içeriğinin tayini.....	86
5.9. GCE/MWCNT için ampul içerisindeki B ₂ vitamini içeriğinin tayini.	86
5.10. GCE/ERGO için tablet içerisindeki B ₂ vitamini içeriğinin tayini.....	87
5.11. GCE/MWCNT için tablet içerisindeki B ₂ vitamini içeriğinin tayini.	87
5.12. GCE/ERGO için tablet içerisindeki B ₆ vitamini içeriğinin tayini.....	87
5.13. GCE/MWCNT için tablet içerisindeki B ₆ vitamini içeriğinin tayini.	88
5.14. GCE/ERGO için tablet içerisindeki B ₆ vitamini içeriğinin tayini.....	88
5.15. GCE/MWCNT için tablet içerisindeki B ₆ vitamini içeriğinin tayini.	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Akım
Δi	Akım farkı
i_{pa}	Anodik pik akımı
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı
R_s	Çözeltinin ohmik direnci
rpm	Dakikada devir sayısı
D	Difüzyon katsayısı
R_p	Elektron transfer direnci
R_{ct}	Elektron transfer direnci
α	Elektron transfer katsayısı
A	Elektrot yüzey alanı
F	Faraday sabiti
g	Gram
$gmol^{-1}$	Gram/mol
Hz	Hertz
i_{pc}	Katodik pik akımı
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
kVs^{-1}	Kilovolt/saniye
C	Konsantrasyon
L	Litre
m^2/g	Metrekare/gram
$\mu g/L$	Mikrogram/litre
μm	Mikrometre
μVs^{-1}	Mikrovolt/saniye
mg	Miligram
mL	Mililitre
$mmolL^{-1}$	Milimol/Litre
ms	Milisaniye
mV	Milivolt

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
mVs^{-1}	Milivolt/saniye
ppb	Milyarda bir kısım
$molL^{-1}$	Mol/litre
nm	Nanometre
$nmolL^{-1}$	Nanomol/Litre
t_p	Puls süresi
k^0	Reaksiyonun standart heterojen hızı sabiti
$^{\circ}C$	Santigrat derece
v	Tarama hızı
$v^{1/2}$	Tarama hızının karekökü
ppt	Trilyonda bir kısım
W	Warburg empedansı
Q	Yük miktarı
t	Zaman

1. GİRİŞ

B₂ vitamini (Riboflavin) karbonhidrat, protein, yağ metabolizmasının işleyişinde, hemoglobin sentezi ve gözün görme fonksiyonlarının düzenlenmesinde bir hidrojen taşıyıcısı olarak hayvansal organizmalardaki redoks reaksiyonlarında yer alır (Kowalczyk vd., 2017). B₂ vitamini vücudumuzda bulunan iki koenzimin öncüsüdür: flavinmononükleotid (FMN) ve flavinadenosindinükleotid (FAD). Riboflavin açısından zengin yiyecekler yumurta, ciğer, et, brokoli, maya ve süt ürünleridir. B₂ vitaminin biyolojik öneminden dolayı onun tayini için birçok analitik yöntem vardır. Resmi Analitik Kimyacılar Birliği (AOAC), gıdalardaki riboflavinin belirlenmesi için standart florimetrik yöntem tanımlamıştır. Ayrıca, bu vitaminin tayini için çeşitli kromatografik ve spektrometrik yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır (Bandžuchová vd., 2012).

B₆ vitamini (Piridoksin) sağlıklı kırmızı kan hücrelerinin oluşumunu ve çok önemli fizyolojik metabolizmaları destekleyen vitamindir (Kumar vd., 2015). B₆ vitamini vücudumuzdaki antikorların üretilmesinde, beyindeki sinyallerin transfer edilmesinde, hemoglobin yapımında ve kan şekerimizin normal seviyelerde tutulmasında yardımcı olan bir moleküldür (Kuzmanović vd., 2016). B₆ vitamini suda çözünebilirliği ve fosfatlandığı zaman yüksek reaktivitesine bağlı olarak birçok biyokimyasal işlem için uygun bir kofaktördür (Brunetti vd., 2014). B₆ vitamini eksikliği sinir, deri ve dolaşım sistemlerini etkileyen sağlık problemlerine sebep olabilir. Ayrıca, B₆ vitamini sinir ve bağışıklık sistemi fonksiyonlarında ve bir aminoasit olan triptofanın niasine (B₃vitaminine) dönüşümünde önemli bir rol oynar (Kumar vd., 2015).

Bir kimyasal sensörün amacı, çevredeki ortamın kimyasal bileşimi hakkında gerçek zamanlı olarak güvenilir bir bilgi sağlamaktır.

Elektrokimyasal sensörler (elektrokimyasal algılayıcı sistemler), IUPAC tarafından “Kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde cevap veren ve derişime bağımlı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlardır” şeklinde tanımlanmıştır (Wang vd.,1997).

Günlük yaşamda görülen elektrokimyasal sensörlerin yaygın kullanımı ile çok sayıda analitin hızlı, basit ve ekonomik yöntemlerin belirlenmesine yönelik genişleyen gereksinimi karşılamaya devam ettiği açıkça görülmektedir. Elektrokimyasal sensörler elektroaktif türlere

karşı hızlı, hassas, taşınabilir ve ucuz olmasından dolayı tercih edilmektedirler (Wang vd., 1997).

Bu tez çalışmasının amacı, B₂ vitamini ve B₆ vitamini gibi türlerinin tayini için çok duvarlı karbon nanotüp ve elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit temelli elektrokimyasal sensör geliştirilmesidir. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş olan grafen oksit film ve çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye camsı karbon elektrotlar alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Bu modifiye camsı karbon elektrotlar kullanılarak diferansiyel puls voltametri yöntemiyle B₂ ve B₆ vitaminlerinin elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Bu iki tür için doğrusal çalışma aralığı, duyarlık, tekrarlanabilirlik gibi parametreler belirlenmiş ve ticari ampül ve tablet numunelerinde uygulamaları yapılmıştır. Hazırlanan elektrokimyasal sensörler, bu türlerin tayini için geniş çalışma aralığına ve düşük gözlenebilirlik sınırına sahiptir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynak araştırması iki kısma ayrılarak sırasıyla riboflavin ve piridoksin tayini ile ilgili yapılan çalışmalar sunulmuştur.

2.1. Riboflavin Tayini İçin Yapılan Çalışmalar

Mehmeti ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (2016), MnO_2 nanoparçacıkları modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle riboflavin (B_2 vitamini) tayini gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrot ile yalnız karbon pasta elektrot (CPE) karşılaştırıldığında riboflavin'e karşı yaklaşık 2 kat daha yüksek akım cevabı gözlenmiştir. MnO_2 nanoparçacıklarının CPE'nin elektroaktif yüzey alanını artırdığı düşünülmüştür. Böylece tayin edilecek analitin kolayca yüksek hassasiyete ve seçiciliğe yol açarak elektrot yüzeyindeki nanoparçacıkların boşluklarına nüfuz ettiği gözlenmiştir. Yapılan testlerde Britton-Robinson tamponunda (pH 2) -0,15 V'da belirgin olan yükseltgenme piki gözlenmiştir. Modifiye elektrot için pH değeri, puls genişliği ve puls zamanı gibi parametreler optimize edilmiştir. Riboflavin için doğrusal aralık 2×10^{-8} - 9×10^{-6} mol L^{-1} ve gözlenebilirlik sınırı $1,5 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} olarak elde edilmiştir. Modifiye elektrodun analitik cevabı ilaç formülasyonlarında %95-97 geri kazanım oranıyla uygulanabilirliği gözlenmiştir (Mehmeti vd., 2016).

Nie ve arkadaşları (2013), riboflavin, piridoksin ve askorbik asit gibi biyolojik olarak aktif bileşiklerin eş zamanlı belirlenmesi için bir farklı türlerle dop edilmiş poli(3,4 etilendioksitiyofen)(PEDOT) modifiye camı karbon elektrotlar hazırladılar. Bu çalışmada 3 farklı dopant (perklorat: ClO_4^- , ferrosen karboksilat: Fc^- ve ferrosiyanyür: $Fe(CN)_6^{4-}$) ile PEDOT filmleri hazırlanmıştır ve hazırlanan filmlerin vitaminlere karşı gösterdiği cevaplar birbiri ile karşılaştırılmıştır. Fc^- ve $Fe(CN)_6^{4-}$ ile dop edilen polimer kaplı elektrotlar, yalnız GCE ve ClO_4^- ile dop edilmiş modifiye camı karbon elektrotlara göre daha yüksek yükseltgenme pik akımları göstermiştir. GCE/PEDOT/ Fc^- elektrot için B_2 , B_6 ve C vitaminlerinin doğrusal aralıkları sırasıyla 1×10^{-7} - 3×10^{-5} , 5×10^{-7} - $1,5 \times 10^{-3}$ ve $1,5 \times 10^{-6}$ - 2×10^{-3} mol L^{-1} olarak belirlenmiştir. GCE/PEDOT/ Fc^- elektrot için B_2 , B_6 ve C vitaminlerinin gözlenebilirlik sınırları sırasıyla 5×10^{-8} , 1×10^{-7} ve 7×10^{-7} mol L^{-1} olarak bulunmuştur. GCE/PEDOT/ $Fe(CN)_6^{4-}$ için B_2 , B_6 ve C vitaminlerinin doğrusal aralıkları sırasıyla 4×10^{-8} - 2×10^{-4} , 7×10^{-7} - $1,5 \times 10^{-3}$ ve 1×10^{-6} - 2×10^{-3} mol L^{-1} olarak belirlenmiştir. GCE/PEDOT/ $Fe(CN)_6^{4-}$ elektrot için B_2 , B_6 ve C

vitaminlerinin gözlenebilme sınırları sırasıyla 2×10^{-8} , 3×10^{-7} ve 5×10^{-7} mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Önerilen sensörler portakal suyu örnekleri içerisindeki vitaminlerin belirlenmesi için başarıyla kullanılmıştır (Nie vd., 2013).

Brezo ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, bir camı karbon elektrot kullanılarak basit, hassas, güvenilir bir şekilde kronopotansiyometri yöntemiyle riboflavinin tayini gerçekleştirilmiştir. Bu elektroanalitik yöntem riboflavin tayininin rutin analizlerde kullanılması için elverişlidir. Riboflavinin analitik cevabını etkileyen destek elektrolit tipi ve derişimi, başlangıç potansiyeli ve akım oranı parametreleri incelenmiştir. Optimize edilen koşullar altında riboflavin için 3 adet doğrusal aralık olduğu gözlenmiştir. Bu aralıklar $5,31 \times 10^{-7}$ - $5,31 \times 10^{-6}$, $5,31 \times 10^{-6}$ - $3,19 \times 10^{-5}$ ve $2,66 \times 10^{-5}$ - $1,86 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Riboflavinin gözlenebilme sınırı $2,019 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ ve alt tayin sınırı $6,111 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yüzde bağıl standart sapma değeri (% BSS) ise %3,84 olarak tespit edilmiştir. Önerilen yöntem ticari olarak uygun farmakolojik ilaçlarda riboflavinin belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca ilaçlarda belirlenen miktarlar yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak karşılaştırılmıştır (Brezo vd., 2015).

Karimian ve arkadaşları bir altın elektrot yüzeyini etil((metiltiy)karbonotiyol) glisinat (ECTG) bileşiği ile modifiye etmişler ve bu elektrodu riboflavin tayini için kullanmışlardır. Elde edilen Au-ECTG tek tabakasının elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Modifiye elektrot için tampon çözelti tipi, pH etkisi ve tarama hızlarının etkileri incelenmiştir. Optimize edilen koşullar altında riboflavin için doğrusal aralık 1×10^{-6} - 1×10^{-2} mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre Au-ECTG elektrodunun yüzeyi ile analit arasındaki etkileşimin başlıca adsorpsiyon kontrollü olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, Au-ECTG modifiye elektrot ile bir ilaç numunesindeki B₂ vitaminin tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir (Kariman vd., 2016).

Sá ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bizmut film ile kaplanmış bir elektrot kullanılarak şuruplarda ve tablet numunelerinde riboflavin tayini voltametrik teknik aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Voltametrik teknik olarak adsorptif sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Riboflavinin dönüşümlü voltamogramlarından yarı tersinir elektron transfer reaksiyonu altında adsorpsiyon kontrollü olduğu gözlenmiştir. Adsorptif sıyırma voltamogramlarından riboflavin için iki ayrı doğrusal çalışma aralığı gözlenmiştir. Doğrusal aralıklar sırasıyla 3×10^{-7} - 8×10^{-7} mol L⁻¹ ve 1×10^{-6} - 9×10^{-6} mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 1×10^{-7} mol L⁻¹ ve alt tayin sınırı 3×10^{-7} mol L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğunu tespit etmek için

floresans yöntemi kullanılmış ve floresans yöntemi ile elde edilen sonuçlar ile elektrodun cevabının uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. (Sá vd., 2015).

Kowalczyk ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada gerçek numunelerde ön deriştirme basamağı olmaksızın B₂ vitaminin belirlenmesi için voltametik ölçüme dayalı geliştirilen yöntem literatürle tanımlananlara kıyasla yüksek duyarlık, seçicilik, kararlı ve düşük tayin sınırları göstermektedir. Belirleme prosedürü medyatör karboksi fenil tabakası vasıtasıyla elektrot yüzeyine tutturulmuş dsDNA'ya bağlı B₂ vitamininin indirgenme akımı sinyalinin izlenmesine dayanmaktadır. B₂ tayini için geliştirilmiş elektrokimyasal cihaz için doğrusal aralık 8×10^{-8} - 1×10^{-6} mol L⁻¹ (30-337 µg L⁻¹), gözlenebilme sınırı 24 ± 2 µg L⁻¹ ve alt tayin sınırı 55 ± 5 µg L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Önerilen sensör tavuk yumurta kabuklarında ve bazı beslenme kaynaklarında B₂ vitaminin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sensörün doğruluğu bağımsız bir yöntem HPLC FLD ile karşılaştırılarak incelenmiştir (Kowalczyk vd., 2017).

Stankovic' ve arkadaşları modifiye edilmemiş bir elmas elektrot kullanarak kare dalga voltametri aracılığı ile farmakolojik tabletlerde riboflavin tayini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada destek elektrolit pH'ı, kare dalga voltametri parametreleri ve girişim yapan türlerin etkisi gibi deneysel parametreler incelenmiştir. B₂ vitaminin Britton-Robinson tamponunda (pH 2) dönüşümlü voltametri aracılığı ile alınan sonuçlarda difüzyon kontrollü yarı tersinir elektron transferi gerçekleştiği tespit edilmiştir. Optimize edilen koşullar altında B₂ vitamini için doğrusal aralık 2×10^{-8} - $3,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, gözlenebilme sınırı $3,7 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Doğrusal aralıktan seçilen 4 noktanın 10 kez yapılan tekrarlanabilirlik çalışmasından yüzde bağıl standart sapma değeri BSS $\leq 1,8$ olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntem farmakolojik tabletlerde ve idrar numunelerinde toplam B₂ vitaminin içeriğinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Stankovic' vd., 2016).

Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada elektrokimyasal olarak gümüş doplu poli(L-arjinin) modifiyeli bir camlı karbon elektrot (Ag-PLA/GCE) kullanılarak B₂, B₆ ve C vitaminlerinin eş zamanlı olarak tayini gerçekleştirilmiştir. B₂, C ve B₆ vitaminlerinin doğrusal aralıkları sırasıyla 1×10^{-7} - $2,3 \times 10^{-5}$, 5×10^{-6} - 4×10^{-3} ve 1×10^{-5} - 3×10^{-3} mol L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. B₂, C ve B₆ vitaminlerinin gözlenebilme sınırları sırasıyla 8×10^{-8} , 3×10^{-6} ve 5×10^{-6} mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Ag-PLA/GCE çoklu vitamin tabletlerinden ayrı ayrı B₂, C ve B₆ vitaminlerinin belirlenmesi için başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Liu vd., 2016).

Wahab ve arkadaşları (2015), sükrozdan sentezlenmiş, zehirli olmayan ve maliyeti düşük olan çok sıralı mezo gözenekli karbonu bir camısı karbon elektrot yüzeyine modifiye ederek dönüşümlü voltametri aracılığı ile B₂ ve dopamin belirlenmesi için kullanılmışlardır. Çok sıralı mezo gözenekli karbon modifiye camısı karbon elektrot (MC/GCE) ve yalın camısı karbon elektrot (GCE) yükseltgenme/indirgenme probu ortamında karşılaştırdıklarında modifiye edilen elektrodun yüzey alanının 1,8 kat arttığı gözlenmiştir. MC modifiye elektrot riboflavin ve dopamin yükseltgenmesine karşı yüksek elektrokatalitik aktivite sergilemektedir. Ek olarak yükseltgenme ve indirgenme arasındaki potansiyel fark GCE’de 72 mV iken MC/GCE’de 54 mV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar MC/GCE’nin iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sebep olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada sadece riboflavin ve dopamin için MC/GCE ve GCE’nin cevapları karşılaştırılmıştır (Wahab vd., 2015).

Yuan ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada (2012), nikel matriksi ve karbon nanotüplerinin elektrobiriktirilmesiyle oluşan kompozit aracılığı ile üretilen karbon nanotüp/Ni kompozit modifiye elektrotta riboflavinin elektrokimyasal davranışına odaklanılmıştır. Karbon nanotüp/Ni kompozit modifiye elektrot (CNCME) ile alışımlı karbon nanotüp modifiye elektrotlar dönüşümlü voltametri aracılığı ile karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda karbon nanotüp/Ni kompozit modifiye elektrodun akım cevabını artırdığı ve pik potansiyel farklarını azalttığı gözlenmiştir. Analitik uygulamada karbon nanotüpler (CNT) ile elektrot yüzeylerinin modifikasyon işlemi hassasiyeti artırmakta, yüzey bozunmalarına karşı direncini artırmakta ve düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşmayı sağlamaktadır. CNT ile modifiye edilen bir elektrodun alanı ve katalitik bölgelerin sayısı artmaktadır. CNCME CNT ve Ni matriksi arasında bağlanma gücünü azaltır ve temas direncini azaltarak elektrobiriktirme boyunca metal iyonları aracılığı ile metal yüzeyine yerleşebilmektedir. Bundan dolayı yüzeye etki eden CNT elektrodun elektrokatalitik aktivitesini artırmaktadır. Bu avantajlarından dolayı riboflavin belirlenmesinde yüksek kararlılığa ve düşük gözlenebilme sınırına sahiptir. Bu çalışmada, CNCME için doğrusal aralık 10^{-6} - 10^{-4} mol L⁻¹ ve gözlenebilme sınırı $3,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Kararlılık çalışmasında, 50 döngü sonrasında riboflavin için gerçek standart sapma % 4,71 olarak bulunmuştur (Yuan vd., 2012).

2.2.Piridoksin Tayini İçin Yapılan Çalışmalar

Habibi ve arkadaşları çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile modifiye edilmiş bir karbon-seramik elektrot (CCE) hazırlayarak piridoksin tayini için basit bir prosedür geliştirdiler. MWCNT ile modifiye edilmiş CCE’nin elektrokimyasal özellikleri ve sürdürülebilirliği

incelenmiştir. Modifiye edilen elektrot ile yapılan piridoksin testinde 1×10^{-3} mol L⁻¹ B₆ varlığında 716 mV'da iyi tanımlanmış hassas bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Yükseltgenme piki gözlenmesine rağmen indirgenme piki gözlenmediğinden dolayı tersinir olmayan elektrot reaksiyonu gözlenmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş karbon seramik elektrotlar (MWCNT/CCE) alışılmamış yapıları ve MWCNT özellikleri (çok büyük spesifik alan, güçlü çekme etkisi, mükemmel elektronik özellikleri gibi)'nden dolayı piridoksinin hassas belirlenmesi için yüksek derece hassasiyet sağlamıştır. Piridoksin için doğrusal aralık $2,5 \times 10^{-7}$ - 10×10^{-5} mol L⁻¹ ve gözlenebilme sınırı 95 nmol L⁻¹ olarak bulunmuştur. 1×10^{-5} mol L⁻¹ piridoksin varlığında 10 ardışık tarama sonucu standart sapma % 1,4 olarak tespit edilmiştir. Bundan dolayı MWCNT modifiyeli elektrot mükemmel tekrarlanabilir sonuçlar göstermiştir. Hassas, duyarlı, basit ve zaman kazandıran diferansiyel puls voltametri yöntemi ile piridoksinin tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntemin uygulanabilirliği bazı ticari ilaç örneklerinde doğrudan piridoksin tayininde kullanılmıştır(Habibi vd., 2010).

Razmi ve arkadaşları prusyan mavisi nanoparçacıklarla modifiye edilmiş bir karbon kompozit elektrot kullanarak piridoksinin elektrokatalitik özellikleri incelenmişlerdir. Piridoksin katalitik yükseltgenme reaksiyonunun kinetiği ve mekanizması dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleriyle izlenmiştir. Modifiye edilen elektrot bir akış enjeksiyon amperometrik sensör olarak piridoksin yükseltgenmesi için elektrokatalitik aktivite sergilemektedir. Sensör piridoksin için iki ayrı doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı belirlemiştir. Doğrusal çalışma aralığı 1×10^{-6} - 8×10^{-5} mol L⁻¹ ve gözlenebilme sınırı ise $8,7 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sensörün deneysel sonuçları rutin analizler için kromatografik yöntemlerde uygulamalar için ümit vericidir (Razmi ve Mohammad-Rezaei, 2010).

Mekonnen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kobalt hekzasiyanoferrat (CoHCF) modifiye bir karbon pasta elektrot ilaçlarda piridoksinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Tampon çözelti pH'ı, elektrot bileşimi, puls genişliği ve frekansı gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. CoHCF modifiye karbon pasta elektrot yüzeyinde elektron transfer reaksiyonunu hızlanmaktadır. Piridoksin için doğrusal aralık 5×10^{-6} - $2,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı ise $1,72 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen voltametrik yöntem vitamin B₆ tabletlerinde piridoksinin belirlenmesinde uygulanmıştır ve iyi geri kazanımlar gözlenmiştir (Mekonnen vd., 2014).

Kaur ve arkadaşları, nanokristalin metallo silikatlar ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot ile riboflavin, rutin ve piridoksinin belirlenmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir.

Zeolitler yüksek yüzey alanı, gözenekli doğası ve organik gruplar ile yüzeyi kolayca fonksiyonel hale getirmesinden dolayı sensör ve biyosensör yapımında ilgi çekiciliği artmaktadır. Modifiye edilen camı karbon elektrot da riboflavin ve rutin tarama hızı artırılması ile indirgenme ve yükseltgenme pik akımları arttığından dolayı tersinir proses olduğu gözlenmiştir. Modifiye edilen camı karbon elektrot da piridoksin için sadece yükseltgenme piki gözlendiğinden dolayı tersinir elektrot prosesi gözlenmiştir. Doğrusal aralıklar riboflavin için 3×10^{-8} - 5×10^{-4} mol L⁻¹, rutin için $1,2 \times 10^{-7}$ - 6×10^{-4} mol L⁻¹ ve piridoksin için $1,2 \times 10^{-7}$ - 6×10^{-4} mol L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Riboflavin, rutin ve piridoksin için en düşük gözlenebilme sınırı sırasıyla 5×10^{-9} mol L⁻¹, 3×10^{-8} mol L⁻¹ ve 3×10^{-8} mol L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sensörün analitik performansı ticari olarak satın alınan farmakolojik örneklerde uygulanmış ve %97-103 geri kazanım sağlanmıştır (Kaur ve Srivastava, 2014).

Kassem ve arkadaşları, polikristalin altın elektrot üzerine bakır nanoparçacıklarını modifiye ederek kare dalga voltametri tekniği aracılığıyla piridoksin tayini gerçekleştirilmişlerdir. Nano-bakır/altın elektrodunda piridoksin analizi, bakır ile piridoksinin reaksiyonu sonucu elektroaktif olmayan kompleks oluşması nedeniyle bakırın voltametrik cevabındaki azalma esas alınarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bakır nanoparçacık modifiye polikristalin altın elektrot dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak hazırlanmış ve elektrokimyasal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada piridoksin için doğrusal aralık 3×10^{-7} - $2,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, gözlenebilme sınırı $8,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ ve alt tayin sınırı $2,9 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntem ile iki farmakolojik örnekte başarılı bir şekilde piridoksin tayini gerçekleştirilmiştir (Kassem vd., 2016).

Fouladgar yaptığı bir çalışmada iyonik sıvı ve kadmiyum oksit nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrot hazırlayarak bisfenol A (BPA) ve piridoksin türlerini eş zamanlı olarak belirlemiştir. Bu çalışmada kadmiyum oksit (CdO) nano parçacıkları kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile CdO nanoparçacıklarının ortalama yarıçapının $\sim 22 \pm 5$ nm olduğu belirlenmiştir. Kaydedilen kare dalga voltamogramlarından BPA ve piridoksin için birer tane iyi tanımlanmış yükseltgenme piki gözlenmiştir. BPA için doğrusal aralık 1×10^{-8} - 8×10^{-4} mol L⁻¹ ve gözlenebilme sınırı 7×10^{-9} mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Piridoksin için doğrusal aralık 4×10^{-7} - 5×10^{-4} mol L⁻¹ ve gözlenebilme sınırı 1×10^{-7} mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Hazırlanan elektrot gıda örneklerinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Fouladgar, 2016).

Patra ve arkadaşları, bu çalışmada yüzey baskılamayı ve nanoteknolojiyi birleştirerek hassas ve duyarlı moleküler baskılı polimer (MIP) temelli elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Üretilen sensör aynı moleküler baskılı polimer formatında piridoksin (Py) ve piridoksal 5-fosfat (PLP) gibi iki önemli bileşenin belirlenmesi için kullanılmıştır. Burada, akrilik asit modifiye sıfır değerlikli demir nanoparçacıklar, bakır nanoparçacıklar ile birleştirildi ve vinil grupları modifiyeli bimetalik Fe/Cu manyetik nanoparçacıklar (BMNPs) oluşturuldu. BMNPs yüksek yüzey alanı ve elektrokatalitik aktivite sağlamasından dolayı kimyasal olarak sentezlenen MIP, Py ve PLP tayini için uygun platform sağlamıştır. Sensör kare dalga voltametri kullanılarak Py ve PLP tayini için iyi bir analitik performans sergilemiştir. Bu çalışmada hem alışılmış kare dalga sıyırma voltametrik proses kullanılarak hem de yeni bir yöntem olan ELİSA yöntemi ile çalışmalar yapılmıştır. Önerilen sensörün Py ve PLP için doğrusal aralıkları sırasıyla $0,099-196\mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,199-157,4\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Önerilen sensörün Py ve PLP için gözlenebilir sınırları sırasıyla $0,040$ ve $0,043\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sensörler çoklu vitamin tabletlerinde, mısır tanelerinde, enerji içeceklerinde ve kan örneklerinde (serum, plazma ve sağlam insan kanı) içerisinde kolaylıkla belirlenmiştir (Patra vd., 2015).

Barsan ve arkadaşları, bu çalışmada bir redoks polimeri olan poli(metilen yeşili) ve fonksiyonel hale getirilmiş olan karbon nanotüplerin grafit kompozit elektrot yüzeyine modifiye edilmesiyle eş zamanlı olarak asetoaminofen ve piridoksin tayini için bir elektrot geliştirmişlerdir. Bu çalışmada diferansiyel puls voltametri ve sabit potansiyel amperometre yöntemleri kullanılmıştır. Diferansiyel puls voltametri ile piridoksin için doğrusal aralık $1\times 10^{-4}-8\times 10^{-4}$ mol L^{-1} ve alt tayin sınırı $9,4\times 10^{-6}$ mol L^{-1} olarak bulunmuştur. Asetoaminofen için doğrusal aralık $2,5\times 10^{-5}-2\times 10^{-4}$ mol L^{-1} ve alt tayin sınırı $4,3\times 10^{-6}$ mol L^{-1} olarak bulunmuştur. Sensör her iki analitin farmakolojik örneklerde tayini için başarıyla kullanılmıştır (Barsan vd., 2015).

Brunetti ve arkadaşı tarafından yapılan bir çalışmada, tek kullanımlık perde baskılı elektrotlar kullanılmasına dayanan basit ve hızlı bir voltametrik proses aracılığı ile piridoksin analizi için kullanılmıştır. Tek kullanımlık perde baskılı elektrotlar yüksek tekrarlanabilirliği, ucuz, kolay kullanımı ve kolayca temizlenmesinden dolayı tercih edilmiştir. Bu sunulan çalışmada enerji içecekleri, kahvaltılık tahıllar ve ek olarak kullanılan tabletlerde ticari olarak satılan perde baskılı karbon elektrotlar, tek veya çok karbon nanotüp ile modifiye elektrotlar piridoksin belirlenmesinde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Sensörün piridoksin'e karşı

göstermiş olduğu doğrusal aralık 2×10^{-6} - $7,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ olarak belirlenmiş ve alt tayin sınırı $1,5 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Brunetti ve Desimoni, 2014).

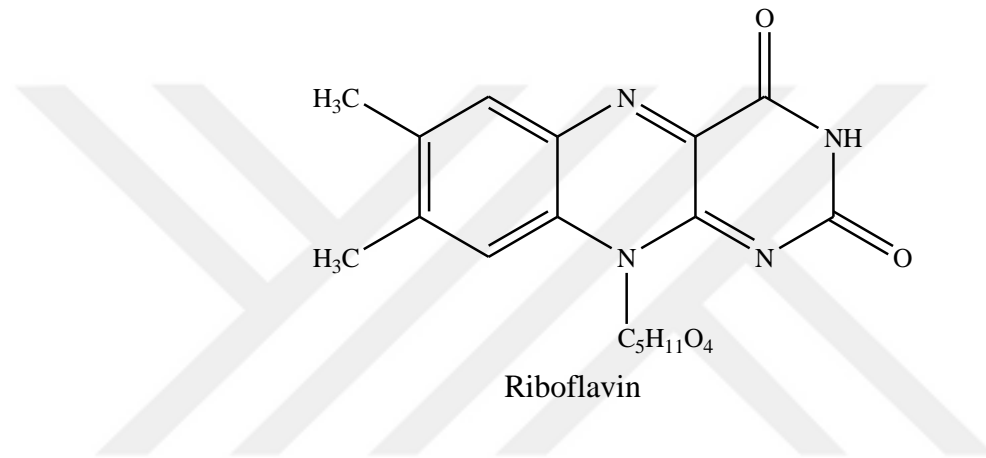
Raj ve arkadaşları, elektrokimyasal olarak indirgenmiş olan grafen oksit (ERGO) modifiyeli camı karbon elektrotlar kullanarak L-3,4-dihidroksifenilalanin (L-Dopa) ve teofilin, askorbik asit (AA) ve riboflavin gibi önemli girişim yapan türlerin varlığında piridoksin belirlemişlerdir. Grafen oksit bazik ortamdaki 1,6- heksadiazamin kullanılarak camı karbon elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. ERGO modifiyeli elektrotlar π - π etkileşimlerinden dolayı piridoksin belirlenmesi için yüksek aktivite göstermektedir. Yüksek tarama hızlarında piridoksinin ikili pik göstermesinin nedeni piridoksinin yükseltgenmesiyle oluşan ürünlerin adsorpsiyonudur. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden elektrokimyasal indirgenme yapıldıktan sonra birkaç grafen oksit tabakalarının toplandığı gözlenmiştir. Amperometri tekniği kullanılarak doğrusal aralık 1×10^{-7} - 1×10^{-4} molL⁻¹ ve gözlenebilme sınırı $5,6 \times 10^{-8}$ molL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen sensörün insan kan serumu ve ticari ilaçlarda piridoksinin analizi için kullanılabilirliği gösterilmiştir (Raj vd., 2016).

Ojani ve arkadaşları tarafından poli(o-fenilendiamin) ile modifiye edilmiş bir camı karbon elektrot üzerine prusyan mavisi nanoparçacıklar öz-toplanım prosesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrot piridoksinin yükseltgenmesine elektrokatalitik aktivite gösterdi ve bir amperometrik sensör olarak kullanıldı. Doğrusal çalışma aralığı 3×10^{-6} - $3,85 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ ve gözlenebilme sınırı $6,1 \times 10^{-7}$ molL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Piridoksinin katalitik yükseltgenme reaksiyonunun kinetikleri ve mekanizması, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri ile incelenmiştir (Ojani vd., 2016).

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Riboflavin ve Önemi

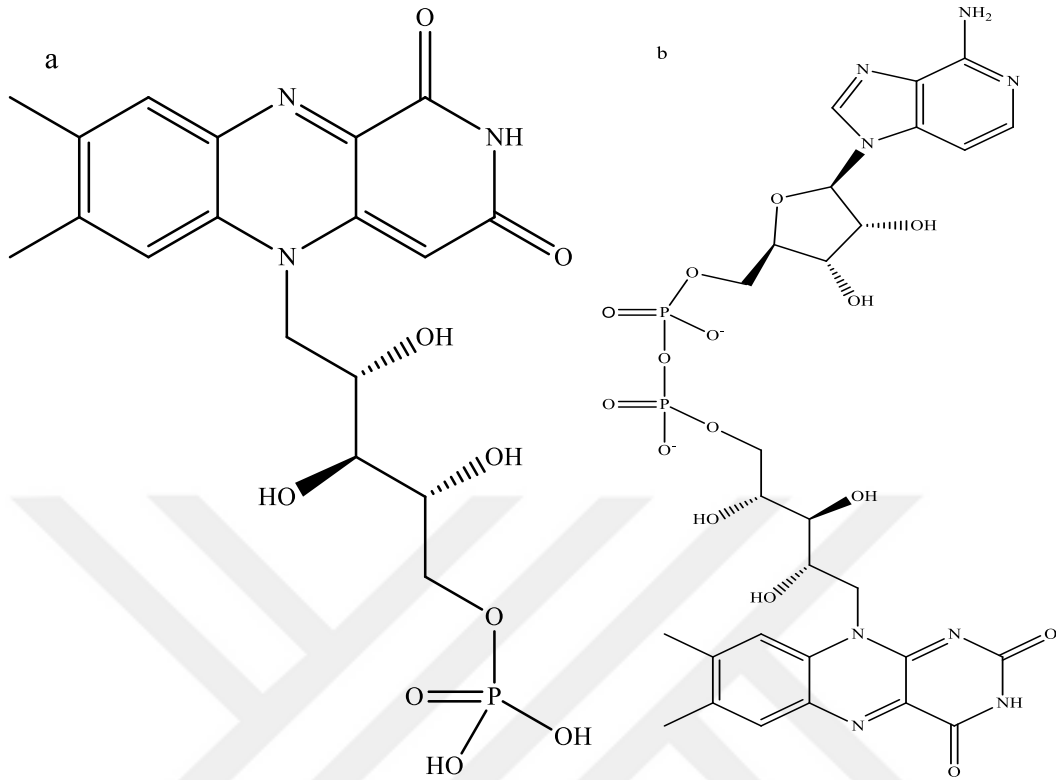
B₂ vitamini (6,7-dimetil-(D-1-ribitil)-izoalloksazin) olarak bilinen riboflavin, gıdalarda ve ilaç ürünlerinde yaygın olarak bulunan suda çözünebilir bir biyokimyasal moleküldür. Molekül kütlesi 376,37 g mol⁻¹ olup kimyasal formülü C₁₇H₂₀N₄O₆ şeklindedir. RF olarak kısaltılmaktadır. Molekül formülü Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Riboflavinin molekül formülü.

B₂ vitamini ısı işlemler boyunca gıdaları depolamak ve korumak için kararlıdır ancak ışığa maruz kaldığında bozunmaktadır (Cataldı vd. 2002). Işığa maruz bırakıldığında bozulmasının nedeni izoalloksazin halka sistemindeki ribitil yan zincirlerinde elektron taşıyıcısı olarak elektron vermesiyle tersinir olarak foto indirgenmesine neden olmaktadır (Safavi v.d., 2010). Riboflavin pH 1-6 çözeltilerinde lümikrom ve pH 7-12 çözeltilerinde lümi flavin olarak ana ürünleri olarak gözlenmektedir. Diğer bozulma ürünleri formalmetilflavin ve karboksimetilflavindir (Cairns ve Metzler, 1971, Ahmad vd., 2004).

Riboflavin flavinmononükleotid (FMN) ve flavinadenozindinükleotid (FAD) koenzimlerinin öncüsüdür. FAD ve FMN'nin kimyasal yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bu koenzimler izoalloksazin halkasındaki 2 elektronunu aktarır ve bu elektronları kabul etmesiyle redoks reaksiyonlarında önemli bir rol oynamaktadır. Bu redoks reaksiyonları doku yenilenmesinde, normal hücresel fonksiyonların gelişmesinde ve büyümesinde önemli bir rol oynamaktadır (Brezo vd., 2015).

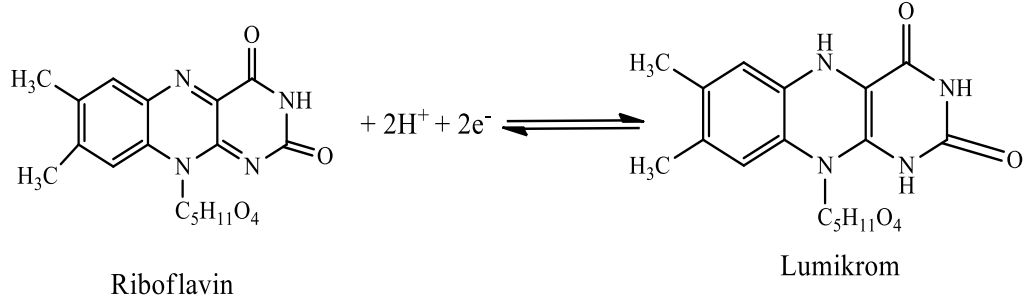


Şekil3.2. a) Flavinmononükleotid ve b) Flavinadenosindinükleotit molekül formülleri (Brezo vd., 2015).

Diyette aldığımız RF, FMN ve FAD ile gıda proteini kompleksi olarak tüketilmektedir. RF sığır sütü ve yumurta gibi zengin gıdalardan, mide asidifikasyonu ve bağırsak proteolizi boyunca ve doymamış vitaminlerden doğrudan elde edilmektedir. Koenzimatik formlar flavoenzimlere benzer şekilde salınır ve nispeten spesifik olmayan pirofosfatazlar ve fosfatlar aracılığı ile riboflavine hidrolizlenmektedir (Merrill vd., 1981).

RF süt ve yumurtada serbest formda bulunmaktadır veya tahıllarda, sebzelerde ve etde sıklıkla FAD formunda bulunabilir. RF eksikliği mitokondriyal yağlı asitlerin β -yükseltgenmesi aracılığı ile hücresel enerji üretimini, mitokondriyal solunum zincirini, protein sentezi ve stabilizasyonunda, oksidatif strese karşı korumada, homosistin-metiyonin yolu, tiroksin metabolizmasında ve diğer B vitaminlerinin metabolizmasını etkilemektedir (Powers, 2003). İnsanlarda, çoğunlukla FAD formundaki riboflavin için başlıca (ana) depolama bölgesi ciğerdir; ayrıca dalak, böbrek ve kalp kasında da depolanır ve bu yüzden bu organlar ve dokular doğal olarak riboflavin eksikliğine karşı korunmaktadır(Henriques vd., 2010).

RF elektrokimyasal reaksiyonlarda $2H^+$ ve $2e^-$ olarak lümikroma dönüşmektedir (Şekil 3.3).

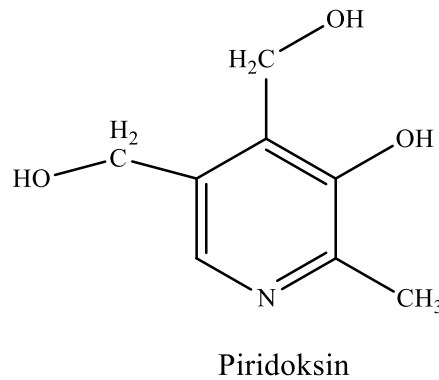


Şekil 3.3. RF 'nin elektrokimyasal reaksiyonu (Bandřzuchová vd., 2012).

RF gıda ve içeceklerde elektrokimyasal yöntemler (Bai vd., 2010), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Goămez vd., 2006), kemilüminesans (Wang vd., 2007), spektrofotometri (Nıazı vd., 2007) ve floresans (Garcıa vd., 2001) gibi çeşitli yöntemler ile belirlenebilmektedir.

3.2. Piridoksin ve Önemi

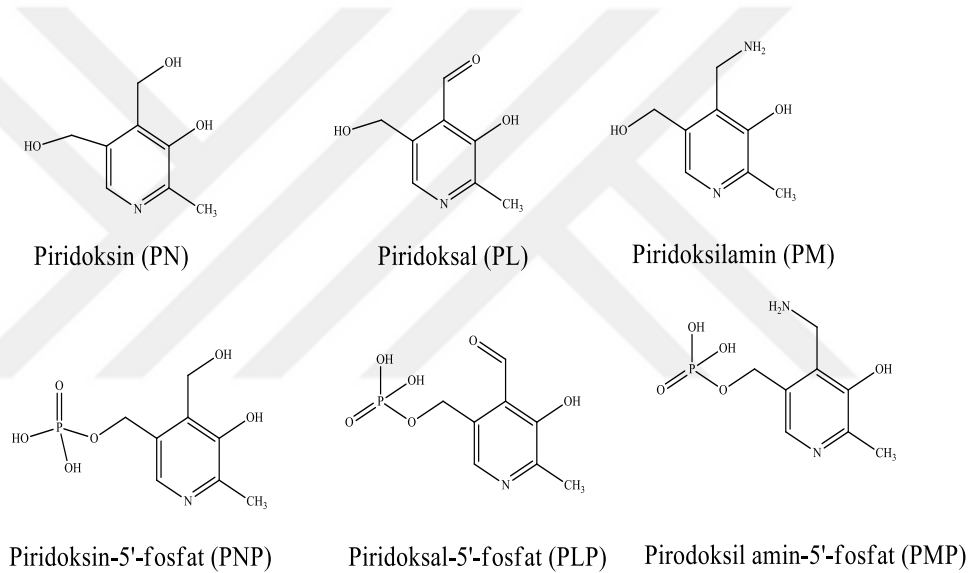
Piridoksin ((4,5-bis(hidroksimetil)-2-metilpiridin-3-ol) aminoasit sentezi ve ayrıştırma süreçlerinde önemli rol oynayan B grubu vitaminidir (Tan vd., 2004). Molekül ağırlığı $169,18 \text{ g mol}^{-1}$ olup kimyasal formülü $C_8H_{11}NO_3$ şeklindedir. PN olarak kısaltılmaktadır. Molekül formülü Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Piridoksinin molekül formülü (Tan vd., 2004).

PN aminoasit metabolizması (Bender 2003), glikojen fosforilasyonu (Palm vd., 1990), streoid reseptörlerinin modülasyonu (Tully vd., 1994), trans sülfürizasyon prosesinde (Lima vd., 2006) ve antioksidan özellik göstermektedir (Matxain vd. 2007). PN kadınlarda hormonal değişikliklerin dengelenmesinde, bağışıklık sistemine yardım etmede ve yeni hücrelerin büyümesinde rol oynamaktadır. Ayrıca, kalp kasları için zararlı bir kimyasal bileşik olan homosisteinin oluşumunu engellemektedir(Lima vd., 2006).

Yapısal olarak piridoksin ailesi 2-metil-3-hidroksi-5-hidroksimetilpiridin iskeletine sahiptir ve altı adet analog formu bulunmaktadır(Lee vd., 2014). Analog formları Şekil 3.5’de gösterilmektedir.

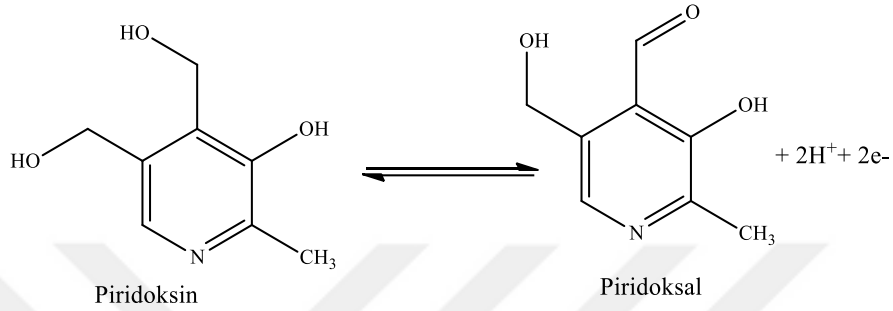


Şekil 3.5. Piridoksin için yapısal analoglar(Lee vd., 2014).

Bu analog yapıların arasında en kararlı form piridoksindir. Bundan dolayı gıda ve ilaç formülasyonlarında kullanılmaktadır (Cottica vd., 2009). Vücudumuzda metabolik olarak aktif formda B₆ vitamini piridoksal-5'-fosfat (PLP) bulunmaktadır. PLP makro besinlerin metabolizmasında, nörotransmitter sentezi, hemoglobin sentezi-fonksiyonları ve genlerin yapısında görev almaktadır (Toney, 2005).

PN eksikliğinde anemi, hiperlipidemi, hipertansiyon, obezite ve kardiyovasküler hastalıklara neden olmaktadır (Avsar vd., 1996, Siddiqui ve Bamji, 1987).

İnsan biyolojik sisteminde PN ilk olarak PLP'ye yükseltgenir. Bundan dolayı PN voltametik yöntemler ile yüksek derecede erişebilir ve redoks özellikleri incelemek için kullanılmaktadır. PN elektrokimyasal reaksiyonlarda $2H^+$ ve $2e^-$ vererek piridoksal'a dönüşmektedir(Lee vd., 2014). Yükseltgenme reaksiyonu Şekil 3.6'de gösterilmiştir.

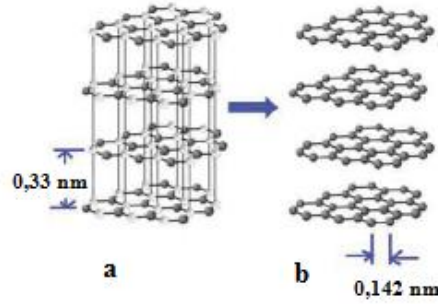


Şekil 3.6. PN'nin yükseltgenme reaksiyonu(Lee vd., 2014).

Piridoksin meyve, sebze ve tahıllı gıdalarda bulunmaktadır. PN meyve, sebze ve tahıllı gıdalarda çeşitli yöntemler ile belirlenebilmektedir. Bunlar: yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Valls vd., 2001), sıvı kromatografisi (Zafra-Goämez vd., 2006), iyon değişirme spektroskopisi (Williams ve Cole, 1975), akış enjeksiyon-katı faz spektrofotometresi(Bisp vd., 2002), floresans spektrometresi (Gatti ve Gioia. 2005), gaz kromatografili kütle spektrometresi (Mashiyama vd., 2008) ve elektroforez (Chen vd., 2000) gibi yöntemler ile belirlenebilmektedir.

3.3. Grafen

Grafen terimi ilk olarak grafitin bileşenlerinden biri olarak 1987 yılında Mouras ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır (Mouras vd.,1987). İlk başlarda grafit tabakaları olarak bilinen grafen IUPAC komisyonu tarafından tekrar düzeltilmiştir. Son zamanlarda yapılan tanımlamaya göre grafen, grafitik malzemelerin (fullerenler, karbon nano tüpler veya grafit gibi) temel yapıtaşı olan iki boyutlu tek tabakalı karbon atomlarıdır. Grafit ve grafenin yapısal farklılıkları Şekil 3.7'de görülmektedir. Grafen petek benzeri yapıda düzenlenmiş tek bir karbon atomu tabakasından oluşmaktadır (Sharon, 2015).



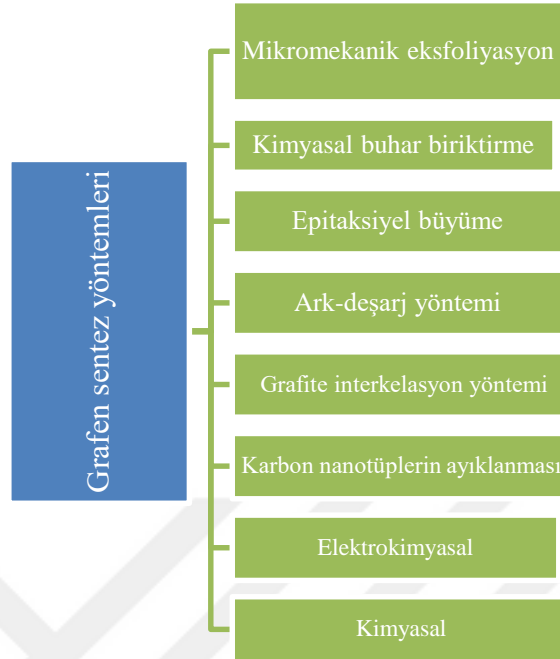
Şekil 3.7. a) Grafit ve b) 4 tabakalı grafenin şematik diyagramı.

Grafen yaprakları düzlem içerisinde σ bağları ve düzlem dışı π bağları içermektedir. π bağları grafenin elektronik iletkenliğini sağlamaktadır ve grafen tabakaları arasında zayıf etkileşimler bulunmaktadır (Sharon, 2015).

2004 yılında Andre Geim ve arkadaşları tarafından hazır grafit kullanılarak grafen sentezlendi. Günümüzde ise grafen tek atomik kalınlığa sahip ve tek tabaka halindeki sp^2 hibridize karbon atomlarını içeren malzeme olup yüksek mekaniksel direnç, dikkat çekici ısı ve termal özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda olası uygulamaları keşfetmek için ideal bir aday haline gelmiştir (Dutta vd., 2015). Grafen yüksek yüzey alanı, oda sıcaklığında Hall etkisi, geniş band boşluğu, mükemmel elektriksel, ısı ve iletkenlik özelliklerinden dolayı çeşitli kompozit malzemelerin hazırlanmasında aktif malzeme olarak elverişli bir platform sağlamaktadır (Sharon, 2015).

3.3.1. Grafenin sentezi/hazırlanması

Grafen malzemelerinin farklı tiplerde sentezleri mevcuttur ve bunlar Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Grafen sentez yöntemleri.

Kimyasal yöntemlerde genellikle grafit güçlü bir yükseltgeyici ile yükseltgenir ve bir indirgeyici ajan aracılığı ile grafene indirgenerek sentezlenebilmektedir. Diğer bir kimyasal yöntem ise grafit hidrazin ile tepkimeye girerek indirgenir ve daha sonra dikromat yükseltgeyicisi ile tepkimeye sokularak grafen sentezlenebilmektedir (Chandra vd. 2010). 2013 yılında Kumara ve arkadaşları mikrodalga plazma kimyasal buhar biriktirme yöntemi aracılığı ile azot dop edilmiş grafenin hazırlamasını rapor etmişlerdir (Kumara vd., 2013).

Grafen nanoyapıların sentezlenmesi için en ilgi çekici yöntemlerden birisi elektroforetik biriktirme yöntemidir. 2010 yılında Chen ve arkadaşları elektroforetik biriktirme aracılığı ile nikel köpükler üzerine grafen nano yapraklar biriktirmişlerdir (Chen vd., 2010). Grafen biriktirme için elektrot olarak grafit çubuklar kullanılarak hidrojen atmosferik basıncı varlığında direkt akım ark-deşarj yöntemi aracılığı ile hazırlanmıştır (Wang vd., 2010). Lazer piroliz tekniği seyreltme gazı varlığında çok tabakalı grafen sentezlemek için kullanılmıştır (Florescu vd., 2013). Bu yöntemler arasında, kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (plazmaya dayanan kimyasal buhar biriktirme/termal kimyasal buhar biriktirme) grafen sentezi için etkili yaklaşımlardır (Ray, 2015).

3.3.2. Grafenin özellikleri

Grafenin tabakalar arasındaki bağlanmayı sağlayan C-C güçlü bağının uzunluğu 1,42 Å olarak gözlenmektedir ancak diğer tabakalar arasındaki bağlanma zayıftır. 2008 yılında Stoller ve arkadaşları grafen temelli süperkapasitör çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda yüzey karakterizasyonu için BET yüzey alanı ölçülmüş ve grafenin tek yaprağı için yüzey alanı ~2,630 m²/g olarak bulunmuştur (Stoller vd., 2008). 2007 yılında Geim ve arkadaşı tarafından yapılan çalışmada grafenin elektriksel alan etkisi, kiral kuantum hall etkisi ve iletkenlik gibi özelliklerini incelemişler ve malzeme bilimi için parlayan bir yıldız olduğunu bildirmiştir (Geim ve Novoselov, 2007). Grafen ve onun kompozit malzemeleri yarı iletken olarak, elektronik veya optik alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. 2007 yılında Enoki ve arkadaşları nanografen için eşsiz manyetik özelliklerinde spin cam halleri, manyetik döndürme, kenar-hal spin gaz proplarında, elektronik ve manyetik cihazlar içerisinde olağan uygulamalarını incelemişlerdir (Enoki vd., 2007). 2012 yılında Chen ve arkadaşları saçılma tipi yakın taramalı alan optik mikroskopi kullanarak gerçek uzaydaki grafen plazmonlarının saçılmasını ve yerini belirlemek amacıyla çalışmalar yapmışlardır (Chen vd., 2012). Tüm bu grafenin olağanüstü özellikleri gerçek uygulamalar için kullanılmasına öncülük etmiştir. Bu tür grafenin potansiyel uygulamaları aşağıdaki Şekil 3.9’de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Grafenin potansiyel uygulamaları.

Grafen oksit farklı uygulamalarda kullanılmak üzere indirgenebilmektedir. Geçmişte bilim adamlarının yaptıkları çalışmalarda birçok indirgenme çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar:

- Grafen oksitin hidrazin hidrat ile 24 saat boyunca 100°C’de müdahale edilmesi.
- Grafen oksitin birkaç saniye boyunca hidrojen plazmasına maruz bırakılması.
- Grafen oksitin ksenon flaş tüplerinden üretilen güçlü puls ışıklarına maruz bırakılması.
- Grafen oksitin zaman içerisinde çeşitli derecelerde saf su içerisinde ısıtılması.
- Grafen oksitin fırın içerisinde çok yüksek seviyelerde direkt olarak ısıtılması.
- Elektrokimyasal olarak indirgenme yapılabilmektedir.

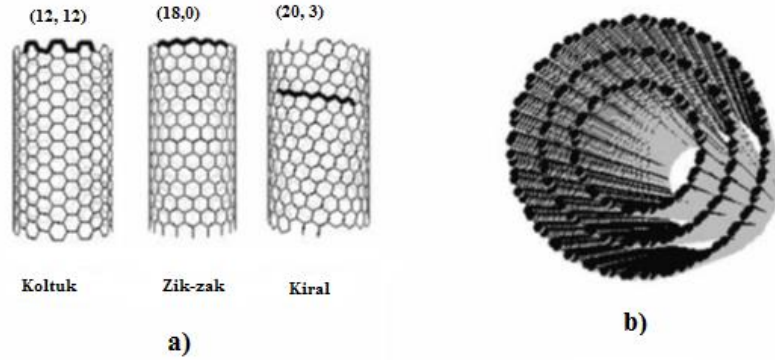
Bu tez kapsamında elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit hazırlanmasında kullanılan yöntemler verilecektir.

3.3.3. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit sentezi

2016 yılında Jampasa ve arkadaşları içecekler içerisinde bulunan çeşitli kimyasal renklendiricilerin elektrokimyasal olarak belirlenmesi için elektrokimyasal olarak indirgenmiş olan grafen oksit modifiye edilmiş perde baskılı karbon elektrot kullanmışlardır. Basit ve yüksek dereceden hassas elektrokimyasal sensör eş zamanlı olarak sunset sarısı ve tartrazin belirlenmesi için elektrokimyasal olarak indirgenmiş olan grafen oksit ile modifiye edilmiş perde baskılı karbon elektrot kullanılmasına dayanmaktadır. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş olan grafen oksit elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak kaplandı ve taramalı elektron mikroskobu aracılığı ile karakterize edildi (Jampasa vd., 2016).

3.4. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, karbon nanoyapı ailesinin üyelerinden birisidir. Karbon nanoyapı ailesinin çok çabuk gelişmesi yaklaşık 20 yıl önce fullerenlerin keşfiyle başlamıştır. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) gibi karbon nanotüplerin çok umut verici özelliklerinden dolayı kompozit malzemelerden nanoelektronığe kadar geniş alanlarında dikkat çekmektedirler. Karbon nanotüpler 1991 yılında Lijima tarafından keşfedilmiştir. Lijima yaptığı çalışmada karbon tabakaları sp^2 hibridizasyonu ile boru şeklindeki tip yapıları ile birleşmiş olduğunu görmüştür. Boru şeklindeki tip yapıları spiral bobinler ve çoklu bobinler Y şeklinde birleşmeleriyle oluştuğu teorik olarak tahmin etmiştir (Iijima, 1991). Karbon nanotüplerin yapısal farklılıkları Şekil 3.10’de gösterilmiştir.



Şekil 3.10. a) Grafen tabakasının sarmalına bağlı olarak SWCNT çeşitleri, b) Üç konsantrik SWCNT'den oluşan bir MWCNT (Bıró ve Lambın, 2006).

Karbon nanotüpler nanoelektronik, nanocihaz, nanokompozitlerde geniş uygulama alanlarına sahiptir. MWCNT'ler farklı duvarlardaki karbon atomları arasında kovalent olmayan vander Walls kuvvetleri ile hareket edebilen bir ara tabaka ile iki yada daha fazla SWCNT içeren bir yapıya sahiptir. Kovalent olmayan vander Walls kuvvetleri Lennard-Jones kuvveti olarak isimlendirilmiştir (Rotkin ve Subramoney, 2005).

3.4.1. Karbon nanotüp üretim yöntemleri

Karbon nanotüp üretmek için, ilk başlarda ucuz bir yöntem olan ark deşarj yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ucuzdur ve karbon filamentlerin veya fiberlerin sentezi için kullanılmıştır. Daha sonraları ise lazer ablasyonu veya kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi teknikler karbon nanotüp üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Gerçekte üç ana üretim yöntemi bulunmaktadır. Bugün ark deşarj ve kimyasal buhar biriktirme karbon nanotüplerin oluşması için sıklıkla uygulanmıştır.

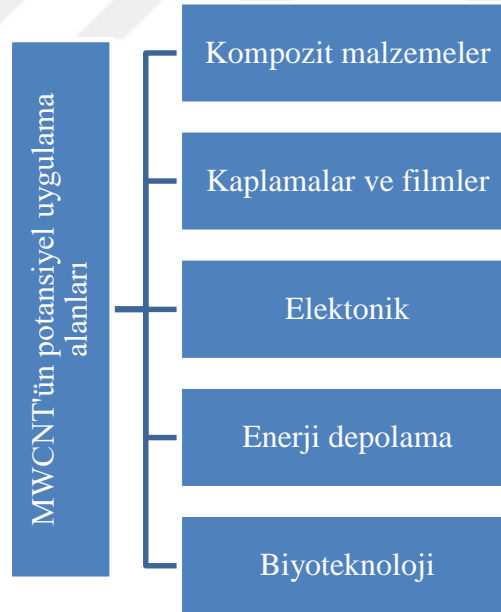
Elektriksel ark deşarj yöntemiyle kedi bıyıkları olarak adlandırılan karbon fiberler R. Bacon tarafından sentezlenmiştir. Aynı teknik 1990 yılında Krätschmer ve arkadaşları tarafından fulleren üretmek için kullanılmış ve daha sonrasında çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüpleri sentezi için uygulanmıştır (Krätschmer vd., 1990). Lazer buharlaştırma/ablasyon ve kimyasal buhar biriktirme gibi diğer yöntemler karbon nanotüplerin üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Lazer buharlaştırma yöntemi teknik olarak ark deşarj yöntemine benzer prosesdir. İki yöntem arasındaki fark elde edilen ürünün kalitesi ve saflığıdır. Bundan dolayı ark deşarj ve CVD'nin farklı tipleri karbon nanotüp ve benzer malzemelerin üretiminde büyük ölçüde kullanılan tekniklerdir (Szabó vd., 2010).

3.4.2. Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı

Çok duvarlı karbon nanotüplerin iki yapısal modeli bulunmaktadır. Russian Doll modelinde bir karbon nanotüp içerisine diğer karbon nanotüp bulunmaktadır (içteki karbon nanotüp dıştaki karbon nanotüpten küçüktür). Parchment modelinde ise tek grafen yaprağı kıvrımlı kâğıda benzer birkaç sefer kendi kendine sarılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüpler SWCNT'lere benzer şekilde özelliklere sahiptirler ama çok duvarlı karbon nanotüplerin dış duvarları dışarıdaki malzemeler ile içteki karbon nanotüpleri kimyasal etkileşimden koruyabilmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ayrıca SWCNT lerden daha yüksek gerilme kuvvetine sahiptir (Carbon nanotube. (2008, April 24). In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 03:04, April 28, 2008, from (http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon_nanotube&oldid=207910667)).

3.4.3. Çok duvarlı karbon nanotüp uygulama alanları

Çok duvarlı karbon nanotüplerin uygulama alanları aşağıdaki Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Çok duvarlı karbon nanotüplerin potansiyel uygulama alanları (Volder vd., 2013).

3.5. Elektrokimya

Elektrokimya; elektriksel ve kimyasal etkilerin karşılıklı ilişkisini inceleyen kimyanın dalı olarak tanımlanmaktadır (Bart ve Faulkner, 2001). Elektrokimya bilimi çözelti/elektrot ara yüzeyindeki elektron transferi ile ilgilenmektedir. 1800’de Alessandro Volta voltaik pil olarak bilinen ve asidik çözeltilerde ıslatılmış kağıtlar ile ayrılan bakır ve çinko disklerinden oluşan ilk pili icat etti. 1835 itibariyle Micheal Faraday elektrokimyanın belirli bir tanımı olmaksızın anot, katot, elektrot, elektrolit ve iyon gibi terimleri tanımlamıştır. Temel ilkelerin ve bağıntıların çoğu, 1893 yılında J.J Thomson’un elektronu keşfetmesinden önce tanımlandı (Zoski, 2007).

Elektroanalitik teknikler elektrik ve kimya arasında etkileşimini incelemektedir yani akım, potansiyel, yük ile kimyasal parametrelerin ilişkisinin ölçümüdür. Analitik amaçlar için elektriksel ölçümlerin kullanılması, birçok uygulama örneği ile gözümüze çarpmaktadır. Bunlar çevresel görüntüleme, endüstriyel kalite kontrolü veya biyomedikal analizlerdir (Wang, 2006). Elektrokimyasal yöntemler çeşitli biyolojik, gıda ve ilaç türlerinin basit, ucuz ve hızlı olarak belirlenmesini sağlamaktadır (Maleh vd., 2013).

Elektroanalitik teknikler aracılığı ile çok düşük miktarlarda analit tayini ve elektrot/çözelti ara yüzeyindeki yük aktarım stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi; kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri belirlenmektedir (Skoog vd. 2007). Elektroanalitik teknikler çok sayıda inorganik ve organik maddelerin nitel veya nicel olarak belirlenmesi için kullanılmaktadır (Yılmaz, 2012).

3.5.1. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelerdir ve elektrokimyasal işlemler elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücre analiz edilecek maddeyi içeren bir çözelti, bu maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir çevirim sistemi içerir (Yılmaz, 2012).

Elektrolit; iyonik iletken ortam olarak tanımlanmaktadır. Birçok çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda örneklendirilmiştir.

- Elektrolit çözeltileri, KCl içeren bir çözelti gibi
- Molten tuzları, yüksek sıcaklıktaki NaCl gibi
- Katı oksitler, katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_{x/2}$ gibi

- Polimer elektrolitler, poli (etilen oksit) (PEO) içerisinde çözünen LiClO_4 gibi örnekler verilebilir (Christine vd., 2012).

2'li elektrot sistemi, bir çalışma ve referans elektrot'dan meydana gelmektedir. Çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektroda bağlı olarak potansiyel ölçülür, potansiyel ölçümünde kullanılan referans elektrot potansiyeli sabit olmak zorundadır.

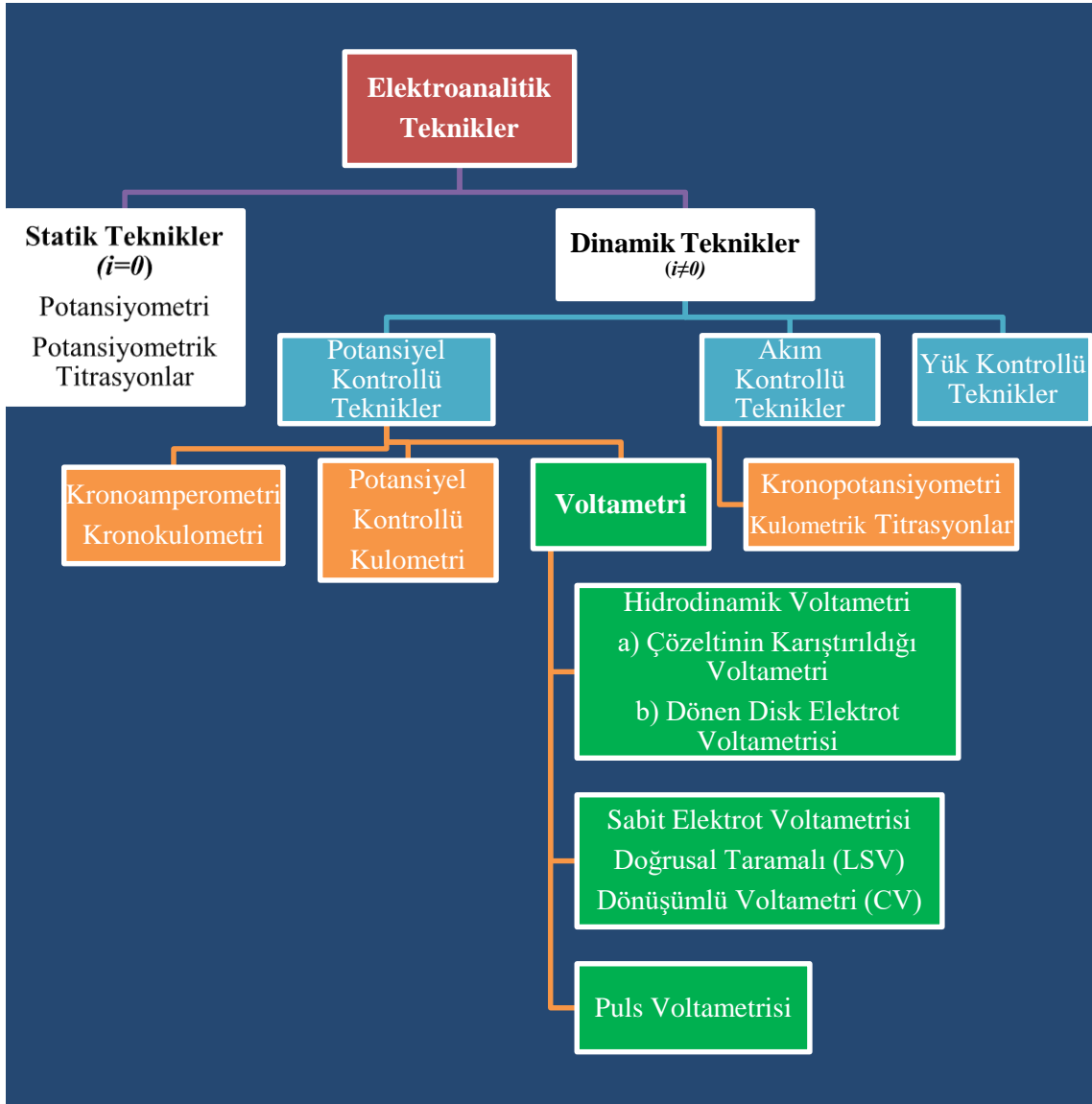
3'lü elektrot sistemi (Şekil 3.12), hücre direnci yüksek olan elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu konfigürasyon tipinde çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota bağımlı olarak okunur ayrıca çalışma elektrodu ve yardımcı (karşıt) elektrot arasından akım geçmektedir. Çalışma elektrotu; indirgenme veya yükseltgenme olaylarının gerçekleştiği elektrottur. Referans elektrot deneysel koşullar altında sabit potansiyeli olan elektrottur. Yardımcı (karşıt) elektrot ise hücre boyunca akan akımın geçişini sağlayan elektrottur (Zoski vd., 2007).



Şekil 3.12. Üçlü elektrot sistemine sahip olan elektrokimyasal hücre (BAS, Inc, USA).

3.6. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik yöntemler statik (akımın sıfır olduğu şartlar altında) ve dinamik (akımın sıfır olmadığı şartlar altında) olmak üzere iki gruba ayrılır. Statik yöntemler; potansiyometri, iyon seçici elektrot ve potansiyometrik yöntemlerden oluşmaktadır. Dinamik yöntemler şu anda kullanılan elektrokimyasal yöntemlerin çoğunu içermektedir (Zoski vd., 2007). Yaygın olarak kullanılan elektroanalitik yöntemler Şekil 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırma şekli (Yılmaz, 2012).

3.6.1. Voltametri

Voltametri, bir elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi aracılığı ile analit hakkında bilgi toplamak için kullanılan elektrokimyasal yöntemdir (Skogg vd. 2014). Voltametri, anorganik, fiziko ve biyokimyacılar tarafından (1) çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerin incelenmesi, (2) yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemlerin araştırılması ve (3) kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi temel çalışmalar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yılmaz, 2012).

Voltametri tarihsel olarak incelendiğinde 1920'lerin başlarında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından voltametrenin özel bir tipi olan polografi geliştirilmiştir. Heyrovsky'e polografiyi keşfetmesi ve geliştirmesi nedeniyle 1959 yılında kimya alanında Nobel ödülü verildi. Polografi diğer voltametrik yöntemlerden farkı çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodunun kullanılmasıdır (Skogg vd., 2014).

Voltametri polarizasyonu artırmak için genellikle elektrot yüzey alanları birkaç milimetrekare veya daha küçük olan çalışma elektrotları kullanılmaktadır (Yılmaz, 2012).

Voltametrik yöntemlerinin diğer analitik yöntemlerden üstünlükleri; az miktarda maddenin analizi için elverişli bir yöntem olmaları, ucuz olmaları, kolay uygulanabilir olmaları, tayin edilecek türlerin saflaştırma veya başka bir yöntem uygulanmadan tayin yapılabilmeleri, kısa sürede cevap vermeleri ve hassas olmalarıdır (Zuman ve Brezina, 1962, Kissinger ve Heineman, 1996).

Voltametrik teknikler birçok çeşit analizde tercih edilmektedir. Bu tekniklerin özellikle çok düşük derişimlerdeki maddelerin tayinine olanak sağlamaktadır. Özellikle çok düşük gözlenebilir sınırlarına inilebilmesi, duyarlı, hassas ve hızlı bir şekilde analizin gerçekleştirilmesi ve sonuçların güvenilirliği ilaç analizlerigibi doğrudan insan sağlığıyla ilgili analizler için çok önemlidir. Tüm bu avantajlar doğrultusunda son yıllarda ilaçlardaki etken maddeler üzerindeki çalışmalarda voltametrik teknikler önemli bir yer tutmaktadır (Jain ve Sharma, 2012, Molero vd., 2013).

Polarizasyon bir çalışma elektrodunun akım geçişi sırasında ölçülen elektrot potansiyeli ile teorik olarak Nerst denkleminde hesaplanan potansiyel arasındaki fark olarak tanımlanabilir. Bir elektrotun polarizasyon derecesi geniş aralıkta değişir. Bazı durumlarda

sıfıra yaklaşıyor iken bazılarında ihmal edilemeyecek kadar büyük bir hale gelir. Polarizasyon kavramı iki kısma ayrılır: derişim polarizasyonu ve kinetik polarizasyondur (Skogg vd., 2014).

3.6.2. Derişim polarizasyonu

Derişim polarizasyonu çözeltiden elektrot yüzeyine kütle transfer hızının sınırlı olması nedeniyle oluşur. Bir çözeltideki bir reaktif tür ve bir elektrot arasındaki elektron transferi, sadece elektrot yüzeyinin en yakınındaki ara yüzey bölgesinden elektrot yüzeyine olabilir. Ara yüzey bölgesi nanometre kalınlığında bir bölümdür ve sınırlı sayıda reaktif iyonlar ve moleküller içermektedir. Reaktif iyon ve moleküller elektrokimyasal reaksiyonlar ile tüketilir ve akımın korunması için ara yüzey tabakasından reaktif iyon ve moleküller transfer edilmelidir. Reaktifler 3 mekanizma aracılığı ile elektrot yüzeyine taşınmaktadır: difüzyon, göç ve konveksiyondur (Skogg vd., 2014).

Difüzyon

Derişimi yüksek olan bir çözeltiden, elektrot tepkimesi (yükseltgenme veya indirgenme) nedeniyle derişimin düşük olduğu elektrot yüzeyine reaktiflerin veya elektroaktif türlerin kendiliğinden taşınması olayı difüzyon olarak tanımlanmaktadır. Difüzyon hızı ile derişim farkı arasında doğrusal bir ilişki vardır (Skogg vd., 2014).

Voltametrde iyonik göç istenmeyen bir olaydır. İyonik göç polarizasyonu azaltmaktadır. İyonik göç etkisini azaltmak için çözelti ortamındaki iyon veya iyonların derişiminden en az 100 kat daha fazla derişimde destek elektrolit ilave edilmesi gerekmektedir (Yılmaz, 2012).

Göç

İyonların bir elektrik alanı etkisi altında hareket ettiği elektrostatik işleme göç denir. Göç anyonların pozitif elektroda ve katyonların negatif elektroda doğru çekilmesine sebep olur. İyonların elektrot yüzeyine veya elektot yüzeyinden çözeltiye göç hızı genellikle elektrot potansiyellerini artırmaktadır. Analit türlerinin göçü pek çok elektrokimyasal yöntemde istenmez. Analit türlerinin göçü bir hücre içerisinde bulunan ve destek elektrolit olarak adlandırılan yüksek derişimlerde inert elektrolit kullanılarak en aza indirebilir. Hücre akımı, destek elektrolitten oluşan iyonlartarafından taşınan yüklerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca destek elektrolit, IR düşüşünü azaltarak hücre direncini azaltma görevi üstlenir (Skogg vd., 2014).

Konveksiyon

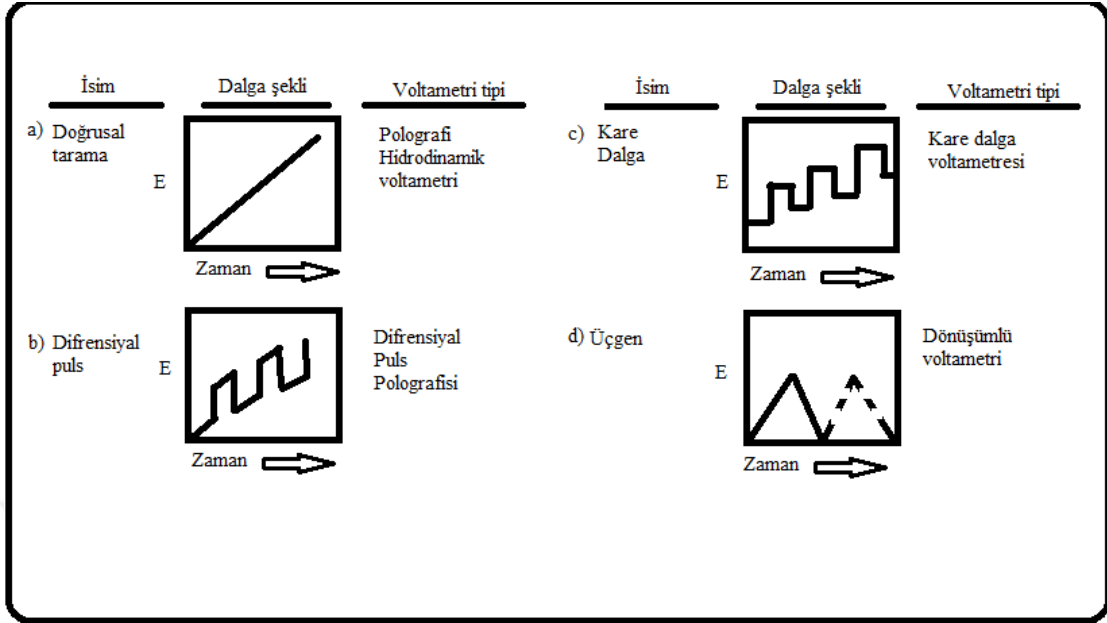
Elektroaktif türler, elektroda doğru ve elektrottan çözeltiliye, mekanik etkiler aracılığı ile taşınabilir. Karıştırma ve çalkalama gibi zorunlu konveksiyon bir elektrodun yüzeyindeki difüzyon tabakasının kalınlığını azaltma eğilimindedir ve bu yüzden derişim polarizasyonu azalır. Sıcaklık ve yoğunluk farkından kaynaklanan doğal konveksiyon elektroda doğru veya elektrottan çözeltiliye moleküllerin taşınmasına katkıda bulunur (Skogg vd., 2014).

3.6.3. Kinetik polarizasyon

Kinetik polarizasyonda, akımın büyüklüğü, elektrot reaksiyonlarının biri veya her ikisinin hızı ile yani reaktifler ve elektrotlar arasındaki elektron transfer hızı ile sınırlıdır. Kinetik polarizasyonu dengelemek için, yarı reaksiyonun aktivasyon enerjisinin üstesinden gelen ilave bir potansiyel veya aşırı gerilim gerekir. Kinetik etkiler, sıcaklığın artması ve akım yoğunluğunun azalmasıyla genellikle azalır. Bu etkiler ayrıca elektrodun bileşimine bağlıdır. Örneğin: kurşun, çinko ve özellikle cıva gibi daha yumuşak metallerde oldukça belirgindir(Skogg vd., 2014).

3.7. Voltametrizde Uyarma Sinyalleri

Voltametrizde çeşitli potansiyel uyarma sinyalleri bir elektrokimyasal hücre içerisinde çalışma elektroduna uygulanmaktadır. Bu uyarma sinyalleri ölçülebilir nitelikte karakteristik bir akım cevabı oluşturmaktadır. Voltametrizdepotansiyelekarşı akım eğrileri voltamogram olarak adlandırılır (Yılmaz, 2012).Voltametrizde çok sık kullanılan 4 adet uyarma sinyalinin Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Voltametri de kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri (Skogg, 2014).

Şekil 3.14.a'da görüldüğü gibi doğrusal taramalı voltametri, çalışma elektrodunun potansiyelinin $2-5 \text{ mV s}^{-1}$ 'lik tipik bir hızla artırıldığı ya da azaltıldığı voltametri tipidir. Hücredeki akım çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Skogg vd.,2014).

Şekil 3.14.b ve Şekil 3.14.c'de iki farklı puls uyarma sinyali gösterilmektedir. Akımlar pulsların ömrü boyunca çeşitli zamanlarda ölçülmektedir. Şekil 3.14.d'de gösterilen üçgen dalga formunda sinyaller biri maksimum biri de minimum iki değer arasında değişir(Skogg vd.,2014).

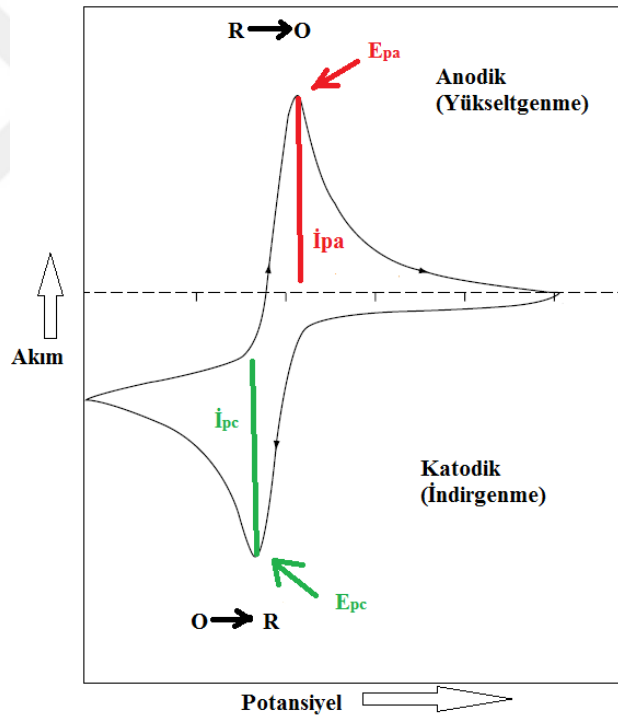
3.8. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nicel bilgi veren bir tekniktir. Dönüşümlü voltametrimin üstünlüğü, adsorpsiyon işlemleri veya kimyasal reaksiyonlarda bulunan heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetikleri ve redoks proseslerinin termodinamikleri hakkında bilgi vermesidir. Dönüşümlü voltametri elektroanalitik çalışmalarda öncelikle kullanılmaktadır(Wang vd., 2000).

Dönüşümlü voltametri bir üçgensel dalga formunun kullanılmasıyla bir hareketsiz (karıştırılmayan çözeltide) çalışma elektroduna doğrusal olarak uygulanan potansiyelin taranmasıyla akımın ölçülmesine dayanmaktadır (Yılmaz, 2012).

Dönüşümlü voltametridetarama hızı birkaç μVs^{-1} 'den birkaç KVs^{-1} 'e kadar değiştirebilme imkânı sağlamaktadır. Çok yüksek tarama hızlarında çalışma elektrotların çift tabaka yüklenmesi veya IR düşüşü sorunları ortaya çıkmaktadır (Yılmaz, 2012). IR düşüşünü en aza indirebilmek için çalışma elektrotlarının yüzey alanının küçük olması gereklidir (Skogg vd., 2014).

Tipik bir elektrokimyasal türün indirgenme ve yükseltgenme davranışları aşağıdaki Şekil 3.15'deki voltamogramda görülmektedir.



Şekil 3.15. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen voltamogram (Yılmaz, 2012).

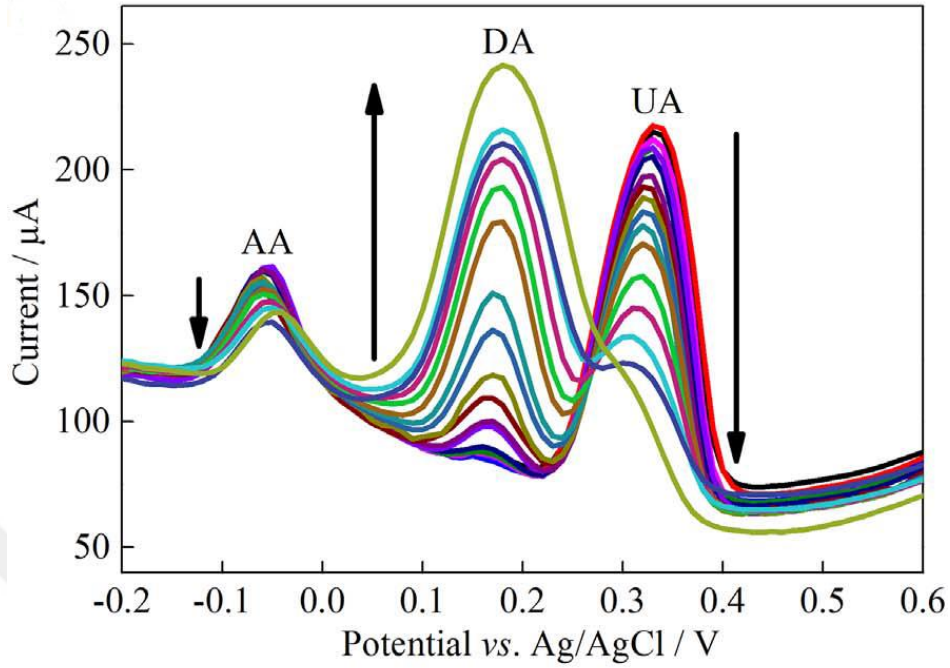
Şekil 3.15'de E_{pc} katodik pik potansiyeline, E_{pa} anodik potansiyeline, i_{pa} anodik pik akımına ve i_{pc} katodik pik akımına karşılık gelmektedir (Yılmaz, 2012). Dönüşümlü voltamogramlardaki karakteristik pikler elektrot yüzeyinde difüzyon tabakasının oluşmasına neden olmaktadır (Wang vd., 2000).

Dönüşümlü voltametri tarama hızları değiştirilerek elektrot yüzeylerindeki adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonu hakkında bilgiler elde edilmektedir. Elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodu ile elektroaktif tür arasında gerçekleşen elektron aktarımı öncesi ve sonrasında herhangi bir kimyasal dönüşüm göstermeyen sistemler yük transfer kinetiklerine bağlı olarak tersinir, yarı tersinir veya tersinmez sistem olarak incelenebilir (Bart vd., 2001; Brett ve Brett, 1998).

3.9. Diferansiyel Puls Voltametri

Barker ve Jenkin voltametrik ölçümlerde gözlenebilme sınırlarını düşürmeyi hedeflemişlerdir. Puls voltametri tekniklerinde faradayik ve faradayik olmayan akımların oranının artırılmasıyla $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ derişim seviyelerinde analit belirlenebilmektedir (Barker ve Jenkin, 1952). Diferansiyel puls voltametresi potansiyel adımları yaklaşık 50 ms uygulanan potansiyel ile akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Aslında sabit büyüklükteki pulslar çalışma elektrotuna uygulanır ve iki tane akım ölçümü yapılır. Akımların birincisi pulsdan hemen önce yapılırken diğeri pulstan hemen sonra yapılmaktadır. Pulsun sonrasında ölçülen akım değerinden (i_2) pulsun başlangıcında ölçülen akım değeri (i_1) çıkarılarak puls başına akımdaki fark ($i_2 - i_1 = \Delta i$) elde edilir ve doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir (Yılmaz, 2012).

Diferansiyel puls voltametresi ppb (milyarda bir kısım) seviyelerindeki analitlerin doğrudan analizine izin veren çok hassas bir yöntemdir. Sıyırma modunun kullanılmasıyla ppt (trilyonda bir kısım) seviyelerinde analit miktarı belirlenebilmektedir. Diferansiyel puls voltametrisi organik ve inorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesi için son derece kullanışlı bir tekniktir (Yılmaz, 2012). Örnek olarak, askorbik asit (C vitamini), dopamin ve ürik asit gibi türlerin DPVs görülmektedir.



Şekil 3.16. 5 mmol L⁻¹ askorbik asit ve 0,5 mmol L⁻¹ ürik asit varlığında 0,1-400 µmol L⁻¹ dopamin içeren seryum oksit-poli(3,4 etilendioksitiyofen) ve çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun diferansiyel puls voltamogramları (Destek elektrolit pH 7.0 0,1 mol L⁻¹ PBS) (Üge v.d., 2018).

3.10. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

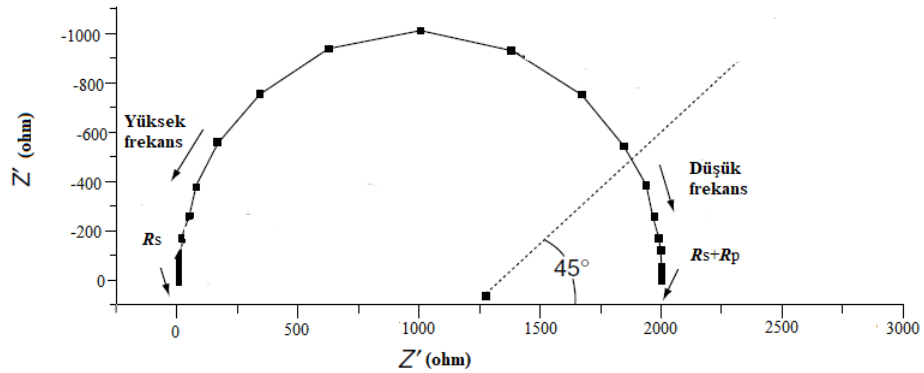
Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin (EIS) ilk uygulamaları sıvıların ve metal oksitlerin dielektrik özellikleri ile ilgiliydi. Cıva elektrotlar üzerinde gerçekleştirilen empedans ölçümleri, elektrolit ve elektrot arasındaki ara yüzey hakkında temel bir anlayışın gelişmesini sağladı. Cıva damlayan elektrotlar bu amaç için idealdirler çünkü onlar geniş bir potansiyel aralığında ideal olarak polarize olduğu kabul edilen ve kolayca yenilenebilen ara yüzey sağlarlar (Orazem ve Tribollet, 2008).

EIS tekniği, difüze elektriksel çift tabaka teorileri ile karşılaştırılabilen bir ara yüzey kapasitansı tanımlamak için kullanıldı. 1920'lerde kanın dielektrik özelliklerini ve hücre membranlarının empedans cevabını içeren biyolojik sistemler üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. 1950'lerde EIS, metallerin anodik çözünme çalışmaları için kullanılmaya başlamıştır. Empedans korozyon, filmlerin biriktirilmesi ve diğer elektrokimyasal reaksiyonlar gibi çalışma prosesleri için yararlı olmuştur (Orazem ve Tribollet, 2008).

Elektrot-çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal dönüşümler, deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen elektronik eşdeğer devrenin bileşenleri kullanılarak modellenebilir. Ara yüzeyde oluşan olaylar için kullanılan eş değer devre modellerinde genellikle Randles ve Ersher gibi devreler kullanılmaktadır. Bu devreler çift tabaka kapasitansı (C_{dl}), elektrolit çözeltisinin ohmik direnci (R_s), elektron transfer direnci (R_{et} veya R_{ct}) ve elektrot yüzeyine çözelti içerisindeki iyonların difüze etmesi sonucu oluşan Warburg empedansından (W) oluşmaktadır. Ara yüzey empedansı Ohm yasalarından türetilmiştir ve gerçek (Z') ve bir sanal (Z'') olmak üzere iki parçadan oluşmaktadır (3.1) (Wang vd., 2000).

$$z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{(1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2)} - \frac{j\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{(1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2)} = Z' + jZ'' \quad j = \sqrt{-1} \quad (3.1)$$

EIS, elektrokimyasal hücreye uygulanan küçük genlikli sinüzoidal voltaj sinyalinin uygulanması (ω frekansında) ve akım cevabının ölçülmesini içermektedir. Elde edilen faradayik empedans spektrumu Nyquist eğrisi olarak bilinen elektriksel ara yüzey ve elektron transfer reaksiyonu hakkında bilgiler vermektedir (Şekil 3.19). Nyquist eğrileri genellikle bir yarı döngü ve ardından düz bir çizgi içermektedir. Yarı döngü, elektron transferini sınırlayan proses (yüksek frekanslarda gözlenen) ve düz çizgi difüzyon sınırlayan prosesi (düşük frekans aralığı için karakteristik) göstermektedir. Bu tür spektrumlar elektron transfer kinetikleri ve difüzyon karakteristiklerini çıkarmak için kullanılabilir.



Şekil 3.17. Tipik bir Nyquist eğrisi (Wang vd., 2006).

3.11. Kronoamperometri

Kronoamperometri sabit bir çalışma elektrodunabelirli bir zamanda uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Bu teknik kullanıldığı zaman Cotrell eşitliği kullanılmalıdır (3.2) (Yılmaz, 2012).

$$i_s = nFCA\sqrt{(D/\Pi t_m)} \quad (3.2)$$

Burada i_s , sınır akımını diğer bir ifadeyle yükseltgenme veya indirgenme akımını; n aktarılan elektron sayısı; F , Faraday sabitini; C , analit derişimi; A , elektrodun yüzey alanı; D , difüzyon katsayısını ve t , zamanı ifade etmektedir. Kronoamperometri tekniğinde $i-t^{1/2}$ grafiği çizildiğinde elde edilen grafiğin eğiminden elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı, elektroaktif türün difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı gibi parametreler hesaplanabilmektedir. Ayrıca, kronoamperometri elektrot proseslerininmekanizmasının aydınlatılmasında kullanılmaktadır (Yılmaz, 2012).

3.12. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensör, bir numune örneği hakkında gerçek zamanlı analitik bilgi sağlayabilen bağımsız bir cihazdır. Kimyasal sensörlerden elde ettiğimiz analitik bilgi numune örneğindeki bir veya daha fazla kimyasal türün derişimi hakkında bilgi verir. Kimyasal sensörlerde belirlenecek tür analit veya determinant olarak isimlendirilir. İlk ve en iyi bilinen kimyasal sensör, bir çözeltildeki hidrojen iyonunun aktivitesini belirten pH tayini için kullanılan cam elektrotur. Bir kimyasal sensör çalıştığında tanıma ve iletimfonksiyonlarını gerçekleştirir (Banica, 2012).

Kimyasal sensörler, çeşitli kimyasal bileşikler (analit) tarafından üretilen uyarılara duyarlı bir tanıma elemanından ve analit derişimi ile işlevsel olarak ilişkili olan bir sinyal üreten iletim ögesinden oluşur. Bir sensörün reseptör parçasında, kimyasal bilgi dönüştürücü tarafından ölçülebilen bir enerji biçimine dönüştürülür. Kimyasal sensörlerin reseptör kısmı çeşitli prensiplere göre çalışabilir. Bunlar:

- Optik cihazlar
- Elektrokimyasal cihazlar
- Ölçümlere dayalı elektriksel cihazlar
- Kütle duyarlı cihazlar

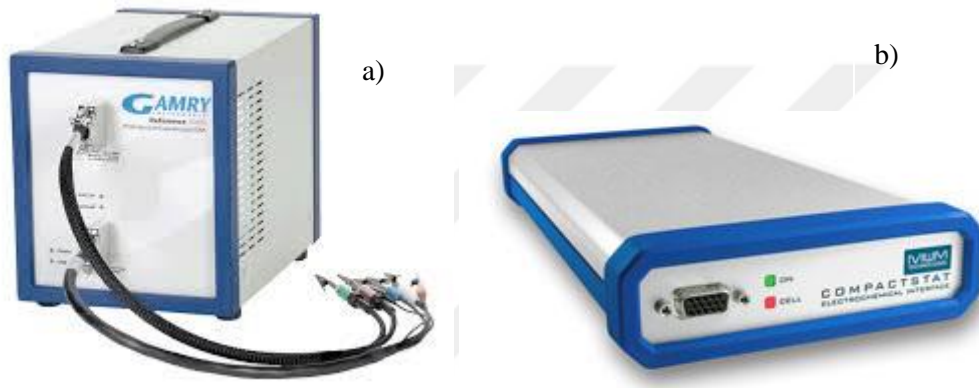
- Manyetik cihazlar
- Termometrik cihazlar
- Diğer fiziksel özelliklerdir (Hulanıckı vd., 1991).



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal çalışmalar, Gamry Reference 3000 (Şekil 4.1.a) ve Ivium CompactStat (Şekil 4.1.b) elektrokimyasal analiz cihazları kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve kronoamperometri (CA) teknikleriyle gerçekleştirildi. Elde edilen veriler Gamry Echem Analyst veya IviumSoft yazılımları ile değerlendirildi.



Şekil 4.1. (a) Gamry Reference 3000 ve (b) Ivium Compact Stat Plus elektrokimyasal analiz cihazları.

4.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Elektrokimyasal çalışmalar çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot içeren üçlü elektrokimyasal hücre sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (ALS010762); karşıt elektrot olarak BASİ firmasından temin edilen platin tel (MW 1032) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu (BASİ MF 2052) kullanıldı.

4.3. Kullanılan Diğer Cihazlar

Bu tez çalışmasında kullanılan katı kimyasal maddelerin tartımları 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan Shimadzu ATX224 marka elektronik terazi ile yapıldı.

Numunelerin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumları (FT-IR), ATR eki olan Bruker Alpha spektrometre cihazı ile kaydedildi.

Numunelerin taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri FEI Nova NanoSEM 650 taramalı elektron mikroskobu ile kaydedildi.

Çözeltiler, Milipore Synergy saf su cihazından elde edilen 18,2 M Ω .cm özdirence sahip ultra saf su ile hazırlandı.

Çözeltileri karıştırmak için Heidolph marka Mr. Hei-Standart model manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Çalışma elektrodunun temizleme işleminde ve bazı maddeleri çözmek amacıyla Bandelin Sonorex RK 100h model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Çözeltilerin pH'sını ayarlamak için Mettler Toledo Five Easy FE20 dijital pH metre kullanılmıştır.

Çalışmalarda kimyasal sentez işleminde elde edilen süzüntüler için Mpw Med. Instruments MPW-223e model santrifüj cihazı ile çözelti ile katı çökelekler ayrılmıştır.

Çalışmalar sırasında yapılan kimyasal sentez işlemlerinin süzme basamağında Isolab marka vakum pompası kullanıldı. Süzme işleminden sonra, süzgeç kâğıdının kurutulması için Binder marka etüv kullanılmıştır.

4.4. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar.

Kimyasal Madde	Firma Adı
Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)	Sigma-Aldrich
Grafit tozu	Alfa-Aesar
Riboflavin (RF, B ₂ vitamini)	Alfa-Aesar
Piridoksin hidroklorür (PN, B ₆ vitamini)	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	Merck
Sodyum nitrat (NaNO ₃)	Merck
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit (HCl)	J.T.Baker
Nitrik asit (HNO ₃)	Sigma-Aldrich
Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	Sigma-Aldrich
Sodyum di hidrojen fosfat (II) hidrat	Merck
Sodyum hidrojen fosfat (II) hidrat	J.T.Baker
Askorbik asit	Merck
Asetik asit	Sigma-Aldrich
Tiyamin hidroklorit	Sigma-Aldrich
Folik asit	Sigma-Aldrich
Sodyum karbonat	Sigma-Aldrich
Kalsiyum klorür	J.T.Baker
Bakır (II) sülfat penta hidrat	J.T.Baker
Dopamin hidroklorür	Sigma-Aldrich
D-Glukoz	Sigma-Aldrich
Potasyum nitrat	J.T.Baker
Magnezyum sülfat hepta hidrat	Merck
Üre	Merck
Çinko sülfat hepta hidrat	Merck
Potasyum ferri siyanür (K ₃ Fe(CN) ₆ .H ₂ O)	Acros Organics
Potasyum ferro siyanür (K ₄ Fe(CN) ₆ .H ₂ O)	Acros Organics
Potasyum klorür	Sigma-Aldrich

4.5. Çalışma Elektrodunun Temizlenmesi

GCE elektrotlar, deneysel çalışmalardan önce Buehler marka 0,05 μm 'lık alümina süspansiyon ile temizleme pedi üzerinde parlatılır ve saf suyla yıkanır. İçinde etil alkol bulunan bir behere konularak 15-20 dakika ses dalgalarına tabi tutuldu. Saf sudan geçirilerek oda sıcaklığında kurutuldu (Rong vd., 2013).

4.6. Kullanılan Çözeltiler

4.6.1. Redoks prop çözeltisi

5,0 mmol L^{-1} $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1/1) içeren 0,10 mol L^{-1} KCl çözeltisi, uygun miktardaki $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ türlerinin 0,10 mol L^{-1} derişimdeki KCl çözeltisi içinde çözülmesi ile hazırlandı. Hazırlanan çözelti buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edildi.

4.6.2. Fosfat tampon çözeltisi (PBS)

0,10 mol L^{-1} derişimde fosfat tamponu hazırlamak için hesaplanan miktarlardaki fosforik asit, sodyum dihidrojenfosfat dihidrat ve disodyum monohidrojenfosfat dihidrat tartılarak saf suda çözüldü. Çözeltinin pH'sı 0,10 mol L^{-1} NaOH ve 0,10 mol L^{-1} H_3PO_4 çözeltileri kullanılarak farklı pH'lara ayalandı. Hazırlanan tampon çözelti buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edildi.

4.6.3. Çok duvarlı karbon nanotüp dispersiyonunun hazırlanması

100 mg çok duvarlı karbon nanotüp, 1,0 L 0,1 mol L^{-1} H_2SO_4 çözeltisi içerisine yerleştirildi ve 1,5 saat boyunca ultrasonik banyoda dispers edildi.

4.6.4. Grafen oksit dispersiyonun hazırlanması

100 mg kimyasal olarak hazırlanan grafen oksit 1,0 L 0,1 mol L^{-1} fosfat tampon çözeltisi (pH 7) içerisine yerleştirildi ve 1,5 saat boyunca ultrasonik banyoda dispers edildi.

4.6.5. Riboflavin çözeltisi

Stok çözelti derişimi, 0,1 mol L^{-1} olacak şekilde Riboflavinden belirli miktarda tartıldı ve saf su içerisinde hafif ısıtılarak çözüldü. Çözelti buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edildi.

4.6.6. Piridoksin çözeltisi

Stok çözelti derişimi, 0,1 mol L⁻¹ olacak şekilde Piridoksinde belirli miktarda tartıldı ve saf su içerisinde hafif ısıtılarak çözüldü. Çözelti buzdolabında +4°C’de muhafaza edildi.

4.6.7. Girişim yapan türlerin çözeltilerinin hazırlanması

Derişimi 0,1 mol L⁻¹ olan askorbik asit, folik asit, asetik asit, sodyum bikarbonat, tiyamin, dopamin, D-glukoz, hidrojen peroksit ve üre çözeltileri, uygun miktardaki katı veya sıvıların ultra saf suda çözülmesi ile hazırlandı.

Derişimi 0,1 mol L⁻¹ olan bakır, magnezyum ve çinko sülfat katılarının uygun miktarları ultra saf suda çözülmesi ile hazırlandı.

Derişimi 0,1 mol L⁻¹ olan kalsiyum ve potasyum nitrat katılarının uygun miktarları ultra saf suda çözülmesi ile hazırlandı. Çözeltiler buzdolabında +4 °C’de saklandı.

4.6.8. Tablet numunelerinin hazırlanması

Riboflavin (RF) tayini iki farklı numunede gerçekleştirilmiştir. İlk olarak ticari olarak satın alınan BEMİKS® film tableti (her bir tablet 2 mg RF içermektedir) homojen olana kadar bir havan yardımıyla toz haline getirildi. Toz haline getirilen tabletler 25 mL 0,1 molL⁻¹ PBS (pH 7,0) bir ultrasonik banyo aracılığı ile iyice çözüldü. Daha sonra hazırlanan çözeltiden belirli miktarlar alınarak PBS ile seyreltikten sonra analizlerde kullanıldı.

İkinci olarak RF belirlenmesinde ticari olarak satın alınan BEMİKS® kompoze ampül kullanıldı. İlk olarak ampül (her bir ampül 1 mg RF içermektedir) 0,1 molL⁻¹ PBS (pH 7,0) ile 10 kat seyreltilti. Daha sonra bu çözeltiden belirli bir miktar alınarak doğrusal aralıktaki derişimler için PBS ile seyreltme işlemi yapıldı (Seyreltme işlemi 0,1 molL⁻¹ PBS (pH 7,0) ile yapılmıştır). Seyreltme işlemi yapıldıktan sonra analizlerde kullanıldı.

Piridoksin (PN) tayini için iki farklı numune kullanılmıştır. İlk olarak Tribeksol® film tableti (her bir tablet 250 mg PN içermektedir) homojen olana kadar bir havan yardımıyla toz haline getirildi. Toz haline getirilen tabletler 25 mL 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0) bir ultrasonik banyo aracılığı ile iyice çözüldü. Daha sonra hazırlanan çözeltiden belirli miktarlar alınarak PBS ile seyreltilerek analizlerde kullanıldı.

İkinci olarak PN belirlenmesinde ticari olarak satın alınan BEMİKS®kompoze ampül kullanıldı. İlk olarak ampül (her bir ampül 2,5 mg PN içermektedir) 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0) ile 10 kat seyreltildi. Daha sonra seyreltilen çözeltiden belirli bir miktar alınarak doğrusal aralıktaki derişimler için PBS ile seyreltme işlemi yapıldı (Seyreltme işlemi 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0) ile yapıldı). Seyreltme işlemi yapıldıktan sonra analizlerde kullanıldı.

4.7. Grafen Oksidin Hazırlanması

Grafen oksit (GO) literatürde tanımlandığı gibi hazırlandı (Pham vd., 2011).

- 2 g doğal grafit tozu üzerine 350 mL 0°C' de soğutulmuş derişik H₂SO₄ eklendi.
- Buz banyosunda soğutulmuş çözelti içerisine 8 g KMnO₄ ve 1 g NaNO₃kademeli olarak eklendi ve 20 dakika boyunca karıştırıldı.
- Karışım üzerine 250 mL saf su yavaşça eklendi ve sıcaklık 98°C'ye artırıldı. Bu sıcaklıkta çözelti 30 dakika boyunca karıştırıldı.
- Daha sonra karıştırılan çözeltiye %30'luk 40 mL H₂O₂ ilavesine takiben 500 mL saf su eklenmesiyle karıştırma sonlandırıldı ve 12 saat boyunca çalkalanmaksızın bekletildi.
- 12 saat sonra karışımın rengi parlak sarıya dönüştü, bunun nedeni grafitin grafit okside yükseltgenmesidir.
- Daha sonra karışım bir vakum pompası yardımıyla süzöldü ve pH 7,0 olana kadar yıkama işlemine tabii tutuldu. İlk yıkama artık metal iyonlarının giderilmesi için seyreltilmiş HCl ile daha sonra ise saf su kullanılarak gerçekleştirildi.
- Elde edilen süzgeç kâğıdındaki çökelti 60°C'de bir etüv yardımıyla kurutuldu.
- Elde edilen grafit oksitten grafen oksit hazırlamak için, grafit oksit saf su içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonikatörde bekletilerek eksfoliasyon olması sağlandı.

4.8. Çok Duvarlı Karbon Nanötüpün Ön İşleme Tabi Tutulması

Çok duvarlı karbon nanötüpler literatürde fonksiyonlandırma veya ön işlem diye tanımlanan prosese göre bir işlemden geçirilmektedir (Wan vd., 2010). Tipik prosedür aşağıdaki gibidir:

- 0,1 g çok duvarlı karbon nanötüp %70'lik 30 mL nitrik asit ve %96'lık 90 mL sülfürik asit içerisinde 90°C'de 5 saat boyunca karıştırıldı.
- Daha sonra karıştırılan çözelti içerisine 120 mL ultra saf su eklendi ve karışım 1,5 saat boyunca bir ultrasonikatörde dispers edildi.

- Dispersiyon 5000 rpm’de 1,5 saat boyunca santrifüj edildi.
- pH nötral olana kadar saf su ile yıkandı.
- Ürün yıkama işleminden sonra bir etüv yardımıyla 60°C’de kurutuldu.

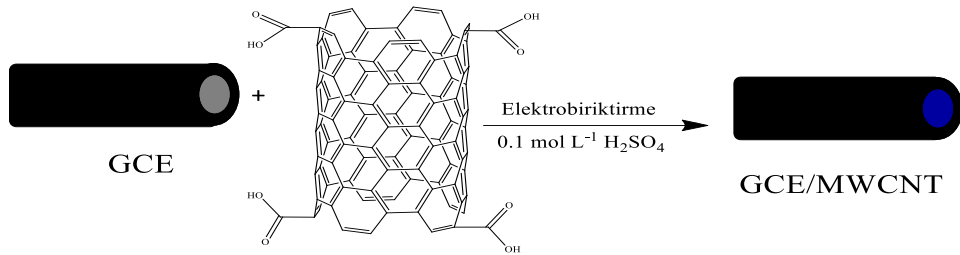
4.9. Elektrotların Modifiye Edilmesi

Bu tez çalışmasında iki farklı şekilde camı karbon elektrot (GCE) yüzeyleri modifiye edilmiştir. Bunlar:

- Camı karbon elektrot yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüpün elektrokimyasal olarak biriktirilmesi
- Camı karbon elektrot yüzeyinde grafen oksidin elektrokimyasal olarak indirgenmesi

4.9.1. GCE yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüpün elektrokimyasal olarak biriktirilmesi

Bölüm 4.6.3’de bahsedildiği gibi hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp dispersiyonu bir elektrokimyasal hücreye aktarıldı. Daha sonra mekanik olarak temizlenen GCE elektrokimyasal hücreye yerleştirildi. Elektrokimyasal hücredeki dispersiyon deney boyunca 800 rpm’de sürekli olarak karıştırıldı. MWCNT, mekanik olarak temizlenen GCE yüzeyinde belirli potansiyellerde 600 saniye süreyle kronoamperometri (CA) tekniği kullanılarak biriktirildi (Şekil 4.2). Hazırlanan GCE elektrotlar GCE/MWCNT olarak isimlendirildi.

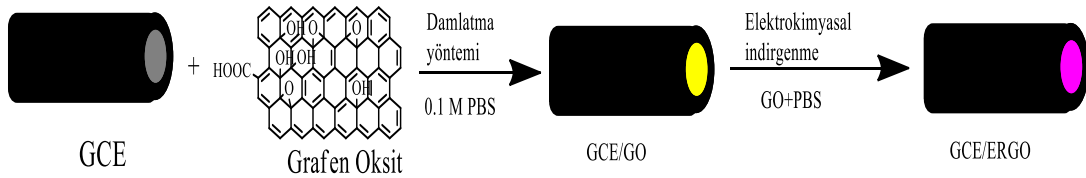


Şekil 4.2. GCE yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüp biriktirilmesi.

4.9.2. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit modifiye GCE hazırlanması

Bölüm 4.6.4’de bahsedildiği gibi hazırlanan grafen oksit dispersiyonundan GCE yüzeyine 10 µL damlatıldı. Daha sonra GCE oda sıcaklığında kurutuldu ve GO dispersiyonu

içeren çözelti içerisinde daldırıldı. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile (+0,6)- (-1,5) V potansiyel aralığında 25 mVs^{-1} tarama hızında 5 döngü ile GCE yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) hazırlandı (Şekil 4.3). Hazırlanan GCE elektrotlar GCE/ERGO olarak isimlendirildi.



Şekil 4.3. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş olan grafen oksit modifiye GCE hazırlanması.

4.10. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

Yalın camısı karbon elektrot (BGCE), GC/ERGO ve GC/MWCNT elektrot yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi. İncelenmeden önce kaplanan elektrot yüzeylerine Pt kaplanarak karakterizasyon işlemi gerçekleştirildi. Ayrıca, ERGO ve MWCNT film kaplı GC elektrot ile enerji dispersif X ışınları spektroskopisi (EDX) analizi yapıldı.

İkinci olarak BGC elektrot üzerindeki GO, ERGO ve MWCNT'ün fonksiyonel gruplarının varlığı (yapısal karakterizasyonu) azaltımlı toplam yansıma ATR-FTIR spektroskopisi yöntemi kullanılarak araştırıldı.

4.11. Hazırlanan Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Hazırlanan modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelenmiştir. GCE/GO, GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlarının elektron transfer özellikleri CV yöntemi aracılığı ile incelendi ve BGCE ile karşılaştırıldı. Bunun için modifiye edilen üç elektrot ve yalın camısı karbon elektrotlar ayrı ayrı $5,0 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ çözeltisi (redoks prob çözeltisi) bulunan elektrokimyasal hücre içine yerleştirildi ve (-0,2)-(+0,6) V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Voltamogramlardan elde edilen anodik ve katodik pik akımları kaydedildi (sırasıyla I_{pa} ve I_{pk}) ve pik potansiyelleri (sırasıyla E_{pa} ve E_{pk}) belirlendi. Randless-Sevcik eşitliği kullanılarak elektrotların etkili yüzey alanları hesaplandı.

4.12. Riboflavin Tayini için Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Biriktirme Potansiyelinin Optimizasyonu

Riboflavin tayininde, GCE yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüpün en uygun biriktirme potansiyelini belirleyebilmek için farklı potansiyeller ((-1,0)-(+1,25)V) belirli zamanlarda uygulandı. Biriktirmeden sonra farklı potansiyellerde biriktirilen çok duvarlı karbon nanotüp camısı karbon elektrotları $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ riboflavin içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0) çözeltisinde (-0,8)-(0,0) V potansiyel aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlarda riboflavinin yükseltgenme piki gösterge olarak kullanıldı ve en yüksek pik akımını veren potansiyel, biriktirme potansiyeli olarak belirlendi.

4.13. Piridoksin Tayini için Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp Biriktirme Potansiyelinin Optimizasyonu

Piridoksin tayininde, GCE yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüpün en uygun biriktirme potansiyelini belirleyebilmek için farklı potansiyeller ((-1,0)-(+1,0)V) belirli zamanlarda uygulandı. Biriktirmeden sonra farklı potansiyellerde biriktirilen çok duvarlı karbon nanotüp camısı karbon elektrotları 1 mmol L^{-1} piridoksin içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0) çözeltisinde (0,2)-(1,0) V potansiyel aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlarda piridoksinin yükseltgenme piki gösterge olarak kullanıldı ve en yüksek pik akımını veren potansiyel, biriktirme potansiyeli olarak belirlendi.

4.14. Modifiye Elektrotların Riboflavin İçin Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

GC/ERGO ve optimize edilen biriktirme potansiyelinde hazırlanan GC/MWCNT elektrotlarının farklı derişimlerde riboflavin içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0) çözeltilerinde (-0,8) - (0,0) V potansiyel aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen diferansiyel puls voltomogramlarından riboflavin yükseltgenme pik akımları belirlendi. Daha sonra riboflavin derişimine karşı belirlenen yükseltgenme pik akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi. Çizilen kalibrasyon eğrisinden doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı belirlendi.

4.15. Modifiye Elektrotların Piridoksin İçin Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

GC/ERGO ve optimize edilen biriktirme potansiyelinde hazırlanan GC/MWCNT elektrotları farklı derişimlerde piridoksin içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0) çözeltisinde (-0,8)-

(0,0) V potansiyel aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarından piridoksinin yükseltgenme pik akımları belirlendi. Daha sonra piridoksin derişimine karşı belirlenen yükseltgenme pik akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi. Çizilen kalibrasyon eğrisinden doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı belirlendi.

4.16. Girişim Etkisi Yapabilecek Türlerin Cevap Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Modifiye edilen elektrotlar ile RF ve PN belirlenmesine girişim etkisi yapabilecek olan bazı türlerin etkisi araştırılmıştır. RF tayininde askorbik asit (AA), asetik asit, bakır (Cu^{2+}) iyonu, bikarbonat (HCO_3^-), çinko (Zn^{2+}) iyonu, D-glukoz, dopamin (DA), folik asit (B_9), hidrojen peroksit (H_2O_2), kalsiyum (Ca^{2+}) iyonu, magnezyum (Mg^{2+}) iyonu, potasyum (K^+) iyonu, tiyamin (B_1), üre gibi türlerin etkisi incelendi. PN tayininde askorbik asit (AA), demir(II), dopamin (DA), folik asit (B_9), hidrojen peroksit (H_2O_2), kafein, L-sistin, sitrik asit, siyanokobalamin (B_{12}), sodyum sitrat, tiyamin (B_1) gibi türlerin etkisi incelendi. $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ riboflavin varlığında 8 mmol L^{-1} girişim etkisi yapacak tür eklenerek (-0,8)-(0,0) V aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlardan riboflavin yükseltgenme akımını girişim etmediği sonucuna ulaşılmıştır. $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ piridoksin varlığında 10 mmol L^{-1} girişim etkisi yapacak tür eklenerek (0,2)-(1,0) V aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı.

4.17. Tekrarlanabilirlik

GC/ERGO ve GC/MWCNT elektrotların her bir tür için günler arası tekrarlanabilirliği, Ag/AgCl'e karşı RF için (-0,8)-(0,0) V potansiyel aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında ve PN için (0,2)-(1,0) V potansiyel aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alınarak incelendi.

4.18. İlaç Numunelerinde RF ve PN Tayininin Yapılması

Ticari olarak alınan BEMİKS® film tablet, BEMİKS® kompoze ampül ve Tribeksol® çözeltileri, Bölüm 4.6.8.'de anlatıldığı gibi hazırlandı. RF için hazırlanan BEMİKS® film tablet, BEMİKS® kompoze ampül çözeltileri elektrokimyasal hücreye aktarıldı ve Ag/AgCl'e karşı (-0,8)-(0,0) V aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlardan çizilen her iki modifiye elektrot için çizilen kalibrasyon

eğrisinden yararlanılarak RF miktarı belirlendi. Ek olarak % geri kazanım ve % bağıl standart sapma değerleri hesaplandı.

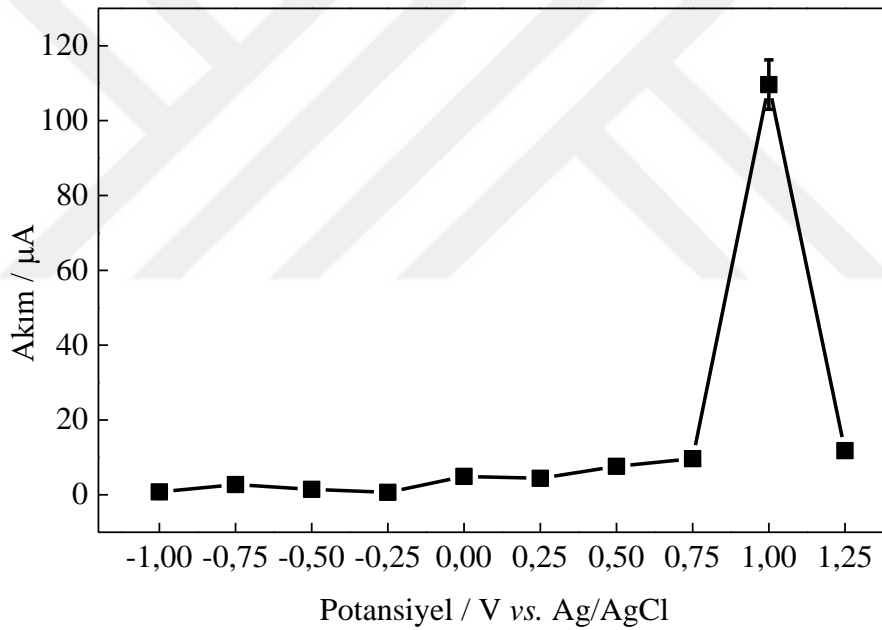
PN için hazırlanan Tribeksol® film tablet, BEMİKS® kompoze ampül çözeltileri elektrokimyasal hücreye aktarıldı ve Ag/AgCl'e karşı (0,2)-(1,0) V aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlardan çizilen her iki modifiye elektrot için çizilen kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak PN miktarı belirlendi. Ek olarak % geri kazanım ve % bağıl standart sapma değerleri hesaplandı.



5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. B₂ Vitamini Tayini İçin MWCNT Biriktirme Potansiyelinin Belirlenmesi

0,1 mg mL⁻¹MWCNT içeren 0,1 mol L⁻¹H₂SO₄ çözeltisinde GCE çalışma elektroduna Ag/AgCl referans elektroda karşı 600 saniye süreyle (-1,0); (-0,75); (-0,50); (-0,25); (0,0); (0,25); (0,50); (0,75); (1,0); (1,25) V potansiyelleri uygulandı ve modifikasyon işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra 80 µmol L⁻¹B₂ vitamini varlığında 0,1 mol L⁻¹PBS'de (pH 7,0) (-0,8)-(0,0) V potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlardan B₂ vitaminin yükseltgenme pik akımları okundu ve biriktirme potansiyeline karşı pik akımı grafiği Şekil 5.1'de verildi. En uygun potansiyelin 1,0 V olduğu gözlemlendi.

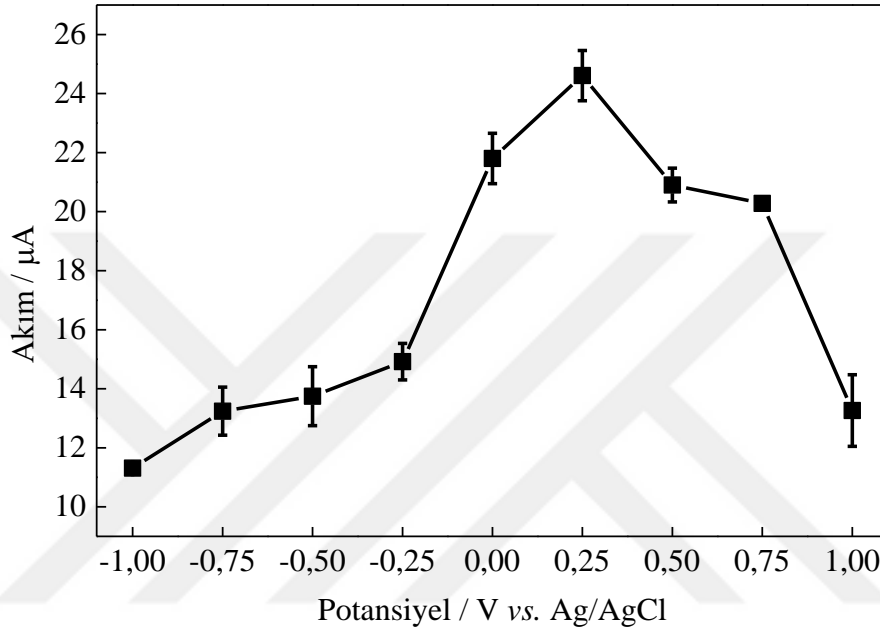


Şekil 5.1. GCE yüzeyine farklı potansiyelerde biriktirilen MWCNT'lerin biriktirme potansiyeline karşı B₂ vitamininin pik akımı grafiği (80 µmol L⁻¹ B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0)).

5.2. B₆ Vitamini Tayini İçin MWCNT Biriktirme Potansiyelinin Belirlenmesi

0,1 mg mL⁻¹MWCNT içeren 0,1 mol L⁻¹H₂SO₄ çözeltisinde GCE çalışma elektroduna Ag/AgCl referans elektroda karşı 600 saniye süreyle (-1,0); (-0,75); (-0,50); (-0,25); (0,0); (0,25); (0,50); (0,75); (1,0) V potansiyelleri uygulandı ve modifikasyon işlemi gerçekleştirildi.

Daha sonra $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{B}_6$ vitamini varlığında $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0) (0,2)-(1,0) V potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen voltamogramlardan B_6 vitaminin yükseltgenme pik akımları okundu ve biriktirme potansiyeline karşı pik akımı grafiği şekil 5.2’de verildi. En uygun potansiyel 0,25 V olarak seçildi.

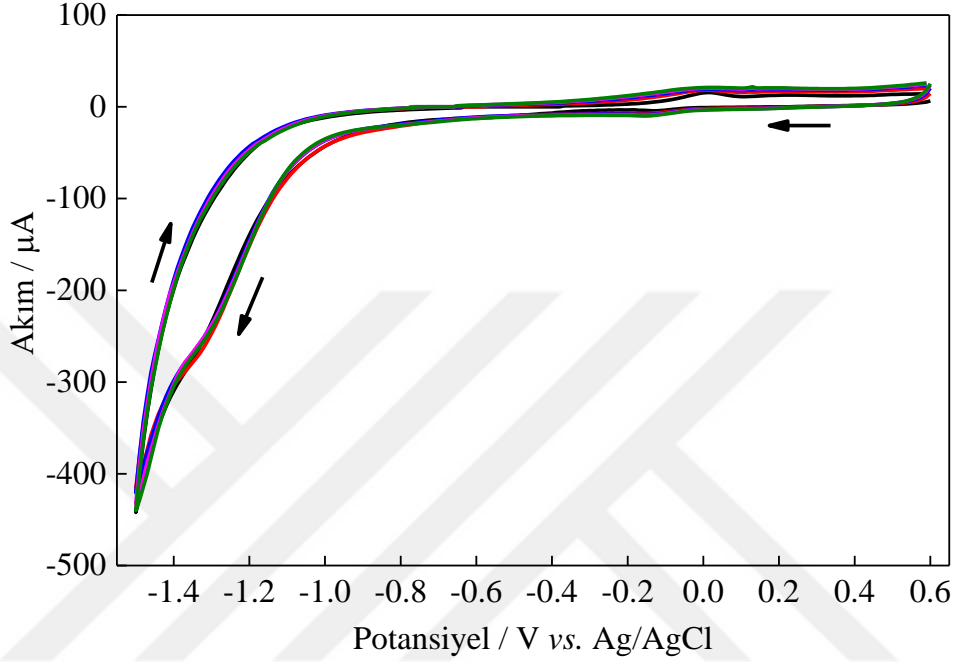


Şekil 5.2. GCE yüzeyine farklı potansiyelerde biriktirilen MWCNT’lerin biriktirme potansiyeline karşı B_6 vitaminin pik akımı grafiği ($1 \text{ mmol L}^{-1} \text{B}_6$ vitamini içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 7,0)).

5.3. ERGO Modifiye GCE’nin Hazırlanması

GO’nün elektrokimyasal indirgenmesi sırasında elde edilen voltamogramları Şekil 5.3’de verildi. (+0,6)-(-1,5) V potansiyel aralığında 25 mV s^{-1} tarama hızında CV tekniği kullanılarak indirgenme yapıldı. Şekil incelendiğinde, Ag/AgCl’e karşı yaklaşık $-1,2 \text{ V}$ ’dan sonra geniş bir indirgenme piki gözlemlendi. Bu pik grafen oksit yüzeyindeki hidroksil, epoksi ve karboksil gruplarının kalıntıları gibi oksijen fonksiyonlu grupların indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (Zhu vd., 2014).

Literatürde, ERGO ile modifiye elektrotların etkili bir yüzey alanına sahip olduğu ve elektrokimyasal olarak iletkenliğin arttığı ifade edilmektedir (Kesavan vd., 2016, Unnikrishnan vd., 2012).



Şekil 5.3. 0,1 mg mL⁻¹ GO içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0)'de (0,6)-(-1,5) V potansiyel aralığında 25 mV s⁻¹ tarama hızında 5 döngüyle CV tekniği kullanılarak GO'in elektrokimyasal olarak indirgenmesine ait voltamogramlar.

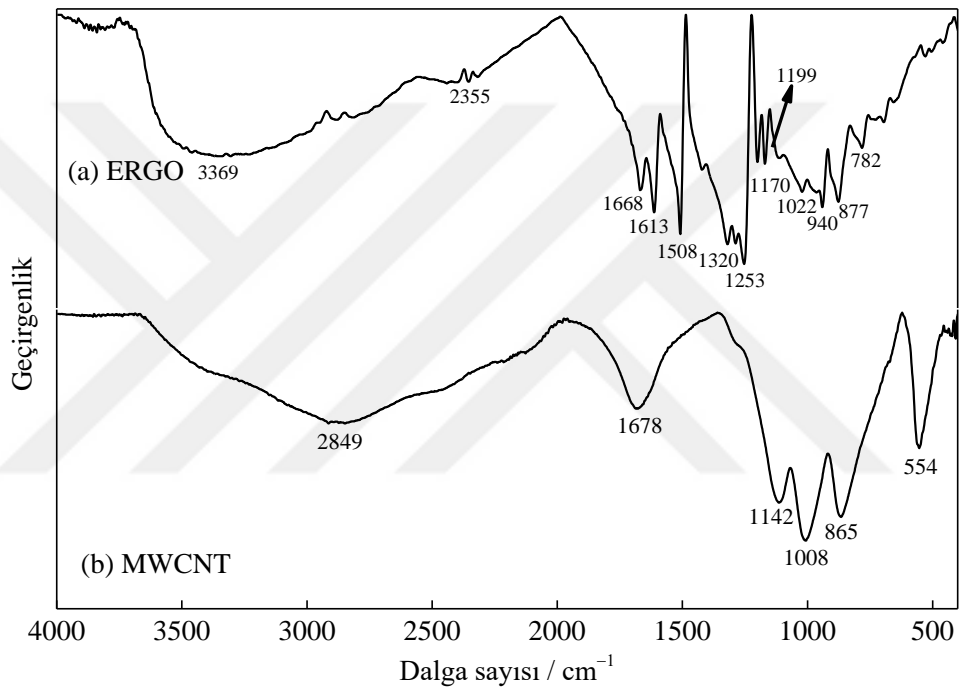
5.4. Hazırlanan Elektrotların Morfolojisi ve Karakterizasyonu

5.4.1. FT-IR spektrumları

ERGO ve MWCNT modifiye GC elektrotların ATR-FT-IR spektroskopisi tekniği ile yapısal karakterizasyonu açıklanmaya çalışılmıştır. Bu elektrotların FT-IR spektrumları Şekil 5.4'de verilmiştir. ERGO modifiye elektrotta, 3369 cm⁻¹'deki bant grafen oksit yapıları içindeki interkale olmuş su moleküllerinin O-H gerilme titreşimlerine (Ghasemi vd., 2017), 2355 cm⁻¹'deki bant O-H ve O=C=O gerilme titreşimlerine (Mutyalı ve Mathiyarasu, 2016), 1668 cm⁻¹'deki bant grafen oksidin kenarlarında kalan karbonil grubunun C=O gerilme titreşimine (Mutyalı ve Mathiyarasu, 2016), 1613 ve 1508 cm⁻¹'deki bantlar aromatik C=C gerilme titreşimlerine (Mutyalı ve Mathiyarasu, 2016), 1320 – 1022cm⁻¹'deki arasındaki bantlar

karboksil, epoksi ve alkoksi gruplarının C–O kalıntılarına atfedilebilir (Chinnathambi ve Euverink, 2018, Li vd., 2013).

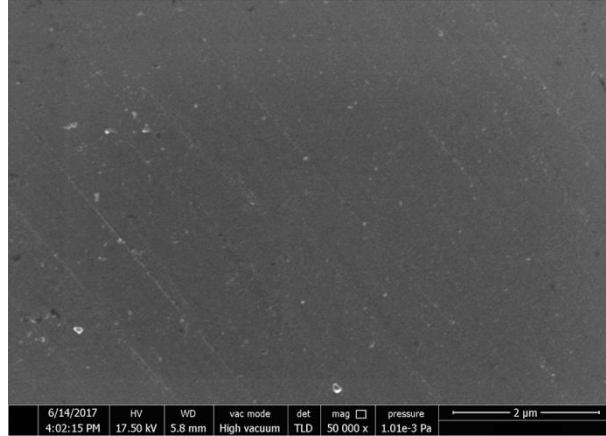
MWCNT modifiye elektrotta, 2849 cm^{-1} 'deki bant simetrik C–H gerilme titreşimlerine (Khazaei vd., 2016), 1678 cm^{-1} 'deki bant karbonil grubunun C=O ve C=C gerilme titreşimine (Khazaei vd., 2016), $1142 - 1008\text{ cm}^{-1}$ 'deki arasındaki bantlar karboksil, epoksi gruplarının C–O kalıntılarına atfedilebilir (Cáñete-Rosales vd., 2012).



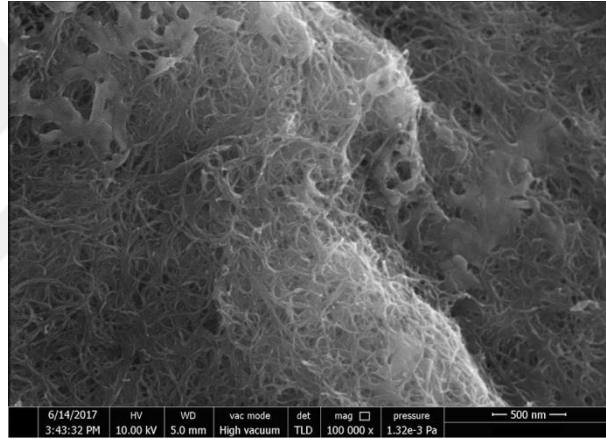
Şekil 5.4. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT'nun ATR-FTIR spektrumları.

5.4.2. SEM Fotoğrafları

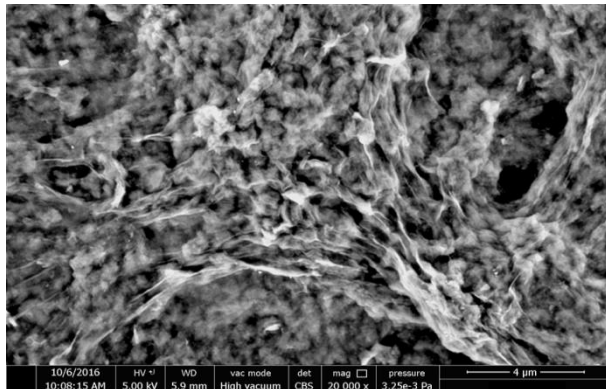
Yalın camısı karbon elektrot (BGCE), GCE/MWCNT ve GCE/ERGO yüzey morfolojileri, Bölüm 4.10'de anlatıldığı üzere, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. BGCE'nin neredeyse pürüzsüz olduğu gözümüze çarpmaktadır (Şekil 5.5). GCE/MWCNT'de MWCNT'lerin karışık ve rastgele dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.6) (Jeevanagoudar v.d., 2017). GCE/ERGO rastgele, ince, buruşuk kağıda benzer morfolojiye sahiptir (Şekil 5.7) (Peng v.d., 2012).



Şekil 5.5. Yalın GCE'nin 50 000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafı.

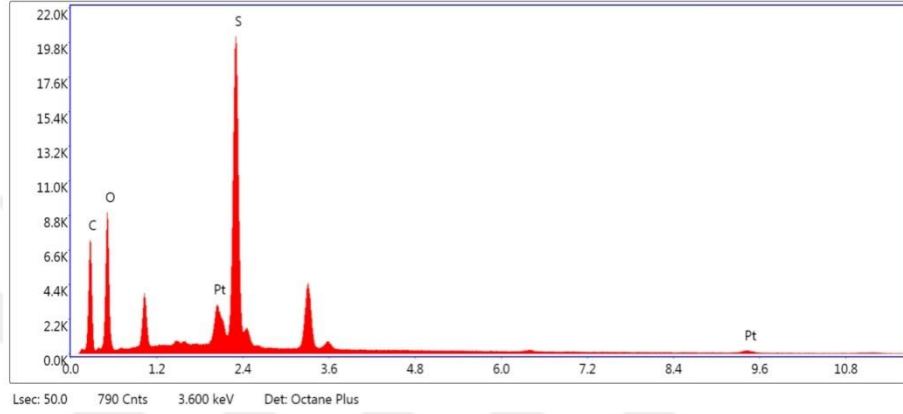


Şekil 5.6. GCE/MWCNT' nın 100 000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafı.

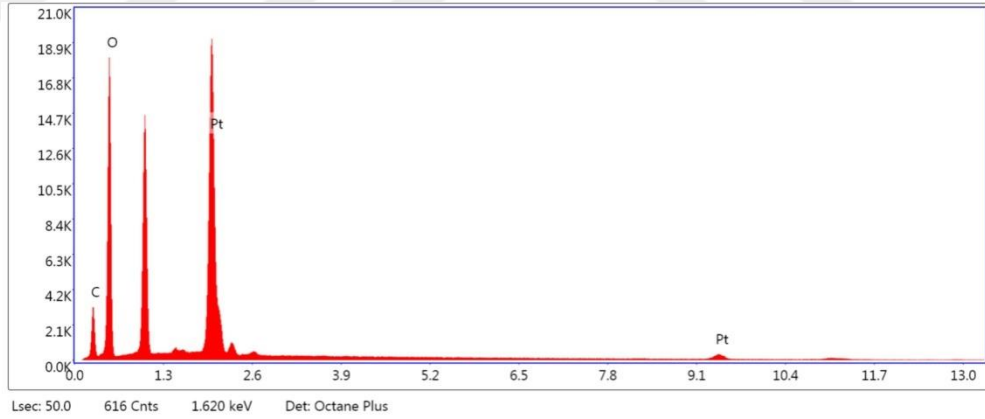


Şekil 5.7. GCE/ERGO' nun 20 000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafı.

MWCNT için EDX analizinde atomik olarak C, O, S ve Pt elementleri gözlenmiştir (Şekil 5.8). Burada S elementi elektrobiriktirme sırasında destek elektrolit olarak kullanılan $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinden dolayı gözlenmiştir. ERGO için yapılan analizde atomik olarak C, O, Pt elementleri gözlenmiştir (Şekil 5.9). Pt gözlenmesinin nedeni ise SEM alınmadan önce modifiye edilen elektrot yüzeyine vakum altında Pt kaplanmasıdır.



Şekil 5.8. GCE/MWCNT'ün EDX spektrumu.

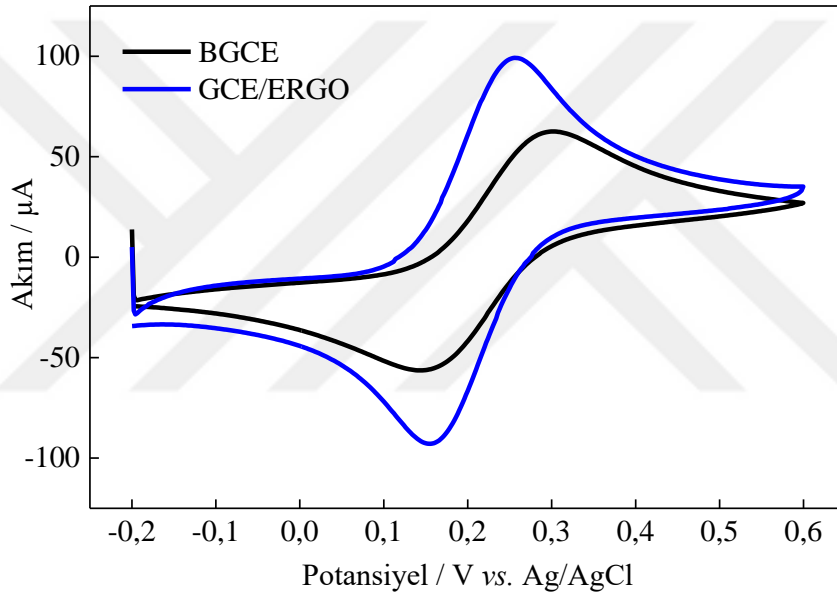


Şekil 5.9. GCE/ERGO' nun EDX spektrumu.

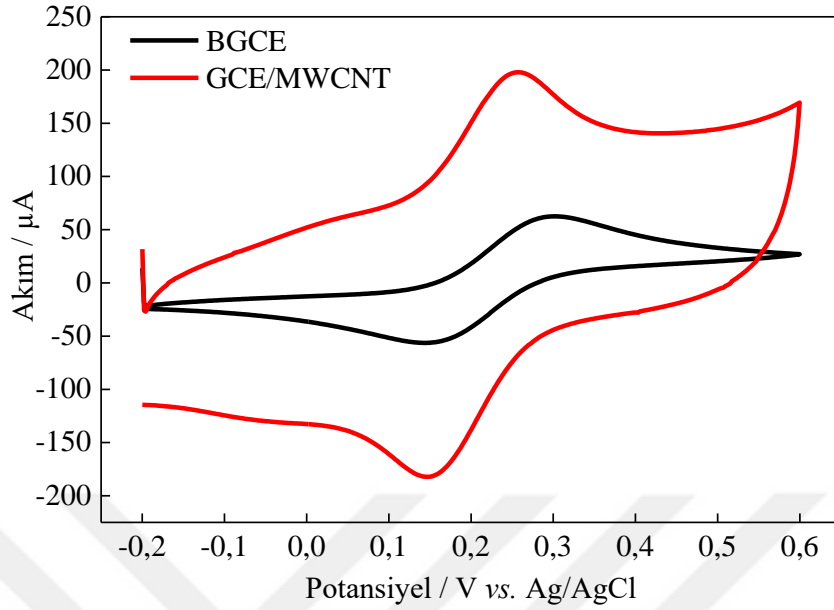
5.5. Hazırlanan Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Tez çalışmasında GCE/MWCNT, GCE/ERGO ve BGCE'lerin elektron transfer özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir.

Modifiye edilen elektrotların elektron transfer özellikleri CV yöntemiyle incelendi. Bunun için $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ çözeltisi içerisinde $(-0,2)$ - $(+0,6)$ V arasında 50 mV s^{-1} tarama hızında elektrotların dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 5.10 ve 5.11). Yalnız GCE (BGCE) ile karşılaştırıldığında GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlarında elde edilen yükseltgenme pik akımı ($I_{p,a}$) ve indirgenme pik akımı ($I_{p,k}$) değerlerinin daha yüksek olduğu ve pik potansiyelleri arasındaki potansiyel fark (ΔE_p) değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bundan dolayı ERGO ve MWCNT modifiye elektrotların elektron transfer hızını artırdığı söylenebilir.



Şekil 5.10. BGC ve GC/ERGO elektrotların $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3/4-}$ içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).



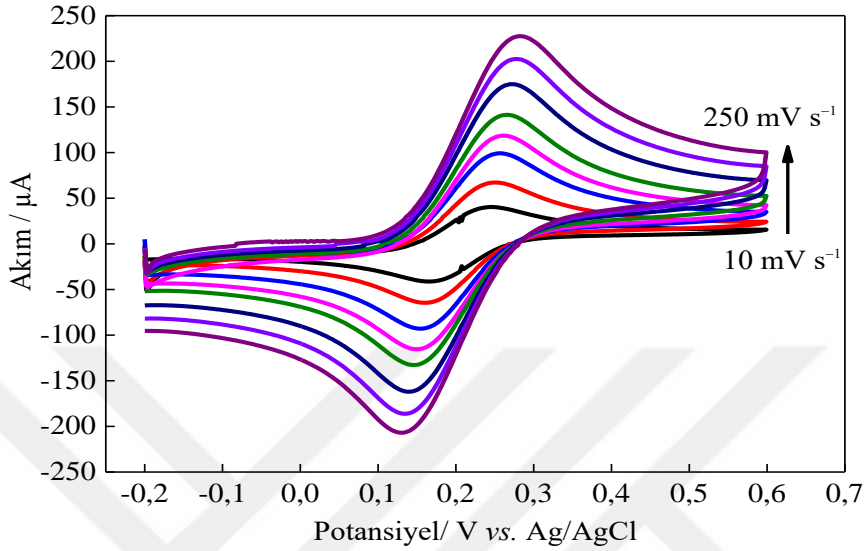
Şekil 5.11. BGC ve GC/MWCNT elektrotların $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3/4-}$ içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s).

Çizelge 5.1. BGC, GC/ERGO ve GC/MWCNT elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

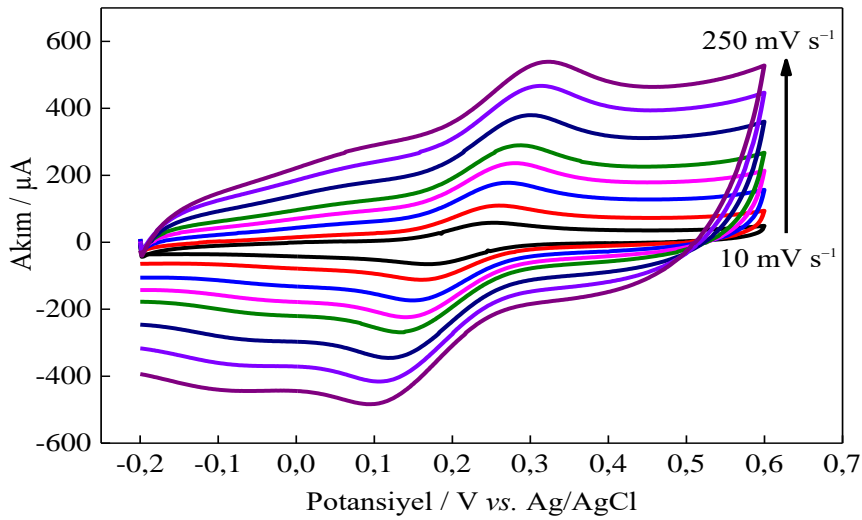
Elektrot	E_{pa} / V	E_{pk} / V	$\Delta E_p / \text{V}$	$I_{pa} / \mu\text{A}$	$I_{pk} / \mu\text{A}$
BGC	0,302	0,144	0,158	55,75	53,93
GC/ERGO	0,256	0,154	0,102	90,56	91,87
GC/MWCNT	0,258	0,146	0,111	100,2	117,9

GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlarda $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ türleri arasındaki elektron transferine tarama hızının etkisi incelendi. Modifiye edilen elektrotlar için farklı tarama hızlarında ($10\text{-}250 \text{ mV s}^{-1}$) dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 5.12 ve 5.13). Şekiller incelendiğinde, ferri-ferro siyanür redoks çiftinin tersinir bir süreç gösterdiği ve anodik ve katodik pik akımlarının $10\text{-}250 \text{ mV s}^{-1}$ aralığında tarama hızının artmasıyla arttığı görüldü. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'deki verilerden yararlanılarak tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akımları ayrı ayrı grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğrilerin doğrusal (ERGO için $R^2_a=0,9908$, $R^2_k=0,9964$ ve MWCNT için $R^2_a=0,9945$, $R^2_k=0,9917$) olduğu görüldü (Şekil

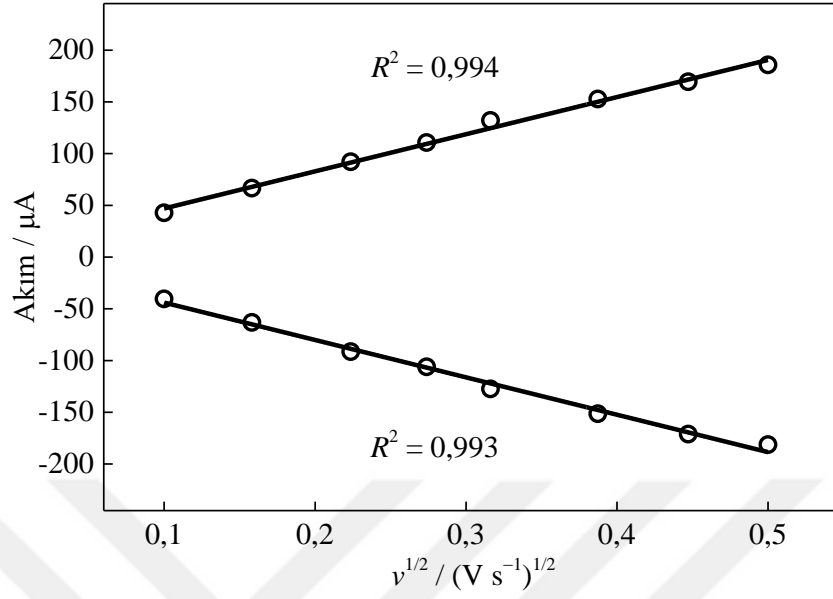
5.14 ve Şekil 5.15). Bu sonuç çözelti-elektrot ara yüzeyindeki elektron transfer prosesinin başlıca difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



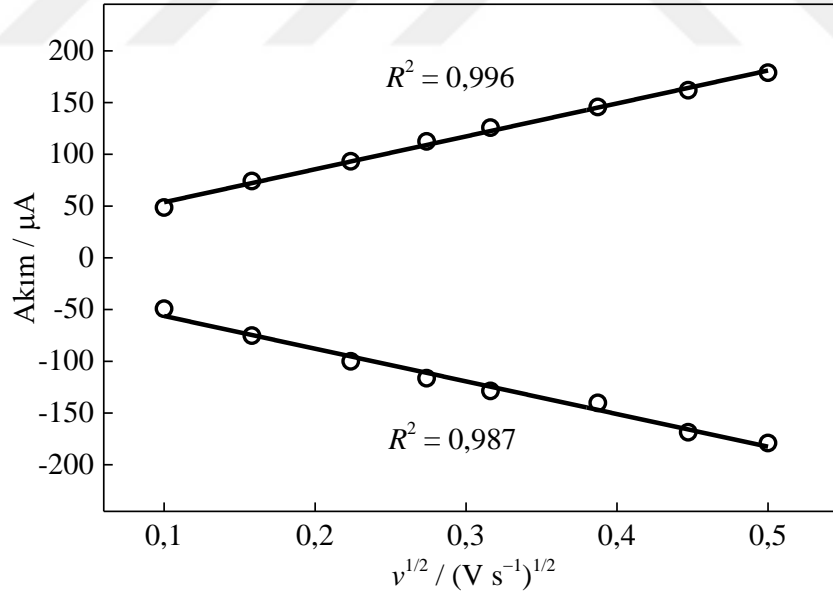
Şekil 5.12. GC/ERGO elektrot için $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ çözeltisi içindeki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 5.13. GC/MWCNT elektrot için $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ çözeltisi içindeki farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 5.14. GC/ERGO elektrot için tarama hızının karaköküne karşı anodik ve katodik pik akımları arasındaki ilişki.



Şekil 5.15. GC/MWCNT elektrot için tarama hızının karaköküne karşı anodik ve katodik pik akımları arasındaki ilişki.

Ayrıca, modifiye edilen camı karbon elektrotların etkili yüzey alanı aşağıdaki verilen Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 5.1 ve Çizelge 5.4).

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (5.1)$$

i_p : Anodik veya katodik akım

n : Aktarılan elektron sayısı (ferri-ferro siyanür ortamında 1 e⁻),

A : Elektrodun yüzey alanı (cm²)

C : Çözeltideki elektroaktif türlerin derişimi (mol cm⁻³)

D : Çözeltideki molekülün difüzyon katsayısı (cm²s⁻¹, ferrisiyanür için 6,67×10⁻⁶ cm²s⁻¹) (Yao ve Shiu, 2007),

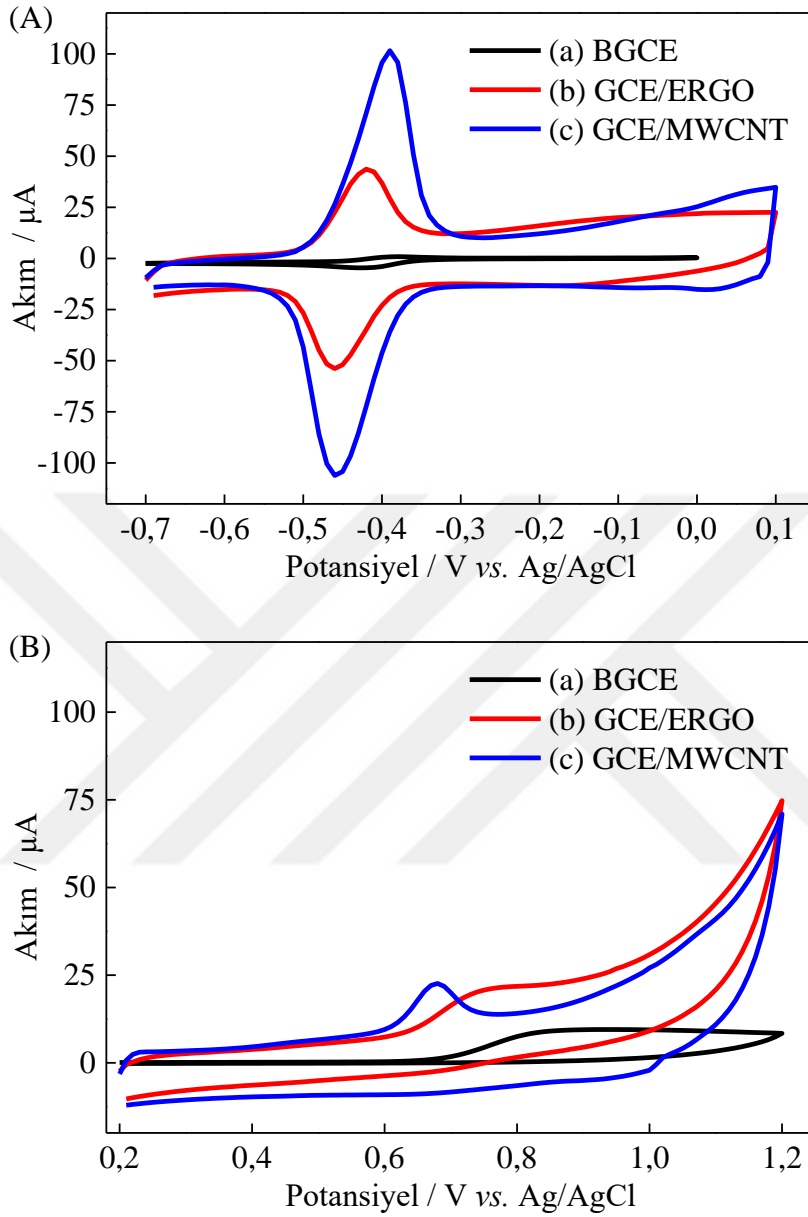
v : tarama hızı (Vs⁻¹).

Çizelge 5.2. BGC, GC/ERGO ve GC/MWCNT elektrotların elektroaktif yüzey alanlarının karşılaştırılması.

Elektrot	Etkili Yüzey Alanı / cm ²
BGCE	0,072
GCE/ERGO	0,124
GCE/MWCNT	0,109

5.6. B₂ ve B₆ Vitaminlerinin Elektrokimyasal Davranışı

B₂ ve B₆ vitaminlerinin elektrokimyasal davranışları, yalın ve modifiye elektrotlar kullanılarak, 1,0 mmol L⁻¹ B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS ve 1,0 mmol L⁻¹ B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS ortamında CV yöntemiyle incelenmiştir. Elektrotların B₂ vitamini tayini için (-0,7)-(0,1) V ve B₆ vitamini tayini için (0,2)-(1,2) V potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları (CVs) alındı (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. a)BGCE, b) GC/ERGO ve c) GC/MWCNT elektrotlarda (A) $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ B}_2$ ve (B) $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ B}_6$ içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ PBS}$ 'de (pH 7,0) kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 5.16'da hem ERGO hem de MWCNT modifiye GCE'ler yalın GCE ile karşılaştırıldığında her iki tür içinde yükseltgenme pik akımlarını artırdı ve elektrokatalitik aktivite sergiledi. BGCE, GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlarındaki B_2 vitaminin yükseltgenme piki sırasıyla -0,380, -0,420 ve -0,390 V olarak gözlemlendi. BGCE, GCE/ERGO ve

GCE/MWCNT elektrotlarındaki B₆ vitamininin yükseltgenme piki sırasıyla 0,692, 0,682 ve 0,642 V olarak gözlemlendi.

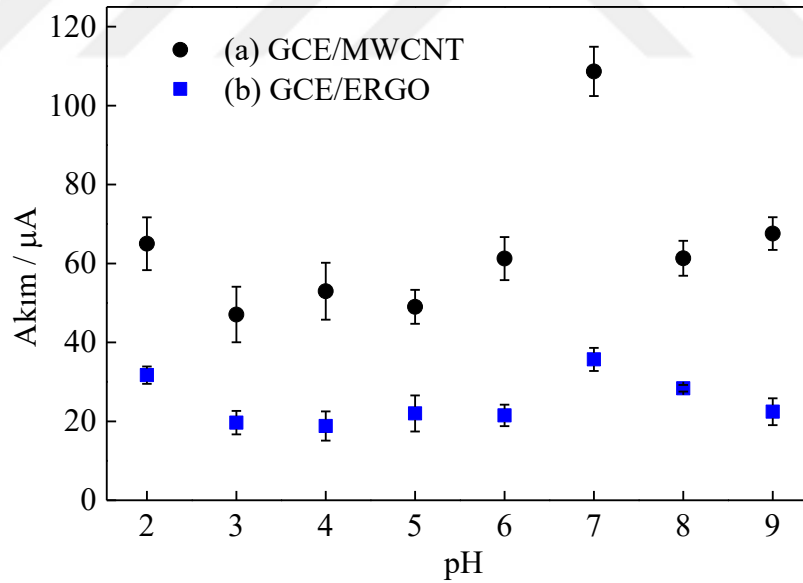
Sonuç olarak, ERGO ve MWCNT modifiye GCE'lerin B₂ ve B₆ vitaminlerinin tayininde başarılı olarak kullanılabilceği görüldü.

5.7. Tampon pH'sının B₂ ve B₆ Vitaminlerinin Tayini Üzerine Etkisi

Bu tez çalışmasında tampon pH'sının etkisi hem B₂ vitamini hemde B₆ vitamini tayini için iki farklı modifiye elektrot kullanılarak ayrı ayrı incelendi.

5.7.1. B₂ tayini için pH etkisi

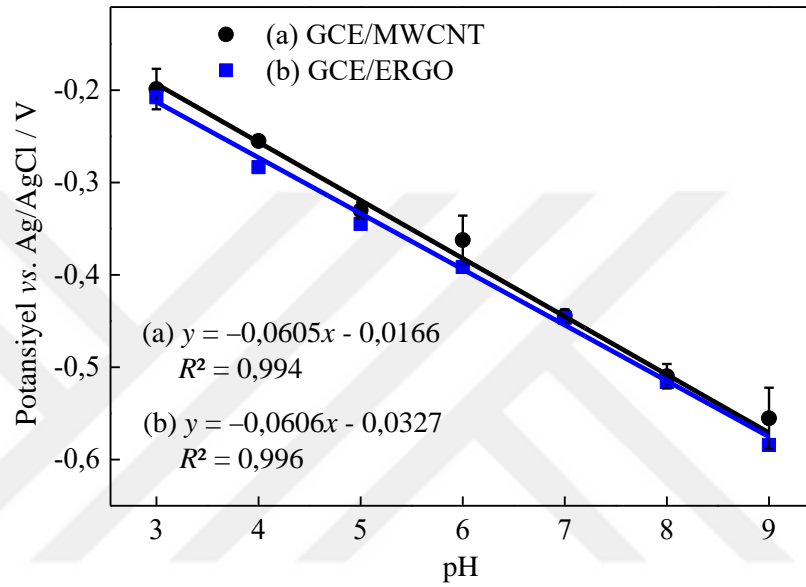
MWCNT ve ERGO modifiye GC elektrotlarda tampon pH'sının etkisini incelemek için 1,0 mmol L⁻¹ B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ derişimindeki farklı pH'larda hazırlanan tampon çözeltiler içerisinde (2,0 – 9,0 aralığı) DPVs kaydedildi. Şekil 5.17'de görüldüğü gibi genel olarak her iki elektrotta pH 7,0'ya kadar pik akımları arttı ve daha sonra azaldı. Bundan dolayı, her iki elektrotta B₂ vitamini tayini için en uygun pH 7,0'nın olduğu görüldü.



Şekil 5.17. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda 1,0 mmol L⁻¹ B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH2,0-9,0)'de pik akımına pH'nın etkisi.

GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda, çözelti pH'sı ile B₂ vitamininin pik potansiyelleri arasındaki ilişki Şekil 5.18'de gösterilmiştir. GCE/ERGO elektrot için elde edilen

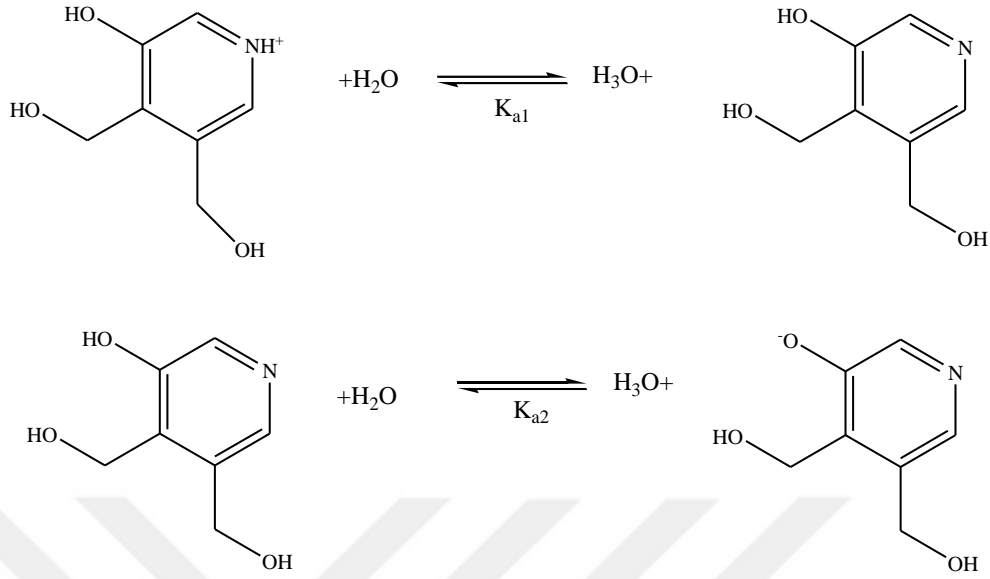
doğrusal regresyon denklemi $E = -0,0606\text{pH} - 0,0327$ ($R^2 = 0,996$). Bu grafiğin eğimi $-60,2 \text{ mV pH}^{-1}$ 'dir. GCE/MWCNT elektrot için elde edilen doğrusal regresyon denklemi $E = -0,0605\text{pH} - 0,0166$ ($R^2 = 0,994$). Bu grafiğin eğimi $-60,5 \text{ mV pH}^{-1}$ 'dir ve bu değerler Nerst eğimine $-59,2 \text{ mVpH}^{-1}$ 'a çok yakındır (Şekil 5.18). Bu sonuca göre B₂ vitamininin yükseltgenmesinde elektron ve proton sayısının eşit olduğu önerilebilir.



Şekil 5.18. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ B₂ vitamini içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH 2.0-9.0)'de pik potansiyeline pH'nın etkisi.

5.7.2. B₆ vitamini tayini için pH etkisi

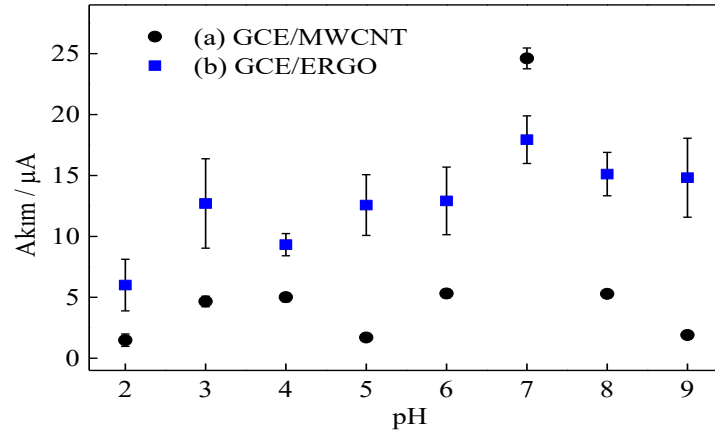
B₆ vitamini tayini için pH etkisi araştırıldığında B₆ vitamini için $pK_{a1}=5,0$ ve $pK_{a2}=8,9$ değerleri bulunmuştur ve onun yükseltgenme ürünleri kompleks asit-baz ve hidrasyon dengelerini içermektedir (Brunetti ve Desimoni, 2014) (Şekil 5.19).



Şekil 5.19. B₆ vitamini için K_{a1} ve K_{a2} asit-baz dengeleri.

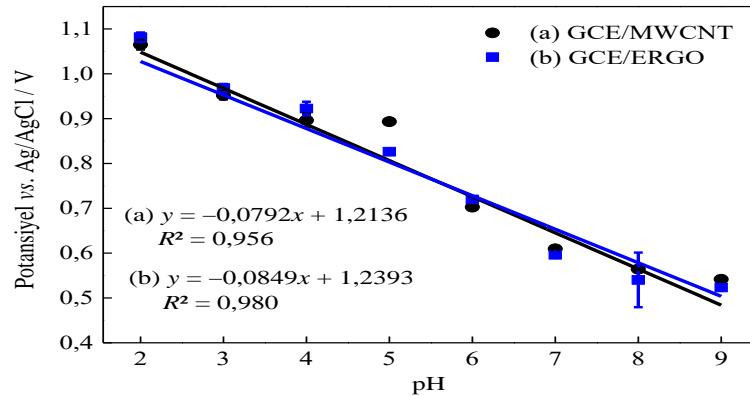
B₆ vitamini için pH taramasında pH 5'den daha küçük çözeltilerde ($\text{pH} < \text{p}K_{a1}$) bir akım düşüşü gözlenmektedir, bunun nedeni piridoksinin asidik formunun oluşmasıdır (Habibi vd., 2010). Bu yüzden pH taramalarında asit-baz dengesinin ve karmaşıklığının göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

B₆ vitamini tayininde ERGO ve MWCNT modifiye GCE'de tampon pH'sının etkisi, 1,0 mmol L⁻¹ B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ derişiminde farklı pH'larda hazırlanan tampon çözeltiler içerisinde (2,0-9,0 aralığı) DPVs kaydedilerek incelendi. Şekil 5.20'de görüldüğü gibi genel olarak her iki elektrotta pH 7,0'ye kadar B₆ vitamini için pik akımları arttı ve daha sonra azaldı. Bundan dolayı, her iki elektrot için B₆ vitamini belirlenmesinde en uygun pH 7,0 olarak tespit edildi.



Şekil 5.20. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda 1,0 mmol L⁻¹ B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 2,0-9,0)'de pik akımına pH'nın etkisi.

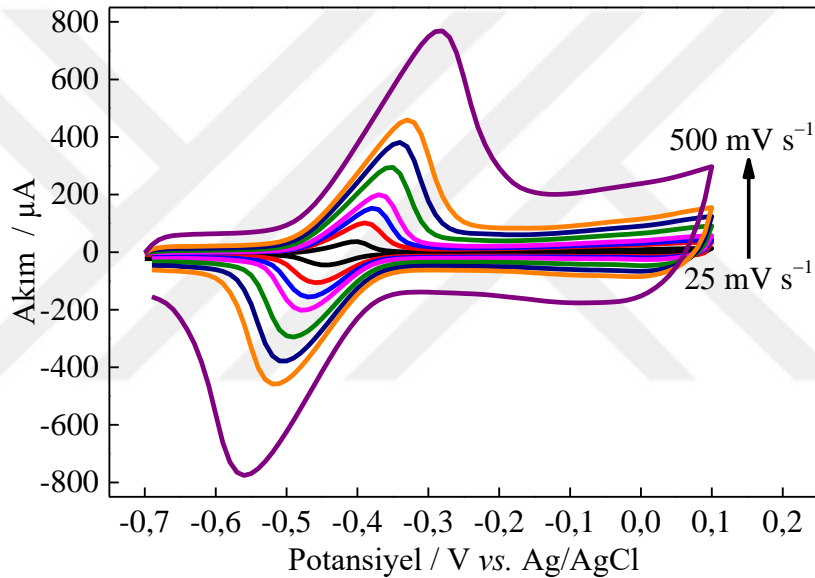
GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar için çözelti pH'sı ile B₆ vitamininin pik potansiyeli arasındaki ilişki Şekil 5.21'de gösterildi. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar için elde edilen doğrusal regresyon denklemleri sırasıyla $E = -0,0849\text{pH} + 1,2393$ ($R^2 = 0,980$) ve $E = -0,0792\text{pH} + 1,2136$ ($R^2 = 0,956$). B₆ vitamini için eğimlerin teorik $-59,2$ mVpH⁻¹'den büyük olduğu görülmektedir (Şekil 5.21). Teorik değerden çok fazla büyük olmasının nedeni B₆ vitamini için redoks mekanizmasının oldukça karmaşık olmasıdır (Habibi vd., 2010).



Şekil 5.21. GCE/MWCNT ve GCE/ERGO elektrotlarda 1,0 mmol L⁻¹ B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 2,0-9,0)'de pik potansiyeline pH'nın etkisi.

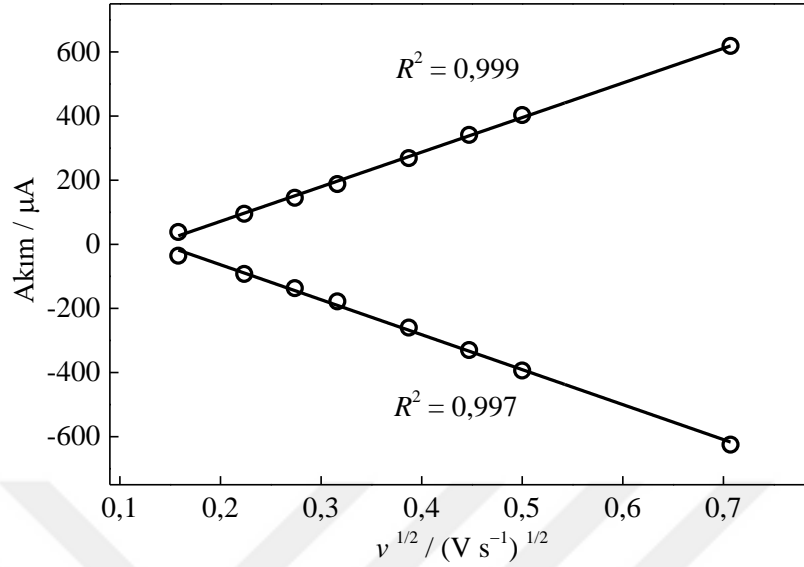
5.8. Vitamin B₂ ve B₆'nın Elektrotlarda Yükseltgenmesine Tarama Hızının Etkisi

Analiz edilecek her iki tür vitamin ve her iki tür modifiye elektrodun redoks tepkimelerinde tarama hızının bir fonksiyonu olarak yükseltgenme pik potansiyeli ve pik akımı incelendi. MWCNT modifiye GCE'de B₂ vitaminin elektrokatalitik özelliklerini incelemek amacıyla 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0)'de 0,025 – 0,500Vs⁻¹aralığındaki tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Şekil 5.22 incelendiğinde B₂ vitamini için tarama hızı arttıkça yükseltgenme pik potansiyelinin pozitif doğru indirgenme pik potansiyelinin negatife doğru kaydığı ve pik akımlarının arttığı gözlemlendi.



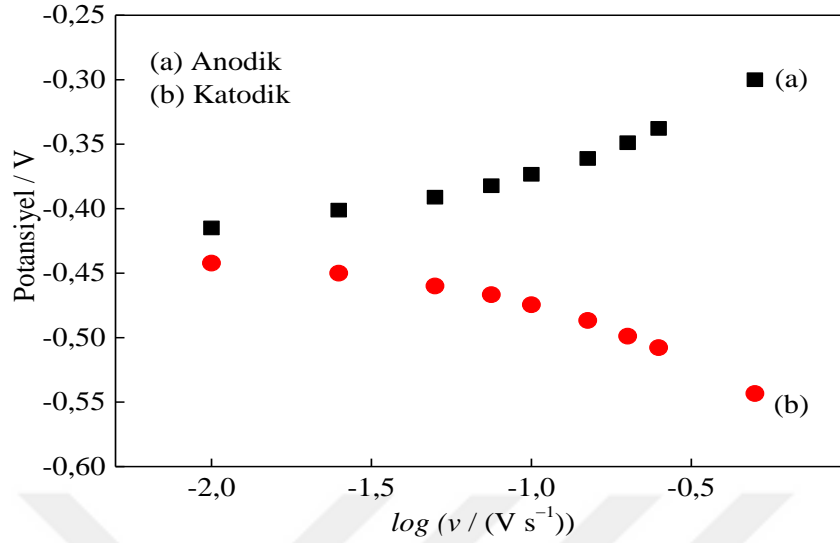
Şekil 5.22. 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de (pH 7,0) çözeltisinde GC/MWCNT elektrotta 25-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Burada yükseltgenme ve indirgenme pik akımı ile tarama hızının karekökü (Şekil 5.23) arasında iyi bir doğrusal bir ilişki vardır. Yükseltgenme için doğrusal ilişki: $I_p (\mu A) = 1079,1v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2} - 144,2$ ($R^2 = 0,999$). İndirgenme için doğrusal ilişki $I_p (\mu A) = -1090,7v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2} + 154,35$ ($R^2 = 0,997$). Burada MWCNT modifiye GCE'de B₂ vitamininin elektrokimyasal yükseltgenmesinde ve indirgenmesinde difüzyon kontrollü işlemin baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.23. 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹PBS'de (pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 25-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik akımına karşı tarama hızının karekök grafiği.

Şekilden görüldüğü gibi anodik ve katodik pik akımları 25-500 mVs⁻¹ aralığında tarama hızlarının karekökü ile orantılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızı arttıkça arttığı gözlemlendi. Bu yüzden GC/MWCNT elektrotta B₂ vitaminin elektrokimyasal reaksiyonu yarı tersinirdir. 25-500 mVs⁻¹ aralığında tarama hızlarında, anodik ve katodik pik potansiyelleri log v ile arasında ilişki Şekil 5.24'de görülmektedir.



Şekil 5.24. 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 10-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri ile logv grafiği.

Şekil 5.24'de görülen grafik üzerinden Laviron eşitliği kullanılarak elektron transfer katsayısı ve standart heterojen hız sabiti hesaplanmıştır (Eşitlik 5.2). 75-250 mV s⁻¹ tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyelleri ile logv arasında doğrusal ilişki görülmektedir (Şekil 5.25).

$$\log k_s = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \frac{(1-\alpha)nF\Delta E_p}{2,303RT} \quad (5.2)$$

k_s : Standart heterojen hız sabiti

α : Elektron transfer katsayısı

R : Gaz sabiti

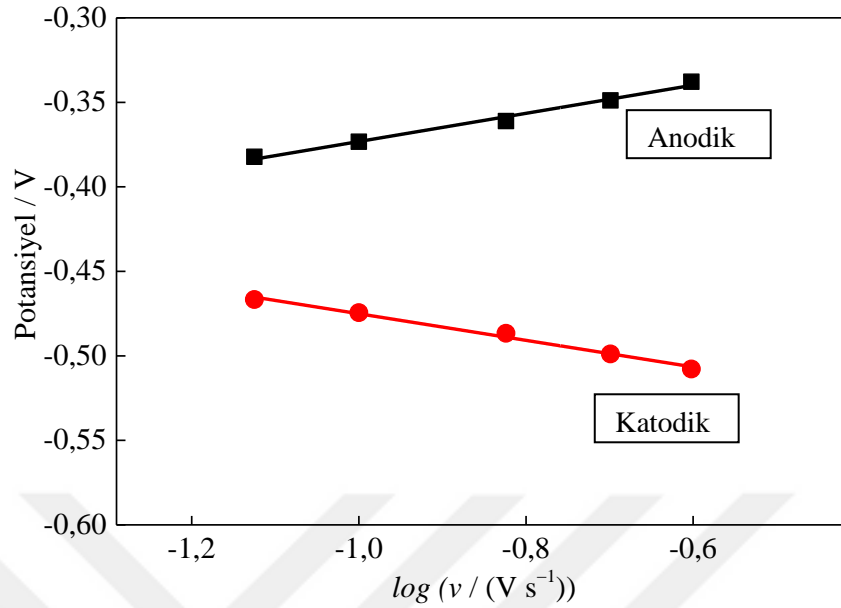
T : Sıcaklık

n : Elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısı

F : Faraday sabiti

v : Tarama hızı

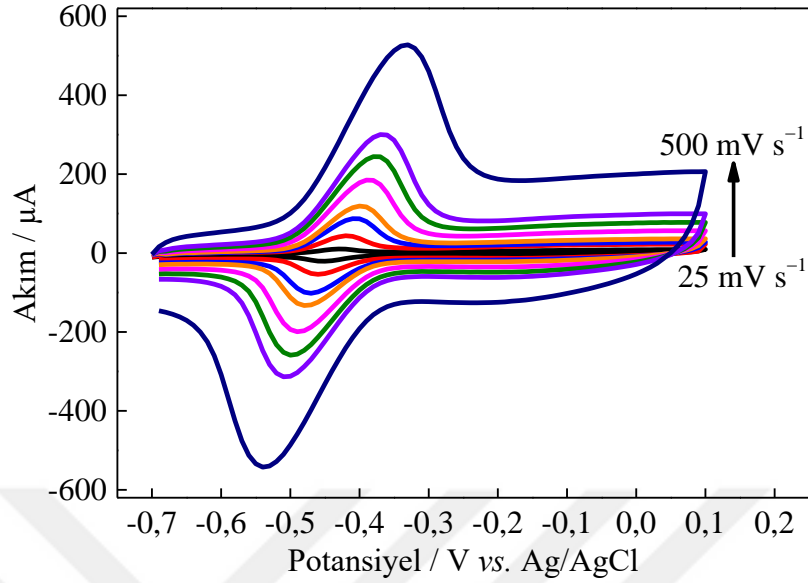
ΔE_p : İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarındaki pik potansiyelleri farkı



Şekil 5.25. 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹PBS'de (pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 150-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyelleri ile log v grafiği.

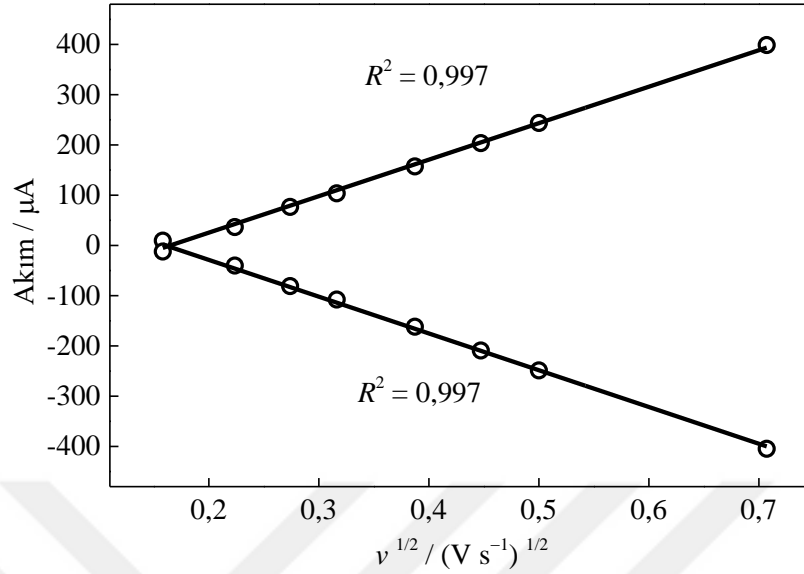
Şekildeki grafiğin anodik eğimi $2,303RT/(1-\alpha)nF$ değerine katodik eğimi ise $2,303RT/\alpha nF$ değerine eşittir (Kannan v.d. 2017). Denklemden yerine yazıldığında α değeri 0,516 olarak hesaplandı. Eşitlik 3 kullanılarak ortalama heterojen hız sabiti 0,66 s⁻¹ olarak hesaplandı.

ERGO modifiye GCE'de B₂ vitamininin elektrokatalitik davranışını incelemek amacıyla 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0) ortamında farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 5.26). Tarama hızı arttıkça B₂ vitaminin yükseltgenme pik potansiyelinin pozitif ve indirgenme pik potansiyelinin negatif yönde doğru kaydığı ve pik akımlarının arttığı gözlemlendi.



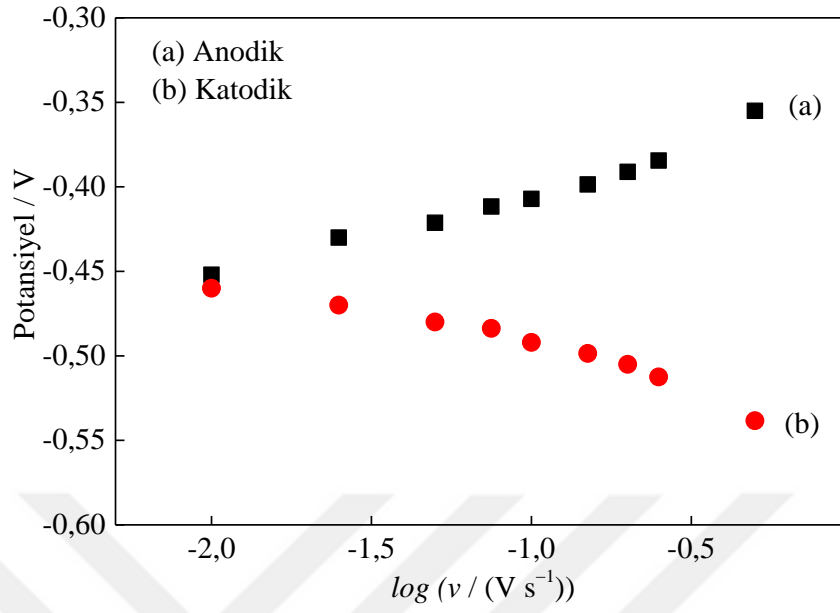
Şekil 5.26. GC/ERGO elektrotta $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ B₂ vitamini içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS’de (pH 7,0) $25\text{-}500 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 5.27’den görüleceği gibi yükseltgenme ve indirgenme pik akımı ve tarama hızının karekökü arasında doğrusal bir ilişki vardır. Yükseltgenme için doğrusal ilişki: $I_p (\mu\text{A}) = 726,03v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2} - 119,72$ ($R^2 = 0,997$). İndirgenme için doğrusal ilişki $I_p (\mu\text{A}) = -731,73v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2} + 117,52$ ($R^2 = 0,997$). Bundan dolayı ERGO modifiye GCE’de B₂ vitamininin elektrokimyasal yükseltgenmesinin ve indirgenmesi difüzyon kontrollü işlemin baskın olduğu görüldü.



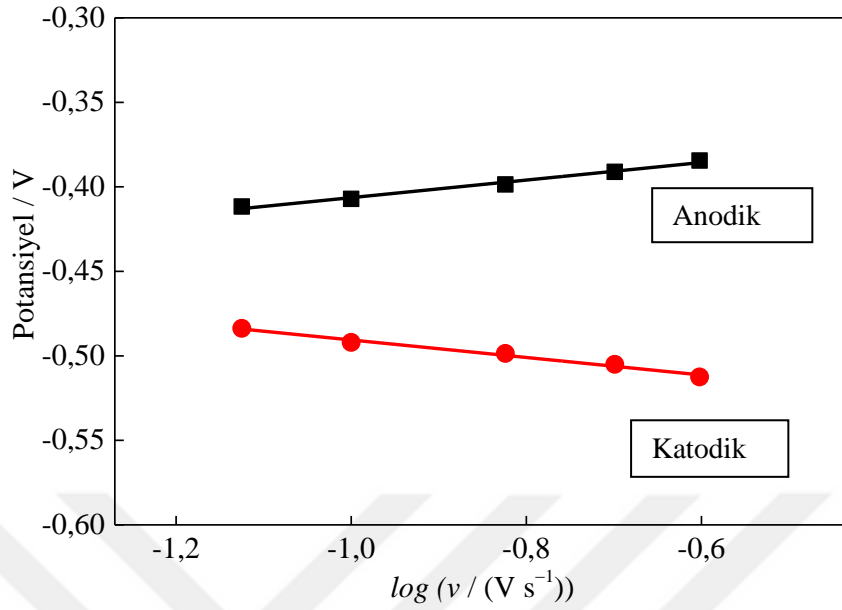
Şekil 5.27. 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹PBS'de(pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 25-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik akımına karşı tarama hızının karekök grafiği.

Şekil 5.27'den görüldüğü gibi anodik ve katodik pik akımları 25-500 mVs⁻¹ aralığında tarama hızlarının karekökü ile orantılı olduğu gözlenmiştir. Ek olarak yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri arasındaki farkın tarama hızı arttıkça arttığı gözlemlendi. Bu yüzden GC/ERGO elektrotta B₂ vitaminin elektrokimyasal reaksiyonu yarı tersinirdir. 25-250 mVs⁻¹ aralığında tarama hızlarında, anodik ve katodik pik potansiyelleri ile log v doğrudan orantılıdır (Şekil 5.28). Şekil 5.28'de 25-250 mVs⁻¹ tarama hızlarında, anodik ve katodik pik potansiyelleri ile log v arasındaki ilişki görülmektedir.



Şekil 5.28. 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹PBS'de (pH 7.0) GC/ERGO elektrotta 25-250 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri ile log v grafiği.

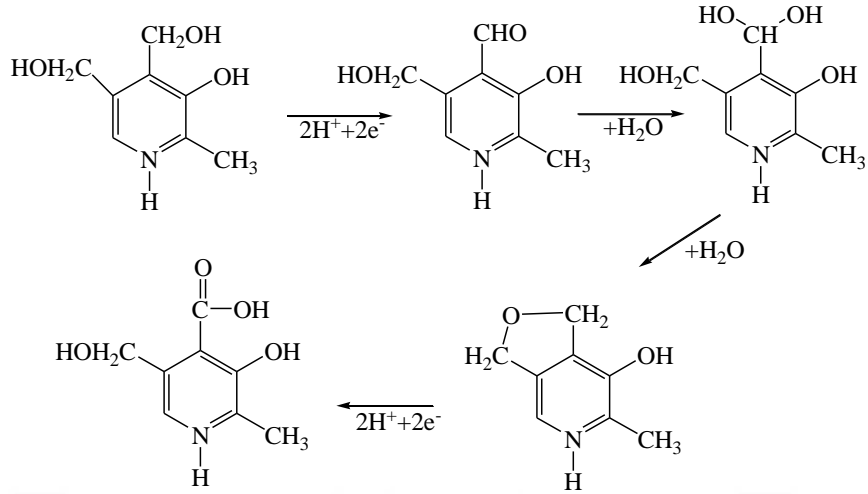
Şekil 5.29'da görülen grafik üzerinden Laviron eşitliği kullanılarak elektron transfer katsayısı ve standart heterojen hız sabiti hesaplanmıştır (Eşitlik 5.2). 50-250 mVs⁻¹ tarama hızlarında anodik pik potansiyelleri ve log v arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir (Şekil 5.29).



Şekil 5.29. 1,0 mmol L⁻¹B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹PBS 'de (pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 50-250 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların indirgenme pik potansiyelleri ile logv grafiği.

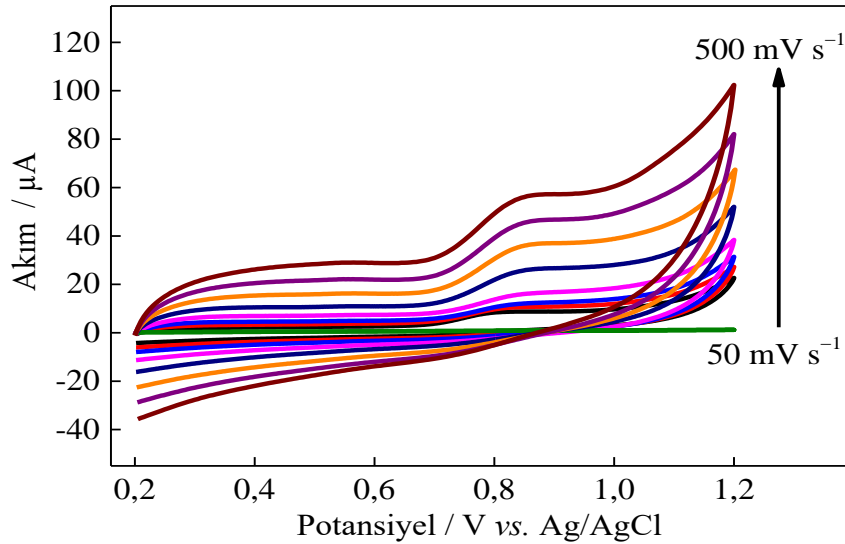
Şekildeki grafiğin anodik eğimi $2,303RT/(1-\alpha)nF$ değerine katodik eğimi ise $2,303RT/\alpha nF$ değerine eşittir(Kannan v.d. 2017). Denklemden yerine yazıldığında α değeri 0,50 olarak hesaplandı. Eşitlik 3 kullanılarak ortalama heterojen hız sabiti 0,082 s⁻¹ olarak hesaplandı.

B₆ vitamini için GC/MWCNT veya GC/ERGO elektrotların davranışlarını incelemeye önce aşağıdaki unsurlar göz önünde bulundurulmalıdır. B₆ vitaminin elektroyükseltgenme mekanizması kompleks çok basamaklı/çok elektron aktarım reaksiyonlarını içermektedir. Ayrıca, piridoksin türlerinin kompleks dağılımından dolayı pH'ya bağımlı proses olmasının sonucu olarak asit-baz ve hidrasyon dengesine sahip olduğu bilinmektedir. Yükseltgenme ürünleri aldehit (prisoksal) ve sonra ise piridoksal yükseltgenerek piridoik asit oluşur (Şekil 5.30)(Brunetti vd. 2014).



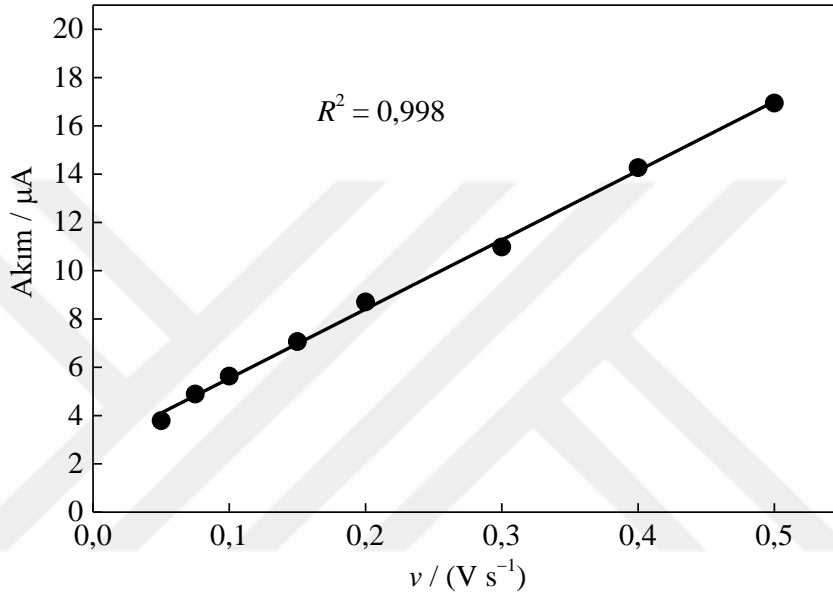
Şekil 5.30. Piridoksinin yükseltgenme mekanizması.

GCE/MWCNT'de B₆'in elektrokatalitik özellikleri 50-500 mV s⁻¹ farklı tarama hızlarında 1,0 mmol L⁻¹ B₆ içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de (pH 7,0) incelendi. Yapılan çalışmada tarama hızı arttıkça yükseltgenme pik potansiyelinin biraz pozitifte doğru kaydığı ve pik akımının arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.31).

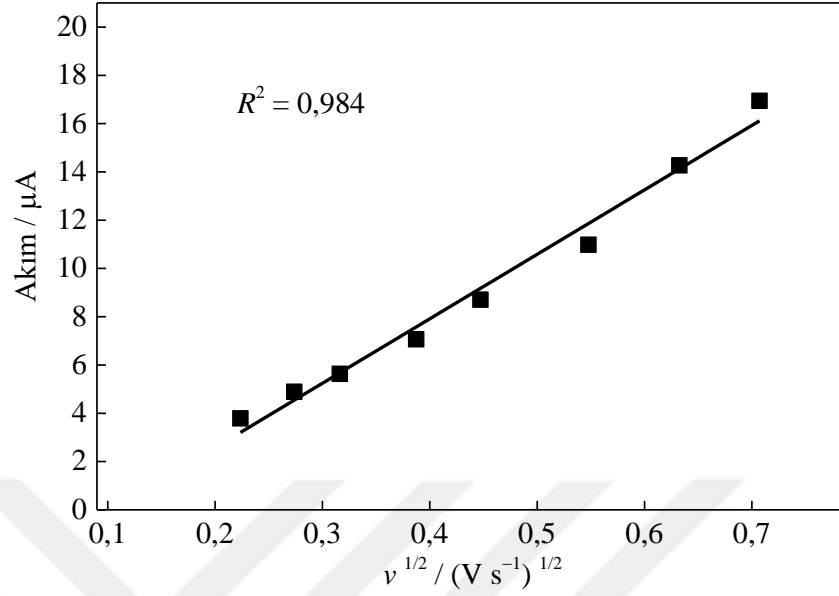


Şekil 5.31. GC/MWCNT elektrotta 1,0 mmol L⁻¹ B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de (pH 7,0) 50-500 mV s⁻¹ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

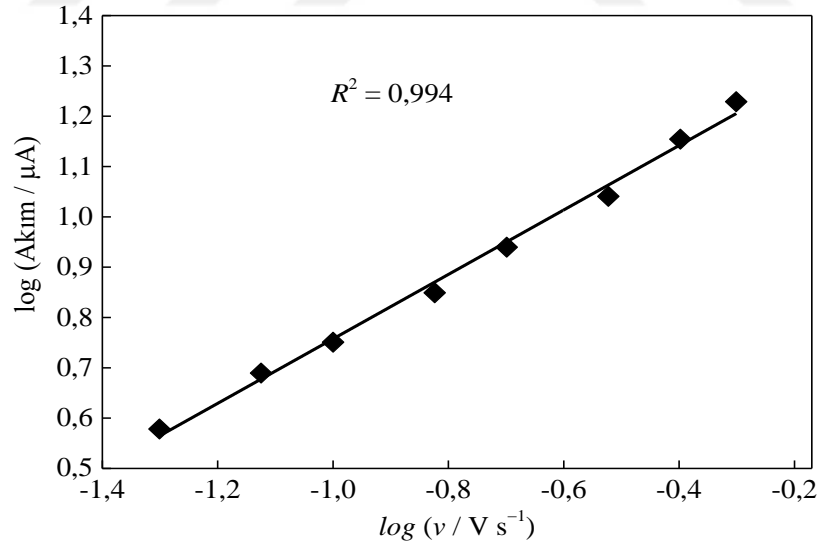
Elde edilen dönüşümlü voltamogramlarından tarama hızı-akım, tarama hızının karekökü-akım ve tarama hızının logaritması-akımın logaritması arasında doğrusal ilişki görülmektedir (Şekil 5.32, Şekil 5.33, Şekil 5.34). Bu sonuçlara göre, MWCNT modifiye elektrodun yüzeyinde B₆ vitamininin yükseltgenmesinin difüzyondan ziyade adsorpsiyon kontrollü olduğu belirlendi.



Şekil 5.32. 1,0 mmol L⁻¹B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızı grafiği.



Şekil 5.33. 1,0 mmol L⁻¹B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızının karekök grafiği.



Şekil 5.34. 1,0 mmol L⁻¹B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akımın logaritması ile tarama hızının logaritma grafiği.

Şekil 5.34'den görüldüğü gibi akımın logaritması ve tarama hızının logaritması arasındaki grafiğin eğimi 0,5 ve 1 değerleri olabilir. İdeal olarak 0,5 ise difüzyon kontrollü iken 1,0 ise adsorpsiyon kontrollüdür (Thangaraj ve Kumar, 2012). Eğim 0,64 olarak gözlemlendiği için bu elektrotta B₆ vitamininin elektrokimyasal yükseltgenme işleminin karışık kinetik süreç izlediği düşünülmektedir.

Ayrıca GCE/MWCNT'de B₆ vitamin'in elektrokimyasal yükseltgenmesi reaksiyonunda elektron transfer katsayısı iki farklı eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Birinci eşitlik aşağıdaki gibidir (David ve Gosser, 1993)

$$\alpha = \frac{1,857RT}{n_a |E_p - E_{p/2}| F} \quad (5.3)$$

Burada α elektron transfer katsayısı, R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık, n_a aktarılan elektron sayısı, E_p pik potansiyeli, $E_{p/2}$ yarı pik potansiyeli, F Faraday sabitidir. Sabitler yerine yazıldığında denklem aşağıdaki formatı alır.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47,7}{n\alpha} \quad (5.4)$$

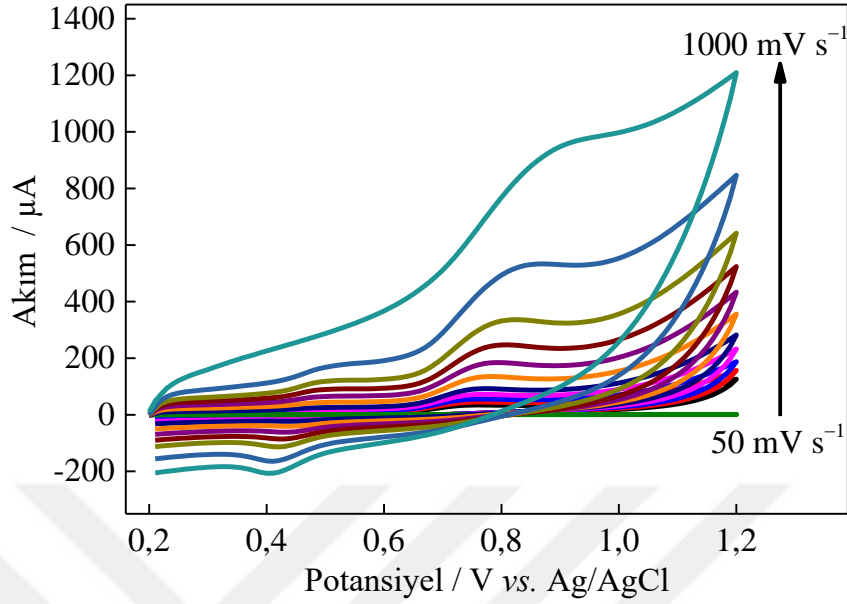
$n=2$ alındığında $\alpha = 0,52$ olarak hesaplanmıştır.

Diğer eşitlik ise Laviron denkleminde türetilerek hesaplanmıştır.

$$E_p = E^0 + \frac{2,303RT}{\alpha nF} \cdot \log \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF} \right) + \left(\frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF} \right) \log v \quad (5.5)$$

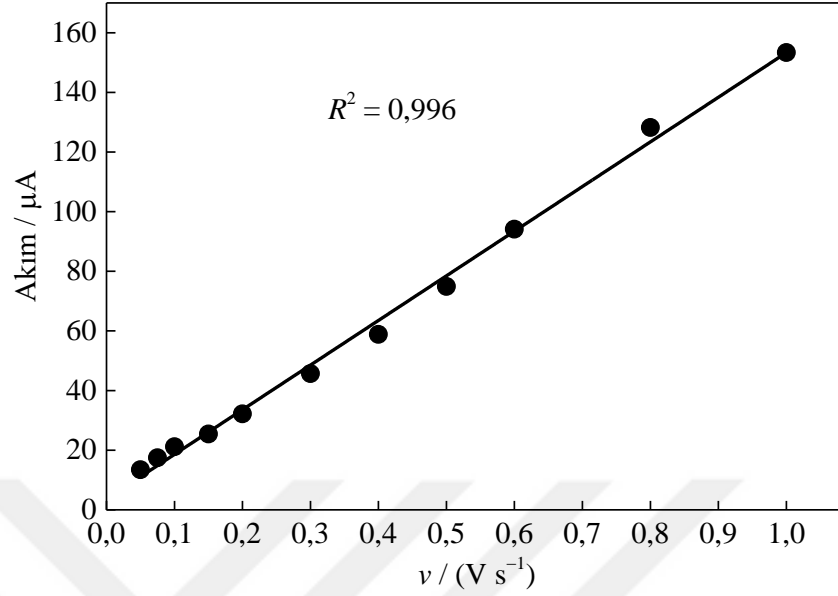
Bu eşitlikten $\alpha = 0,60$ olarak hesaplanmıştır.

GCE/ERGO'da B₆'in elektrokatalitik özellikleri 50-1000 mV s⁻¹ farklı tarama hızlarında 1,0 mmol L⁻¹ B₆ içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de (pH 7,0) incelendi. Yapılan çalışmada tarama hızı arttıkça yükseltgenme pik potansiyelinin biraz pozitif doğru kaydığı ve pik akımının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.35).

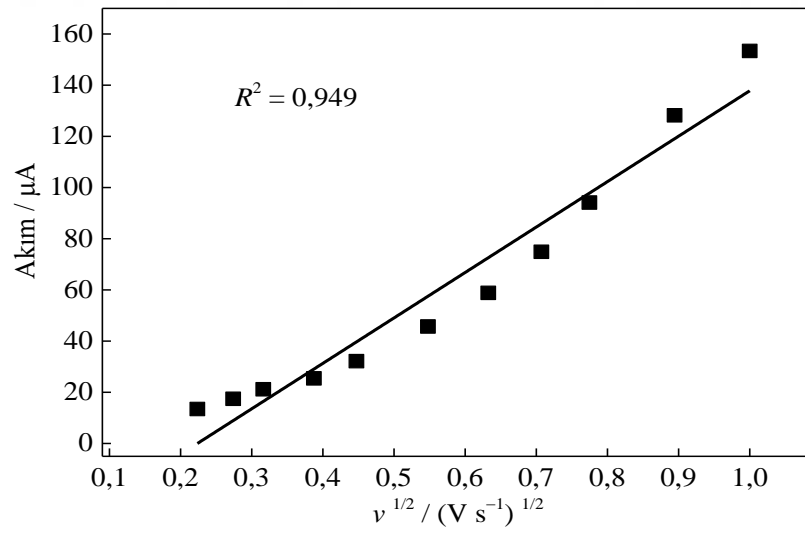


Şekil 5.35. GC/ERGO elektrotta $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ B₆ vitamini içeren $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS'de (pH 7,0) $50\text{-}1000 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

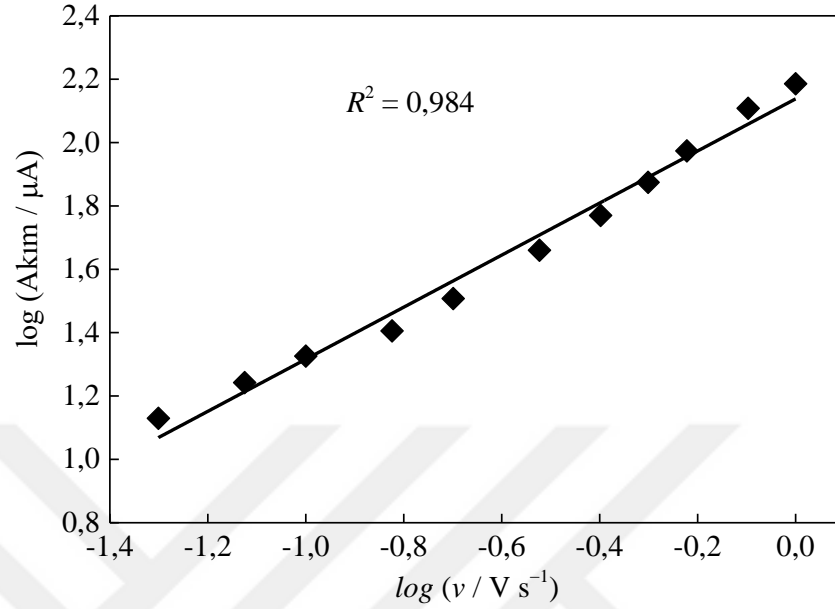
Elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan tarama hızı-akım, tarama hızının karekökü-akım ve tarama hızının logaritması- akımın logaritması grafikleri çizildi (Şekil 5.36, Şekil 5.37, Şekil 5.38). Tarama hızı-akım ve tarama hızının logaritması-akımın logaritması grafiklerinde doğrusal bir ilişki olduğu görüldü. Şekil 5.38'deki doğrunun eğimi 0,84 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, ERGO modifiye elektrodun yüzeyinde B₆ vitamininin elektrokimyasal yükseltgenmesinin başlıcaadsorpsiyon kontrollü olduğu belirlendi.



Şekil 5.36. 1,0 mmol L^{-1} B_6 vitamini içeren 0,1 mol L^{-1} PBS'de (pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 50-1000 mVs^{-1} tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızı grafiği.



Şekil 5.37. 1,0 mmol L^{-1} B_6 vitamini içeren 0,1 mol L^{-1} PBS'de (pH 7,0) GC/ERGO elektrotta 50-1000 mVs^{-1} tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akım ile tarama hızının karekök grafiği.



Şekil 5.38. 1,0 mmol L⁻¹B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de(pH 7,0) GC/MWCNT elektrotta 50-1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramların akımın logaritması ile tarama hızının logaritma grafiği.

Ayrıca GCE/ERGO'de B₆vitamin'in elektrokimyasal yükseltgenmesi reaksiyonunda elektron transfer katsayısı iki denklem aracılığı ile hesaplanmıştır. Eşitlik 5.4'den $\alpha = 0,48$ olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 5.5' den ise $\alpha = 0,55$ olarak hesaplanmıştır.

5.9. B₂Vitamininin Elektrokimyasal Tayini

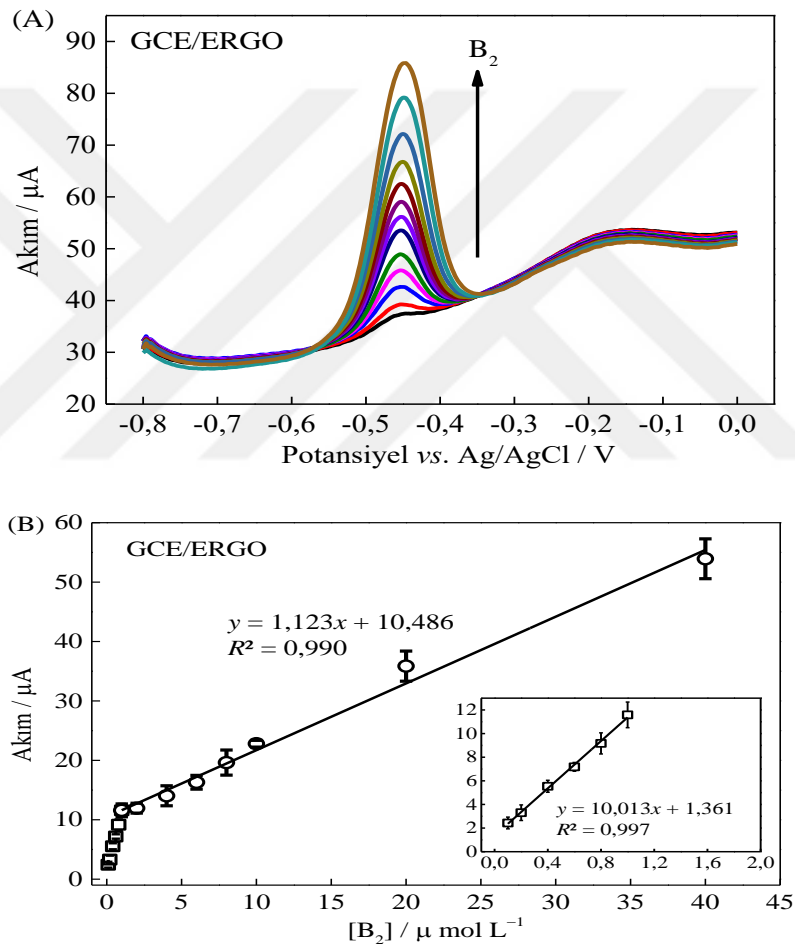
GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar ile B₂ vitamininin doğrusal çalışma aralığını belirlemek amacıyla belirli derişimlerde B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0)'de DPVs alındı ve daha sonra derişime karşı pik akım grafikleri çizildi (Şekil 5.39 ve 5.40). GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar için sırasıyla 0,10– 40,0 µmol L⁻¹ve 4,0×10⁻³ – 1,0 µmol L⁻¹ B₂ vitamini derişim aralığında iki doğrusal bölge gözlemlendi. GCE/ERGO elektrot için elde edilen doğrusal regresyon denklemleri $I_p (\mu A) = 10,013CB_2 (\mu mol L^{-1}) + 1,361$ ($R^2 = 0,997$) ve $I_p (\mu A) = 1,123CB_2 (\mu mol L^{-1}) + 10,486$ ($R^2 = 0,990$). GCE/MWCNT elektrot için elde edilen doğrusal regresyon denklemleri $I_p (\mu A) = 102,577CB_2 (\mu mol L^{-1}) + 0,047$ ($R^2 = 0,998$) ve $I_p (\mu A) = 23,412CB_2 (\mu mol L^{-1}) + 8,161$ ($R^2 = 1,000$) dir.

Gözlenebilme sınırı (LOD), Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından önerilen Eşitlik (5.6) ile bulunabilir.

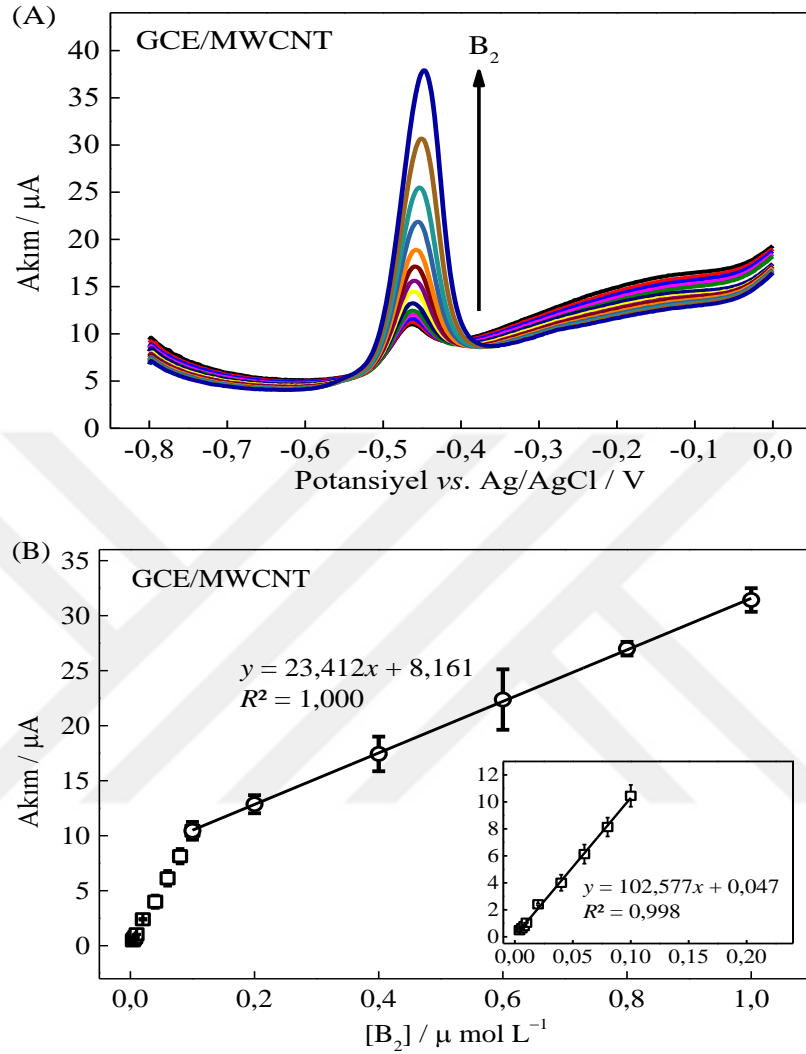
$$LOD = \frac{3,3s}{m} \quad (5.6)$$

Burada s boş çözeltinin (blank) cevabı ve m kalibrasyon eğrisinin eğimidir.

GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar için gözlenebilme sınırı sırasıyla, $1,6 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$ ve $1,0 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.39. (a) GCE/ERGO elektrotta $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS'de (pH 7,0) $0,1\text{--}40 \mu\text{mol L}^{-1}$ derişim aralığında B_2 vitamininin DPVs, (b) $0,1\text{--}40 \mu\text{mol L}^{-1}$ B_2 vitaminin derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık). Hata çubukları 3 deney için standart sapmaları gösterir.



Şekil 5.40. (a) GCE/MWCNT elektrotta $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS'de (pH 7,0) $4,0 \times 10^{-3} - 1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ derişim aralığında B₂ vitamininin DPVs, (b) $4,0 \times 10^{-3} - 1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ B₂ vitaminin derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık). Hata çubukları 3 deney için standart sapmaları gösterir.

B₂ vitamininin elektrokimyasal tayini için hazırlanan GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotları ile elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması Çizelge 5.3'de verilmektedir. B₂ vitamininin tayini için tasarlanan her iki elektrokimyasal sensör düşük gözlenebilme sınırına ve geniş doğrusal aralıklara sahiptir.

Çizelge 5.3. B₂ vitamininin tayini için farklı elektrokimyasal sensörlerin performanslarının karşılaştırılması.

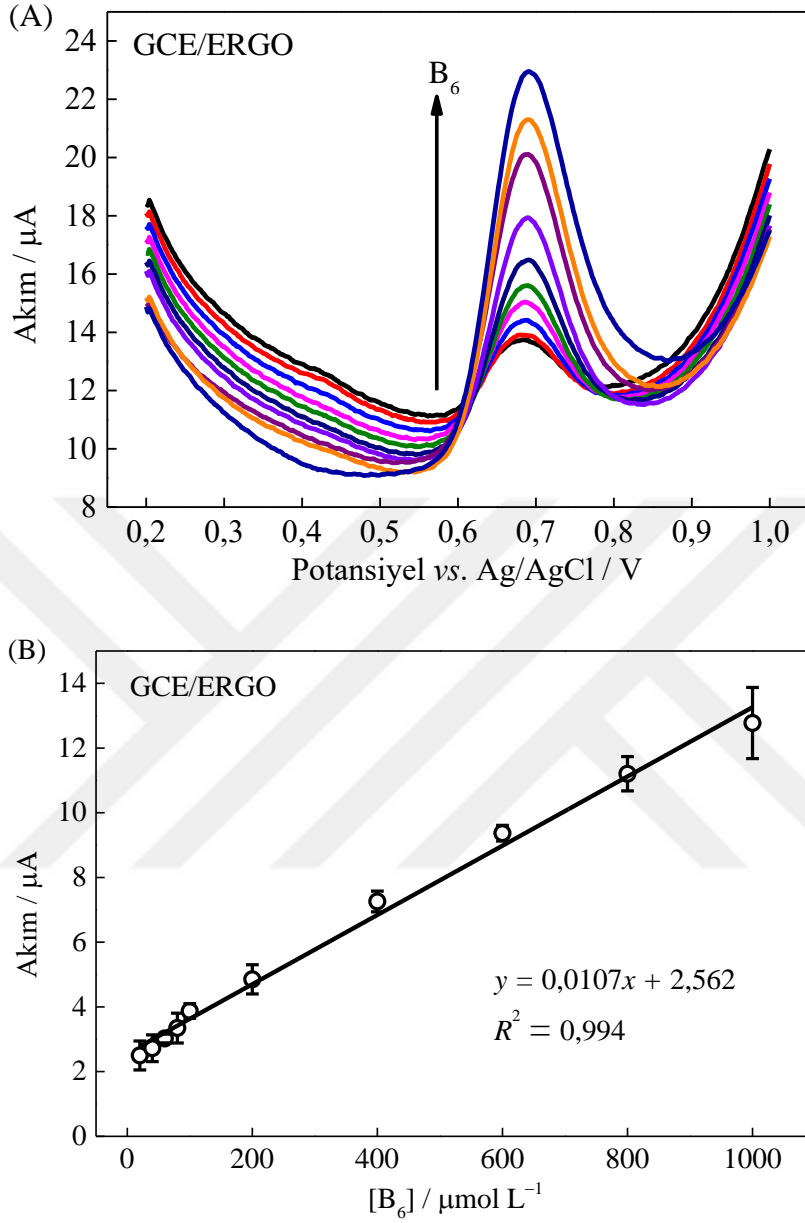
Elektrot	Doğrusal aralık(μ M)	LOD(μ M)	Kaynal
OLA-NiO/MWCNTs/GC ¹	0.009-55.9	0,001	Kumar et.al. Anal. Methods, 2014, 6, 1011
Nano-Zr-ZSM-5/GCE ²	10-600	0,005	Kaur ve Srivastava. Electroanalysis 2014, 26, 1078 – 1089
MWNTs-[BMPi]PF ₆ /GCE ³	0,026-1,3	0,0047	Zhang et.al. Food Anal. Methods, 2016, 399-406
OMC/GCE ⁴	0,4-1	0,02	Bai et.al. J Solid State Electrochem, 2010, 14, 2251-2256
BBD ⁵	0,02-35	0.0037	Stankovic' et.al. Monatsh Chem, 2016, 147, 995-1000
P3MT/GCE ⁶	0,1-10 50-200	0,05	Zhang et.al. International Journal of Electrochemical Science, 2010, 5, 295-301
MnO ₂ /CPE ⁷	0,02-9	0,015	Mehmeti et.al. Microchim Acta, 2016, 183,1619-1624
BiFE ⁸	0,3-0,8 1,0-9,0	0,1	Sá et.al. Sensors and Actuators B, 2015, 209, 423-430
GCE/MWCNT	0,008-1 1-10	0,001	Bu çalışma
GCE/ERGO	0,08-0,8 2-40	0,016	Bu çalışma

- 1) Oleil amin ve nikel oksit ile dekore edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ile kaplanmış camısı karbon elektrot
- 2) Nano kristalin zeolit malzemesi ile kaplanmış camısı karbon elektrot
- 3) Çok duvarlı karbon nanotüp ve N-Bütül-N-metil piperidinyum hekzaflorofosfat kompozit filmi ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot
- 4) Düzenli gözenekli karbon modifiye edilmiş camısı karbon elektrot
- 5) Modifiye edilmemiş bor doplu elmas elektrot
- 6) Poli 3 metil tiyofen modifiye edilmiş camısı karbon elektrot
- 7) Mangan dioksit ile kaplanmış karbon pasta elektrot
- 8) Bizmut film kaplanmış elektrot

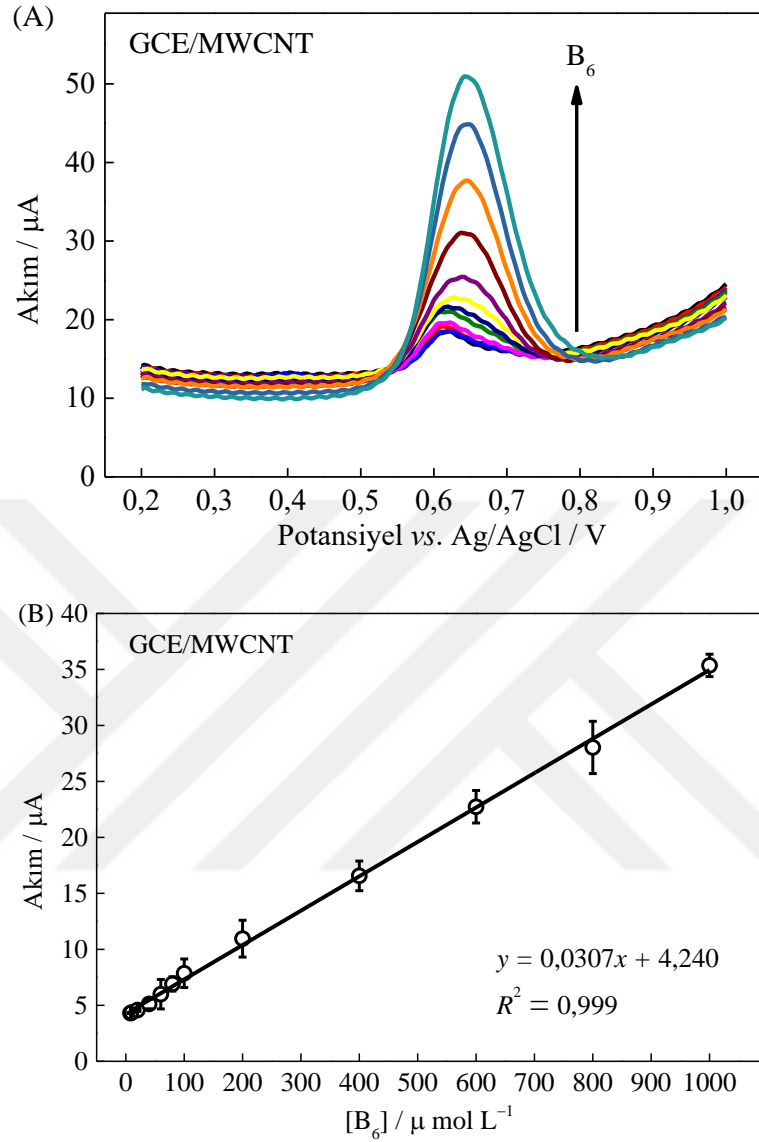
5.10. B₆ Vitamininin Elektrokimyasal Tayini

GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar ile B₆ vitamininin doğrusal çalışma aralığını belirlemek amacıyla 0,1 mol L⁻¹ PBS (pH 7,0)'de DPVs alındı ve daha sonra derişime karşı pik akım grafikleri çizildi (Şekil 5.33 ve 5.34). GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar için sırasıyla 20– 1000 µmol L⁻¹ ve 8,0– 1000 µmol L⁻¹ B₆ vitamini derişim aralığında doğrusallık gözlemlendi. GCE/ERGO elektrot için elde edilen doğrusal regresyon denklemi $I_p, (\mu A) = 10,700CB_6 (\mu mol L^{-1}) + 2,5619$ ($R^2 = 0,994$). GCE/MWCNT elektrot için elde edilen doğrusal regresyon denklemi $I_p, (\mu A) = 30,714CB_6 (\mu mol L^{-1}) + 4,2398$ ($R^2 = 0,999$) dir.

GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar için gözlenebilme sınırı sırasıyla, $1,4 \times 10^{-2}$ µmol L⁻¹ ve $2,8 \times 10^{-3}$ µmol L⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.41. (a) GCE/ERGO elektrotta $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS'de (pH 7,0) $20\text{--}1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ derişim aralığında B_6 vitamininin DPVs, (b) $20\text{--}1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ B_6 vitamini derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık). Hata çubukları 3 deney için standart sapmaları gösterir.



Şekil 5.42. (a) GCE/MWCNT elektrotta $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS'de (pH 7,0) $8,0\text{--}1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ derişim aralığında B₆ vitamininin DPVs, (b) $8,0\text{--}1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ B₆ vitamini derişimine karşı yükseltgenme pik akımı grafiği (iç: birinci doğrusal aralık). Hata çubukları 3 deney için standart sapmaları gösterir.

B₆ vitamininin elektrokimyasal tayini için hazırlanan GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotları ile elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılması Çizelge 5.4'de verilmektedir. B₆ vitamininin tayini için tasarlanan her iki elektrokimyasal sensör düşük gözlenebilme sınırına ve geniş doğrusal aralıklara sahiptir.

Çizelge 5.4. B₆ vitamininin tayini için farklı elektrokimyasal sensörlerin performanslarının karşılaştırılması.

Elektrot	Doğrusal aralık(μ M)	LOD(μ A/mM)	Kaynak
MWCNT/CCE ¹	0,25-100	0,0095	Habibi, B et.al. (2010), Journal of the Iranian Chemical Society, 7, S103-S112
PBNP/CCE ²	5-69	0,5	Razmi, H et.al. (2010), Electrochimica Acta, 55, 1814-1819
CoHCF/MCPE ³	5-26	0,172	Mekonnen, A et.al. (2014), J. Chem. Pharm. Res., 6 544-551
Nano-Zr-ZSM-5/GCE ⁴	1-700	0,03	Kaur, B et.al. (2014), Electroanalysis, 26, 1078-1089
Nano-Cu/Au ⁵	0,3-2,7	0,087	Kassem, M.A et.al. (2016), Electroanalysis, 28 539-545
IL/CdO/CPE ⁶	0,4-500	0,1	Fouladgar, M (2017), Food Analytical Methods, 16, 683-690
MIP/BMNP/PGE ⁷	2,04-403	0,8	Patra, S (2015), Biosensors and Bioelectronics, 73 234-244
f-CNT/PMG/CE ⁸	100-800	9,4	Barsan, M.M (2015), Electroanalytical Chemistry, 736, 8-15
MWCNT/GCE	8-1000	0,0028	Bu çalışma
ERGO/GCE	20-1000	0,014	Bu çalışma

- 1) Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş karbon seramik elektrot
- 2) Prusyan mavisi nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş karbon seramik elektrot
- 3) Kobalt hekzasiyanoferrat ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot
- 4) Nano kristalin metalosilikatlar ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot
- 5) Bakır nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş polikristalin altın elektrot
- 6) İyonik sıvı ve kadmiyum nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot
- 7) Moleküler baskılı polimer ve bimetalik nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrot
- 8) Fonksiyonel hale getirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve poli(metilen yeşili) ile modifiye edilmiş grafit kompozit elektrot

5.11. Girişim Yapan Türlerin Etkisi

ERGO ve MWCNT modifiye GC elektrotların B₂ ve B₆ vitaminleri tayin cevaplarına girişim etkisi yapabilecek bazı iyonların ve moleküllerin etkisi bu vitaminlerin varlığında DPV yöntemiyle araştırıldı. 8,0 mmol L⁻¹ derişiminde girişim yapabilecek türler içeren ve içermeyen 0,080 mmol L⁻¹ B₂ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de DPVs alındı. B₂ vitamini için akım değerleri kaydedildi. 10,0 mmol L⁻¹ derişiminde girişim yapabilecek türler içeren ve içermeyen 0,10 mmol L⁻¹ B₆ vitamini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de DPVs alındı. B₆ vitamini için akım değerleri kaydedildi. Bu değerler kullanılarak B₂ ve B₆ vitaminlerin cevapları için yüzde bağıl hata değerleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5 ve 5.6'da verildi.

Çizelgelerden görülebileceği gibi B₂ ve B₆ vitaminlerinin voltametik sinyalindeki bağıl hata $\pm\%5$ 'in altındadır. Bundan dolayı her iki modifiye elektrodun iyi bir seçiciliğe sahip olduğu ve bu vitaminlerin tayini için başarılı bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir.

Çizelge 5.5. Girişim yapabilecek türlerin B₂ vitamini cevabına etkisi.

Girişim yapan tür	GCE/ERGO	GCE/MWCNT
Askorbik asit	%4,31	%3,53
Asetik asit	%1,94	%3,46
B ₁ vitamini	%2,17	%3,63
B ₉ vitamini	%2,59	-%1,35
D-Glikoz	%1,62	%3,06
Dopamin	%2,63	%1,56
Hidrojen peroksit	%4,14	%3,18
Üre	%1,71	%3,42
K ⁺	%2,37	%2,94
HCO ₃ ⁻	%3,40	%1,88
Ca ²⁺	%3,51	%2,90
Cu ²⁺	%2,02	%3,24
Mg ²⁺	%3,21	%3,69
Zn ²⁺	%3,90	%2,90

Çizelge 5.6. Girişim yapabilecek türlerin B₆ vitamini cevabına etkisi.

Girişim yapan tür	GCE/ERGO	GCE/MWCNT
Askorbik asit	-%2,57	%4,39
B ₁ vitamini	-%2,64	-%1,99
B ₉ vitamini	-%1,48	-%1,61
B ₁₂ vitamini	%3,58	-%3,55
Dopamin	%1,89	-%2,76
Hidrojen peroksit	-%3,64	-%3,81
Kafein	%2,99	%2,07
L-Sistin	-%2,63	-%3,70
Sitrik asit	%3,16	%3,69
Fe ²⁺	-%1,59	-%2,50

5.12. Tekrarlanabilirlik ve Tekrar Üretilirlik

Hazırlanan elektrokimyasal sensörlerin tekrarlanabilirliği aynı elektrotvetekar üretilebilirliği ise üç bağımsız elektrot ile hedef vitaminin (B₂ veya B₆) DPV pik akımı ölçülerek incelendi. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotlar için ölçümler 0,1 mmol L⁻¹ B₂veya 1,0 mmol L⁻¹ B₆ vitaminlerini içeren 0,1 mol L⁻¹ PBS'de gerçekleştirildi. En az üç ölçüm için yüzde bağıl standart sapma (%BSS) değeri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de verildi. Bu sonuçlar, B₂ ve B₆ vitaminlerinin elektrokimyasal tayini için GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotların iyi tekrarlanabilirliğe ve tekrar üretilebilirliğe sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 5.7. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotların B₂ ve B₆ vitamini tayininde tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik parametreleri için (%BSS) değerleri.

	GCE/ERGO		GCE/MWCNT	
	B ₂	B ₆	B ₂	B ₆
Tekrarlanabilirlik	0,77	4,43	1,88	2,88
Tekrar üretilebilirlik	3,08	4,81	3,32	3,30

5.13. Modifiye Elektrotlar ile Numunede B₂Vitaminin Belirlenmesi

GC/MWCNT ve GC/ERGO elektrotların uygulanabilirliğini tespit etmek için bu elektrotlar kullanılarakfarmokolojik numunelerdeki (ampul ve tablet) B₂ vitamini içeriği belirlendi. Bölüm 4.6.8'de belirtildiği gibi ampul numuneleri hazırlandı ve önceden belirlenen

kalibrasyon eğrisinin içinde yer alan derişimlere uygun olacak şekilde seyreltmeler yapılarak modifiye elektrotların doğruluğu test edildi. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT için hesaplanan değerler aşağıdaki Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.8. GCE/ERGO için ampul içerisindeki B₂ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks	0,6	0,59± 0,02	3,04	98,3
Kompoze	0,8	0,82 ± 0,03	4,19	102,5
Ampul	1,0	0,97 ± 0,03	3,58	97,0

Çizelge 5.9. GCE/MWCNT için ampul içerisindeki B₂ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks	0,2	0,19± 0,01	4,30	95,0
Kompoze	0,4	0,39 ± 0,01	3,64	97,5
Ampul	0,6	0,63 ± 0,01	0,02	105,0

a) Sonuçlar ortalama değer ± standart sapma olarak verilmektedir ($n=3$).

b) Bağıl standart sapma (RSD) = (standart sapma /ortalama değer) ×100

c) Geri kazanım = (Bulunan değer / Gerçek değer)×100

Bölüm 4.6.8’de belirtildiği gibi tablet numuneleri hazırlandı ve önceden belirlenen kalibrasyon eğrisinin içinde yer alan derişimlere uyum sağlayacak şekilde seyreltmeler yapılarak modifiye elektrotların uygulanabilirliği test edildi. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT için hesaplanan değerler aşağıdaki Çizelge 5.10ve Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.10. GCE/ERGO için tablet içerisindeki B₂ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks Tablet	0,6	0,59± 0,02	4,42	98,3
	0,8	0,82 ± 0,03	3,96	102,5
	1,0	1,02 ± 0,05	5,02	102

Çizelge 5.11. GCE/MWCNT için tablet içerisindeki B₂ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks Tablet	0,2	0,19± 0,02	13,65	95,9
	0,4	0,39 ± 0,01	3,64	99,39
	0,6	0,62 ± 0,01	2,82	104,8

Çizelgelerde görüldüğü gibi, hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılarak B₂ vitamininin ampul veya tablet gibi farmokolojik numunelerde başarıyla belirlenebileceği gözlenmiştir.

5.14. Modifiye Elektrotlar ile Numunede B₆ Vitaminin Belirlenmesi

GC/MWCNT ve GC/ERGO elektrotların uygulanabilirliğini tespit etmek için bu elektrotlar kullanılarak farmokolojik numunelerdeki (ampul ve tablet) B₆ vitamini içeriği belirlendi. Bölüm 4.6.8’de belirtildiği gibi ampul numuneleri hazırlandı ve önceden belirlenen kalibrasyon eğrisinin içinde yer alan derişimlere uygun olacak şekilde seyreltmeler yapılarak modifiye elektrotların doğruluğu test edildi. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT için hesaplanan değerler aşağıdaki Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. GCE/ERGO için tablet içerisindeki B₆ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen (mmol L^{-1})	Bulunan (mmol L^{-1}) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks	0,12	0,12± 0,02	18,52	100
Kompoze	0,66	0,66 ± 0,01	21,05	99,8
Ampul	0,88	0,77 ± 0,05	5,963	95,9
	0,90	0,85 ± 0,01	15,90	94,4

Çizelge 5.13. GCE/MWCNT için tablet içerisindeki B₆ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen (mmol L ⁻¹)	Bulunan (mmol L ⁻¹) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks	0,44	0,43 ± 0,01	3,64	97,8
Kompoze	0,66	0,66 ± 0,01	1,49	99,6
Ampul	0,88	0,76 ± 0,01	1,07	99,8

Bölüm 4.6.8’de belirtildiği gibi tablet numuneleri hazırlandı ve önceden belirlenen kalibrasyon eğrisinin içinde yer alan derişimlere uygun olacak şekilde seyreltmeler yapılarak modifiye elektrotların uygulanabilirliği test edildi. GCE/ERGO ve GCE/MWCNT için hesaplanan değerler aşağıdaki Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15’de verilmiştir.

Çizelge 5.14. GCE/ERGO için tablet içerisindeki B₆ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen (mmol L ⁻¹)	Bulunan (mmol L ⁻¹) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks Tablet	0,6	0,59 ± 0,02	2,96	98,3
	0,8	0,79 ± 0,01	1,52	98,8
	1,0	0,99 ± 0,05	5,21	99,0

Çizelge 5.15. GCE/MWCNT için tablet içerisindeki B₆ vitamini içeriğinin tayini.

Numune	Beklenen (mmol L ⁻¹)	Bulunan (mmol L ⁻¹) ^a	R.S.D. (%) ^b	Geri Kazanım (%) ^c
Bemiks Tablet	0,4	0,38 ± 0,01	5,07	94
	0,8	0,78 ± 0,02	3,18	97,7
	1,0	0,99 ± 0,02	1,93	98,8

Çizelgelerde görüldüğü gibi, hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılarak B₆ vitamininin ampul veya tablet gibi farmokolojik numunelerde başarıyla belirlenebileceği gözlenmiştir.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, MWCNT ve ERGO modifiye GCE kullanılarak B₂ ve B₆ vitaminlerinin tayini için iki yeni elektrokimyasal sensör hazırlandı. Yapılan çalışmalar aşağıda özetlenerek elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

- Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı ferro-ferrisiyanür redoks probunu içeren potasyum klorür çözeltisinde ve hedef analiti (B₂ veya B₆ vitamini) içeren PBS'de CV yöntemiyle incelendi ve modifiye elektrotların yalın elektroda göre pik akımlarını artırdığı ve katalitik aktivite sergilediği gözlemlendi. Modifiye elektrotlarda B₂ vitamininin elektrokimyasal yükseltgenmesi başlıca difüzyon kontrollü iken, B₆ vitamininin elektrokimyasal yükseltgenmesinin başlıca adsorpsiyon kontrollü olduğu görüldü.
- Modifiye elektrotlar ile B₂ ve B₆ vitaminlerinin elektrokimyasal tayini diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle gerçekleştirildi. Bu yöntem ile elde edilen veriler kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizildi.
- Kalibrasyon grafiğinden B₂ vitamini için doğrusal çalışma aralığı GCE/MWCNT elektrotta $4,0 \times 10^{-3}$ –2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ve GCE/ERGO elektrotta 0,08 –40,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 'dir. MWCNT ve ERGO modifiye GCE'lerde gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,001 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ve 0,016 $\mu\text{mol L}^{-1}$ tespit edildi.
- B₆ vitamini için doğrusal çalışma aralığı GCE/MWCNT elektrotta 8,0–1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ve GCE/ERGO elektrotta 20–1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 'dir. MWCNT ve ERGO modifiye GCE'lerde gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,0028 ve 0,014 $\mu\text{mol L}^{-1}$ tespit edildi.
- Hazırlanan elektrokimyasal sensörlerin literatürde bildirilen elektrokimyasal sensörlerle karşılaştırılabilir doğrusal aralığa ve gözlenebilme sınırına sahip olduğu görüldü. Hazırlanan elektrotlarla B₂ ve B₆ vitaminlerinin tayininde girişim etkisi yapabilecek askorbik asit, dopamin, hidrojen peroksit gibi türlerin etkisi araştırıldı ve bunların çok fazla etki yapmadığı gözlemlendi. B₂ ve B₆ vitaminlerinin tayininde GCE/ERGO ve GCE/MWCNT elektrotların iyi tekrarlanabilirliğe ve tekrar üretilebilirliğe sahip olduğunu görüldü.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, I., Fasihullah, Q., Noor, A., Ansari, I.A., Ali, Q.N.M., (2004). Photolysis of riboflavin in aqueous solution: a kinetic study, *International Journal of Pharmaceutics* 280, s.199-208.
- Ateş, M., (2007). Karbazol içerikli kopolimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve sensor davranışları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Avsar, A.F., Özmen, S., Söylemez, F., (1996). Vitamin B1 and B6 Substitution in Pregnancy for Leg Cramps, *Journal Obstet Gynecol* 175, s.233-234.
- Bai, J., Ndamaniha, J.C., Liu, L., Yang, L., Guo, L., (2010). Voltammetric detection of riboflavin based on ordered mesoporous carbon modified electrode, *Journal Solid State Electrochemistry* 14, s.2251-2256.
- Bandžuchová, L., Šelesřovská, R., Navrátil, T., Chyřlková, J., Novotný, L., (2012). Voltammetric monitoring of electrochemical reduction of riboflavin using silver solid amalgam electrodes, *Electrochimica Acta* 75, s.316-324.
- Banica, F., (2012). *Chemical Sensors and Biosensors Fundamentals and Applications*, Published by Wiley and Sons, Inc, USA
- Barker, G.C., Jenkins, I. L., (1952). Square-wave polarography, *Analyst* 77, s.685-696.
- Barsan, M. M., Toledo, C. T., Brett, C. M. A., (2015). New electrode architectures based on poly(methylene green) and functionalized carbon nanotubes: Characterization and application to detection of acetaminophen and pyridoxine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 736, s.8-15.
- Bart, A. J., Faulkner, L. R., (2001). *Electrochemical methods-Fundamentals and Applications*, Second Edition, Published by Wiley and Sons, Inc, USA, s.833.
- Bender, D. A., (2003). *Nutritional Biochemistry of the Vitamins*, Second Edition, Cambridge University Press.
- Biró, L. P., Lambin, P., (2006). Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of carbon nanotubes, *Carbon Nanotubes*, s.19-42.
- Bisp, M. R., Bor, M. V., Heinsvig, E., Kall, M. A., Nexø, E., (2002), Determination of Vitamin B6 Vitamins and Pyridoxic Acid in Plasma: Development and Evaluation of a High-Performance Liquid Chromatographic Assay, *Analytical Biochemistry* 305, s.82-89.
- Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., (1998). *Electroanalysis*, 1.st ed. Oxford Science Publications.
- Brezo, T., Stojanovic, Z., Suturovic, Z., Kravic, S., Kos, J., Durovic, A., (2015). Simple, Rapid and Selective Chronopotentiometric Method for the Determination of Riboflavin in Pharmaceutical Preparations Using a Glassy Carbon Electrode, *Acta Chim. Slov.* 62, s.923-931.
- Brunetti, B., Desimoni, E., (2014). Voltammetric determination of vitamin B6 in food samples and dietary supplements, *Journal of Food Composition and Analysis*, s.155-160.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cairns, W. L., Metzler, D. E., (1971). Photochemical Degradation of Flavins. VI. A New Photoproduct and Its Use in Studying the Photolytic Mechanism, *Journal of the American Chemical Society* 93, s.2772-2778.

Cañete-Rosales, P., Ortega, V., Álvarez-Luejea, A., Bolloa, S., González, M., Ansón, A., Martínez, M. T., (2012). Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties, *Electrochimica Acta* 62, s.163-171.

Cataldi, T. R. I., Nardiello, D., Scrano, L., Scopa, A., (2002). Assay of Riboflavin in Sample Wines by Capillary Zone Electrophoresis and Laser-Induced Fluorescence Detection, *Journal Agricultural and Food Chemistry* 50, s.6643-6647.

Chinnathambi, S., Euverink, G. J. W., (2018). Polyaniline functionalized electrochemically reduced graphene oxide chemiresistive sensor to monitor the pH in realtime during microbial fermentations, *Sensors and Actuators B* 264, s.38-44.

Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J. W., Hwang, I., Kim, K. S., (2010). Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal, *ACS Nano* 4, s.3979–3986.

Chen, G., Ding, X., Cao, Z., Ye, J., (2000). Determination of melatonin and pyridoxine in pharmaceutical preparations for health-caring purposes by capillary electrophoresis with electrochemical detection, *Analytica Chimica Acta* 408, s.249-256.

Chen, J., Badioli, M., González, P. A., Thongrattanasiri, S., Huth, F., Osmond, J., Spasenovic, M., Centeno, A., Pesquera, A., Godignon, P., Elorza, A. Z., Camara, N., Abajo, F. J. G., Hillenbrand, R., Koppens, F. H. L., (2012). Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons, *Nature* 487, s.77-81.

Chen, Y., Zhanga, X., Yua, P., Ma, Y., (2010). Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources* 195, s.3031-3035.

Chinnathambi, S., Euverink, G.J.W., (2018). Polyaniline functionalized electrochemically reduced graphene oxide chemiresistive sensor to monitor the pH in real time during microbial fermentations, *Sensors and Actuators B: Chemical* 264, s.38-44.

Christine, L., Pierre, F., Claude, P. J., (2012). *Electrochemistry, The Basics, With Examples*, Springer Science & Business Media, New York.

Cottica, S. M., Nozaki, J., Nakatani, H. S., Oliveira, C.C., Souza, N. E., Visentainer, J. V., (2009). Voltammetric Determination of Pyridoxine (Vitamin B6) in Drugs using a Glassy Carbon Electrode Modified with Chromium(III) Hexacyanoferrate(II), *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20, s.496-501.

David, K., ve Gosser, J., (1993). *Cyclic Voltammetry, Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Springer Science & Business Media, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dutta, S., Sahoo, R., Ray, C., Sarkar, S., Jana, J., Negishib, Y., Pal, T., (2015). Biomolecule-mediated CdS-TiO₂-reduced graphene oxide ternary nanocomposites for efficient visible light-driven photocatalysis, *Dalton Transactions* 44, s.193-201.
- Enoki, T., Kobayashi, Y., Fukui, K., (2007). Electronic structures of graphene edges and nanographene, *International Reviews in Physical Chemistry* 26, s.609-645.
- Florescu, L. G., Sandu, I., Dutu, E., Morjan, I., Birjega, R.,(2013). The influence of dilution gases on multilayer graphene formation in laser pyrolysis, *Applied Surface Science* 278, s.313-316.
- Fouladgar, M., (2016), Nanostructured Sensor for Simultaneous Determination of Trace Amounts of Bisphenol A and Vitamin B6 in Food Samples, *Food Anal. Methods* 16, s.683-690.
- Gatti, R., Gioia, M. G., (2005), Liquid chromatographic determination with fluorescence detection of B6 vitamers and riboflavin in milk and pharmaceuticals, *Analytica Chimica Acta* 538, s.135-141.
- Garcia, L., Blázquez, S., Andrés, M. S., Vera, S., (2001), Determination of thiamine, riboflavin and pyridoxine in pharmaceuticals by synchronous fluorescence spectrometry in organized media, *Analytica Chimica Acta* 434, s.193-199.
- Geim, A. K., Novoselov, K. S., (2007). The rise of graphene, *Nature Materials* 6, s.183-191.
- Ghasemi, S., Hosseini, S. R., Mousavi, F., (2017), Electrophoretic deposition of graphene nanosheets: A suitable method for fabrication of silver-graphene counter electrode for dye-sensitized solar cell, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 520, s. 477-487.
- Goámez, A.Z., Garballo, A., Morales, J.C., Ayuso, L.G.E., (2006). Simultaneous Determination of Eight Water-Soluble Vitamins in Supplemented Foods by Liquid Chromatography, *Journal Agricultural and Food Chemistry* 54, s.4531-4536.
- Habibi, B., Phezhhan, H., Azar, M.H.P., (2010). Voltammetric determination of vitamin B6 (Pyridoxine) using multi wall carbon nanotube modified carbon-ceramic electrode, *Journal of the Iranian Chemical Society* 7, s.S103-S112.
- Henriques, B. J., Olsen, R. K., Bross, P., Gomes, C. M., (2010). Emerging Roles for Riboflavin in Functional Rescue of Mitochondrial Oxidation Flavoenzymes, *Current Medicinal Chemistry* 17, s. 3842-3854.
- Hulanicki, A., Geab, S., Ingman, F., (1991). Chemical sensors definitions and classification, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 63, s.1247-1250.
- Iijima, S., (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, s.56-58.
- Jain, R., Sharma, R., (2012). Voltammetric quantification of anti-hepatitis drug Adefovir in biological matrix and pharmaceutical formulation, *Journal of Pharmaceutical Analysis* 2, s.98-104.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jampasa, S., Siangproh, W., Duangmal, K., Chailapakul, O., (2016). Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages, *Talanta* 160, s.113-124.
- Jeevanagoudar, Y. V., Krishna, R. H., Gowda R., Preetham, R., Prabhakara, R., (2017). Improved mechanical properties and piezoresistive sensitivity evaluation of MWCNTs reinforced cement mortars, *Construction and Building Materials* 144, s.188-194.
- Ju, L., Li, Z., Xu, S., Li, Q., (2017). Synthesis and catalytic activity of different substituted metal phthalocyanine-MWCNTs hybrid materials for selective oxidation of styrene, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 25, s.335-341.
- Kafshgari, L. A., Ghorbani, M., Azizi, A., (2017). Fabrication and investigation of MnFe₂O₄/MWCNTs nanocomposite by hydrothermal technique and adsorption of cationic and anionic dyes, *Applied Surface Science* 419, s.70-83.
- Karimian, F., Rounaghi, G. H., Mohadeszadeh, M., (2016). Electrochemical Determination of Riboflavin Using a Synthesized Ethyl[(methylthio)carbonothioyl] Glycinate Monolayer Modified Gold Electrode, *Journal of Analytical Chemistry* 71, s.1057-1062.
- Kassem, M. A., Hazazi, O. A., Ohsaka, T., Awad, M. I., (2016). Electroanalysis of Pyridoxine at Copper Nanoparticles Modified Polycrystalline Gold Electrode, *Electroanalysis* 28, s.539-545.
- Kaur, B., Srivastava, R., (2014). Nanocrystalline Metallosilicate Modified Electrodes for the Simultaneous, Sensitive, and Selective Determination of Riboflavin, Rutin, and Pyridoxine, *Electroanalysis* 26, s.1078-1089.
- Kesavan, S., Raj, M. A., John, S. A., (2016). Formation of electrochemically reduced graphene oxide on melamine electrografted layers and its application toward the determination of methylxanthines, *Analytical Biochemistry* 496, s.14-24.
- Khazaei, M., Xia, W., Lackner, G., Mendes, R. G., Rummeli, M., Muhler, M., Lupascu, D. C., (2016). Dispersibility of vapor phase oxygen and nitrogen functionalized multi-walled carbon nanotubes in various organic solvents, *Scientific Reports* 6, s.1-10.
- Kissinger, P. T., Heineman, W. R., (1996). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2nd ed. Revised and Expanded. New York, Marcel Dekker Inc, s.141-163.
- Kowalczyk, A., Sadowska, M., Krasnodebska-Ostrega, B., Nowicka, A. M., (2017). Selective and sensitive electrochemical device for direct VB₂ determination in real products, *Talanta* 163, s.72-77.
- Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., (1990). Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature* 347, s.354-358.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kumar, D. R., Manoja, D., Santhanalakshmi, J., (2014). Electrostatic fabrication of oleylamine capped nickel oxide nanoparticles anchored multiwall carbon nanotube nanocomposite: A robust electrochemical determination of riboflavin at nanomolar levels, *Analytical Methods* 6, s.1011-1020.
- Kumara, A., Voevodin, A. A., Paul, R., Altfeder, I., Zemlyanov, D., Zakharov, D. N., Fisher, T. S., (2013). Nitrogen-doped graphene by microwave plasma chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 528, s.269-273
- Kumar, D.R., Santhanalakshmi, D. M. J., Shim, J., (2015). Au-CuO core-shell nanoparticles design and development for the selective determination of vitamin B₆, *Electrochimica Acta*, s.514-522.
- Kuzmanović, D., Khan, M., Mehmeti, E., Nazir, R., Amaizah, N.R.R., Stanković, D.M., (2016). Determination of pyridoxine (vitamin B₆) in pharmaceuticals and urine samples using unmodified boron-doped diamond electrode, *Diamond & Related Materials*, s.184-189.
- Lee, J. H. Q., Yue, Y., Ganguly, R., Webster, R. D., (2014). Electrochemical Study of Pyridoxine (Vitamin B₆) in Acetonitrile, *ChemElectroChem* 1, s.1-10.
- Li, Z., Huang, Y., Chen, L., Qin, X., Huang, Z., Zhou, Y., Meng, Y., Li, J., Huang, S., Liu, Y., Wang, W., Xie, Q., Yao, S., (2013). Amperometric biosensor for NADH and ethanol based on electroreduced graphene oxide-polythionine nanocomposite film, *Sensors and Actuators B* 181, s. 280-287.
- Lima, C. P., Davis, S. R., Mackey, A. D., Scheer, J. B., Williamson, J., Gregory III, J. F., (2006). Vitamin B-6 Deficiency Suppresses the Hepatic Transsulfuration Pathway but Increases Glutathione Concentration in Rats Fed AIN-76A or AIN-93G Diets, *The Journal of Nutrition Biochemical, Molecular, and Genetic Mechanisms* 136, s.2141-2147.
- Liu, G., Wang, Y. M., Sun, D. M., (2016). Simultaneous Determination of Vitamins B₂, B₆ and C Using Silver Doped Poly(L-arginine) Modified Glassy Carbon Electrode, *Journal of Analytical Chemistry* 71, s.102-109.
- Maleh, H. K., Amiri, M. S., Karimi, F., Khalilzadeh, M. A., Baghayeri, M., (2013). A Voltammetric Sensor Based on NiO Nanoparticle-Modified Carbon-Paste Electrode for Determination of Cysteamine in the Presence of High Concentration of Tryptophan, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry* 2013, s.1-7.
- Matxain, J. M., Ristil, M., Strid, A., Eriksson, L. A., (2007). Theoretical Study of the Reaction of Vitamin B₆ with O₂, *Chemistry A European Journal* 13, s.4636-4642.
- Mashiyama, S. T., Hansen, C. M., Roitman, E., Sarmiento, S., Leklem, J. E., Shultz, T. D., Ames, B. N., (2008). An assay for uracil in human DNA at baseline: effect of marginal vitamin B₆ deficiency, *Analytical Biochemistry* 372, s.21-31.
- Mehmeti, E., Stanković, D. M., Chaiyo, S., Švorc, L., Kalcher, K., (2016). Manganese dioxide-modified carbon paste electrode for voltammetric determination of riboflavin, *Microchimica Acta* 1831, s.1619-1624.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mekonnen, A., Saini, R.C., Tadese, A., Pal, R., (2014). Square wave voltammetric determination of pyridoxine in pharmaceutical preparations using cobalthexacyanoferrate modified carbon paste electrode, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 6, s.554-551.
- Merrill, A. H., Lambeth, J. D., Edmondson, D. E., McCormick, D. B., (1981). Formation and Mode of Action of Flavoproteins, *Annual Review of Nutrition* 1, s.281-317.
- Molero, L., Faundez, M., Valle, M. A., Río, R., Armijo, F., (2013). Electrochemistry of methimazole on fluorine-doped tin oxide electrodes and its squarewave voltammetric determination in pharmaceutical formulations, *Electrochimica Acta* 88, s.871-876.
- Motaghedifard, M., Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Honarmand, E., (2016). Electro-Deposition of Gold Nanostructures on Carbon Paste Electrode: a Platform with Signal Amplification for Voltammetric Study and Determination of Pyridoxine (Vitamin B6), *Russian Journal of Electrochemistry* 52, s.537-548.
- Mouras, S., Hamm, A., Djurado, D., Cousseins, J. C., (1987). Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides, *Revue de Chimie Minerale* 24, s.572-582.
- Mutyala, S., Mathiyarasu, J., (2016). A reagentless non-enzymatic hydrogen peroxide sensor presented using electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode, *Materials Science and Engineering: C* 69, s.398-406.
- Niazi, A., Zolgharnein, J., Zadeh, S. A., (2007). Spectrophotometric Determination of Ternary Mixtures of Thiamin, Riboflavin and Pyridoxal in Pharmaceutical and Human Plasma by Least-Squares Support Vector Machines, *Analytical Sciences* 23, s.1312-1317.
- Nie, T., Xu, J., Lu, L., Zhang, K., Bai, L., Wen, Y., (2013). Electroactive species-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: Enhanced sensitivity for electrochemical simultaneous determination of vitamins B2, B6 and C, *Biosensors and Bioelectronics* 50, s.244-250.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *SCIENCE* 306, s.666-669.
- Ojani, R., Hamidi, P., Raouf, J., (2016). Sensitive amperometric pyridoxine sensor based on self-assembled Prussian blue nanoparticle modified poly(o-phenylenediamine)/glassy carbon electrode, *Applied Organometallic Chemistry* 30, s.297-303.
- Orazem, M. E., Tribollet, B., (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Published by John Wiley & Sons.
- Palm, D., Klein, H. W., Schinzel, R., Buehner, M., Helmreich, E. J. M., (1990). The Role of Pyridoxal 5'-Phosphate in Glycogen Phosphorylase Catalysis, *Biochemistry* 29, s.1099-1107.
- Park, S., Kim, K., (2016). Effect of Amine Adlayer on Electrochemical Uric Acid Sensor Conducted on Electrochemically Reduced Graphene Oxide, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 37, s.276-281.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Patra, S., Roy, E., Das, R., Karfa, P., Kumar, S., Madhuri, R., Sharma, P.K., (2015). Bimetallic magnetic nanoparticle as a new platform for fabrication of pyridoxine and pyridoxal-5'-phosphate imprinted polymer modified high throughput electrochemical sensor, *Biosensors and Bioelectronics* 73, s.234-244.111.
- Peng, S., Zou, G., Zhang, X., (2012). Nanocomposite of electrochemically reduced graphene oxide and gold nanoparticles enhanced electrochemiluminescence of peroxydisulfate and its immunosensing ability towards human IgG, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 686, s.25-31
- Pham, T. A., Kim, J. S., Kima, J. S., Jeong Y.T., (2011). One-step reduction of graphene oxide with l-glutathione, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 384, s.543-548.
- Pokpas, K., Zbeda, S., Jahed, N., Mohamed, N., Baker, P. G., Iwuoha, E. I., (2014). Electrochemically Reduced Graphene Oxide Pencil-Graphite in situ Plated Bismuth-film Electrode for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry, *International Journal of Electrochemical Science* 9, s.736-759.
- Powers, H. J., (2003). Riboflavin (vitamin B-2) and health, *The American Journal of Clinical Nutrition* 77, s.1352-1360.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Crouch, S.R. (2007). Principles of Instrumental Analysis. Sixth Edition, Brooks Cole, Belmont
- Raj, M. A., Gowthaman, N. S. K., John, S. A., (2016). Highly sensitive interference-free electrochemical determination of pyridoxine at graphene modified electrode: Importance in Parkinson and Asthma treatments, *Journal of Colloid and Interface Science* 474, s.171-178.
- Ray, S. C., (2015). *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, Elsevier Inc.
- Razmi, H., Mohammad-Rezaei, R., (2010). Flow injection amperometric determination of pyridoxine at a Prussian blue nanoparticle-modified carbon ceramic electrode, *Electrochimica Acta* 55, s.1814-1819.
- Rong, Z., Shanjing, L., Wang, L., Yang, G., (2013). Electroanalysis of ascorbic acid using poly(bromocresol purple) film modified glassy carbon electrode, *Measurement* 46, 1089–1093.
- Rotkin, S., Subramoney, V., (2005). *Applied Physics of Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sá, E. S., Silva, P. S., Jost, C. L., Spinelli, A., (2015). Electrochemical sensor based on bismuth-film electrode for voltammetric studies on vitamin B2(riboflavin), *Sensors and Actuators B* 209, s.423-430.
- Safavi, A., Maleki, N., Ershadifar, H., Tajabadi, F., (2010). Development of a sensitive and selective Riboflavin sensor based on carbon ionic liquid electrode, *Analytica Chimica Acta* 674, s.176-181.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sharon, M., (2015). Graphene An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications, Scrivener Publishing LLC.
- Siddiqui, L. K., Bamji, M. S., (1987). Effect of Riboflavin or Pyridoxine Deficiency on Tissue Carnitine Levels in Rats, Nutrition Research 7, s.445-448.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., (2014). Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition, United States.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., (2007). Principles of Instrumental Analysis, Sixth Edition, Published by Thomson Brooks/Cole, Canada.
- Song, M. J., Kim, J., Lee, S., Lee, J. H., Lim, D., (2010). Pt-polyaniline nanocomposite on boron-doped diamond electrode for amperometric biosensor with low detection limit, Microchimica Acta, 171, 249-255.
- Stankovic', D. M., Kuzmanovic', D., Mehmeti, E., Kalcher, K., (2016). Sensitive and selective determination of riboflavin (vitamin B2) based on boron-doped diamond electrode, Monatsh Chem 147, s.995-1000.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S., (2008). Graphene-Based Ultracapacitors, Nano Letters 8, s.3498-3502.
- Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., Nagy, J. B., (2010). Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials, Materials 3, s.3092-3140.
- Tan, L., Xie, Q., Yao, S., (2004). Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on Pyridoxine Hydrochloride Using a Poly(methylene blue) Modified Electrode, Electroanalysis 16, s.1592-1597.
- Thangaraj, R., Kumar, A. S., (2012). Graphitized mesoporous carbon modified glassy carbon electrode for selective sensing of xanthine, hypoxanthine and uric acid, Analytical Methods 4, s. 2162-2171.
- Toney, M. D., (2005). Reaction specificity in pyridoxal phosphate enzymes, Archives of Biochemistry and Biophysics 433, s.279-287.
- Tully, D. B., Allgood, V. E., Cidlowski, J. A., (1994). Modulation of steroid receptor-mediated gene expression by vitamin B6, FASEB J. 8, s.343-349.
- Unnikrishnan, B., Mani, V., Chen, S. M., (2012). Highly sensitive amperometric sensor for carbamazepine determination based on electrochemically reduced graphene oxide–single-walled carbon nanotube composite film, Sensors and Actuators B: Chemical 173, s.274-280.
- Üğre, A., Zeybek, D. K., Zeybek, B., (2018). An electrochemical sensor for sensitive detection of dopamine based on MWCNTs/CeO₂-PEDOT composite, Journal of Electroanalytical Chemistry 813, s.134-142.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wahab, M. A., Darain, F., Karim, M. A., Beltramini, J. N., (2015). Nano-confined Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Carbon and its Performance as Electrode Material for Electrochemical Behavior of Riboflavin (Vitamin B2) and Dopamine, *International Journal of Electrochemical Science* 10, s. 7732 – 7742.
- Wan, D., Yuan, S., Li, G. L., Neoh, K. G., Kang, E. T., (2010). Glucose Biosensor from Covalent Immobilization of Chitosan-Coupled Carbon Nanotubes on Polyaniline-Modified Gold Electrode, *ACS Applied Materials&Interfaces* 8, s.3083-3091.
- Wang, J., Lu, J., Hocevar, S., Farias, P., Ogorevc, B., (2000). Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.* 72, s.3218-3222.
- Wang, J., (2006). *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, New Jersey.
- Wang, J., Rivas, G., Cai, X., Palecek, E., Nielsen, P., Shiraishi, H., Dontha, N., Luo, D., Parrado, C., Chicharro, M., Farias, P. A. M., Valera, F. S., Grant, D. H., Ozsoz, M., Flair, M. N., (1997). DNA electrochemical biosensors for environmental monitoring. A Review, *Anal. Chim. Acta*, 347, 1.
- Wang, M., Zhaob, L., Liu, M., Lin, J. M., (2007). Determination of riboflavin by enhancing the chemiluminescence intensity of peroxomonosulfate–cobalt(II) system, *Spectrochimica Acta Part A* 66, s.1222-1227.
- Wang, Z., Li, N., Shi, Z., Gu, Z., (2010). Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air, *Nanotechnology* 21, s.602-606.
- Williams, A. K., Cole, P. D., (1975). Vitamin B6. Ion Exchange Chromatography of Pyridoxal, Pyridoxol, and Pyridoxamine, *Journal Agricultural and Food Chemistry* 23, s.915-916.
- Xue, Z., Yin, B., Li, M., Rao, H., Wang, H., Zhou, X., Liu, X., Lu. X., (2016). Direct electrodeposition of well dispersed electrochemical reduction graphene oxide assembled with nickel oxide nanocomposite and its improved electrocatalytic activity toward 2, 4, 6-Trinitrophenol, *Electrochimica Acta* 192, s.512-520.
- Valls, F., Sancho, M. T., Muin, M. A. F., Checa, M. A., (2001). Determination of Vitamin B6 in Cooked Sausages, *Journal Agricultural and Food Chemistry* 49, s.38-41.
- Volder, M. F. L., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., Hart, A. J., (2013). Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science* 339, s.535-539.
- Yao, Y., Shiu, K. K., (2007). Electron-transfer properties of different carbon nanotube materials, and their use in glucose biosensors, *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 303-309.
- Yılmaz, S., (2012). *Elektroanalitik Kimya*, Kriter Yayınevi , İstanbul

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yuan, Y., Wang, L., Wang, Y., Cui, X., Wang, H., Ding, G., (2012). Electrochemical reaction of riboflavin at carbon nanotubes/Ni composite modified electrode fabricated by composite electrodeposition of carbon-nanotubes and Ni matrix, *Journal Nanoengineering and Nanosystems* 226, s.81-85.

Zafra-Goámez, A., Garbalo, A., Morales, J. C., García-Ayuso, L. E., (2006). Simultaneous Determination of Eight Water-Soluble Vitamins in Supplemented Foods by Liquid Chromatography, *J. Agric. Food Chem.* 54, s.4531-4536.

Zhang, H., Gao, Y., Xiong, H., (2016). Sensitive and Selective Determination of Riboflavin in Milk and Soy Milk Powder by Multi-walled Carbon Nanotubes and Ionic Liquid [BMPi]PF₆ Modified Electrode, *Food Analytical Methods* 10, s.399-406.

Zhang, H., Zhao, J., Liu, H., Wang, H., Liu, R., Liu, J., (2010). Application of Poly (3-methylthiophene) Modified Glassy Carbon Electrode as Riboflavin Sensor, *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE* 5, s.295-301.

Zelinsky, A. G., Pirogov, B. Y., (2017). Electrochemical oxidation of sulfite and sulfur dioxide at a renewable graphite electrode, *Electrochimica Acta* 231, s.371-378.

Zeybek, B., (2010). Bazı iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi ve uygulamaları, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Zhu, X., Lu, L., Duan, X., Zhang, K., Xu, J., Hu, D., Sun, H., Dong, L., Gao, Y., Wu, Y., (2014). Efficient synthesis of graphene-multiwalled carbon nanotubes nanocomposite and its application in electrochemical sensing of diethylstilbestrol, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 731, s.84-92.

Zoski, C. G., (2007). *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Hollanda.

Zuman, P., Brezina M., (1962). *Polarographic analysis in pharmacy progress in polarography*, 2th ed., New York, Interscience Publishers.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜĞE Ahmet
Doğum tarihi ve yeri : 04.06.1993 Kütahya
e-mail : ahmetuge43@hotmail.com

Eğitim:

Derece	Eğitim birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Dumlupınar Üni. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü	30.06.2015
Lise	Kütahya Lisesi	17.06.2011

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2017-2018	İnegöl Kalite Özel Eğitim Kurumları	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil İngilizce

Yayınlar

B. Zeybek, E. Aksun, A. Üge, (2015), Investigation of corrosion protection performance of poly(N-methylpyrrole)-dodecylsulfate/multi-walled carbonnanotubes composite coatings on the stainless steel, Materials Chemistry and Physics 163, s.11-23.

A. Üge, D.K. Zeybek, B. Zeybek (2018), An electrochemical sensor for sensitive detection of dopamine based on MWCNTs/CeO₂-PEDOT composite, Journal of Electroanalytical Chemistry 813, s.134-142.

Bildiriler

Ahmet ÜĞE, Derya KOYUNCU ZEYBEK, Bülent ZEYBEK, “MWCNTs/CeO₂-PEDOT Kompozit Modifiye Camsı Karbon Elektrot ile Dopamin Tayini”, 29. *Ulusal Kimya Kongresi*, 21 (S1), 10-14 Eylül 2017, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

Projeler

B. Zeybek (Yönetici), **A. ÜğE**(Araştırmacı) “Çok duvarlı karbon nanotüp ve grafen oksit modifiye camsı karbon elektrotlar kullanılarak B2 ve B6 vitaminlerinin elektrokimyasal tayini” Dumlupınar Üniversitesi BAP birimi Tarafından desteklenen 2017-04 nolu Proje (2017-2018).