



**TANNİK ASİDİN DİFERANSİYEL PULS VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ  
İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

**Elif ÇALIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2017**

Elif ÇALIK tarafından hazırlanan “TANNİK ASİDİN DİFERANSİYEL PULS VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Halit ARSLAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Başkan:** Doç. Dr. Ayça DEMİREL ÖZEL

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Üye:** Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 10/11/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
  - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Elif ÇALIK

10/11/2017

# TANNİK ASİDİN DİFERANSİYEL PULS VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Elif ÇALIK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2017

## ÖZET

Bu çalışmada 1-benzoil-3- (pirolidin) tiyoüre filmi ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak tannik asit (TA)'in seçimli tayini yapılmıştır. 1-benzoil-3- (pirolidin) tiyoüre (PrTu) susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak camı karbon PrTu-GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Tannik asitin, pH 2,0 olan 0,1 M Britton Robinson (BR) tampon çözeltisi içerisinde, yüzeyine 1-benzoil-3-(pirolidin) tiyoüre ile kaplanmış camı karbon elektrot ile diferansiyel puls voltametrisinde 0,53 V'da bir tane yükseltgenme piki verdiği görülmüştür. Bu pikten faydalananarak tannik asitin belirlenen en uygun şartlarda kalibrasyon grafikleri çizildiğinde, doğrusal çalışma aralığı  $2,0 \times 10^{-6}$  –  $4,2 \times 10^{-5}$  M olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 0,6 µM, en düşük tayin sınırının ise 2,0 µM olarak bulunmuştur. Hazırlanan elektrot çay ve portakal suyunda bulunan tannik asidin tayininde kullanılmıştır. Elektrokimyasal deney sonuçları spektrofotometrik metot ile karşılaştırıldığında sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 20102

Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal davranış, yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu, tannik asit analizleri

Sayfa Adedi : 67

Danışman : Doç. Dr. Halit ARSLAN

DEVELOPING A METHOD FOR THE DETERMINATION OF TANNIC ACID BY  
DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY

(M. Sc. Thesis)

Elif ÇALIK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2017

ABSTRACT

In this study, the selective determination of tannic acid (TA) was performed using a glassy carbon (GC) electrode modified with 1-benzoyl-3-(pyrrolidine) thiourea (PrTu). PrTu was deposited on the GC electrode in nonaqueous media by cyclic voltammetry. PrTu-GC electrode demonstrated an oxidation peak of TA at 0.53 V using differential pulse voltammetry (DPV) method in 0.1 M Britton Robinson (BR) buffer solution of pH 2.0. Taking advantage of this peak, when the calibration graphs are plotted under the most optimum conditions of tannic acid, the linear working range is found to be  $2,0 \times 10^{-6}$  –  $4,2 \times 10^{-5}$  M. The limit of detection (LOD) was found as 0.6  $\mu$ M. The proposed electrode was applied to the determination of spiked TA in tea. The proposed method was also applied for the determination of TA in orange juice samples and when the electrochemical test results were compared with the spectrophotometric method, it was observed that the results were compatible with each other.

Science Code : 20102

Key Words : Electrochemical behaviour, surface modification and characterization, analysis of tannic acid

Page Number : 67

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Halit ARSLAN

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ve tecrübesinden faydalandığım değerli danışman hocam Doç. Dr. Halit ARSLAN'a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneyleirim sırasında benimle fazlasıyla alakadar olan, daima yol gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Araştırma Görevlisi Dr. Demet UZUN'a, teşekkürlerimi sunarım.

Deneyleirim esnasında elektrotların SEM görüntülerini almamızda katkı sağlayan Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Öğretim Üyelerinden Yard. Doç. Dr. Hanifi Çinici' ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda maddi destek sağlayan Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi birimine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan sevgili anne ve babama, ağabeyime, kız kardeşlerime ve bilhassa canım ablama teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                 | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                      | iv    |
| ABSTRACT.....                                                                   | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                   | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                               | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                       | ix    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                                         | x     |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                                        | xii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                    | xiii  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                   | 1     |
| 2. KURAMSAL TEMELLER .....                                                      | 3     |
| 2.1. Tannik Asit.....                                                           | 3     |
| 2.2. Elektroanalitik Yöntemler Hakkında Genel Bilgiler.....                     | 5     |
| 2.3. Voltametri .....                                                           | 6     |
| 2.3.1. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotları .....           | 12    |
| 2.3.2. Cıva elektrot.....                                                       | 13    |
| 2.3.3. Katı elektrotlar .....                                                   | 14    |
| 2.3.4. Dönen elektrotlar .....                                                  | 15    |
| 2.3.5. Modifiye elektrotlar .....                                               | 15    |
| 2.4. Dönüşümlü Voltametri (CV).....                                             | 16    |
| 2.4.1 Puls yöntemleri .....                                                     | 16    |
| 2.4.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi.....                          | 17    |
| 2.4.3. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çözücü ve destek elektrolitler ..... | 18    |
| 2.5. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....                 | 19    |
| 2.5.1. Modifikasyon .....                                                       | 19    |



|                                                                                                        | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.5.2. Yüzey karakterizasyon yöntemleri .....                                                          | 23           |
| <b>3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>                                                                      | <b>29</b>    |
| <b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>                                                                    | <b>33</b>    |
| 4.1. Kullanılan Cihazlar .....                                                                         | 33           |
| 4.1.1. Voltametri cihazı.....                                                                          | 33           |
| 4.1.2. Spektroskopi cihazı.....                                                                        | 33           |
| 4.1.3. Elektrokimyasal hücre ve kullanılan elektrotlar .....                                           | 33           |
| 4.1.4. Kullanılan çalışma elektrodunun temizlenmesi .....                                              | 34           |
| 4.1.5. pH metre .....                                                                                  | 35           |
| 4.1.6. Saf su.....                                                                                     | 35           |
| 4.1.7. Azot gazı .....                                                                                 | 35           |
| 4.1.8. Kullanılan çözeltiler ve reaktifler .....                                                       | 35           |
| <b>5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>                                                           | <b>41</b>    |
| 5.1. PrTu-GCE Modifiye Yüzeyin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Analitik Çalışmalara Uygulanması..... | 41           |
| 5.1.1. Modifiye elektrodun hazırlanması .....                                                          | 41           |
| 5.1.2. Modifiye elektrot yüzeyinin elektrokimyasal tekniklerle karakterizasyonu .....                  | 42           |
| 5.1.3. PrTu-GCE modifiye elektrodun analitik çalışmalara uygulanması .....                             | 49           |
| <b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>                                                                      | <b>59</b>    |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                 | <b>61</b>    |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                  | <b>67</b>    |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                            | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 5.1. TA (10 µM) tayininde girişim yapan türün (200 µM) etkisinin DPV ile belirlenmesi..... | 54    |
| Çizelge 5.2. Sentetik numunelerdeki TA'nın tayini .....                                            | 57    |
| Çizelge 5.3. Çay ve portakal suyunda TA tayini .....                                               | 58    |
| Çizelge 5.4. TA tayini için raporlanmış verilerle önerilen metodun kıyaslanması .....              | 58    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                                                   | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Tannik asidin molekül formülü .....                                                                                                                                                          | 4     |
| Şekil 2.2. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması .....                                                                                                                           | 5     |
| Şekil 2.3. Bazı genel voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri .....                                                                                                                     | 7     |
| Şekil 2.4. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi .....                                                                                                                    | 9     |
| Şekil 2.5. Luggin kapileri .....                                                                                                                                                                        | 9     |
| Şekil 2.6. Kalomel elektrot .....                                                                                                                                                                       | 10    |
| Şekil 2.7. Ag/AgCl elektrot .....                                                                                                                                                                       | 10    |
| Şekil 2.8. Camsı karbon elektrodun yapısı .....                                                                                                                                                         | 12    |
| Şekil 2.9. Voltametride sıklıkla kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.....                                                                                                        | 13    |
| Şekil 2.10. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılan potansiyel aralıkları .....                                                                                    | 13    |
| Şekil 2.11. DPV için uyarma sinyal grafiği.....                                                                                                                                                         | 17    |
| Şekil 2.12. DPV'ye ait voltamogram.....                                                                                                                                                                 | 18    |
| Şekil 2.13. Diazonyum tuzu indirgenmesiyle elde edilen yeni elektrot yüzeyi.....                                                                                                                        | 22    |
| Şekil 2.14. Amin yükseltgenmesi yöntemi ile modifiye edilen elektrot yüzeyi .....                                                                                                                       | 22    |
| Şekil 2.15. Alkol modifikasyonu ile elde edilen elektrot yüzeyi.....                                                                                                                                    | 23    |
| Şekil 2.16. Randles devresinin şematik görünümü.....                                                                                                                                                    | 25    |
| Şekil 2.17. SEM' in şematik yapısı .....                                                                                                                                                                | 27    |
| Şekil 5.1. Camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinin PrTu molekülü ile modifikasyonu .....                                                                                                                  | 41    |
| Şekil 5.2. 1-benzoil-3-(pirolidin) tiyoüre (PrTu)'nin molekül formülü .....                                                                                                                             | 41    |
| Şekil 5.3. $1,0 \times 10^{-3}$ M PrTu molekülünün 0,1 M TEATFB içeren asetonitril ortamında camsı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonu için alınan dönüşümlü voltamogramı .....                      | 42    |
| Şekil 5.4. 0,1 M KCl içeren ferrisiyanür çözeltisinin Ag/AgCl(doy.) referans elektrodu ile PrTu-GC elektrot üzerinde farklı tarama döngülerinde (15, 20, 25, 30) alınan dönüşümlü voltamogramları. .... | 43    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 5.5. 0,1 M TEATFB içeren asetonitril çözeltisinde ferrosen testi<br>Ag / AgNO <sub>3</sub> (doy.) referans elektrodu ile PrTu-GC elektrot üzerinde<br>farklı tarama döngülerinde (15, 20, 25, 30) alınan dönüşümlü<br>voltamogramları. Tarama hızı 100 mVs <sup>-1</sup> ..... | 44    |
| Şekil 5.6. Yalın GCE yüzeyin 1,0×10 <sup>-3</sup> M [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> redoks çiftini içeren<br>0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları .....                                                                                               | 44    |
| Şekil 5.7. PrTu-GCE yüzeyin 1,0×10 <sup>-3</sup> M [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> redoks çiftini içeren<br>0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları. Frekans<br>aralığı 100 kHz – 0,05 Hz, genlik 5 mV, potansiyel 0,215 V .....                         | 45    |
| Şekil 5.8. (a) GCE (b) PrTu-GCE XPS genel tarama spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                   | 46    |
| Şekil 5.9. GC elektrot üzerinde biriken PrTu için alınan C1s dar alan XPS<br>spektrumu .....                                                                                                                                                                                         | 46    |
| Şekil 5.10. GC elektrot üzerinde biriken PrTu için alınan N1s dar alan XPS<br>spektrumu .....                                                                                                                                                                                        | 47    |
| Şekil 5.11. GC elektrot üzerinde biriken PrTu için alınan S 2p dar alan XPS<br>spektrumu .....                                                                                                                                                                                       | 47    |
| Şekil 5.12. a.Yalın GCE SEM, b. PrTu kaplı GCE SEM, c. Yalın GCE optik<br>mikrografı, d. PrTu kaplı optik mikrografı.....                                                                                                                                                            | 48    |
| Şekil 5.13. PrTu-GCE ve yalın GCE nun farklı ortamlarda kıyaslanması.<br>(a) 0,1 M BR tamponu (b) 1,0 M asetat tamponu (c) 0,1 M fosfat<br>tamponu .....                                                                                                                             | 50    |
| Şekil 5.14. 0,1 M 10 mL BR tamponu üzerine 0,1 mL 1,0×10 <sup>-3</sup> M TA ilavesiyle<br>farklı pH değerlerinde alınan diferansiyel puls voltamogramları.....                                                                                                                       | 51    |
| Şekil 5.15. (a) TA'nın pik akımına pH etkisi, (b) TA'nın pik potansiyeline<br>pH etkisi.....                                                                                                                                                                                         | 51    |
| Şekil 5.17. PrTu-GC elektrot üzerinde TA'nın diferansiyel puls<br>voltamogramları .....                                                                                                                                                                                              | 56    |
| Şekil 5.18. pH 2,0 olan 0,1 M BR tamponunda TA kalibrasyon grafiği .....                                                                                                                                                                                                             | 56    |

**RESİMLERİN LİSTESİ**

| <b>Resim</b>                                  | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------|--------------|
| Resim 4.1. Camsı karbon elektrot.....         | 33           |
| Resim 4.2. Ag/AgCl referans elektrot.....     | 34           |
| Resim 4.3. Karşıt elektrot (Platin tel) ..... | 34           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

|          |                                 |
|----------|---------------------------------|
| $E^o$    | Standart indirgenme potansiyeli |
| $E_p$    | Pik potansiyeli                 |
| $E_{pa}$ | Anodik pik potansiyeli          |
| $E_{pk}$ | Katodik pik potansiyeli         |
| $I_{pa}$ | Anodik pik akımı                |
| $I_{pk}$ | Katodik pik akımı               |
| $k^o$    | Elektron transfer hız sabiti    |

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

|               |                                         |
|---------------|-----------------------------------------|
| <b>BR</b>     | Britton Robinson Tamponu                |
| <b>CV</b>     | Dönüşümlü voltametri                    |
| <b>DPV</b>    | Diferansiyel puls voltametrisi          |
| <b>EIS</b>    | Elektrokimyasal impedans spektroskopisi |
| <b>GC</b>     | Camsı karbon                            |
| <b>GCE</b>    | Camsı karbon elektrot                   |
| <b>MeCN</b>   | Asetonitril                             |
| <b>PrTu</b>   | 1-benzoil-3-pirolidin tiyoüre           |
| <b>SEM</b>    | Taramalı elektron mikroskobu            |
| <b>TA</b>     | Tannik asit                             |
| <b>TEATFB</b> | Tetraetilamonyum tetrafloroborat        |
| <b>XPS</b>    | X ışınları fotoelektron spektroskopisi  |

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda bilim insanları sınırlı sayıda olan elektrot malzemelerine yeni özellikler kazandırmak amacıyla yüzey modifikasyon çalışmalarını hızlandırmışlardır. Elektroanalitik kimyada oldukça fazla kullanılan platin, altın, camsı karbon gibi katı elektrotların yüzeyleri, çeşitli fonksiyonel gruplara sahip elektroaktif organik, inorganik veya biyolojik türlerle kaplanarak; istenilen özelliklerde amaca uygun seçici ve duyarlı modifiye yüzeyler elde edilebilmekte ve böylece elektrotların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanabilmektedir. Elektrokimyada ve malzeme biliminde sıkça karşımıza çıkan modifiye yüzeyleri çeşitli yöntemler kullanarak, düşük maliyette ve kolayca hazırlayabilme olanağı vardır.

Elektroanalitik kimyada sıkça karşılaşmakta olduğumuz modifiye elektrotların hazırlanması için, düşük maliyetli ve kolayca hazırlanabilen çeşitli yöntemler kullanılır. Modifikasyon işleminde en çok kullanılan elektrotlardan biri de camsı karbon elektrotlarıdır (GCE). Bunun sebebi; polimerik reçinenin (fenol-formaldehit) pirolizi ile oluşturulmuş karbonun özel bir şekli olan GCE yüzeyinin, elektriksel iletkenliğinin yüksek olması ve modifiye edilecek moleküllerin daha kararlı bağlanabilmesidir [1]. Düşük maliyetli olması ve geniş potansiyel aralığında çalışma olanağının olması da tercih sebeplerinden biridir [2].

Suda çözünebilen polifenol bileşiği olan tannik asit (TA), yıllardır birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır [3-6]. Çevre, ilaç, gıda gibi çok geniş bir çalışma aralığının olmasından dolayı da TA analizi oldukça önem kazanmaktadır. TA çeşitli sebze ve meyvelerde, şarap, bira, kahve, siyah çay ve beyaz çay gibi bazı içeceklerin içerisinde bulunur. TA gıda katkı maddesi, tatlandırıcı olarak kullanılmasının [7] yanı sıra antimikrobiyal, antikarsinojenik, antitümör potansiyellerinden dolayı tıp ve veterinerlik alanlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda TA antioksidan özelliğinden dolayı hücreleri oksidasyona karşı koruma gösterir [8,9]. TA yararlı özelliklerine karşın suyun klorlanması sırasında trihalometanlar gibi karsinojenik maddeler oluşabilmesinden dolayı ciddi sorunlara neden olabilir. Dahası, TA toksik özelliğinden dolayı alg, fitoplankton ve balıklar gibi suda yaşayan canlılar açısından tehlikeli olabilir [10-12]. Meyve, çay ve biranın içerdiği tannik asit miktarını belirlemek, ürünün kalitesini değerlendirmek için oldukça önemlidir [13].

Tıbbi ilaçlar ve yiyeceklerde bulunan tannik asidin miktarını belirlemek için spektroskopik [14], kolorimetrik [15], sıvı kromatografisi [16], ve kemilüminesans [17-19] metotları kullanılabilir. Her bir metodun avantajları ve dezavantajları vardır. Örneğin, TA'nın miktarını belirlemek için kullanılan kromatografik metotlar fazla zaman gerektirirler ve pahalı metotlardır. Bu metotlarla kıyaslandığında, elektrokimyasal metotlar ön zenginleştirme veya özütleme işlemi gerektirmeden düşük maliyet ile kısa sürede ve yüksek hassasiyet ile TA analizini mümkün kılmaktadır. Fakat literatürde TA'nın elektrokimyasal çalışmasına oldukça az rastlanılmaktadır [20,21].

Bu çalışmada, 1-benzoil-3- (pirolidin) tiyoüre filmi (PrTu) ile kaplanmış camsı karbon elektrot (GCE) kullanılmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyine yapılan bu kaplama dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile tanımlanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrot, çay ve portakal suyu örneklerinde standart ekleme metodu kullanılarak TA'nın miktarını belirlemek için kullanılmıştır. pH 2,0 0,1 M Britton-Robinson (BR) tamponunda bazı iyonların ve biyolojik türlerin girişim etkileri incelenmiştir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

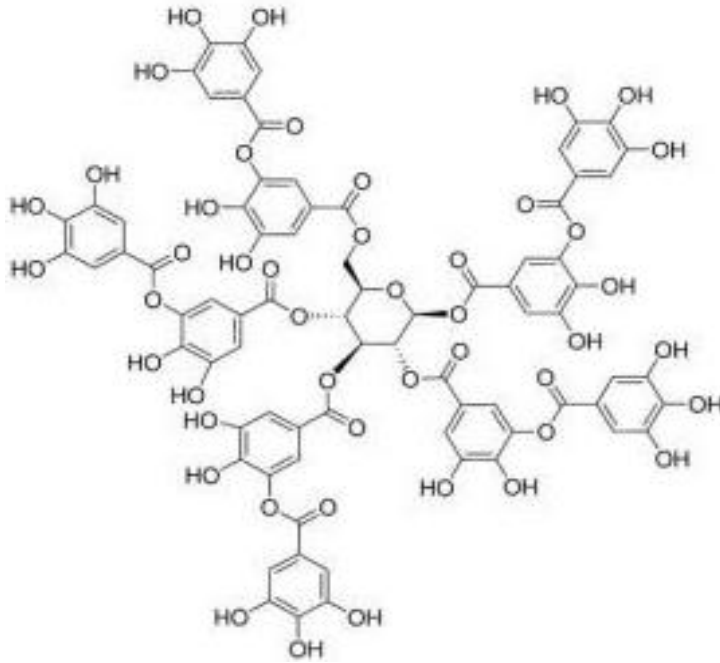
### 2.1. Tannik Asit

Tannik asit kelime anlamı olarak Fransızca da tanin; sepi maddesi olarak bilinir. Tanenler aynı zamanda tannik asit adıyla da bilinmektedir. Tanenler polifenolik yapılara sahip olup çay, kolza, bakla ve sorgum gibi bitkilerden elde edilir. Açık sarı-kahverengi toz, pul ya da süngersi bir kütle halindeki biçimsiz (amorfor) maddelere verilen ad da tanendir. Tannik asit ticari olarak daha çok mazı meşesinden elde edilir. Molekül kütleleri 500-20000 Dalton arasında değişiklik gösterebilir. Aynı zamanda yapılarında çok sayıda hidroksil grubu ve fonksiyonel grup içermekte olup protein ve diğer makro moleküllerle birlikte çapraz bağlar oluşturabilmektedir. Tanenler; proteinler, mineraller, nisasta ve sindirim enzimleriyle kompleks oluşturarak gıdaların besleyici değerinde azalmaya neden olmaktadır. Tanen içeriği yüksek bazı gıdaların çok fazla tüketilmesinin bazı kanser türlerini tetiklediğine dair çalışmalar mevcuttur. Ancak bu durumun yanı sıra belli oranlarda tanen içeriğine sahip pek çok bitkisel gıda kan basıncını düşürme, kanın pıhtılaşmasını hızlandırma ve serum lipid düzeyini düşürme gibi fizyolojik özellikler göstermektedir. Bahsedilen olumlu ve olumsuz bütün özelliklerin sergilenmesi tanenlerin cinsi ve alınan dozajı ile alakalıdır [22]. Tanenler genellikle bitkilerin kök, odun, kabuk, yaprak ve meyvelerinde bulunur. Dericilik, boyacılık, şarap ve biranın berraklaştırılmasında, petrol kuyularındaki sondaj çamurunun akışkanlığının artırılmasında ve tıpta kullanılır [23,24].

Tıpta da çok geniş bir kullanım alanı bulunan bu madde damarları ve mukozayı büzücü etkilerinden ötürü bademcik, farenjit, hemoroit (basur) ve bazı hastalıkların tedavisinde kullanılır; ayrıca, ağızdan ishal kesici ve bağırsak kanamalarını durdurucu olarak ve suda çözünmeyen çözeltiler halinde, metal, alkaloit ve glikozit zehirlenmelerinde panzehir olarak kullanılmaktadır. Genellikle bu madde enfeksiyonlara karşı kullanılır. Solunum yolu enfeksiyonlarından kaynaklanan boğaz ağrıları ve kızarmalarında kullanılması durumunda salgı bezlerinin üst tarafı kalınlaşmakta, kızarıklık gitmekte, böylece rahatsızlık iyileşmektedir. Bu maddelerin eterik yağlarla olan karışımı birçok ilacın yapılmasında kullanılmaktadır. Özellikle de yaraların ve ağız içi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bu maddeler eterik yağların etkisini güçlendirmekte ve uzun süre etkili kalmasını sağlamaktadır. Tanenlerin sudaki çözeltilerine demir tuzları katıldığında koyu

mavi ya da koyu yeşil bir renk oluşur. Tanenlerin bu özelliğinden mürekkep üretiminde yararlanılır [25].

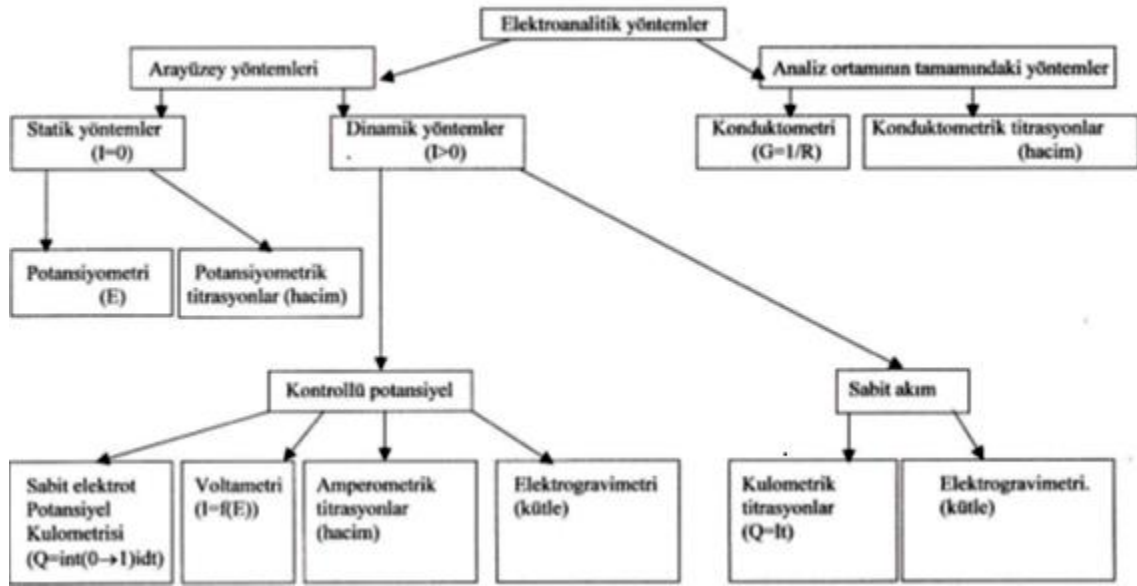
Tanenler kimyasal açıdan, hidroliz olabilen tanenler ve hidroliz olamayan tanenler olmak üzere iki ana grupta incelenir. Birinci grupta yer alan tanenler bir asit ya da enzim varlığında hidroliz olarak gallik asit, pirokateşik asit ve şeker gibi, suda çözünebilen bileşikler verir. Suda az, alkol ve asetonda iyi çözünürler. Hidroliz olabilen tanenlerin en iyi bilinen örneklerinden biri gallik asit esterleri olarak bilinen gallotanenlerdir. Çok daha geniş bir grup olan ve hidroliz olamayan tanenlere ise kondanse tanenler denir. Bunlar ısı karşısında kuvvetli asitlerle ya da yükseltgeyici olarak görev alan *flobafen* adı verilen koyu kırmızı renkli çözünmez bileşikler oluşturur. Ayrıca, polifenol oksidaz enziminin neden olduğu esmerleşme reaksiyonlarından dolayı gıda teknolojisinde arzu edilmezler. Vitamin ve minerallerin yararlılığını olumsuz yönde etkilemektedirler. Tanen varlığında A ve B12 vitaminlerinin, ayrıca iki değerli demir iyonu ile kompleks oluşturarak da demirin emilimini azaltmaktadır [22,26].



Şekil 2.1. Tannik asidin molekül formülü

## 2.2. Elektroanalitik Yöntemler Hakkında Genel Bilgiler

Elektroanalitik yöntemler, elektroaktif özelliği bulunan maddelerin yükseltgenme-indirgenme özelliklerinden yararlanarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılmasına olanak sağlar. Bu yöntemlerde, elektrot-çözelti sistemine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Kullanılan elektroanalitik yöntemlerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri hesaplanır ve bu parametrelere göre yöntemin adı verilir.



Şekil 2.2. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması

Elektrokimyasal olaylar elektrot-çözelti ara yüzeyinde veya çözeltinin tamamında gerçekleşir. Analiz için kullanılan elektrik sinyalinin türü, elektrokimyasal metotlarda farklılıklara neden olmaktadır. Elektroanalitik yöntemlerde bir elektrokimyasal hücrenin kurulabilmesi için en az iki elektrot ve bir elektrolit çözeltisine ihtiyaç vardır. İyonik iletkenlik ve elektronik iletkenlik arasındaki temas elektrot yüzeyinde meydana gelir. Elektrotlardan biri indikatör yani çalışma elektrodudur. Diğeri ise referans elektrottur ve bu elektrodun potansiyeli sabittir.

Elektrokimyasal hücreler çalışmaları açısından ikiye ayrılır. Birincisi, bir dış kaynaktan elektrik verilen elektrolitik hücrelerdir. Diğeri ise elektrik üretebilen galvanik hücrelerdir.

Potansiyometri, akımın sıfıra yakın olduğu ve potansiyelin  $(E)$ , derişimin  $(C)$  bir fonksiyonu olarak belirlendiği bir metottur. Bu yöntemde akım geçişinin olmadığı

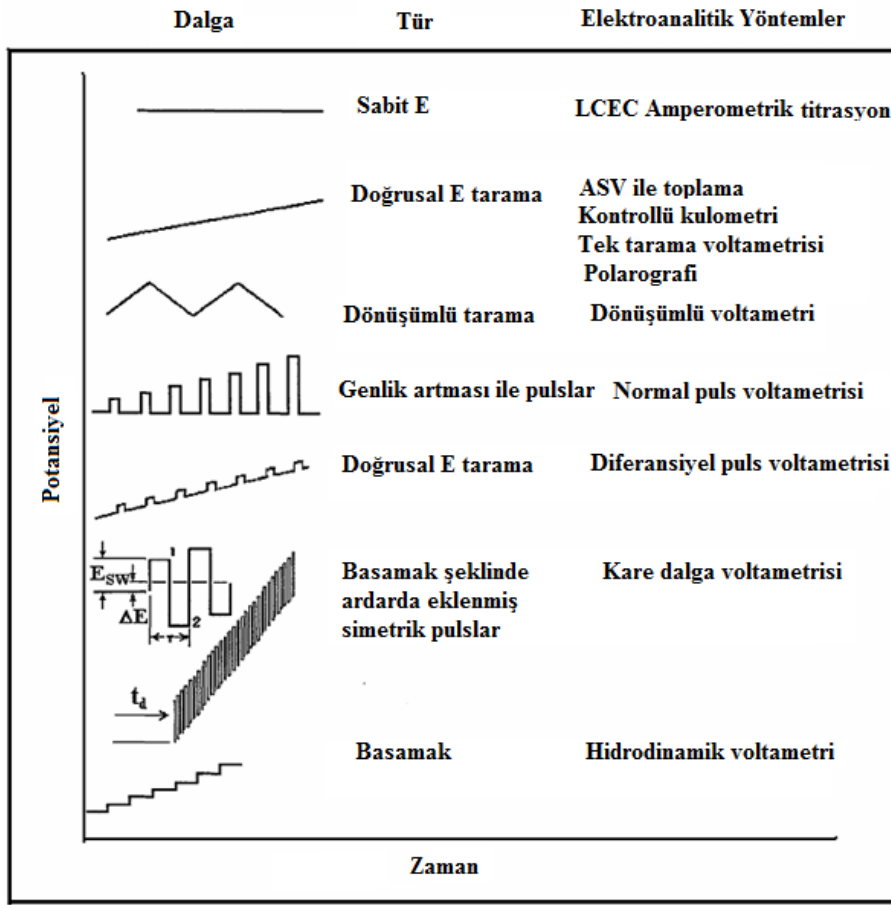
varsayılır, net faradayik tepkime meydana gelmez ve çoğunlukla potansiyel sistemin termodinamik özellikleri tarafından kontrol edilir. Elektrodun yüzey alanı, kütle transferi, elektrodun şekli gibi değişkenler potansiyele doğrudan etki etmez [27].

### 2.3. Voltametri

Elektroanalitik metotlardan biri olarak kabul edilen voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920 yılında polarografinin keşfi ile başlamıştır. 1960'lı yıllara kadar ilk voltametrik yöntemler analitik uygulamalar açısından sıkıntılara sahipti, fakat 1960'lı yıllardan sonra voltametrik yöntemlerin içeriği genişlemiş, duyarlılığı arttırılmış ve voltametrimin tüm alanlarında önemli gelişmeler ortaya çıkmıştır [28].

Voltametri, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyel sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü yöntemlerin genel adıdır ve genellikle uygulanan potansiyel ya da izlenen akım, zamanın ( $t$ ) bir fonksiyonudur [28].

Başka bir ifadeyle tüm voltametrik yöntemler,  $E$ ,  $i$  ve  $t$ 'nin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Voltametrik yöntemler, potansiyometri gibi aktif olmayan yöntemlerin aksine, uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal indirgenme ya da yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde bir değişime yol açtığından, aktif yöntemler olarak kabul edilebilir. Voltametrde elde edilen akım–potansiyel eğrisine *voltamogram* adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına yol açan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak adlandırılır ve sinyalin zamanla değişmesiyle dalga şekli oluşur. Farklı sinyal dalga şekillerine göre voltametrik yöntemlerin adlandırılması Şekil 2.3'de verilmiştir [29].



Şekil 2.3. Bazı genel voltametrik yöntemler için potansiyel uyarma sinyalleri

Voltametrik yöntemler, organik, inorganik ve biyolojik türlerin düşük derişimlerinin tayinlerine olanak sağlaması, çeşitli çözücü ve elektrolitlerin kullanılabilmesi, analizlerin hızlı ve kısa sürede yapılmasını sağlaması ve iyonların derişiminden çok aktivitelerinin belirlenmesi nedeniyle özellikle eczacılık, tıp ve klinik çalışmalar başta olmak üzere kimyanın pek çok alanında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal hücrelerde, voltametrik deneylerde üçlü elektrot sistemi kullanılır. Deneysel çalışmalarda elektrokimyasal hücrede destek elektrolit adı verilen, analitin iyonik göç yoluyla hareketini engellemeye yarayan bir elektrolit ve bu çözücüde çözünmüş analiti içeren örnek bulunur. Deneysel çalışmada elektrokimyasal hücrede, bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrot bulunur.

Çalışma elektrodu elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrodu üzerinde elektroaktif türlerin indirgenmesinden dolayı oluşan akım *katodik akım*, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akım *anodik akım* olarak adlandırılır. Çalışma elektrotları istenilen amaca göre soy (inert) veya soy olmayan metallerden seçilebilir. Cıva

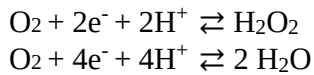
(Hg), Au, Pt ve GCE en yaygın kullanılan çalışma elektrotları arasındadır. Referans elektrot, potansiyeli deney süresince değişmeyen başka bir ifadeyle polarize olmayan, karşılaştırma görevi gören elektrot olarak tanımlanır.

Referans elektrot olarak, sulu ortam çalışmalarında kullanılan standart hidrojen (SHE), doymuş kalomel (DKE) ve Ag/AgCl elektrot. Hazırlanışının zorluğu ve sürekli 1 atm basıncında hidrojen gerektirmesi nedeniyle SHE referans elektrot yaygın olarak kullanılmaz. Susuz deney ortamlarında ise Ag/AgNO<sub>3</sub> gibi elektrotlar kullanılabilir. İdeal bir referans elektrot; üzerinden küçük miktarda akım geçse dahi potansiyelini değiştirmeyen, sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyen, Nernst eşitliğine uyan elektrottur.

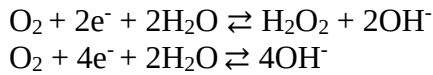
Karşıt elektrodun görevi, çalışma elektrodunda indirgenme/yükseltgenme olurken karşıt elektrotta yükseltgenme/indirgenme görevini görmektir. Genellikle üzerinde biriken potansiyel ölçülmez ve inert olması sebebiyle soy metallerden seçilir. Bazen Au ya da grafit kullanılsa da genellikle Pt elektrot kullanılır [28].

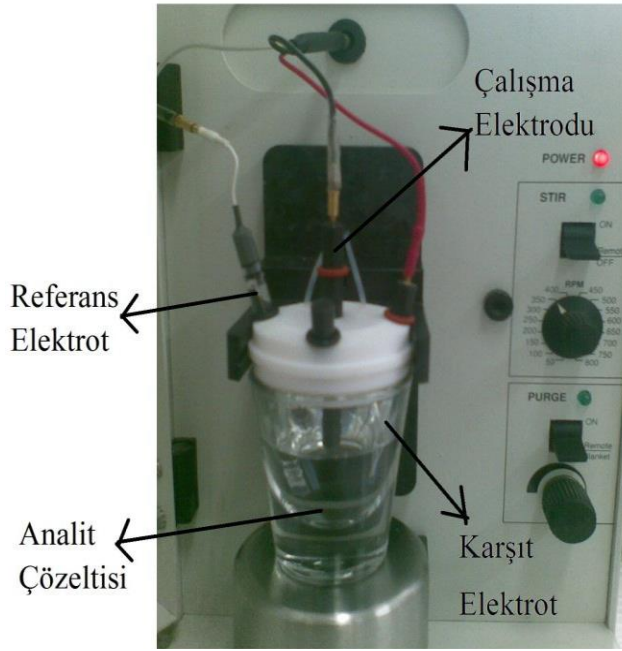
Voltametik analizlerde kullanılan elektrokimyasal hücreler 5-50 mL çözelti ile çalışılabilecek türde tasarlanır. Hücre, yüzeyinde adsorpsiyonun önlenmesi için camdan yapılır. Elektrotlar teflondan yapılmış üzerinde birkaç giriş bulunan bir kapağa takılır. Hücreden ince bir boru yardımıyla yüksek saflıkta azot veya argon gazı geçirilir. Bunun nedeni, normal şartlarda havayla dengede olan, fakat bir çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunan ve belirgin bir şekilde indirgenme piki verdiği için bazı analizleri olumsuz etkilediği belirlenen oksijenin ortamdan uzaklaştırılması içindir. Oksijen, asidik veya bazik ortamda aşağıdaki tepkimeleri verir [30].

Asidik çözeltide:



Nötral veya bazik çözeltide:

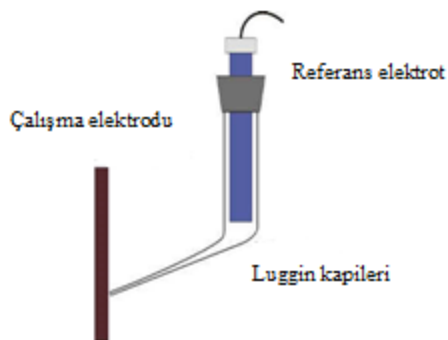




Şekil 2.4. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

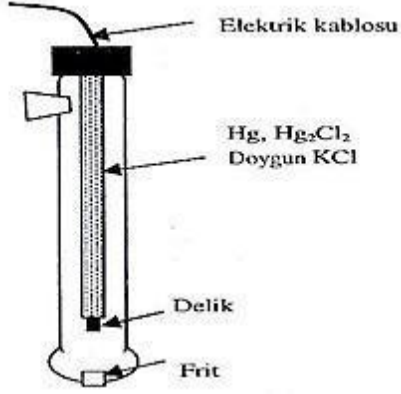
Voltametrik çalışmalar için modern elektroanalitik sistemlerin temel üç bileşeni potansiyostat, elektrokimyasal hücre ve bilgisayardır.

Hücre: Bir elektrokimyasal hücrede üçlü elektrot sistemi, destek elektrolit ve çözücüde çözülmüş halde bulunan numune vardır. Numunenin miktarına ve kullanılan tekniğe bağlı olarak farklı büyüklüklerde, şekillerde ve farklı materyallerden yapılmış hücreler kullanılabilir. Elektrokimyasal hücreler çalışılan numune ile reaksiyon vermeyen cam, teflon ya da polietilenden üretilmiş olabilir. Analiz sırasında referans elektrot, genelde çalışma elektroduna yakın bir pozisyonda yer alır. Bazı durumlarda referans elektrodun kirlenmesini önlemek adına luggin kapileri adı verilen ince bir boru yardımıyla numune ile teması sağlanabilir (şekil 2.5).

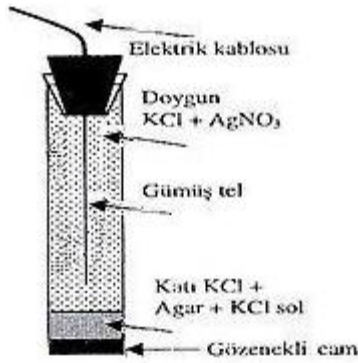


Şekil 2.5. Luggin kapileri

Referans elektrotlar: Referans elektrotların, Nernst eşitliğinde olan tersinir yarı reaksiyonlara uygun davranış göstermesi ve uzun süre kararlılık göstermesi istenir.



Şekil 2.6. Kalomel elektrot



Şekil 2.7. Ag/AgCl elektrot

Sulu ortamda yapılan analizlerde en yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar; potansiyelin  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$  reaksiyonu ile belirlendiği kalomel elektrot (Şekil 2.6) ve potansiyelin  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$  reaksiyonu ile belirlendiği gümüş/gümüş klorür elektrottur (Şekil 2.7). Bu referans elektrotlar farklı türde ve şekillerde ticari olarak temin edilebilir.

Karşıtlı elektrotlar: Birçok voltametrik metotda, elektrot yüzeyinde gerçekleşen analitik reaksiyonlar çok kısa bir sürede gerçekleşir ve bazen çözelti ortamında yükseltgenmiş veya indirgenmiş türlerin derişimi önemli miktarda değişebilir. Bu yüzden, numune çözeltisinden karşıtlı elektrodun izolasyonu normalde zorunlu değildir. Karşıtlı elektrot olarak genellikle platin tel kullanılır fakat bazı durumlarda altın ve grafitten üretilen elektrotlarda tercih edilebilir.



Çalışma elektrotları: Çalışma elektrotları cıva damlasından platine, karbondan iletken polimerlere kadar çok farklı materyal ve geometrik yapılardan oluşabilir. Cıva, altın, platin, camsı karbon ve bor doplanmış elmas elektrot yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotlarıdır.

Voltametri polarize şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Voltametrik yöntemlerde polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları genellikle birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikro metre kare olan mikro elektrotlar kullanılır.

Katı çalışma elektrotlarının kullanıldığı çalışmalarda elektrot yüzeyi çok çabuk kirlendiğinden tekrarlanan sonuçların alınabilmesi için elektrodun sık sık temizlenmesi gerekir. Çalışma elektrodunun yüzeyinin kirlenmesine (zehirlenmesine) neden olan birkaç önemli faktör bulunmaktadır:

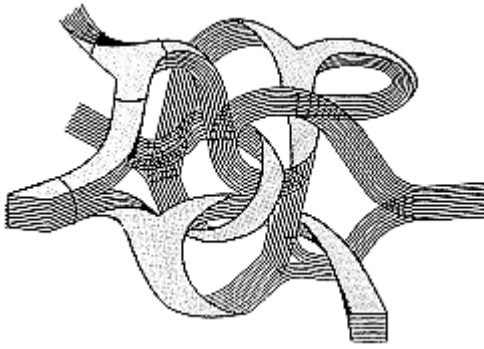
- Aynı yüzey aktif birimlere sahip iki reaktantın yarışmalı reaksiyonu sonrası elektrot yüzeyinin aktifliğinin bozulması.
- Bir reaktantın desorpsiyon hızının diğer reaktantın adsorpsiyon hızından daha düşük olması.
- Elektrot yüzeyinde indirgenme veya yükseltgenme tepkimesi veren türlerin adsorplanması.

Elektrot yüzeyi kirlendiğinde çalışma elektrodunun yüzeyinde bulunan aktif birimlerin sayısı azalır, elektroaktif türün indirgenmesi ya da yükseltgenmesiyle ortaya çıkan pik akımı düşer. Yüzeyin bileşimi değişeceğinden pik yerleri değişebilir ya da yeni pikler ortaya çıkabilir.

Karbon elektrotlar; düşük maliyete, geniş çalışma potansiyel aralığına, kısmen gösterdiği inert elektrokimyasal özelliğe ve indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları için elektrokatalitik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle çalışma elektrodu olarak kullanımları avantajlıdır. Metal üretiminde süper kapasitörler ve bataryalarda enerji depolamada karbon elektrotların kullanımı en önemli uygulamalar arasındadır. Karbon materyallerin içyapısından kaynaklanan hacim özellikleri ve yüzey modifikasyonu ile bağlanan uç

grupların genel özellikleri olarak iki alt başlıkta verilebilir. Hacim özellikleri elektronik iletkenlik, sertlik ve bant yapısı ile ilgilidir.

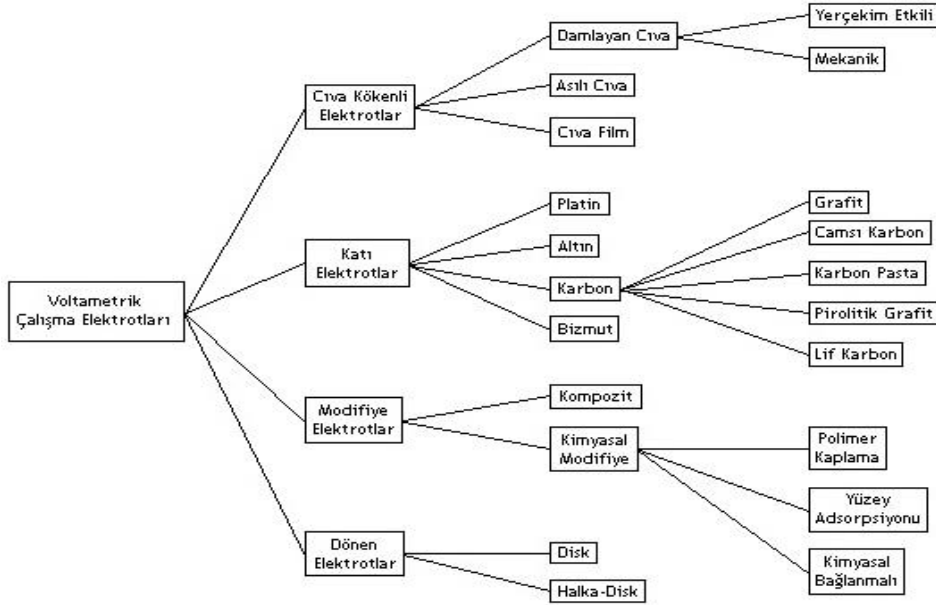
Camsı karbon, diğer karbon yapılarına kıyasla farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Yüzeyinde daha küçük gözenekler vardır ve bu özelliğinden dolayı diğer karbon türlerine göre daha çok tercih edilir. Camsı karbonun iç yapısının, düzensiz yerleşmiş ve karışık aromatik şerit moleküllerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 2.8’de camsı karbonun yapısı gösterilmektedir.



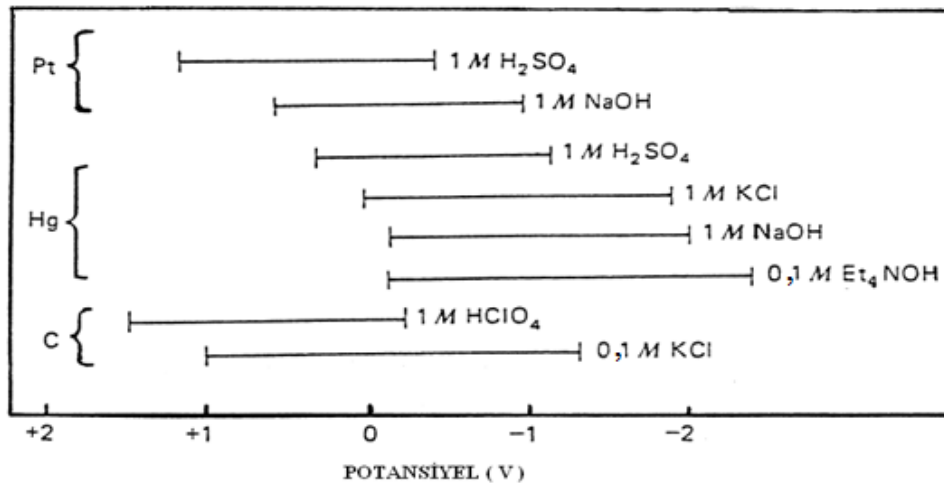
Şekil 2.8. Camsı karbon elektrodun yapısı

### 2.3.1. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotları

Çalışma elektrodunun türü ve yapıldığı malzeme, voltametrik metodun performansını belirlemede en önemli ölçüttür. Çalışma elektrodu seçiminde, analizi yapılacak olan analitin indirgenme-yükseltgenme davranışı ve ölçüm için gerekli potansiyel çalışma aralığında artık akım etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Buna ek olarak çalışma elektrodunun potansiyel çalışma aralığı, iletkenliği, mekanik özellikleri, maliyeti, elde edilebilme kolaylığı ve geometrisi, kullanılabilirliği göz önünde bulundurulması gereken diğer önemli faktörlerdir. Yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotları arasında, cıva (Hg) ve genellikle pozitif potansiyellerde çalışma imkânı sağlayan Pt, Au ve karbon (grafit, GCE) sayılabilir. Şekil 2.9’da voltametrik çalışmalarda sıklıkla kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması görülmektedir. Şekil 2.10.’da ise çeşitli destek elektrolit ortamlarında, Pt, Hg ve karbon (C) elektrotlar için DKE’ya karşı potansiyel aralıkları verilmektedir.



Şekil 2.9. Voltametri de sıklıkla kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması



Şekil 2.10. Farklı destek elektrolit ortamlarında Pt, Hg ve C elektrotlar için çalışılan potansiyel aralıkları

### 2.3.2. Cıva elektrot

Cıva elektrotlar hidrojen iyonunun indirgenmesine karşı gösterdiği aşırı gerilimden dolayı katı elektrotlara göre nispeten daha geniş bir katodik potansiyel aralığına sahiptirler. Ayrıca cıva, yüzeyinin kolayca yenilenebilir ve pürüzsüz olmasından dolayı, elektrot materyali olarak iyi bir seçimdir. Böylelikle cıva aynı geometrik yapıda ve aktif yüzeyler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Cıva elektrotların birkaç çeşidi vardır. Damlayan Cıva Elektrot (DME, dropping mercury electrode), Asılı Duran Cıva Damlası Elektrot

(HMDE, hanging mercury drop electrode) ve Cıva Film Elektrot (MFE, mercury film electrode) en çok kullanılan cıva içerikli (amalgam) elektrot tipleridir [30].

Cıva elektrotlar, polarografi tekniğinde oldukça büyük önem taşımaya karşın bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Özellikle damlayan cıva elektrodun en büyük dezavantajı, cıvanın kolayca yükseltgenabilir özelliğe sahip olmasıdır ki bu özelliğinden dolayı cıvanın anot olarak kullanılması pek tercih edilen bir durum değildir. +400 mV'dan daha yüksek potansiyellerde meydana gelen cıva(I) oluşumu, diğer yükseltgenebilir türlerin dalgalarını örten büyük bir dalga oluşturur. Ortamda cıva(I) ile kompleks ya da çökelek oluşturan türler bulunuyorsa, bu duruma daha düşük potansiyellerde rastlanır. Damlayan cıva elektrodun diğer bir dezavantajı ise duyarlılığı yaklaşık  $10^{-5}$  M'a sınırlayan kapasitif akım veya diğer adıyla yüklenme akımıdır. Daha düşük derişimlerde, meydana gelen kapasitif akım, difüzyon akımını geçebilir. Bu da difüzyon akımının doğru bir şekilde analiz edilmesine engel olur.

Bunların dışında damlayan cıva elektrot kapillerinin tıkanmasından dolayı çalışmayabilir. Cıvanın zehirli etki göstermesinden dolayı cıva elektrotların kullanımı gittikçe sınırlanmaktadır ve alternatif olarak kullanılacak elektrot arayışları devam etmektedir [31].

### 2.3.3. Katı elektrotlar

Cıva elektrotların anodik potansiyel aralığında çalışmasının sınırlı olmasından dolayı oksitlenebilme özelliğine sahip olan bileşiklerin analizi zordur. Bu durum daha geniş anodik potansiyel aralığında çalışılabilen katı elektrotları gün yüzüne çıkarmaktadır. Özellikle platin ve altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller çalışma elektrodu olarak kullanılmasının yanı sıra gümüş, nikel ve bakır elektrotlar da bazı özel durumlarda kullanılabilir. Elektrodun çalışma performansını arttırabilmek ve tekrarlanabilirliğini sağlayabilmek adına elektrotlar kullanılmadan önce bazı ön işlemlere tabi tutulurlar. Ön işlemler elektrodun yapıldığı malzemeye özgüdür.

Elektrot yüzeyinin mekanik olarak temizlenmesi, parlatılması ve potansiyel tarama işlemleri metal elektrotlar ve karbon esaslı elektrotların aktivasyonunu arttırmak için yapılan ön işlemlerdir. Cıva elektrotların aksine, katı elektrotlarda elektrokimyasal aktiviteye sahip heterojen yüzeyler bulunmaktadır. Yüzeyin heterojen olması homojen

yüzeylerden beklenen davranışlardan sapmaya neden olur. Katı elektrotlar yalıtkan bir tüpün içine gömülmüş kısa silindirik bir çubuk şeklinde yapılırlar. Sabit veya döner elektrot olarak kullanılabilenler ise daha çok düzlemsel diskler şeklindedirler. Ancak elektrot malzemesi ile uç arasında oluşabilecek aşınma ve çatlaklardan kaçınılmalıdır.

Altın (Au) ve platin (Pt) elektrotlar soy metaller arasından en geniş kullanım alanına sahip olan katı metal elektrotlardır. Bu elektrotlar uygun elektron transfer kinetiğine sahiptir. Anodik potansiyel aralıkları oldukça geniş fakat hidrojen aşırı gerilimleri düşüktür. Zemin akımının yüksek olması yüzey oksidasyonu veya adsorplanmış hidrojen tabakası oluşumuyla açıklanabilir. Bazı filmler tekrarlanabilirliğin yok olması halinde elektrot reaksiyon kinetiğini fazlaca değiştirebilir. Altın ve platin elektrotlar karşılaştırıldığında altın elektrodun platin elektroda göre daha inert olduğu görülmüştür. Platin, karbon ve camsı karbon elektrotlar doğrudan kullanıldığı gibi modifiye edilerek de kullanılabilirler [30].

#### **2.3.4. Dönen elektrotlar**

Dönen elektrotlar; dönen disk ve halka-disk elektrotlar diye ikiye ayrılır. Genellikle platin ya da camsı karbondan yapılmalarına rağmen, zaman zaman diğer katı elektrotlar da doğrudan veya cıva ile kaplanarak kullanılabilir.

Dönen disk elektrotlarda elektrot yüzeyine madde taşınması konvektif difüzyon yoluyla sağlandığından durgun elektrotlara göre daha büyük bir akım elde edilir. Bu yüzden, bu tür elektrotlarla yapılan analizlerde duyarlık çok daha yüksektir.

Halka-disk elektrotlar, ortadaki disk ve bu diskten elektriksel olarak yalıtılmış, belli bir uzaklıktaki halka şeklinde ikinci bir elektrottan meydana gelirler. Bu elektrot ikilisi kullanıldığında, disk elektrotta elektrokimyasal olarak oluşan tür, elektrodun dönme hareketiyle birlikte halka elektroda doğru taşınır [32].

#### **2.3.5. Modifiye elektrotlar**

Elektrodun modifikasyonu, elektrot yüzeyine bir reaktifin çeşitli etkiler sonucunda tutturulması ile elektrot yüzeye reaktifin davranışının kazandırılması veya elektroda analite karşı seçicilik ve duyarlılık kazandırılması düşüncesine dayanmaktadır. Bu yöntemle yeni

elektrot yüzeyleri oluşturulabilmekte ve pek çok elektro analitik problem çözülebilmekte, yeni analitik uygulama ve sensör çalışmalarının geliştirilmesi mümkün olabilmektedir. Elektrot yüzeylerinin modifiye edilmesi ile birlikte elektrotların seçiciliği ve duyarlılığı da artmaktadır. Modifikasyon ve modifikasyon işleminde kullanılan elektrotlardan bir sonraki bölümde detaylı olarak bahsedilecektir.

#### **2.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)**

Dönüşümlü voltametrde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel belirli bir başlangıç potansiyelinden, bir dönüş potansiyeline kadar doğrusal olarak (belirli bir tarama hızıyla) artırılır. Dönüş potansiyeline ulaşıldığında hiç beklenmeden, potansiyel ilk tarama yönüne ters yönde yine doğrusal olarak, başlangıç potansiyeli veya farklı bir potansiyele azaltılır. Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabilir veya çalışmanın şekline bağlı olarak farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki taramalar birçok kez de tekrar edilebilir [28].

Dönüşümlü voltametri, kantitatif çalışmalarda nadiren tercih edilmesine rağmen, redoks reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasında, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin kararlılığının belirlenmesinde, modifiye yüzeylerin elde edilmesinde ve bu yüzeylerin çeşitli redoks problemleri ile karakterizasyonunda yaygın bir kullanıma sahiptir. Bu teknikte, tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişimleri incelenerek olayın adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı belirlenir, elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı, şayet varsa büyüklükleri belirlenebilir [29].

##### **2.4.1 Puls yöntemleri**

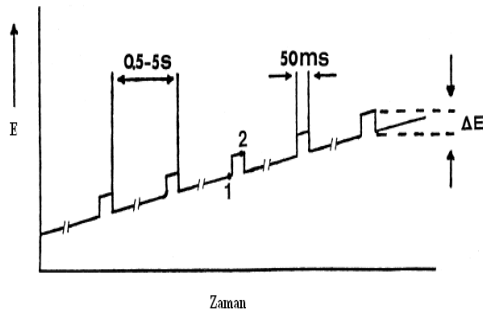
Voltametrde sıkça kullanılan puls yöntemleri genel olarak normal puls voltametrisi (NPV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) olarak bilinmektedir. Voltametrik puls yöntemlerinin sağladığı avantaj, akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın oldukça küçük olmasıdır. Bu nedenle sinyal/gürültü oranı düşürülmüş ve böylece  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  M derişimlerde analizi mümkün kılmıştır.

### 2.4.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi

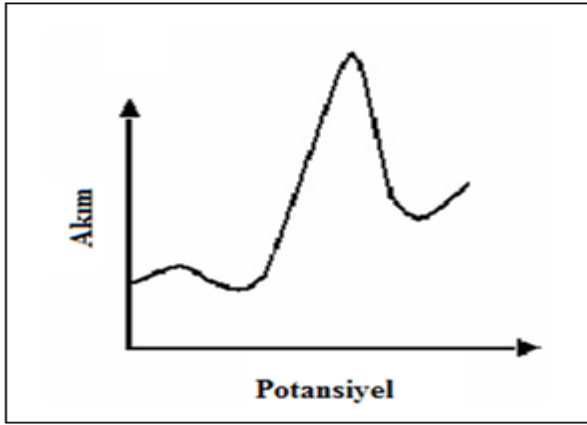
DPV, eser seviyedeki organik ve inorganik türlerin tayininde kullanılan faydalı bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli, çalışma elektroduna uygulanan ve doğrusal olarak artan potansiyel üzerine, sabit büyüklükte pulslar uygulanmasına dayanır (Şekil 2.11). Akım pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek her iki akımın farkı alınır. Bu akım farkı [ $\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$ ] ise, çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Diferansiyel puls voltamogramlarında oluşan pik akımlarının yüksekliği, analit derişimleri ile doğru orantılı olarak değişir. Pik potansiyeli ( $E_p$ ) yarı dalga potansiyeli etrafında gözlenir ve tayin edilecek türlerin tanınmasında kullanılır. Her bir analit için yarı dalga potansiyeli,

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

eşitliği ile verilir. Burada  $\Delta E$ , puls genliğini ifade eder. İndirgenme-yükseltgenme potansiyellerinin yakın olduğunda birbirinden ayrılması zorlaşır fakat uygun puls genliği ve potansiyel tarama hızı seçilerek, 50 mV'a kadar birbirinden ayırma sağlanabilir (Şekil 2.12) [29].



Şekil 2.11. DPV için uyarma sinyal grafiği



Şekil 2.12. DPV'ye ait voltamogram

Voltamogramlar üzerinde değerlendirme yaparken pik potansiyel ve pik akımlarına ek olarak pik genişlikleri de önemlidir. Pik genişliği,

$$W_{1/2} = 3,52RT/nF \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.2'ye göre, 25 °C'de  $n=1$  için pik genişliği 30,1 mV'a karşılık gelir.

#### 2.4.3. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çözücü ve destek elektrolitler

Elektrokimyasal çalışmalara başlarken ilk olarak en uygun çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi önemlidir. Çözücülerde aranan en temel özellik dielektrik sabitinin küçük olmasıdır. Buna ek olarak seçilecek çözücünün elektrokimyasal ve kimyasal açıdan inert olması, çözme gücünün yüksek olması, kolay bulunabilmesi gibi özelliklere de sahip olması istenir. Polaritesi düşük olan çözücüler de tercih edilebilir. Ancak ortamın iletkenliğini ve elektroaktif maddenin sadece difüzyon aracılığıyla taşınmasını sağlamak amacıyla ortama bir miktar destek elektrolit eklenir. Susuz ortam için dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF) ve asetonitril (MeCN) en çok tercih edilen organik çözücülerdendir. DMSO herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmadan kullanılan bir organik çözücüdür. MeCN, dielektrik sabiti 37,5 olan, yüksek iletkenliğe sahip, çoğu polar organik bileşikler ve hatta bazı inorganik tuzları da çözebilen oldukça güçlü bir çözücüdür. MeCN'nin özellikle katı elektrotlar için çalışma aralığı da oldukça geniştir. DMF ise toksik ve reaktif bir çözücüdür aynı zamanda analizi yapılan bileşiklerle reaksiyona girebilir. Bunlara ek olarak sıvı çalışma aralığı MeCN ve DMSO'ya kıyasla



yeterince geniş değildir. Bu nedenle DMSO ve MeCN, DMF'ye göre daha uygun çözücülerdir.

Organik çözücüler kullanıldığında destek elektrolit olarak iyi çözünen tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEATFB), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB), tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) ve lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>) gibi alkilamonyum tuzları, floroborat veya perklorat gibi inert anyonlar tercih edilir.

Bu çözücü ve tuzlar referans elektrodu Ag/AgNO<sub>3</sub> olan susuz deney ortamlarında kullanılmaktadır.

İnorganik maddeler için ise genellikle su, asitler, bazlar ve alkoller tercih edilen çözücülerdendir. Şekil 2.10'da verilen çözücüler referans elektrodu Ag / AgCl olan sulu deney ortamlarında kullanılmaktadır.

## **2.5. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu**

### **2.5.1. Modifikasyon**

Karbon, altın, platin gibi birçok elektrot yüzeylerini kaplayarak; farklı özelliklere sahip, daha kararlı, daha seçici ve daha duyarlı elektrotlar elde etme metoduna modifikasyon, modifikasyon işlemi sonrasında elde edilen elektroda ise modifiye elektrot adı verilir. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler ya kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle biriktirilir. Bu birikme sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka oluşturabildikleri gibi daha önce yüzeyde var olan bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Bu sayede elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunar ve aynı zamanda seçimlilik, daha yüksek duyarlılık ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir.

Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrodun iletkenliğini artırması veya kaybettirmemesi gerekir. Bu nedenle ya modifiye edici madde iletken olmalı ya da elektrot iletken özelliğini kaybetmeyecek biçimde kaplanmalıdır. Modifikasyon işleminde kullanılan malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak çoğunlukla polimerler, inorganik madde olarak ise ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri tercih

edilir. Modifikasyonda kullanılan malzemeler korozyondan korunma ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [33,34,35].

Yüzeyde meydana gelen değişiklikler dolayısıyla, farklı duyarlığa sahip cihazlar tercih edilebilir. Modifiye olmuş elektrotların analitik uygulamalarda kullanıldığı birçok avantajı vardır. Bunlar;

- Modifikasyon işleminde tercih edilebilecek kimyasal maddeler neredeyse sınırsızdır.
- Elektrot yüzeyi farklı moleküllerle kaplanarak elektron aktarım hızı amaca uygun olarak artırma ya da azaltma yönünde değiştirilebilir.
- Belirli türlere karşı duyarlılığı yüksek yüzeyler geliştirilebilir.
- Korozyona veya dış faktörlere karşı çok daha dayanıklı yüzeyler geliştirilebilir.
- Yüzey modifikasyonu kullanılarak elektron aktarım mekanizması açıklanabilir [34,35].

Bir karbon, bir metal, bir yarı iletken, bir iletken polimer, bir nanomateryal gibi elektriksel iletkenliği olan malzemeler elektrot malzemesi olarak tercih edilebilir. Fakat bir elektrodun elektriksel iletkenliğinin iyi olmasının yanı sıra aşağıdaki özelliklere de sahip olması istenir:

- Korozyona ve temas halinde bulunduğu çözelti ortamından gelen kimyasal etkilere karşı dirençli olmalıdır.
- Mekanik olarak kararlı olmalıdır.
- Modifikasyon işleminde kullanılacak bileşiklerin elektrot yüzeyine bağlanması kovalent bağlarla olacaksa elektrot bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır.

Elektrot malzemesi olarak karbonun pek çok çeşidi tercih edilebilir. Tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit, toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı karbon en sık tercih edilenlerdir.

Pt ve Au hem inert hem de kimyasal ve mekanik anlamda kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı elektrot materyali olarak daha çok tercih edilir.

### Modifikasyon yöntemleri

İstenilen amaca ve sağlanabilecek şartlara uygun olacak şekilde modifiye yüzeyler pek çok şekilde hazırlanabilir. Bu amaçla modifikasyon işleminde çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlar;

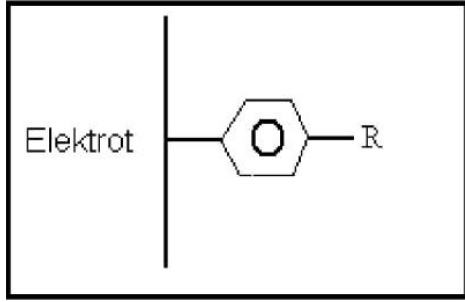
- Elektrokimyasal indirgenme (diazonyum tuzu indirgenmesi),
- Elektrokimyasal yükseltgenme (Amin, alkol yükseltgenmesi),
- Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM),
- Langmuir-Blodgett (LB) yüzeyler,
- Karbon nanotüp (CNT) modifikasyonu,
- Metal nanoparçacık ve çekirdek-kabuk (CS) nanokristal modifikasyonu,
- Kimyasal modifikasyon,
- Plazma,
- İyon bombardımanı

şeklinde sıralanabilir. Aşağıda bu yöntemlerden bazılarını kısaca değinilmiştir [33, 34] .

Kendiliğinden oluşan tek tabaka (SAM) ve Langmuir–Blodgett (LB) yöntemleri ile katı elektrotların yüzeylerine uygun moleküller tek tabaka veya çoklu tabakalar şeklinde tutturulabilir. Kendiliğinden oluşan tek tabaka ve Langmuir–Blodgett filmleri, organik bir maddenin çözeltisine katı bir elektrodun daldırılmasıyla basit bir şekilde hazırlanabilmektedir. Altın elektrot yüzeyine alkan tiyollerin tutturulmasını bu duruma örnek olarak verilebiliriz. Sülfür, 20-35 kcal/mol aralığındaki bağlanma enerjisinden dolayı altın substrata özel bir eğilim gösterir. Alkil tiyoller altın haricinde gümüş, bakır, palladyum ve platin gibi birçok metal yüzeyinde de kolayca birikebilmektedirler. Alkil karboksilatlar ise alüminyum ve mika gibi çeşitli yüzeylere karşı eğilim gösterirler [36 ,37]

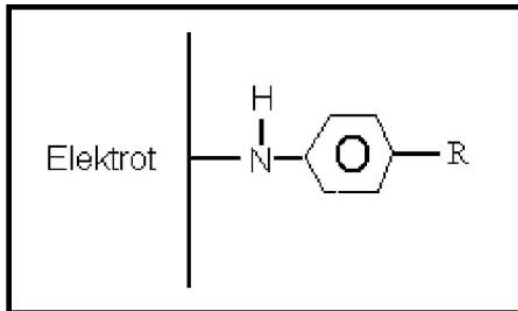
Modifikasyon işleminde yaygın olarak tercih edilen yöntemlerden biri de diazonum tuzunun indirgenmesidir. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyon işleminde öncelikle amin grubu bağlı bir molekülün diazonum tuzu hazırlanır. Bu sentez sırasında en çok dikkat edilmesi gereken nokta, sıcaklığın 0° C'tan düşük olmasıdır. Daha sonra oluşturulan diazonum tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözeltide bir aril radikali oluşturulur ve bu radikaller elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanır. Sentezlenen diazonum tuzuyla

elektrodun modifikasyonu susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilir ve şekil 2.13’de görüldüğü gibi yeni bir yüzey elde edilir. Modifikasyon genellikle çok döngülü olarak yapılır. Çünkü ilk döngüde tam olarak kaplanma sağlanmayabilir, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve nihai olarak modifiye elektrot adını alır. Farklı diazonyum tuzları kullanılarak istenen özellikte yeni elektrot yüzeyleri oluşturulabilir.



Şekil 2.13. Diazonyum tuzu indirgenmesiyle elde edilen yeni elektrot yüzeyi

Amin yükseltgenmesi kullanılarak yapılan elektrot modifikasyonu, camı karbon, platin veya altın gibi metal bir çalışma elektroduna amin grubu bağlı bir molekülün dönüşümlü voltametri tekniği ile sulu ortamda çalışılmasıyla elde edilmiştir. Bu yöntem kullanılarak elde edilen elektrot yüzeyi şekil 2.14’deki gibidir. Dönüşümlü voltametride anodik tarama yapılarak amin bileşiğinin pozitif tarama piki voltamogramda gözlemlenmektedir. Molekül amin yükseltgenmesi yöntemi ile elektrot yüzeyine ilk taramada bağlanır, daha sonraki döngülerde ise pik gözlenmez. Fakat çoklu taramada pik gözlenmese bile, döngü sayısı artıkça elektrot yüzeyinde çoklu tabakalar oluşabilir.

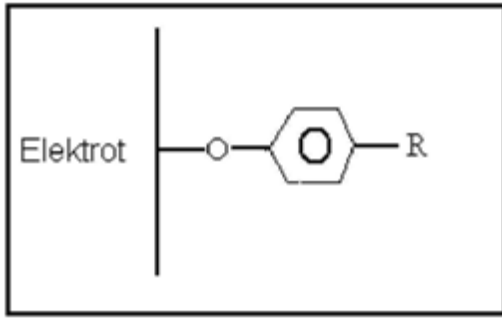


Şekil 2.14. Amin yükseltgenmesi yöntemi ile modifiye edilen elektrot yüzeyi

Amin yükseltgenmesi ve diazonyum tuzu indirgenmesiyle modifikasyon işlemiyle elde edilen elektrotlar karşılaştırıldığında; amin yükseltgenmesi ile modifiye edilen elektrodun diğeri kadar kararlı olmadığı gözlemlenmektedir. Bu sebeple amin yükseltgenmesi ile

modifiye edilen elektrodun modifikasyon işleminden hemen sonra kullanılması gerekir, çünkü uzun raf ömrü göstermemektedir.

Alkol yükseltgenmesi ile elektrot modifikasyonu, hidroksil grubu bağlı bir molekülün dönüşümlü voltametri tekniği ile sulu ortamda platin, altın, camı karbon gibi bir çalışma elektrodunun yüzeyine tutturulması işlemidir. İşlem sonucunda elde edilen yüzey şekil 2.15'deki gibidir.



Şekil 2.15. Alkol modifikasyonu ile elde edilen elektrot yüzeyi

Modifikasyon işleminin yapıldığı yöntem ne olursa olsun, modifikasyonu yapılan elektrodun kullanıldığı alanlarda genişleme sağlar [29,36,37,38].

### 2.5.2. Yüzey karakterizasyon yöntemleri

Karakterizasyon, modifikasyon işleminden önce ve sonra olmak üzere yüzeyin özelliklerini karşılaştırmak suretiyle ikisi arasındaki benzerlik ve farklılıkları ortaya koymak amacıyla yapılır. Karakterizasyon yöntemleri bize modifiye edilen elektrot yüzeyi ile ilgili, elektroaktiflik, iletkenlik, elektron transfer hızı, homojenlik, seçicilik, duyarlılık, pürüzlülük, hidrofilik-hidrofobik karakter, yüzeydeki fonksiyonel gruplar gibi önemli konularda bilgiler verir.

En çok tercih edilen yüzey karakterizasyon yöntemleri;

- Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri
- Spektroskopik karakterizasyon teknikleri
- Mikroskopik teknikler şeklinde sınıflandırılabilir. Bu tekniklere aşağıda kısaca değinilmiştir.

### Elektrokimyasal yöntemler

Modifiye edilmemiş yüzey ile modifiye edilmiş yüzey arasındaki farklılıklar elektrokimyasal yöntemler ile basit ve hızlı bir şekilde belirlenebilir. Bu amaçla kullanılan en önemli elektrokimyasal yüzey karakterizasyon teknikleri, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal kuartz mikrobals (EQCM) teknikleridir. Aynı zamanda, kronoamperometri, kronokulometri, hidrodinamik voltametri çeşitli polarografik tekniklerde karakterizasyon çalışmalarında kullanılabilmektedir. Hatta korozyon çalışmaları bile ilgili yüzey için bir karakterizasyon yöntemidir.

#### Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri tekniği, elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında kolaylığı ve hızlılığı açısından sıklıkla başvurulmuş bir yöntemdir. Bu yöntem modifiye edilen yüzeyin iletkenliği, elektroaktifliği ile ilgili bilgi verir. Ayrıca daha önce ayrıntılı olarak bahsettiğimiz gibi, elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı, difüzyon katsayısı, aktarılan elektron sayısı gibi pek çok bilgiye de bu teknik ile ulaşılabilir.

Dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonda, askorbik asit, dopamin, ferrosen, hekzasiyanoferrat(III) ( $K_3[Fe(CN)]_6$ ) gibi elektrot yüzeyinde hızlı elektron transferinde bulunabilen redoks çiftleri kullanılır ve yalın elektrot ile modifikasyon işlemine tabii tutulmuş kaplı elektrodun CV voltamogramları karşılaştırılarak elektron transfer hızları hakkında bilgi edinilir [39,40].

#### Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), frekans değişimine bağlı olarak elde edilen yüzeyin yapısı ve yüzeyin oluşum aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi veren oldukça hassas bir tekniktir. Bu tekniğin en önemli avantajı, ölçüm esnasında denge halinin bozulmamasıdır. Çünkü sabit potansiyelde doğru bir akım uygulanan sisteme, düşük genlikli bir alternatif akım sinyali verilerek sistemin elektrokimyasal davranışının ölçülmesi ile sistem denge durumundan fazla uzaklaşmamaktadır. Voltametrik tekniklerde ise, elektrokimyasal sisteme bir sinyal gönderilip, cevap ölçüldüğü

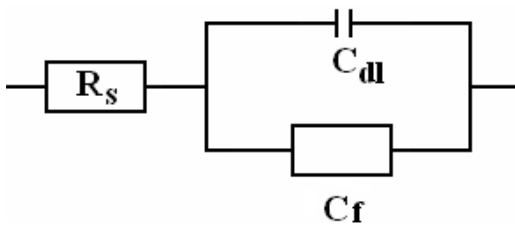
için çoğunda denge durumu bozulur. Bir diğer avantajı ise, düşük genlikli bir potansiyel uygulandığı için modifiye edilen elektrot yüzeyindeki moleküllerin zarar görmeden karakterize edilmesinin sağlanmasıdır. CV tekniği ile karakterizasyon işleminde geniş bir potansiyel aralığı kullanıldığından dolayı yüzeyin zarar görme riski vardır [29].

İmpedans temel olarak yüksek frekanslar uygulandığında meydana gelen kapasitif ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, elektrik akımına devre elemanının karşı koymasındır. İmpedans da direnç gibi elektrik akımına karşı devrenin gösterdiği direnç ile ölçülen bir değerdir. Ancak impedansı direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandıramayız.

EIS deney sonuçlarının doğruluğu, denk olabileceği düşünülen bir elektrik devresi ile özdeşleştirilerek kontrol edilir. Devre modellerinde bulunan başlıca devre elemanları Şunlardır:

- Dirençler (Örnek; hücre içerisindeki çözelti direnci)
- Kapasitörler
- İndüktörler

EIS’de en basit devre Randles devresidir. Randles devresi çözelti direnci ( $R_s$ ), bir çift tabaka kapasitörü ( $C_{dl}$ ) ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitöründen ( $C_f$ ) oluşmaktadır. Şekil 2.16’da Randles devresi görülmektedir.



Şekil 2.16. Randles devresinin şematik görünümü

EIS biyosensörlerde, biyolojik sistemlerde, metal kaplama çalışmalarında, bataryalarda, korozyon çalışmalarında, iletken ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, yarı iletken elektrotlarda kullanılmaktadır. EIS ölçümleri sayesinde bir sistemin ara yüzeylerindeki statik özellikler, dielektrik sabitleri,

iletkenlik, yük transfer ya da adsorpsiyon olaylarındaki dinamik değişimler hakkında nicel bilgi elde etmek mümkün olabilmektedir [29,39].

### Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler

Bu tekniklerde de tıpkı elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinde olduğu gibi yalın yüzey ile modifiye edilmiş yüzey arasında bir karşılaştırma yapılır. Önemli spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon teknikleri arasında şunlar vardır:

- X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS / ESCA)
- İnfrared ve Raman spektroskopileri
- Elipsometri
- Temas açısı ölçümü
- Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM/STM)
- Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

### X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılan spektroskopi tekniklerinden bir tanesidir. XPS yöntemi, numunenin atomik bileşimi, incelenen elementin bileşik yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgiler verir. Atoma düşük vakum altında ( $10^{-8} - 10^{-9}$  torr)  $h\nu$  enerjili monokromatik X-ışını demeti gönderilir ve atomun bağlanma enerjisi ( $E_b$ ) seviyesindeki K kabuklarından bir elektronu koparır.



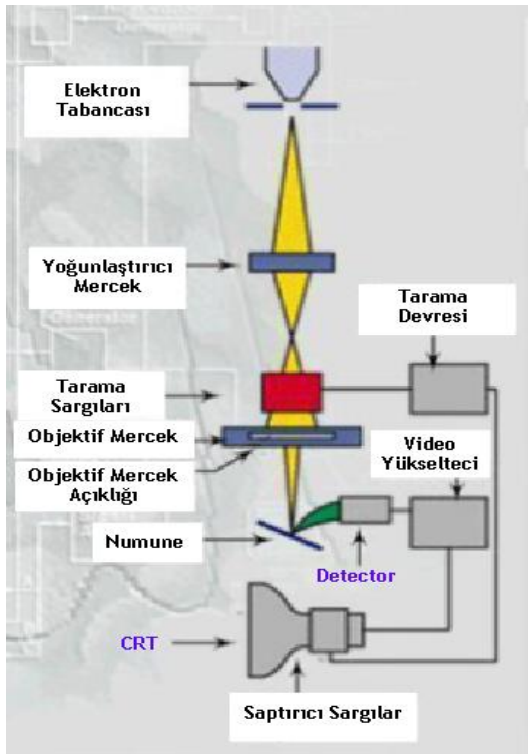
Fırlatılan elektronlar atomların iç orbitallerinden koparıldığı için pozitif yük ile yüklü uyarılmış atomlar oluşur ( $M^{+*}$ ). Yayınlanan elektronların enerjisi spektrometre ile ölçülerek, bağlanma enerjisi  $E_b = h\nu - E_k - w$  eşitliği ile hesaplanır. Bağlantıdaki  $w$ , spektrometrenin iş fonksiyonu ve elektronun oluşturulup, ölçüldüğü elektrostatik ortamdaki düzeltme faktörüdür. Hesaplanan bağlanma enerjileri elektronun yayınlandığı atomdan atoma değişen karakteristik bir değerdir.  $E_b$  değerleri -1500 eV ile +1500 eV



arasında değişmektedir. Her elementin elektronları için bu değerler önceden belirlenmiş olup, kalitatif analizlerde bu değerler kullanılır [40] .

### Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

İnsan gözü ile çok ince ayrıntıları görebilme olanağı kısıtlıdır. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile üzerinde işlemler ve analizlerin yapılabildiği cihazlar geliştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) bu amaca yönelik geliştirilen cihazlardan bir tanesidir. SEM’de görüntü elde etmek için, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır. Elektron demetinin numune yüzeyini taraması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucu meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanıp, sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar monitörüne verilmektedir. Şekil 2.17’de görüldüğü gibi taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 2.17. SEM' in şematik yapısı

Optik kolon kısmında elektron demetini gönderen elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilim uygulanan anot plakası, ince elektron demeti oluşturmak için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numuneyi taraması için tarama bobinleri bulunmaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini incelterek numune üzerine odaklamaktadır. Optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa arasında vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune arasındaki girişim sonucu oluşan ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [41].

### 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tannik asit ile ilgili nicel analizleri içeren kaynak araştırması aşağıdaki gibidir.

Xu ve diğerleri sırasıyla gözenekli olarak adlandırılan karbon pasta elektrot (PPCPE), polipirol modifiyeli karbon pasta elektrot (PCPE), SBA-15 modifiyeli karbon pasta elektrot (SBA-MCPE) ve karbon pasta elektrot (CPE) ile aynı şartlar altında tannik asidin elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Test edilen tüm elektrotların arasından en yüksek duyarlık PPCPE de gözlemlenmiştir. PPCPE de gözlenebilme sınırı  $0,01 \mu\text{M}$  olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değer CPE’de gözlenenden 10 kat, PCPE ya da SBA-MCPE’de gözlenenden ise 5 kat daha düşüktür. PPCPE korunması kolaydır ve tekrar kullanılabilirliği iyidir aynı zamanda tannik asit tayininde elektrokimyasal açıdan iyi bir elektrottur [21].

Raj ve diğerleri tannik asit tayini için sulu ortamda 4-amino-6-hidroksi-2-merkaptoprimidin kaplı altın nanopartiküllerin (AHMP-AuNPs) sentezi ve onların (3-merkaptopropil) trimetoksilan (MPTS) jel çözeltisi ile modifiye olmuş elektrodun indiyum kalay oksit üzerindeki hareketsizliğini incelemişlerdir. ITO/MPTS/AHMP-AuNPs da yapılan ferrosiyanürün heterojen elektron transfer hız sabiti (ket)  $1,14 \times 10^{-7} \text{ m/s}$  olarak bulunmuştur. Bu değer ITO/MPTS ( $4,94 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ ) ve yalın ITO ( $8,79 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ ) elektrotlarından elde edilen değerlerden oldukça fazladır ve bu da AuNPs elektrodunda elektron transfer reaksiyonunun daha hızlı olduğunu göstermektedir. Dahası, ITO/MPTS/AHMP-AuNPs elektrodu yalın ITO elektroda kıyasla tannik asidin yükseltgenmesine karşı elektrokatalitik aktivite açısından mükemmellik gösterir. Aynı zamanda heterojen hız sabiti AuNPs modifiye elektrodu ( $7,35 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ ) yalın ITO elektrottan ( $5,45 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ ) daha yüksek elde edildiği anlaşılmaktadır. Amperometri metodu kullanılarak  $20 \text{ nmol/L}$  TA’nın tayini yapılabilmektedir. Mevcut metodun uygulanması ticari bira örneklerindeki TA’nın derişimi belirlenerek gösterilmiştir [24].

Vu ve diğerleri anodik sıyırma diferansiyel puls voltametrisi kullanılarak önceden hazırlanmış grafit kalem elektrot (Pre-PGE) ile tannik asit tayini yapmışlardır. En uygun şartlar altında voltametri cihazından elde edilen akımlar tannik asidin derişimi ile doğrusallık göstermektedir. Tannik asit tayini için elde edilen kalibrasyon eğrisi  $5,0 - 500 \times 10^{-9} \text{ M}$  derişim aralığındadır. Gözlenebilme sınırı  $1,5 \times 10^{-9} \text{ M}$  olarak bulunmuştur. Pre-

PGE ile belirlenen içecek örneklerindeki tannik asit içeriği spektrofotometrik metotlarla elde edilen sonuçlarla uyumluluk göstermektedir [42].

Lau ve diğerleri 20 dakikada 80°C’de tanninler ile Fe(II), Fe(III) n arasında gerçekleşen indirgenme reaksiyonuna bağlı olarak bira ve çayda tanninlerin tayin edilebilmesi için basit ve kesinliği yüksek spektrofotometrik metot önermişlerdir. Daha sonra F(II) pH 4,4’de 1,10-fenantrolin ile reaksiyona girerek renkli bir kompleks oluşturur. % 9,45 tanen içeren çay numunelerinde tanenlerin belirlenmesindeki duyarlılık %1,8 olarak bulunmuştur. ay ve bira numunelerinde yaygın olarak bulunan içeriklerin birçoğu tayin ile girişim göstermemektedir. Bazı ay ve bira örnekleri önerilen metot kullanılarak tannik asidin tayini yapılmıştır [25] .

Coomans ve diğerleri atomik absorpsiyon spektrometri ve bakır(Cu) iyon seçici elektrot ile aydaki tanenleri belirlemek için farklı alternatifler ele almışlardır. Metot bakır asetat ile tanenler arasında gerçekleştirilen çökme tepkimesine bağlıdır. Metodun izlenmesi ardarda  adımıyla yürütülür; sulu ortamda bakır iyonunun tayini (1), sulu ortamda tannik asidin tayini (2) ve çayda tanenlerin tayini (3). Çayda tanenlerin tayini için iki işlem önerilmiştir. Bunlar ay numunesi aşırı Cu<sup>2+</sup> muamele edilerek doğrudan potansiyometrik yöntemle daha sonra ise AAS ile analiz ederek tayin gerçekleştirilebilir. [43].

Wan ve diğerleri tannik asidin voltametrik davranışını incelemek için tek duvarlı karbon nanotüp modifiyeli camsı karbon elektrot ile dönüşümlü voltametriği tekniğini kullanarak analiz yapmışlardır. pH 4,0’da 0,1 M fosfat tamponunda TA nın modifiye elektrot üzerinde yaklaşık 0,42 V (vs.DKE) civarında keskin bir yükseltgenme piki grlmektedir. TA nın vereceği akım değerlerini etkileyen çözeltinin pH sı, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli gibi parametreler TA tayini için optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında, TA nın 5,0x10<sup>-8</sup>– 1,0x10<sup>-6</sup> M aralığındaki derişim miktarlarıyla TA ya ait pik akımı doğrusal olarak değişir. 180 s biriktirme sresinden sonra TA için en düşük belirlenebilen derişim 8,0 x 10<sup>-9</sup> M dır. Bu metot ardışık bir şekilde önce çayda daha sonra birada TA analizi için uygulanmıştır [26].

Wei ve diğerleri Peter Stockwell tannik asit analizi için hızlı, basit ve duyarlı bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntem otomatik referans enjeksiyon analiziyle renklendirilmiş tabakhane sularında TA analizi yapabilmek için geliştirilmiştir. pH’12,38 olan bazik

çözeltide fosfotungstik asit ile tannik asit arasında indirgenme reaksiyonundan oluşan mavi bileşiğe bağlı olarak analiz yapılır. Mavi bileşiğin davranışları 760 nm de maksimum adsorpsiyon piki veren tannik asidin içeriği ile doğru orantılıdır. Veriler optimum deney şartları altında elde edilmiştir. Önerilen metodun doğrusal aralığı  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  ile  $80 \text{ mg L}^{-1}$  arasındadır ve gözlemlenebilme sınırı  $0,58 \mu\text{g L}^{-1}$  dir. Bu metot başarılı bir şekilde renkli tabakhane sularında tannik asit tayinini gerçekleştirmiştir ve elde edilen analitiksel sonuçlar son derece tatminkardır [44] .

Cruz ve diğerleri tannik asit ile Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) gibi ağır metal iyonları arasındaki etkileşimi incelemişlerdir. Tannin maddelerinin metal bağlanması için model olarak bazı voltametrik teknikler ile çalışmışlardır. Aynı zamanda doğal örnekler üzerinde yapılan voltametrik analizlerde böyle bileşiklerin olası etkileri araştırılmıştır. Çalışma dikkate alınan sistemlerden oldukça farklı davranışlar göstermiştir. Cd(II) TA ile kompleks oluşturmamıştır. Pb(II) ve Zn(II) TA ile kararsız kompleksler üretirken Cu (II) ile kararlı bir kompleks oluşturmuştur. Zn(II)-TA ve Pb(II)-TA sistemlerinde komplekslerin relativ difüzyon katsayılarının ve kararlılık sabitlerinin kabaca tahmini mümkün kılınmıştır. Bu değerlerden TA için yakınlık değerleri  $\text{Cd(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Pb(II)}$  sırasıyla artış göstermektedir. Aksine, voltametrik ölçüm sırasında Cu(I)'in muhtemel kararlılığından dolayı TA ile Cu(II) arasında gerçekleşen kompleksleşmenin nicel tayini engellenmiştir [45].



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Kullanılan Cihazlar

#### 4.1.1. Voltametri cihazı

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleriyle yapılan çalışmalar için Bioanalytical Systems (BAS) firmasının (USA) Epsilon Basic Plus model Potentiostat/Galvanostat elektrokimyasal analizörü kullanılmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarında, CH-Instrument firmasının (USA) CHI 660 B model elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır.

#### 4.1.2. Spektroskopi cihazı

Absorpsiyon spektrumları ve absorbans değerleri, SHIMADZU UVmini-1240 Ultra Viyole (UV)–Görünür Bölge (GB) Spektrofotometresi ile alınmıştır.

#### 4.1.3. Elektrokimyasal hücre ve kullanılan elektrotlar

Elektrokimyasal ölçümler üçlü elektrot sistemi kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE) ve grafit elektrotlar, referans elektrot olarak sulu ortamda doygun KCl/Ag/AgCl (doygun) elektrot, susuz ortamda Ag/AgNO<sub>3</sub> elektrot ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.



Resim 4.1. Camsı karbon elektrot



Resim 4.2. Ag/AgCl referans elektrot



Resim 4.3. Karşıt elektrot (Platin tel)

#### 4.1.4. Kullanılan çalışma elektrodunun temizlenmesi

Voltametrik deneylerde katı elektrotlar kullanılırken çalışma elektrodunun temiz olması; pik akımında azalma, pik potansiyelinde kayma meydana gelmemesi, sonuçların doğru, güvenilir ve tekrarlanabilir çıkması açısından oldukça önemlidir. Çalışma elektrodunun temizlenmesi işlemiyle, elektron transferini engelleyen veya geciktiren adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır.

Çalışmalarda elektrodu temizleme işlemi için önce P4000'lik Buehler zımpara kâğıdı kullanılarak elektrot parlatılmıştır. Bu parlatma işleminden sonra, önce 0,3  $\mu\text{m}$  tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile daha sonra ise 0,05  $\mu\text{m}$  tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile elektrot yüzeyi dairesel hareketlerle yapılarak temizlenmiştir. Zımparalanan elektrot, yüzeyinde alümina çözeltisi kalmaması için önce saf suyla, daha sonra ise asetonitril ile ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ve tekrar asetonitrilden geçirilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Katı çalışma elektrotlarıyla yapılan çalışmalarda her ölçümde elektrot yüzeyinde safsızlıklar oluşmaktadır. Laboratuvar ortamında açıkta bırakılan elektrotların yüzeyine gaz molekülleri ve toz tanecikleri absorplanabilir. Bu durum bir sonraki ölçümler için doğru, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlarının alınmasını engellemektedir. Deneylerde her ölçümden önce elektrot yüzeyinde bulunabilecek safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla, çalışma elektrodunun yüzeyi temizlenmiştir.



#### 4.1.5. pH metre

Çalışmada kullanılan tüm çözeltilerin pH'sı Thermo Scientific Orion 4-Star Plus pH/Conductivity Meter ile ölçülmüştür.

#### 4.1.6. Saf su

Çözeltilerin hazırlanmasında, cihaz ve elektrotların temizlenmesinde “Mes medikal firmasına ait Mp minipure dest” mini saf su cihazından elde edilen saf su (18,3 MΩ) kullanılmıştır.

#### 4.1.7. Azot gazı

Su en çok kullanılan çözücüdür. Çalışmada kullanılan çözeltiler ilgili tuzların saf suda çözülmesi yoluyla hazırlandı. Atmosferde bulunan oksijen saf suda belli oranlarda çözünmektedir. Alınan voltamogramlarda oksijenin indirgenmesine ait pikler görülebilir. Bu pikler çalışmalarda, difüzyon akımının yanlış okunması veya pik potansiyellerinin tam olarak belirlenememesi gibi hatalara neden olabilir. Bu yüzden ortamdan suda çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla; deneylere başlamadan önce, çalışma hücresinde inert bir gaz olan %99,99 saflıkta azot gazı saniyede 2-3 kabarcık oluşacak şekilde 4-5 dakika geçirilir.

#### 4.1.8. Kullanılan çözeltiler ve reaktifler

##### Reaktifler ve özellikleri

Analiz boyunca yapılan çalışmalarda çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. Çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon elektrot yüksek kalitede sağlanmıştır.

1. Tannik asit: ( $C_{76}H_{52}O_{46}$ ), 1701,19 g/mol, Merck
2. Hidroklorik asit: (HCl), d=1,19 kg/L; % 37; 36,46 g/mol, Sigma-Aldrich
3. Asetik asit: ( $CH_3COOH$ ), d=1,05 kg/L; %100' lük; 60,05 g/mol, Sigma-Aldrich
4. Fosforik asit: ( $H_3PO_4$ ), d= 1,71 kg/L; 98 g/mol, % 85, Riedel-de Haen
5. Borik asit: ( $H_3BO_3$ ), 61,83 g/mol, Sigma

6. Sodyum hidroksit: (NaOH), 40 g/mol, Sigma-Aldrich
7. Demir(II) sülfat: (FeSO<sub>4</sub>) , 151,91 g/mol, Merck
8. Kurşun(II) nitrat: (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 331,20 g/mol, Merck
9. Çinko nitrat heksahidrat: (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O), 297,4 g/mol, Merck
10. Kadmiyum nitrat tetrahidrat: (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 4 H<sub>2</sub>O), 308,47 g/mol, Sigma-Aldrich
11. Kobalt(II) nitrat heksahidrat: (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O), 291,03 g/mol, Sigma-Aldrich
12. Nikel sülfat heksahidrat: (NiSO<sub>4</sub>. 6 H<sub>2</sub>O), 262,85 g/mol, Sigma-Aldrich
13. Magnezyum nitrat heksahidrat: (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O), 256,41 g/mol, Sigma
14. Mangan(II) sülfat monohidrat: (MnSO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O), 169,02 g/mol, Sigma
15. Bakır(II) nitrat monohidrat: (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O), 232,5 g/mol, Merck
16. Civa(II) nitrat heksahidrat: (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O), 342,62 g/mol, Sigma-Aldrich
17. Baryum klorür dihidrat: (BaCl<sub>2</sub>. 2 H<sub>2</sub>O), 244,263 g/mol, Merck
18. Alüminyum klorür heksahidrat: (AlCl<sub>3</sub>. 6 H<sub>2</sub>O), 241,431 g/mol, Merck
19. Selenyum dioksit: (SeO<sub>2</sub>), 110,959 g/mol, Sigma
20. Sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>), 84,995 g/mol, Sigma-Aldrich
21. Sodyum klorür: (NaCl), 58,44 g/mol, Sigma
22. Sodyum nitrit: (NaNO<sub>2</sub>), 68,99 g/mol, Merck
23. Potasyum klorür: (KCl), 74,55 g/mol, Merck
24. Gallik asit: (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>), 170,12 g/mol, Merck
25. Askorbik asit: (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), 176,12 g/mol, Merck
26. Histaminbihidroklörür: (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>-HCl), 184,07 g/mol, Aldrich
27. Ürik asit: (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), 168,11 g/mol, Merck
28. Dopamin: (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>), 153,18 g/mol, Merck
29. Potasyum ferrisiyanür: (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>), 329,24 g / mol, Merck
30. Ferrosen: (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe), 186,04 g / mol, Merck

#### Çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada, yüzey modifikasyon çalışmasında kullanılan 1-benzoil-3-pirolidin tiyoüre (PrTu) çözeltisi, derişimi  $1,00 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 0,1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEATFB) içeren asetonitril çözeltisinde hazırlanmıştır. Çözünme işleminin tam olarak gerçekleşmesi için hazırlanan çözelti kısa bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

0,01 M Tannik asit stok çözeltisinin hazırlanması:

0,425 g tannik asit tartıldı. 25 mL ölçülü balona alındıktan sonra, bir miktar deiyonize suda ile çözüldü, deiyonize su ile hacim 25 mL' ye tamamlandı.

0,1 M HCl çözeltisi:

% 37'lik  $d=1,19$  g/mL olan HCl çözeltisinden 0,83 mL; 100 mL lik ölçülü balona alındı. Deiyonize su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

0,1 M NaOH çözeltisi:

0,40 g NaOH katısı tartılmış ve deiyonize su ile çözüldükten sonra 100 mL'lik balonda deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M  $H_2PO_4^-$  -  $HPO_4^{2-}$  tamponu:

9,08 g  $KH_2PO_4$  ve 11,87 g  $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$  ayrı ayrı tartılıp, ölçülü balonda deiyonize su ile çözüldükten sonra hacim 1,0 L' ye deiyonize su ile tamamlanmış ve istenilen pH'lara ayarlanmıştır.

1,0 M HAc/NaAc tampon çözeltisi:

57,2 mL derişik asetik asit çözeltisine, deiyonize suyla yıkanmış 6,0 g katı NaOH eklenmiş ve deiyonize su ile ölçülü balonda 1,0 L' ye tamamlanmıştır. Çözelti, seyreltik NaOH ve seyreltik HCl çözeltisiyle uygun pH'lara ayarlanmıştır.

Britton–Robinson tampon çözeltisi (BR tamponu)

Britton–Robinson tampon çözeltisinin hazırlanması için 2,3 mL glasiyel asetik asit, 2,7 mL % 85'lik fosforik asit ve 2,5 g borik asit karıştırılıp deiyonize su ile ölçülü balonda 1,0 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan BR tamponundan 100 mL'lik kısımlar alınıp üzerine 2,0 M NaOH veya 2,0 M HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH'sı istenen değerlere ayarlanmıştır. Bu yöntemle farklı ve geniş pH larda BR tampon çözeltileri hazırlanmıştır.

0,1 M EDTA çözeltisi:

EDTA'nın sodyum tuzundan 100,0 mL lik ölçülü balona 3,7724 g alınmış ve bir miktar deiyonize su eklenerek ısıtmak suretiyle çözülmüştür. Çözünen EDTA çözeltisine 100 ml işaret çizgisine kadar deiyonize su ilave edilmiştir.

Çeşitli iyonların stok çözeltilerinin hazırlanması:

Seyreltik çözeltilerin derişimleri zamanla değışebileceğinden,  $1,00 \times 10^{-3}$  M ve  $1,00 \times 10^{-4}$  M'lık çözeltiler, 0,0100 M lık stok çözeltilerden seyreltme yöntemi ile günlük olarak hazırlanmıştır.

0,01 M  $\text{Fe}^{+2}$  çözeltisi: 0,076 g  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  den tartılıp 50 mL ölçülü balona alındı. Üzerine bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü. 50,0 mL işaret çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlandı.

0,01 M  $\text{Pb}^{+2}$  çözeltisi: 0,331 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Zn}^{+2}$  çözeltisi: 0,1487 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tartılıp ölçülü 50 mL'lik ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Cd}^{+2}$  çözeltisi: 0,308 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Co}^{+2}$  çözeltisi: 0,1455 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tartılıp 50 mL'lik ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Ni}^{+2}$  çözeltisi: 0,066 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Mg}^{+2}$  çözeltisi: 0,128 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tartılıp 50 mL'lik ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve 50 mL işaret çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlandı.

0,01 M  $\text{Mn}^{+2}$  çözeltisi: 0,084 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve 50 mL işaret çizgisine kadar deiyonize su ilave edildi.

0,01 M  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisi: 0,232 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tartılıp 100 mL ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlandı.

0,01 M  $\text{Hg}^{+2}$  çözeltisi: 0,857 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 250 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Ba}^{+2}$  çözeltisi: 0,122 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Al}^{+3}$  çözeltisi: 0,121 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tartılıp 25 mL'lik ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve hacim 25 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Se}^{+4}$  çözeltisi: 0,055 g  $\text{SeO}_4^{-2}$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve işaret çizgisine kadar deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlandı.

0,01 M  $\text{Na}^{+}$  çözeltisi: 0,084 g  $\text{NaNO}_3$  tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve hacim deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,01 M gallik asit çözeltisi: 0,17 g gallik asit tartılıp ölçülü balona alındı. Deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,01 M histamin çözeltisi: 0,18 g histaminbihidroklorür tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve hacim deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,01 M askorbik asit çözeltisi: 0,176 g askorbik asit tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,01 M ürik asit çözeltisi: 0,168 g ürik asit tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve hacim 100 mL işaret çizgisine kadar, deiyonize su ile tamamlandı.

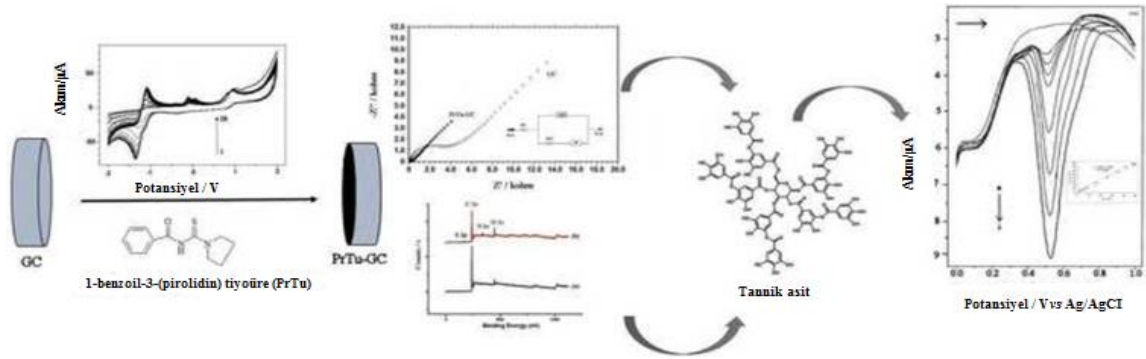
0,01 M dopamin çözeltisi: 0,15 g dopamin tartılıp ölçülü balona alındı. Bir miktar deiyonize su ilave edilerek çözüldü ve hacim 100 mL'ye tamamlandı.

$1,0 \times 10^{-3}$  M potasyum ferrisiyanür çözeltisi: 0,33 g potasyum ferrisiyanür tartılıp ölçülü balona alındı. 0,1 M KCl çözeltisinde çözüldü ve 100 mL'ye tamamlandı.

$1,0 \times 10^{-3}$  M ferrosen çözeltisi: 0,19 g ferrosen tartılıp ölçülü balona alındı. Asetonitril içeren 0,1 M TEATFB çözeltisi ile çözüldü ve hacim 100 mL'ye tamamlandı.

## 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

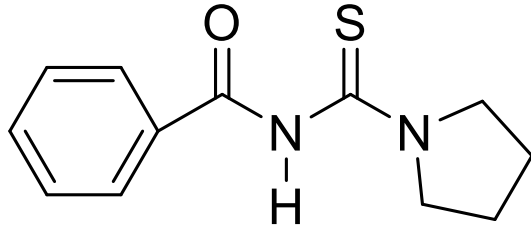
### 5.1. PrTu-GCE Modifiye Yüzeyin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Analitik Çalışmalara Uygulanması



Şekil 5.1. Camısı karbon elektrot (GCE) yüzeyinin PrTu molekülü ile modifikasyonu

#### 5.1.1. Modifiye elektrodun hazırlanması

Modifikasyon işlemi için açık formülü şekil 5.2’de verilen, 1-benzoil-3-(pirolidin) tiyoüre (PrTu) kullanılmıştır. Molekülde bulunan tiyoüre, yapısında iki amino grubu barındırır ve bu gruplar molekülün camısı karbon üzerine modifiye edilmesinde kolaylık sağlar [46].

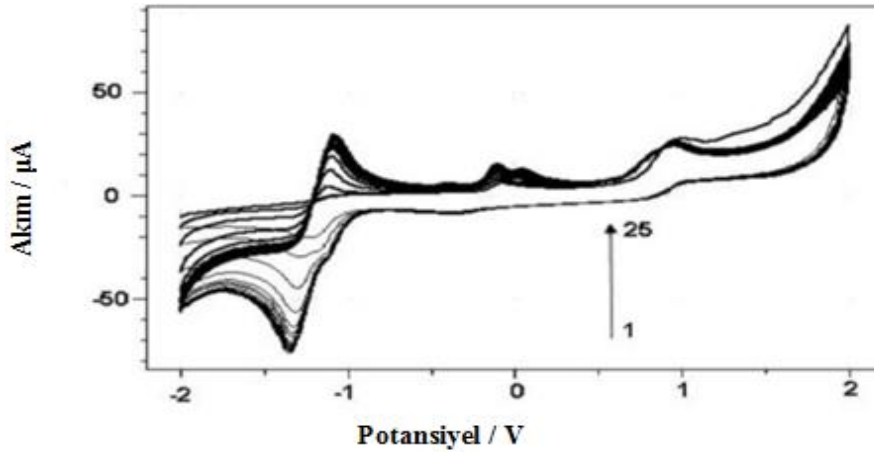


Şekil 5.2. 1-benzoil-3-(pirolidin) tiyoüre (PrTu)’nin molekül formülü

0,1 M tetraetilamonyum tetrafloraborat (TEATFB) içerisinde derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde PrTu çözülmüştür. Hazırlanan çözeltide PrTu’nun tam olarak çözünmesi için kısa bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

Yüzeyi zımparalanıp parlatılan camısı karbon elektrot (GCE), içerisinde 10,0 mL  $1,00 \times 10^{-3}$  M PrTu bulunan elektrokimyasal hücre çözeltisine çalışma elektrodu olarak daldırılmıştır. Referans elektrot olarak susuz ortam  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ / (\text{AgNO}_3)$  (0,01M) elektrot, karşıit elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. PrTu’nun camısı karbon elektrot yüzeyine bağlanması işlemi için en uygun şartların belirlenmesi amacıyla farklı potansiyel aralıklarında, farklı tarama

hızlarında ve farklı döngü sayılarında kaplamalar yapıldı. Bu çalışmaların sonuçlarına göre en uygun kaplama potansiyelinin -2,0 - 2,0 V aralığında, en uygun tarama hızının 100 mV/s ve en uygun döngü sayısının 25 döngü olduğu görüldü. Belirtilen şartlarda ve asetonitril ortamında PrTu molekülünün GCE yüzeyine kaplanmasına ait voltamogram Şekil 5.3 de görülmektedir. Bundan sonra PrTu ile modifiye karbon elektrot yüzeyi PrTu-GCE şeklinde adlandırılacaktır.



Şekil 5.3.  $1,0 \times 10^{-3}$  M PrTu molekülünün 0,1 M TEATFB içeren asetonitril ortamında camı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonu için alınan dönüşümlü voltamogramı

Dönüşümlü voltametri, camı karbon elektrot üzerinde PrTu bileşiğinin amino gruplarının yaptığı kovalent bağları gözlemlemek ve elektrokimyasal yükseltgenmelerini yorumlayabilmek için kullanılmıştır. Alınan dönüşümlü voltamogramlar sonrasında, döngü sayısının artışıyla birlikte pik akımında artışı Şekil 5.3'den gözlemlenmektedir.

### 5.1.2. Modifiye elektrot yüzeyinin elektrokimyasal tekniklerle karakterizasyonu

#### Redoks problemleri ile CV tekniği kullanarak karakterizasyon

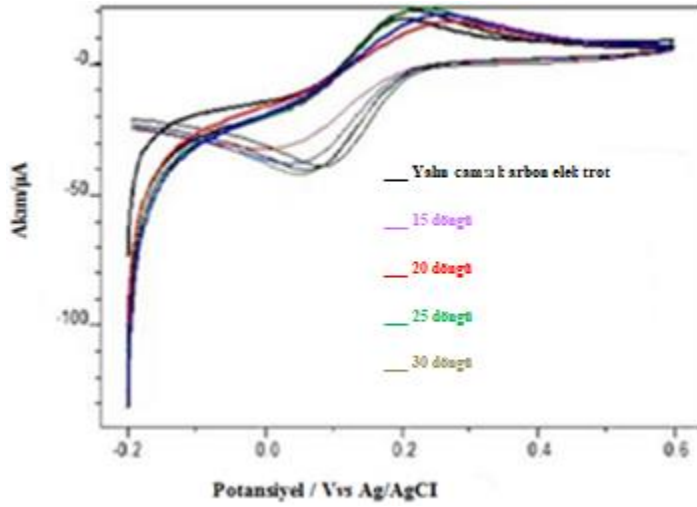
Modifiye edilen yüzeyin elektrokimyasal karakterizasyonunda, birinci aşama olarak redoks problemleri yardımıyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Redoks problemleri yalın elektrot yüzeyinde belirli bir elektron transfer kinetiğine sahipken, modifiye elektrot yüzeyinde elektron transfer kinetikleri değişmekte ve böylelikle elektrokimyasal davranışları yalın ve modifiye yüzey arasında genellikle birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Bu farklılık veya benzerlikler bize yüzeyin kaplanıp kaplanmadığı hakkında bilgi verir.



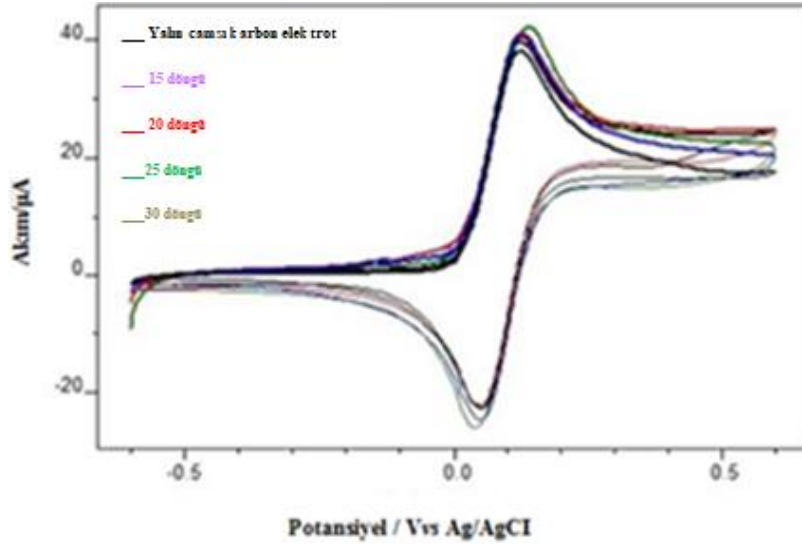
Bu çalışmada karakterizasyon için, ferrisiyanür, ferrosen redoks problemleri kullanıldı. Ferrosen probu, 0,1 M TEATFB içeren asetonitrilde derişimi  $1,00 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde ferrosenin çözülmesiyle hazırlanmıştır. Yüzeylerin karakterizasyonuna -0,2 - +0,6 V potansiyel aralığında önce anodik taramayla başlanmıştır.

Ferrisiyanür testi, 0,1 M KCl'de çözülmüş  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $K_3Fe(CN)_6$  ile yapılmıştır. CV tarama aralığı -0,2 - +0,6 V olarak seçilmiştir.

Ferrosen ve ferrisiyanür testleri PrTu maddesiyle sırasıyla 15, 20, 25 ve 30 döngü ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotlar ile yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 5.4, Şekil 5.5'de görüldüğü gibidir. 25 döngü ile kaplı elektrot her bir redoks probunda 15, 20 ve 30 döngü ile kaplı elektrotlara kıyasla elektron transferini daha yüksek oranda engellemiştir. Bu durum bize, 25 döngüde yüzeydeki kaplanma miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir.



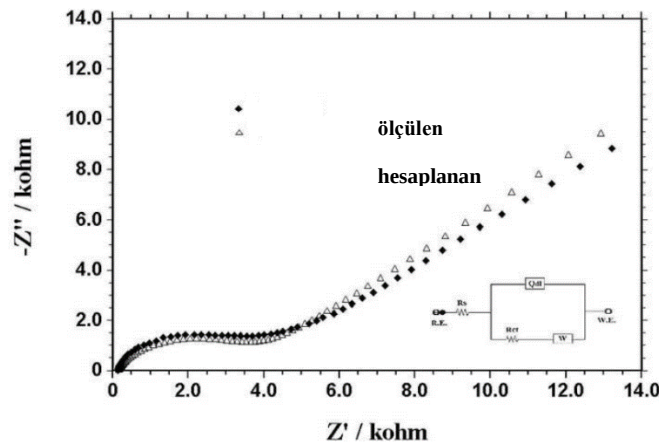
Şekil 5.4. 0,1 M KCl içeren ferrisiyanür çözeltisinin Ag/AgCl(doy.) referans elektrodu ile PrTu-GC elektrot üzerinde farklı tarama döngülerinde (15, 20, 25, 30) alınan dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı  $100 \text{ mVs}^{-1}$



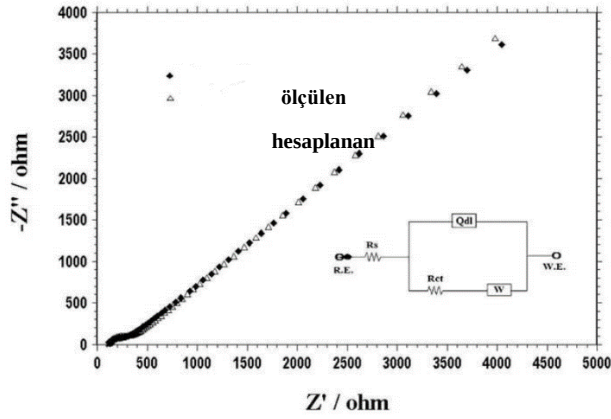
Şekil 5.5. 0,1 M TEATFB içeren asetonitril çözeltisinde ferrosen testi Ag / AgNO<sub>3</sub>(doy.) referans elektrodu ile PrTu-GC elektrot üzerinde farklı tarama döngülerinde (15, 20, 25, 30) alınan dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 100 mVs<sup>-1</sup>

#### Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterizasyon

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri,  $1,0 \times 10^{-3}$  M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> karışımını içeren 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında alınmıştır. Deneyler; 0,05 Hz ile 100 kHz frekans aralığında, 5 mV dalga genlikli bir doğru akım uygulanarak, ferrosiyanyür/ferrisiyanyür redoks probunun formal potansiyeli olan 0,215 V'da ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Camsı karbon elektrot ve PrTu-GCE elektrot ile elde edilen Nyquist grafikleri şekil 5.6 ve 5.7'de görüldüğü gibidir. CHI 660B yazılımı kullanılarak elde edilen veriler PrTu modifiyeli elektrodun elektrokimyasal sürecinin elektriksel döngü modelini göstermektedir.



Şekil 5.6. Yalın GCE yüzeyin  $1,0 \times 10^{-3}$  M [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları



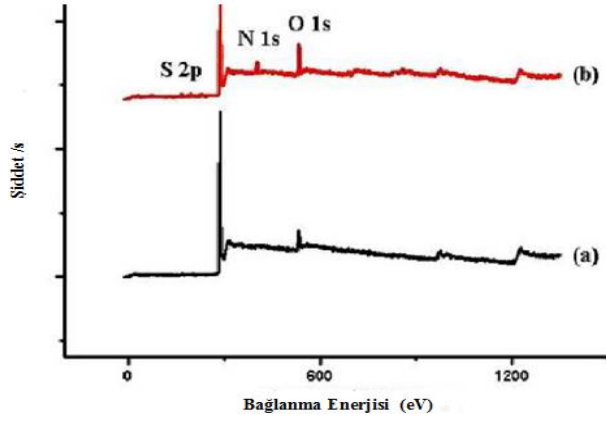
Şekil 5.7. PrTu-GCE yüzeyin  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde Nyquist grafikleri ve simülasyonları. Frekans aralığı 100 kHz – 0,05 Hz, genlik 5 mV, potansiyel 0,215 V

Grafiklerden yalın camsı karbon elektrot yüzeyinin ve PrTu ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot yüzeyinin impedans cevabının birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Şekil 5.6’da görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinin yarı dairesel kısmında ve düşük frekans bölgesinin hemen hemen düz bir çizgisinde  $3,55 \text{ k}\Omega$   $R_{ct}$  (yük transfer direnci) değeriyle yalın camsı karbon elektrodun elektrokimyasal difüzyon sınır basamağı karakteristik olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.6’da verilen bu hesaplamalar Randles döngü denklemleriyle hesaplanır. Şekil 5.7’de ise PrTu modifiyeli camsı karbon elektrodunun elektrokimyasal impedans spektrumu verilmiştir. Bu spektrum sonucunda  $R_{ct}$  değeri  $0,165 \text{ k}\Omega$  olarak bulunmuştur. Bu düşüş PrTu ile modifiye elektrodun yüzeyinde ferrosiyanür/ferrisiyanür arasında yükseltgenme ve indirgenme ile elektron transferini hızlandırdığı şeklinde yorumlanabilir. Yüksek elektriksel iletkenlik ve geniş yüzey alanına sahip olması sebebiyle modifiye camsı karbon elektrot düşük elektron transfer direncine sahiptir [47].

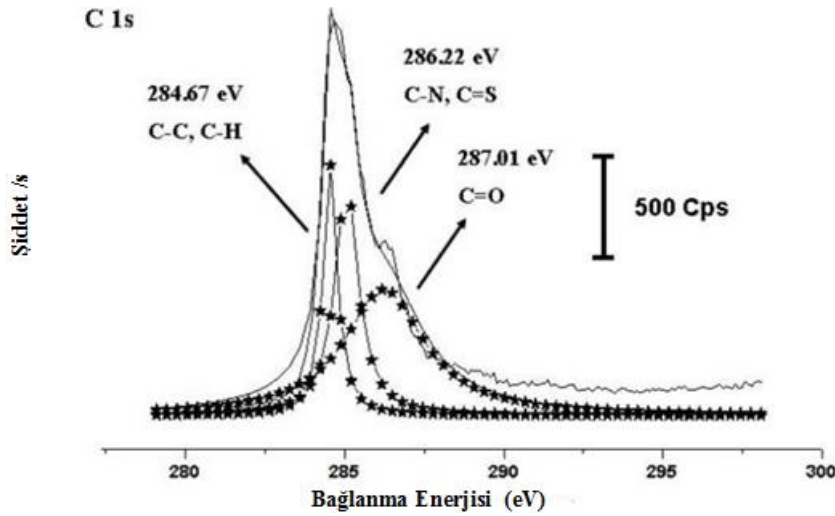
#### X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği ile karakterizasyon

PrTu modifiye yüzeyin XPS tekniği ile karakterizasyonu elektron çıkış açısı  $90^\circ$  olan Thermo marka K-alfa-Monokromatik model yüksek performanslı spektrometre ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar  $10^{-7}$  mbar basınç altında yürütülmüştür. Tüm ölçümler yüzey temizleme prosedürlerini uygulamadan yapılmıştır. PrTu kaplı modifiye GCE yüzeyinin XPS analizi sonucunda elde edilen veriler şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8. (a) GCE (b) PrTu-GCE XPS genel tarama spektrumları

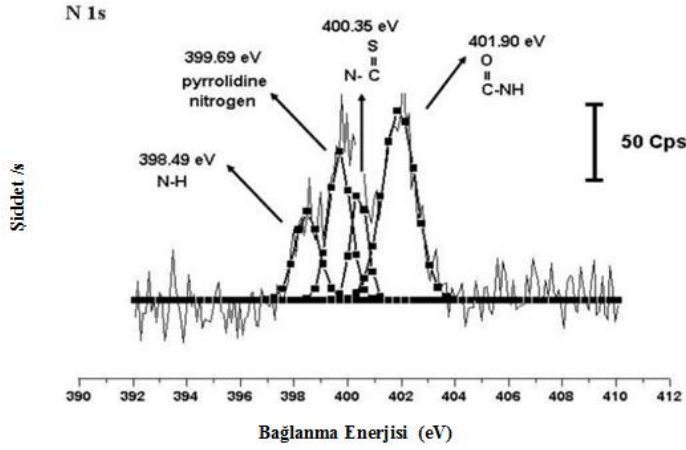
XPS spektrumunda şekil 5.8 (b) de PrTu-GC elektrot yüzeyinde C1s, N1s, O1s ve S2p elementlerinin yerleri gözlemlenmiştir. Şekil 5.8 (a) da ise yalnız GC elektrodun yüzeyinde yalnızca C1s ve O1s pikleri gözlemlenmiştir. Yalın camısı karbon elektrot yüzeyinde görülen O1s pikinin yüzey yükseltgenmesinden olabileceği düşünülmüştür [48,49] .



Şekil 5.9. GC elektrot üzerinde biriken PrTu için alınan C1s dar alan XPS spektrumu

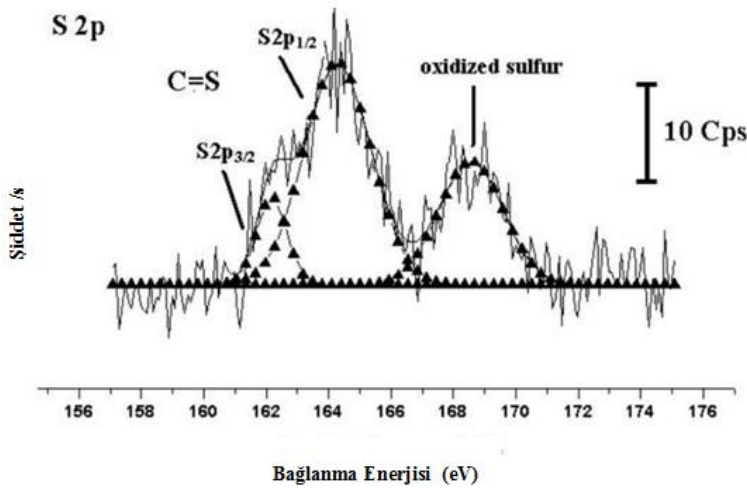
PrTu kaplı modifiye elektrodun XPS spektrumunda yaklaşık 401,63 eV, 164,65 eV da N1 ve S2p sinyalleri ardışık olarak izlenmiştir. Spektrumda N1s ve S2p sinyallerine ek olarak C1s pikinin yüzdeliğindeki azalma da GC elektrot yüzeyinde PrTu moleküllerinin varlığını kanıtlayan güçlü bir olaydır. C1s 284,67, 286,22, 287,01 eV da olmak üzere üç pik gösterir. Şekil 5.9’da görünen ilk pik C\C ve C\H aromatik ya da alifatik bağlardan dolayı meydana gelmiştir [50]. İkinci pik pirolidin halkasının azot karbon bağı ve PrTu daki

karbon-kükürt bağından meydana gelmiştir [51]. Ve son pik PrTu molekülündeki C=O bağını gösterir.



Şekil 5.10. GC elektrot üzerinde biriken PrTu için alınan N1s dar alan XPS spektrumu

Şekil 5.10’da N1s spektrumunda 398,76 eV, 399,806 eV, 400,386 eV ve 402,09 eV larda 4 pik gözlemlenmektedir. 398,76 eV daki en düşük pik yapıdaki N-H bağını gösterir [52]. İkinci pik pirolidinin yapısında bulunan azot elementini [53] üçüncü pik ise N\C=S bağı temsil eder [54]. 402,09 eV da görülen en yüksek enerjili pik NH\C=O amit grubunu temsil eder [55,56].



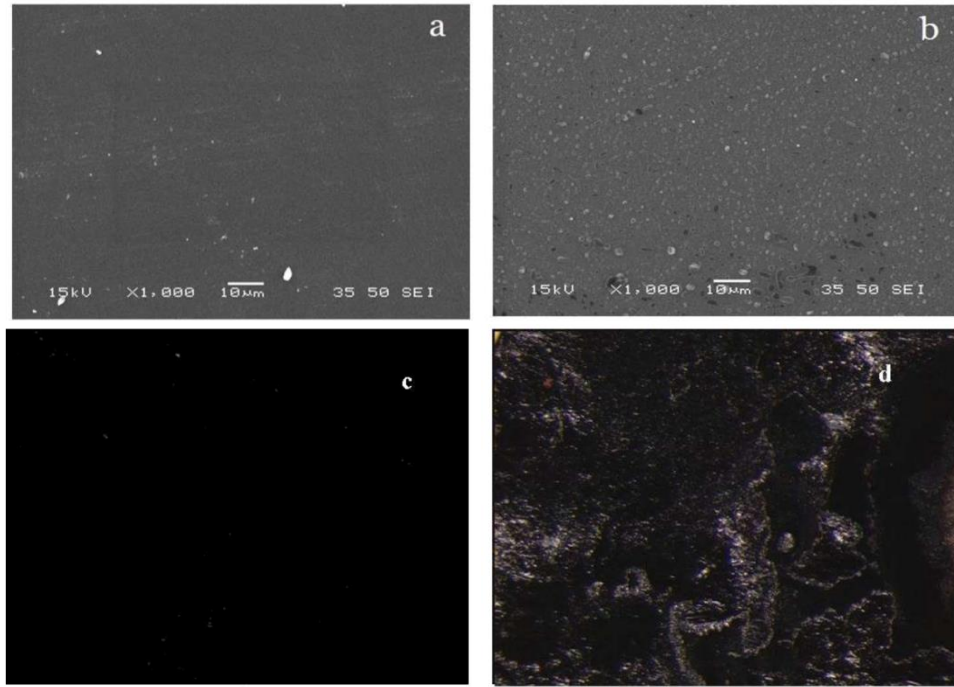
Şekil 5.11. GC elektrot üzerinde biriken PrTu için alınan S 2p dar alan XPS spektrumu

+S2p bölgesi spin orbital örtüşmesinden dolayı 2p<sub>1/2</sub> ve 2p<sub>3/2</sub> çifti ile karakterize edilir. Şekil 5.11’de bölgenin yoğunluğu genellikle 163–165 eV da 2p<sub>3/2</sub> olarak tanımlanır. S2p spektrumunda 164,1 eV ve 162,8 eV larda 2p<sub>1/2</sub> and 2p<sub>3/2</sub> pikleri değerlendirilmiş ve

hesaplanmıştır. 1,3 eV’da S2p3/2 ve S2p1/2 piklerinin ayrımı bu spin orbital çifti için 1,2 eV olarak değeri hesaplanmış ve C=S bandının pik yeri gözlemlenmiştir [57]. 168,48 eV da en yüksek bağlanma enerjisi yapıdaki sülfürün yükseltgenmesi sonucu meydana gelen pik olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu pik X ışını kaynağından çıkan ışık kaynaklı bir hasar da olabilir [51]. 531,88 eV da görülen pik yoğunluğundaki artış PrTu molekülündeki kinon gruplarında var olan oksijen atomunun varlığından dolayı olduğu açık bir şekilde görülmektedir [50] .

#### Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterizasyon

Taramalı elektron mikroskobu katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi veren, yüzeylerin davranışlarının anlaşılmasını kolaylaştıran bir yöntemdir [58].



Şekil 5.12. a.Yalın GCE SEM, b. PrTu kaplı GCE SEM, c. Yalın GCE optik mikrografı, d. PrTu kaplı optik mikrografı

SEM ile yalın GCE ve PrTu-GCE yüzeylerinin görüntüleri alınarak yüzeyler, morfolojik olarak kıyaslanmaya çalışılmıştır. Görüntüler, Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde Jeol Jsm-6060 Lw cihazıyla elde edilmiştir. Yalın ve modifiye GCE yüzeylere ait SEM görüntüleri şekil 5.12’deki gibidir.

Şekil 5.12 (a) ve (b) de yalın GC elektrot ve PrTu kaplı GC elektrot üzerinde taramalı elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Modifikasyonun düz ve düzenli yüzeyi SEM ile açıklanabilmektedir [59,60]. Şekil 5.12 (c) ve (d) elektrotların kaplama öncesi ve sonrası optik mikroskobu ile alınmış görüntüleridir. SEM mikroskobu ve optik mikroskobu kıyaslandığında SEM yüzeylerinde kaplamanın daha iyi gözlendiği görülmektedir. Kaplamanın tanecikli yapısı ve çalışmanın ara yüzeyi SEM de daha yüksek oranda çalışma sağlayabilir.

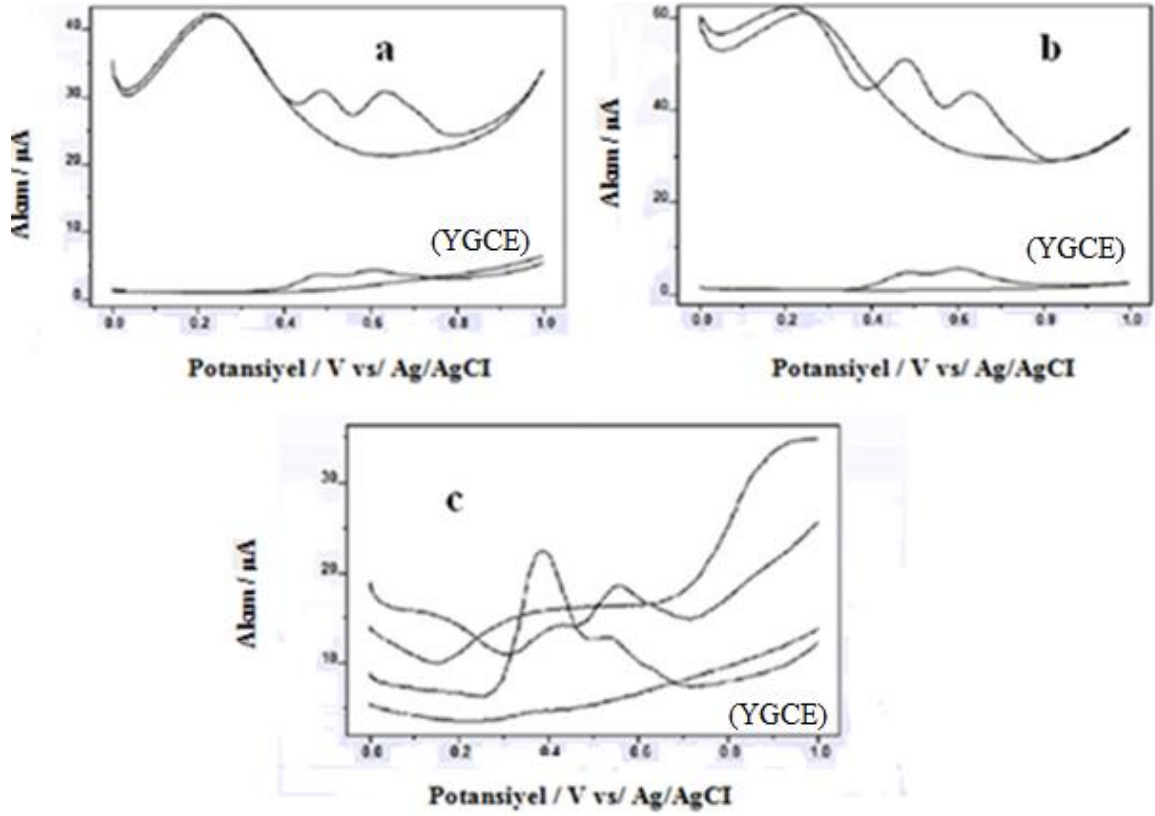
### 5.1.3. PrTu-GCE modifiye elektrodun analitik çalışmalara uygulanması

Tannik asit tayini GC ve PrTu-GC çalışma elektrotları, referans elektrot olarak, Ag/AgCl (doygun) referans elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt tel den oluşan üç elektrotlu sistem kullanıldı. Bu çalışmada ilk olarak GC ve PrTu-GCE yüzeylerle, TA içeren farklı ortamlarda diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Uygun destek elektrolit, uygun pH ve sıcaklık gibi şartlar belirlenmiştir.

#### En uygun destek elektrolitin belirlenmesi

Elektrokimyasal hücre içerisinde  $1,0 \times 10^{-5}$  M TA varken hem yalın GCE (YGCE) hem de PrTu-GCE ile farklı ortamlarda 0,0 V ile 1,0 V arası DPV alınmıştır. Bu ortamlarda TA'nın pik akımlarındaki ve potansiyellerindeki değişimler incelenmiştir. TA'nın yükseltgenmesi üzerinde destek elektrolitin ve pH'nın etkisi DPV tekniği ile araştırılmıştır. TA'nın DPV davranışında destek elektrolitin etkisini araştırmak için, pH ları 3,0 olan fosfat, BR tamponu ve pH'sı 3,0 olan asetik asit çözeltisi olmak üzere farklı 3 destek elektrolit kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar şekil 5.13'de görülmektedir. Şekil 5.13'e göre TA'nın en yüksek pik akımı BR tamponunda verdiği gözlemlendi ve bu yüzden destek elektrolit olarak BR tamponu seçilmiştir.





Şekil 5.133. PrTu-GCE ve yalın GCE nun farklı ortamlarda kıyaslanması. (a) 0,1 M BR tamponu (b) 1,0 M asetat tamponu (c) 0,1 M fosfat tamponu

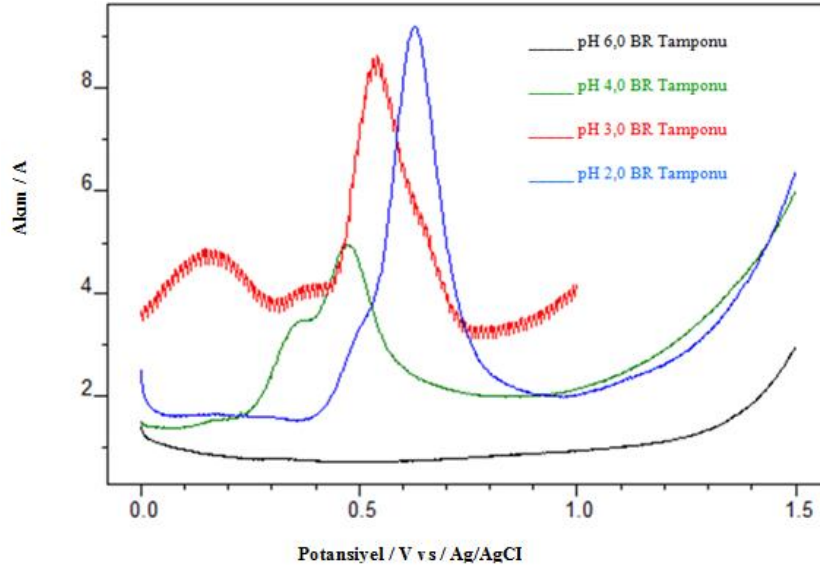
#### En uygun pH' nın belirlenmesi

Tannik asit tayini için, BR tamponu en uygun destek elektrolit olarak belirlendikten sonra, bu destek elektrolit için en uygun pH belirlenmeye çalışılmıştır. TA zayıf bir asittir bu nedenle adsorpsiyon ve iyonizasyon için pH önemli bir faktördür. pH 4,5'un altında TA moleküler formdadır ve yüzey yükü sıfıra yaklaşık görülür. Çözeltinin pH'sı arttıkça, TA daha yüksek pH ya çıktıkça iyonlarına ayrışmaya başlar. Ve tüm TA iyonlarına ayrıştığında dört negatif yüke sahip olur [12,61].

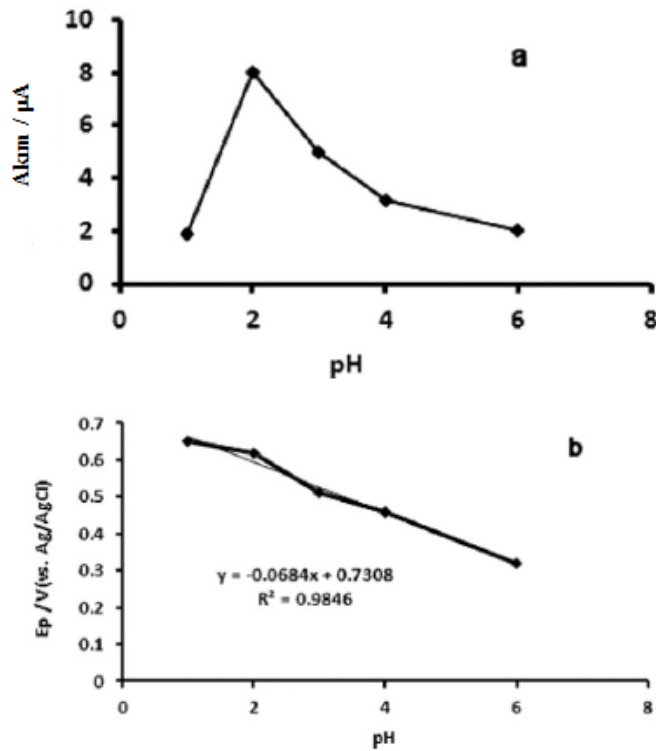
BR tamponu en uygun destek elektrolit olarak belirlendikten sonra, bu ortamda pH taraması yapılmıştır. Bu amaçla, pH 2,0, pH 3,0, pH 4,0 ve pH 6,0 BR tamponunun kullanıldığı destek elektrolit ortamlarında DPV tekniği ile hücre içerisinde  $1,0 \times 10^{-5}$  M tannik asit varken, 0,0 - (+1,0) V arasında anodik yönde alınan voltamogramlar Şekil 5.14 de görülmektedir. Şekilden tannik asitin kantitatif tayini için en uygun pH'nın 2,0 olduğu görülmektedir. Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme pik akımlarının pH'ya karşı



grafiğe geçirilmesiyle elde edilen şekil 5.15'den de tannik asitin tayini için en uygun pH'nın 2,0 olduğu görülmektedir.

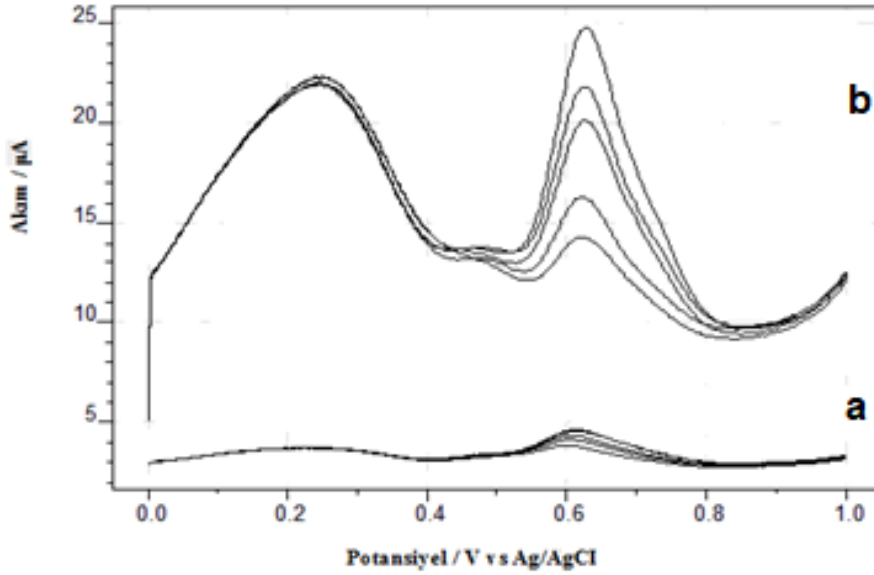


Şekil 5.144. 0,1 M 10 mL BR tamponu üzerine 0,1 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M TA ilavesiyle farklı pH değerlerinde alınan diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 5.155. (a) TA'nın pik akımına pH etkisi, (b) TA'nın pik potansiyeline pH etkisi

En uygun şartlar olan pH=2,0 BR destek elektrolitinde, 0,0 V ile +1,0 V aralığında karşılaştırma amacıyla 10 mL destek elektrolit içerisine 0,1 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M TA ilaveleriyle yalın GCE ve PrTu modifiyeli GCE elektrot ile voltamogramlar alındı.



Şekil 5.16. pH 2,0; 10 mL, 0,1 M BR tamponunda  $1,0 \times 10^{-3}$  M TA ilaveleri ile alınan diferansiyel puls voltamogramları. a) yalın GCE b) PrTu modifiye GCE

Elde edilen voltamogramlar Şekil 5.16'da görülmektedir. Şekil 5.16 a 'da yalın GCE ile alınan voltamogramlar; Şekil 5.16 b'de ise PrTu modifiyeli GCE ile alınan voltamogramlar görülmektedir. PrTu modifiyeli GCE ile alınan voltamogramlar pik akımı yaklaşık olarak 5 kat daha büyüktür. Birim derişim değışimi ile pik akımında daha yüksek akım değerlerini elde edebilmek, analizi için çalışılan tannik asidin gözlenebilme sınırını düşürmektedir ve bu da daha düşük derişimlerde analiz yapma olanağı sağlamıştır.

#### Kantitatif gözlenebilme ve tayin sınırı belirleme çalışması

Tannik asidin pH 2,0 BR tamponu ortamında gözlenebilme sınırı ( $C_{LOD}$ ) ve tayin sınırı ( $C_{LOQ}$ ) çalışmaları aşağıdaki voltametrik şartlarda yapılmıştır.

Başlangıç potansiyeli  $E = 0$  V,

Bitiş potansiyeli  $E = 1,5$  V,

Puls genliği  $E = 0,05$  V,

Puls süresi = 5 ms,

$E$  step = 2 mV,

$$\text{Duyarlık} = 1 \times 10^{-5} \text{ A/V}$$

Bunun için öncelikle pH 2,0 BR destek elektrolitinin diferansiyel puls voltamogramı alındı. Voltamogramda TA'nın çalışma potansiyellerinde bozucu bir pik pik görülmedi. Bunun üzerine en düşük derişimden başlayarak, ilk pik gözleninceye kadar ilavelere devam edildi. Pik gözlenen ilk derişimin ardından TA'ya ait kalibrasyon grafiğı çalışması yapılarak, grafiğın eğimi (k) hesaplandı. Çizilen derişim-akım grafiklerinden faydalanarak, pik akımına karşılık gelen derişim değeri belirlendi ve standart sapmaları ( $S_b$ ) hesaplandı.

PrTu-GC elektrot ile TA nın farklı derişimlerdeki pik akımı 2  $\mu\text{M}$  ile 42  $\mu\text{M}$  arasında doğrusallık gösterir. Ve bu doğrusallıktan eğrinin denklemi olan Eşitlik 5.3 elde edilir.

$$I_p/1 \times 10^{-6} \text{ A: } 1,6205 \text{ C}/1 \times 10^{-6} \text{ A} + 1,5904 \quad (R^2 = 0,9998) \quad (5.3)$$

Buradaki eğim (m), standart sapma  $S_b$  den: Gözlenebilme sınırı (LOD, Tespit edilebilir en düşük derişim) =  $(3s) / m$  den 0,6  $\mu\text{M}$  hesaplandı. Kantitatif tayin sınırı (LOQ) olan en küçük tayin sınırı ise =  $(10s) / m$  den 2  $\mu\text{M}$  olarak hesaplanmıştır.

#### Tannik asidin diferansiyel puls voltametri ile nicel tayini

Buraya kadar yapılan çalışmalarda yalın camı karbon yüzeyin modifikasyonu ve karakterizasyonu yapıldı, uygun destek elektrolit ortamı ve tarama hızı belirlendi. Çalışmaya belirlenen pH 2,0 da hazırlanan BR tamponu ortamında TA bulunması halinde nicel analizleri yapılarak devam edilmiştir.

#### Girişim çalışması

Modifiye elektrodun seçiciliğini değerlendirmek için uygun şartlar altında bazı yaygın inorganik ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) ve organik türlerin (dopamin, ürik asit, askorbik asit, histamin ve gallik asit) girişimler etkileri çalışılmıştır. Bu türlerin 10  $\mu\text{M}$  TA nın derişiminin 20 katı kadar girişimde, tannik asit tayinine olan bozucu etkileri araştırıldı, tannik asitin geri kazanımı belirlendi. Sonuçlar Çizelge 5.1.'de görölmektedir.

Çizelge 5.1. TA (10  $\mu\text{M}$ ) tayininde girişim yapan türün (200  $\mu\text{M}$ ) etkisinin DPV ile belirlenmesi

| Girişim yapan tür (200 $\mu\text{M}$ ) | TA'nın geri kazanımı (%) |
|----------------------------------------|--------------------------|
| $\text{K}^+$                           | 101                      |
| $\text{Zn}^{2+}$                       | 103                      |
| $\text{Na}^+$                          | 105                      |
| $\text{NO}_3^-$                        | 105                      |
| $\text{Mn}^{2+}$                       | 100                      |
| $\text{SO}_4^{2-}$                     | 104                      |
| $\text{Co}^{2+}$                       | 87                       |
| $\text{Ni}^{2+}$                       | 104                      |
| $\text{Cl}^-$                          | 106                      |
| $\text{Ba}^{2+}$                       | 107                      |
| $\text{Pb}^{2+}$                       | 99                       |
| $\text{Al}^{3+}$                       | 100                      |
| $\text{Cu}^{2+}$                       | 106                      |
| $\text{Hg}^{2+}$                       | 82                       |
| $\text{SeO}_4^{2-}$ ,                  | 105                      |
| $\text{Mg}^{2+}$                       | 126                      |
| $\text{Fe}^{2+}$                       | 109                      |
| $\text{Cd}^{2+}$                       | 106                      |
| Gallik asit                            | 101                      |
| Histamin                               | 102                      |
| Ürik asit                              | 94                       |
| Dopamin                                | 84                       |
| Askorbik asit                          | 92                       |

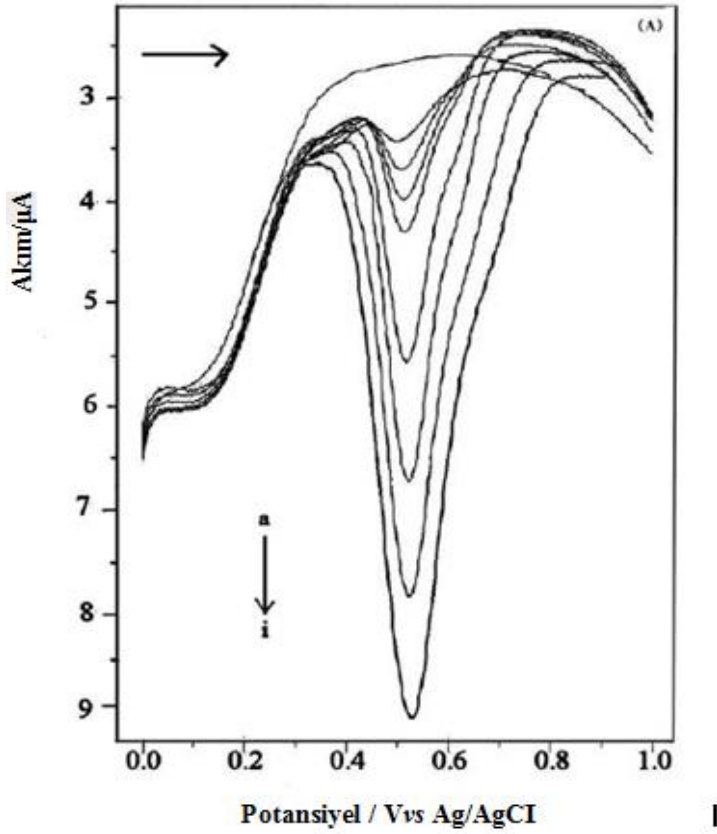
Tüm girişim türlerinin varlığında TA'nın yükseltgenme pik potansiyelinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Çizelge 5.1'den de görüldüğü gibi birçok bileşik TA'nın tayininde girişim göstermemiştir ve bu yüzden önerilen metot TA için oldukça seçicidir.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve dopaminin miktarları düşük olmalarına rağmen bu girişimler çayda eser miktarda bulunurlar. Bu da çay örneklerinde TA'nın tayinini mümkün kılmaktadır [13].

### *Sentetik numunede TA tayini*

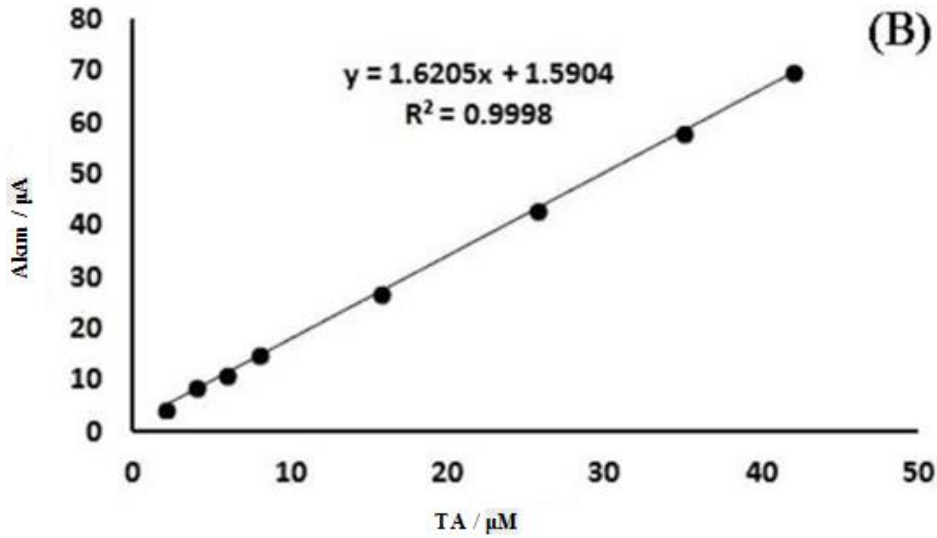
PrTu-GC çalışma elektrodu kullanılarak çözelti ortamında TA'nın çeşitli derişim değerleri için diferansiyel puls voltamogramları alındı ve bunlardan faydalanarak kalibrasyon grafikleri elde edildi.

Çalışmada öncelikle 10 mL 0,1 M pH 2,0 BR destek elektrolitinde 0,0 V ile +1,0 V potansiyel aralığında, yükseltgenme yönünde diferansiyel puls voltamogramı alınmış ve destek elektrolitin voltamogramı olarak kaydedilmiştir. Daha sonra, destek elektrolit üzerine 0,1 mL,  $1,0 \times 10^{-3}$  M TA çözeltisinden artan miktarlarda ilaveler yapılarak, aynı potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve her ilaveden sonra voltamogramlar kaydedilmiştir. Destek elektrolit ve artan miktarlardaki TA voltamogramları üst üste çakıştırıldığında Şekil 5.17'deki voltamogramlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.2'deki veriler kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiğı Şekil 5.18'deki gibi olup, derişim-akım ilişkisinin doğrusal olduğunu görölmektedir. Aynı zamanda Çizelge 5.2'de listelenen sonuçlar TA'nın tayini için modifiye edilmiş PrTu-GC elektrodunun uygulamasının başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.16. PrTu-GC elektrot üzerinde TA'nın diferansiyel puls voltamogramları  
a) 10 mL pH 2,0 B-R destek elektroliti; b) a + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M tannik asit (TA); c) b + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M TA; d) c + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M TA; e) d + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M TA; f) e + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M TA; g) f + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M TA; h) g + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M TA; i) h + 0,1 mL  $1 \times 10^{-4}$  M TA



Şekil 5.17. pH 2,0 olan 0,1 M BR tamponunda TA kalibrasyon grafiği

TA için belirlenen derişim-akım ilişkisinin sentetik numuneler için uygunluğu değerlendirilmiş ve 3 farklı derişimde hazırlanan sentetik numunelerde, her bir derişim

değerinde gerçekleştirilen 3'er bağımsız deney sonucu için % 90 güven seviyesinde elde edilen veriler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Sentetik numunelerdeki TA'nın tayini

| Sentetik Numune | Eklenen TA ( $\mu\text{M}$ ) | Bulunan TA ( $\mu\text{M}$ ) | N | RSD % | % Geri Kazanım |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|---|-------|----------------|
| 1               | 2                            | $2,1 \pm 0,1$                | 3 | 11,7  | 106,5          |
| 2               | 10                           | $10,0 \pm 1,2$               | 3 | 7,2   | 100,0          |
| 3               | 20                           | $21,2 \pm 3,0$               | 3 | 8,5   | 106            |

\*% 90 güven seviyesinde 3 deney sonucu için.

#### *Gerçek numunelerde TA tayini*

Çayda TA tayini: Gerçek numunede TA'nın tayini için PrTu modifiyeli GC elektrot kullanılmıştır. Gerçek numune analizinde siyah çay örneği kullanılmıştır. 3 gram kuru çay numunesi erlene alınmış ve üzerine deiyonize su eklenerek 90° C altında 1 saat ısıtılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutup süzölmüştür. Elde edilen süzöntü daha önce belirlenen en uygun şartlar altında diferansiyel puls voltametrisi ile tayin edildiğinde tannik aside ait bir pik gözlenmedi. Süzöntü üzerine 10 mikro molar tannik asit ilave edilerek aynı şartlar altında tekrar diferansiyel puls voltamogramı alındığında tannik asitin yükseltgenme piki gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

Portakal suyunda TA tayini: Doğal portakal suyunda TA tayini için 3,0 mL portakal suyu üzerine 7 mL pH 2,0 BR tamponu eklenerek daha önce belirlenen en uygun şartlar altında diferansiyel puls voltamogramı alınmış, TA'nın yükseltgenme piki gözlemlendikten sonra üzerine standart eklemeler yapılarak TA tayin yapılmıştır. Sonra aynı miktardaki portakal suyu + destek elektrolit üzerine 10 mikro molar tannik asit ilave edilerek aynı şartlar altında tekrar diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır. Tannik asitin toplam yükseltgenme piki görölmüştür. Üzerine standart ilaveleri yapılarak portakal suyu + eklenen tannik asitin toplam miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

Portakal suyunda bulunan tannik asit miktarını doğrulamak amacıyla, sonuçlar spektroskopik metotlarla da yapılmıştır. UV spektroskopisinde TA çözeltisinin absorbans

değeri 205 nm’de ölçülmüştür. Standart ekleme yöntemi ile elde edilen sonuçlar çizelge 5.3 de görülmektedir.

Çizelge 5.3. Çay ve portakal suyunda TA tayini

| Numune                     | Ölçülen ( $\mu\text{M}$ ) | Eklenen ( $\mu\text{M}$ ) | Bulunan ( $\mu\text{M}$ )<br>$\bar{x}_{\text{TA}} \pm ts / N^{1/2}$ | RSD % | % Geri Kazanım |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------|----------------|
| Çay <sup>c</sup>           | b                         | b                         | b                                                                   | b     | b              |
| Çay <sup>c</sup>           | -                         | 10,0                      | 10,2 $\pm$ 1,7                                                      | 9     | 102            |
| Portakal suyu <sup>c</sup> | 22,5 $\pm$ 1,2            | 10,0                      | 33,1 $\pm$ 2,3                                                      | 5     | 102            |
| Portakal suyu <sup>d</sup> | 23,6 $\pm$ 2,6            | 10,0                      | 31,6 $\pm$ 4,2                                                      | 7     | 94             |

<sup>a</sup> % 90 güven seviyesinde 3 deney sonucu için.

<sup>b</sup> Tayin edilemedi

<sup>c</sup> DPV metodu ile bulunan sonuç

<sup>d</sup> UV metodu ile bulunan sonuç

Çizelge 5.3’de UV spektroskopisi ile kıyaslanarak sonuçlar verilmiştir. Doğruluk ve kesinlik bakımından iki metot arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Geliştirilmiş olan elektrokimyasal metot oldukça hassastır ve herhangi bir ayırım ya da zenginleştirme gerektirmemektedir.

Çizelge 5.4’de geliştirilen metodun gözlenebilme sınırı ve çalışma derişim aralığının performansını ortaya koymak için, TA tayini için literatürde bulunan diğer metotlarla kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.4. TA tayini için raporlanmış verilerle önerilen metodun kıyaslanması

| Kaynak     | Gözlenebilme sınırı<br>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | TA’nın çalışma derişim<br>aralığı ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) | Metotlar         |
|------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------|
| [18]       | 0,01                                              | 0,02-1                                                       | AASV             |
| [62]       | 0,02                                              | 2-16                                                         | DPV              |
| [63]       | 1                                                 | 10-170                                                       | DPV              |
| [64]       | 3                                                 | 10-500                                                       | CV               |
| [65]       | 8                                                 | 25-1025                                                      | Potansiyometrik  |
| [66]       | 10                                                | 40-147                                                       | Akış enjeksiyonu |
| Bu çalışma | 0,6                                               | 2-42                                                         | DPV              |



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalardan görüldüğü gibi, çalışma için en uygun destek elektrolit 0,1 M Britton-Robinson tampon çözeltisi, en uygun çalışma elektrodu camı karbon elektrot, en uygun pH 2,0, en uygun çalışma potansiyel aralığının 0,0 ile 1,00 V tur. Daha sonra camı karbon elektrodun yüzeyine 1-benzoil-3-pirolidin tiyoüre (PrTu) dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle 100 mV/s tarama hızında, anodik yönden başlamak üzere, 25 döngü ile kaplandı. Böylece çalışmada kullanacağımız modifiye elektrot hazır hale getirildi.

Hazırlanan modifiye elektrodun karakterizasyonu elektrokimyasal, spektroskopik yöntemler ve mikroskopik teknikler kullanılarak yapılmıştır.

Elektrokimyasal karakterizasyonda çeşitli redoks problemler kullanılarak (ferrosen / ferrisiyanür testleri) CV yöntemi ile çalışmalar yapılmıştır. Şekil 5.4 ve 5.5'teki çalışmalardan da görüldüğü gibi, 25 döngü ile kaplanan elektrodun 15, 20 ve 30 döngü ile kaplanan elektroda kıyasla elektron transferini daha yüksek oranda engellemiştir. Bu nedenle kaplama sayısı 25 döngü olarak belirlenmiştir. Ve bu sonuca göre yüzeyin kaplandığı anlaşılmıştır.

Spektroskopik karakterizasyonda elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile çalışmalar yapılmıştır. Şekil 5.6 ve 5.7'deki çalışmalardan da görüldüğü gibi, modifiye yüzeyde yalın camı karbon elektroda göre daha düşük elektron transfer direnci oluşturduğu sonucu alınmıştır. Bu sonuca göre yüzeyin kaplandığı anlaşılmıştır.

Mikroskopik karakterizasyonda olarak SEM ve optik mikrosbu kullanılarak elektrodun yüzey görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.12'den de görüldüğü gibi, alınan görüntülerde PrTu-GCE yüzeyinin, yalın GCE'ye göre yüzeyde küçük partiküller halinde birikmeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre yüzeyin kaplandığı anlaşılmıştır.

Elektrodun karakterizasyonu yapıldıktan sonra Şekil 5.17'deki çalışmadanda görüldüğü gibi tannik asidin yükseltgenme piki 0,53 V'da gözlenmiştir.

Belirlenen en uygun şartlarda tannik asit için LOD ve LOQ değerleri diferansiyel puls yöntemi ile sırasıyla 0,6  $\mu\text{M}$ , 2  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur.

Çalışmaya olası girişim yapabilecek olan bazı inorganik ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) iyonlarının ve (dopamin, ürik asit, askorbik asit, histamin ve gallik asit) gibi organik türlerin girişim etkileri belirlendi. Girişim yapan türlerin derişiminin, TA derişimine oranı 20 olana kadar herhangi bir girişim yaptığı gözlenmemiştir.

Çalışmanın devamında, tannik asit derişimlerine karşı çizilen difüzyon akımları ile elde edilen kalibrasyon grafiğinden de görüldüğü gibi, hazırlanan elektrodun tannik asit derişimine karşı cevapları oldukça iyidir (Şekil 5.18).

Bu sonuçlar ışığında tannik asit tayini için hazırlanan metot gerçek numune olarak çay ve portakal suyu numunelerine uygulanmıştır. Çaya eklenen 10,0  $\mu\text{M}$  TA % 9 bağıl hatayla 10,2  $\mu\text{M}$ , içerisinde 22,5  $\mu\text{M}$  TA tayin edilen portakal suyuna eklenen 10,0  $\mu\text{M}$  TA % 5 bağıl hatayla 33,1  $\mu\text{M}$  olarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen sonuçlar, spektroskopik yöntemle de karşılaştırılarak yöntemimizin doğruluğu görülmüştür.

Bu çalışma ile kolay, pratik ve maliyeti düşük yeni bir çalışma metodu elde edilmiştir. Bir elektrodun modifiye edilme süreci düşünüldüğünde, modifiye edilen elektrodun temizlenip arındırılması işlemi zaman ve hassasiyet gerektirir. Fakat yalın elektrot ile yapılan tayinlerden daha düşük derişim aralıklarında çalışma olanağı sağlar.

Laboratuvarımızın eksik olan imkanlarına rağmen hazırlanan elektrodun, tannik asit tayinini oldukça doğru ve iyi bir şekilde yapabildiği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Jenkins, G. M., Kawamura, K. (1976). *Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char*. England: Cambridge University Press, 161-166.
2. Nigam, P., Mohan, S., Kundu, S. and Prakash, R. (2009). Trace analysis of cefotaxime at carbon paste electrode modified with novel Schiff base Zn (II) complex. *Talanta*, 77(4), 1426-1431.
3. Davidson, E.C. (1925). Tannic acid in the treatment of burns. *Surgery, Gynecology & Obstetrics*, 41, 202-221.
4. Smith, D.B., Jacobson, B.H. (2011). Effect of a blend of comfrey root extract (*Symphytum officinale* L.) and tannic acid creams in the treatment of osteoarthritis of the knee: randomized, placebo-controlled, double-blind, multiclinical trials. *Journal of Chiropractic Medicine*, 10(3), 147-156.
5. Zhang, Y., Su, Y., Peng, J., Zhao, X., Liu, J., Zhao, J. and Jiang, Z. (2013). Composite nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization with natural material tannic acid and trimesoyl chloride. *Journal of Membrane Science*, 429, 235-242.
6. Orlowski, P., Krzyzowska, M., Zdanowski, R., Winnicka, A., Nowakowska, J., Stankiewicz, W. and Grobelny, J. (2013). Assessment of in vitro cellular responses of monocytes and keratinocytes to tannic acid modified silver nanoparticles. *Toxicology in Vitro*, 27(6), 1798-1808.
7. Ahmed, G.H.G., Laíño, R. B., Calzón, J.A.G. and García, M.E.D. (2015). Fluorescent carbon nanodots for sensitive and selective detection of tannic acid in wines. *Talanta*, 132, 252-257.
8. Ren, A., Zhang, W., Thomas, H. G., Barish, A., Berry, S., Kiel, J. S. and Naren, A. P. (2012). A tannic acid-based medical food, Cesinex®, exhibits broad-spectrum antidiarrheal properties: a mechanistic and clinical study. *Digestive Diseases and Sciences*, 57(1), 99-108.
9. Sreeram, K.J., Ramasami, T. (2003). Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling*, 38(3), 185-212.
10. Wang, J., Zheng, S., Liu, J. and Xu, Z. (2010). Tannic acid adsorption on amino-functionalized magnetic mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 10-16.
11. Lin, J., Zhan, Y., Zhu, Z. and Xing, Y. (2011). Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 102-111.
12. Kumar, R., Barakat, M.A. and Soliman, E.M. (2014). Removal of tannic acid from aqueous solution by magnetic carbohydrate natural polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2992-2997.

13. Cui, H., Li, Q., Meng, R., Zhao, H. and He, C. (1998). Flow injection analysis of tannic acid with inhibited chemiluminescent detection. *Analytica Chimica Acta*, 362(2), 151-155.
14. Langjin, Q., Jie, Z., Hongzong, Y. and Yanhua, S. (2000). Flow Injection-Kinetic Spectrophotometry for the Determination of Tannic Acid in Lupulus [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28, 820–824
15. Bajaj, K. L. and Devsharma, A. K. (1977). A colorimetric method for the determination of tannins in tea. *Microchimica Acta*, 68(3), 249-253.
16. Achilli, G., Cellerino, G.P., Gamache, P.H. and d'Eril, G.V.M. (1993). Identification and determination of phenolic constituents in natural beverages and plant extracts by means of a coulometric electrode array system. *Journal of Chromatography A*, 632(1-2), 111-117.
17. Xie, C.G., Li, H.F. (2010). Determination of tannic acid in industrial wastewater based on chemiluminescence system of  $\text{KIO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  Tween40. *Luminescence*, 25(5), 350-354.
18. Xie, C., Cui, H. (2003). Detection of tannic acid at trace level in industrial wastewaters using a highly sensitive chemiluminescence method. *Water Research*, 37(1), 233-237.
19. Corominas, B.G.T., Mateo, J.G., Zamora, L.L. and Calatayud, J.M. (2002). Determination of tannic acid by direct chemiluminescence in a FIA assembly. *Talanta*, 58(6), 1243-1251.
20. Xu, L., He, N., Du, J. and Deng, Y. (2008). Determination of tannic acid by adsorptive anodic stripping voltammetry at porous pseudo-carbon paste electrode. *Electrochemistry Communications*, 10(11), 1657-1660.
21. Xu, L., He, N., Du, J., Deng, Y., Li, Z. and Wang, T. (2009). A detailed investigation for determination of tannic acid by anodic stripping voltammetry using porous electrochemical sensor. *Analytica Chimica Acta*, 634(1), 49-53.
22. Ergezer, H., Çam, M. (2008). *Tanenler: Sınıflandırma, yapıları ve sağlık üzerine etkileri*. Türkiye 10. Gıda Kongresinde sunuldu, Erzurum.
23. Maxson, E.D., Rooney, L.W. (1972). Evaluation of methods for tannin analysis in sorghum grain. *Cereal Chem*, 49(6), 719.
24. Raj, M.A., Revin, S.B. and John, S.A. (2013). Synthesis, characterization and modification of functionalized pyrimidine stabilized gold nanoparticles on ITO electrode for the determination of tannic acid. *Bioelectrochemistry*, 89, 1-10.
25. Lau, O. W., Luk, S. F. and Huang, H. L. (1989). Spectrophotometric determination of tannins in tea and beer samples with iron (III) and 1, 10-phenanthroline as reagents. *Analyst*, 114(5), 631-633.

26. Stoner, G.D., Morrissey, D.T., Heur, Y.H., Daniel, E.M., Galati, A.J. and Wagner, S.A. (1991). Inhibitory effects of phenetyl isothiocyanate on N-nitrosobenzylmethanamine carcinogenesis in the rat esophagus. *Cancer Research*, 51(8), 2063-2068.
27. Kılıç, E., Yılmaz, H. (2013). Bulk elektroliz: Elektrogravimetri ve kulometri. *Analitik Kimya Temel İlkeler*, 1(8), 638-640.
28. Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. (1998). *Principles of instrumental analysis*. Florida: Hardcourt Brace & Company, 639- 669.
29. Bard, A.J., Faulkner L.R. (2001). *Electrochemical methods fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 471-533.
30. Wang, J. (2000). *Analytical electrochemistry* (2nd ed.). New York: John Wiley and Sons, 28-33.
31. Ayçan, Ş. (1994). *Polarografik ve voltametrik teknikler*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları.
32. Tural, H., Gökçel, H. ve Ertay, F.N. (2003). *Enstrümental analiz I elektroanalitik yöntemler*. İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 132 –144.
33. Donmez S., Arslan F. and Arslan H. (2015). A Nucleic Acid Biosensor for Detection of Hepatitis C Virus Genotype 1a Using Poly(l-Glutamic Acid)-Modified Electrode. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 176(5)(1431-1444).
34. Valério, E., Abrantes, L. M. and Viana, A. S. (2008). 4-aminothiophenol self-assembled monolayer for the development of a DNA biosensor aiming the detection of cylindrospermopsin producing cyanobacteria. *Electroanalysis*, 20(22), 2467-2474.
35. Çelikkan H. (2001). *Polipirol ile Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak ASV Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R. and Pinson, J.(1997). Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites. *Carbon*, 35, 801–807.
37. Ghodbane, O., Chamoulaud, G. and Bélanger, D. (2004). Chemical reactivity of 4-bromophenyl modified glassy carbon electrode. *Electrochemistry Communications*, 6(3), 254-258.
38. Chao, H., Ye, B.H., Zhang, Q. L. and Ji, L.N. (1999). A luminescent pH sensor based on a diruthenium (II) complex:off-on-off'switching via the protonation/deprotonation of an imidazole-containing ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 2(8), 338-340.
39. Gouveia-Caridade, C., Soares, D. M., Liess, H.D. and Brett, C.M. (2008). Electrochemical, morphological and microstructural characterization of carbon film resistor electrodes for application in electrochemical sensors. *Applied Surface Science*, 254(20), 6380-6389.

40. Rahman, M.A., Won, M.S. and Shim, Y.B. (2003). Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions. *Analytical Chemistry*, 75(5), 1123-1129.
41. İnternet: İstanbul Ünivertesi Metalurji ve Malzeme Bölümü, *Taramalı elektron mikroskobu*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.istanbul.edu.tr%2Feng%2Fmetalurji%2Fsem.htm&date=2017-09-16> Son Erşim Tarihi: 20.05.2017.
42. Dai Long, V.U., Ertek, B., Dilgin, Y. and Červenka, L. (2015). Voltammetric determination of tannic acid in beverages using pencil graphite electrode. *Czech Journal of Food Sciences*, 33(1), 72-76.
43. Coomans, D., Silberklang, J., Michotte, Y., Dryon, L. and Massart, D. L. (1979). Determination of tannins in tea by potentiometry and atomic absorption spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 294(2), 140-144.
44. İnternet: Wei, L. (2010). Online determination of trace amounts of tannic acid in colored tannery wastewaters by automatic reference flow injection analysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2010, 1-3. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Ffile%3A%2F%2F%2FC%3A%2FUsers%2FFigen%2FDownloads%2F920196.pdf&date=2017-09-16> Son Erşim Tarihi: 20.05.2017.
45. Cruz, H.B., Dial-Cruz, J.M, Arino, C. and Esteban, M. (2000). Heavy metal binding by tannic acid: A voltametric study. *Electroanalysis*, 12(14), 1130-1137.
46. Salimi,A.,Noorbakhsh, A. (2011). Layer by layer assembly of glucose oxidase and thiourea onto glassy carbon electrode; Fabrication of glucose biosensor. *Electrochimica Acta*, 56(17), 6097-6105.
47. Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 51, 1376-1388.
48. Uzun, D., Arslan, H., Gündüzalp, A. B. and Hasdemir, E. (2014). Preparation of modified glassy carbon surface with N-(1-H-indole-3yl) methylene thiazole-2-amine and its characterization. *Surface and Coatings Technology*, 239, 108-115.
49. Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. A., Poznyak, S. K. and Ferreira, M. G. S. (2005). Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 47(12), 3368-3383.
50. Pham, M.C., Piro, B., Bazzou, E.A., Hedayatullah, M., Lacroix, J.-C., Novák, P. and Haas, O. (1998). Anodic oxidation of 5-amino-1.4-naphthoquinone (ANQ) and synthesis of a conducting polymer (PANQ), *Synthetic Metals*, 92, 197–205.
51. Desimoni, E., Brunetti, B. (2015). X-Ray Photoelectron spectroscopic characterization of chemically modified electrodes used as chemical sensors and biosensors: A Review. *Chemosensors*, 3(2), 70-117.

52. Dementjev, A.P., De Graaf, A., Van de Sanden, M.C.M., Maslakov, K.I., Naumkin, A.V. and Serov, A.A. (2000). X-ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C 3 N 4 phase in carbon–nitrogen films. *Diamond and Related Materials*, 9(11), 1904-1907.
53. Benne, D., Maccallini, E., Rudolf, P., Sooambar, C. and Prato, M. (2006). X-ray photoemission spectroscopy study on the effects of functionalization in fulleropyrrolidine and pyrrolidine derivatives. *Carbon*, 44(14), 2896-2903.
54. Paiva, M.C., Simon, F., Novais, R.M., Ferreira, T., Proença, M.F., Xu, W. and Besenbacher, F. (2010). Controlled functionalization of carbon nanotubes by a solvent-free multicomponent approach. *ACS Nano*, 4(12), 7379-7386.
55. Stevens, J. S., Luca, A. C., Pelendritis, M., Terenghi, G., Downes, S. and Schroeder, S. L. (2013). Quantitative analysis of complex amino acids and RGD peptides by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Surface and Interface Analysis*, 45(8), 1238-1246.
56. Huang, Y.S., Bertrand, V., Bozukova, D., Pagnouille, C., Labrugère, C., De Pauw, E. and Durrieu, M.C. (2014). RGD surface functionalization of the hydrophilic acrylic intraocular lens material to control posterior capsular opacification. *PloS one*, 9(12), e114973.
57. Labib, M.E., Thomas, J.H. and Embert, D.D. (1984). The effect of heat treatment on sulfur in an electrically-conductive carbon black. *Carbon*, 22(4-5), 445-451.
58. Newbury, D.E., Fiori, C. E., Marinenko, R.B., Myklebust, R.L., Swyt, C.R. and Bright, D.S. (1990). Compositional mapping with the electron probe microanalyzer: Part I. *Analytical Chemistry*, 62(22), 1159A-1166A.
59. Liao, Q.Q., Yue, Z.W., Yang, D., Wang, Z.H., Li, Z.H., Ge, H.H. and Li, Y.J. (2011). Self-assembled monolayer of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper detected using electrochemical methods, surface enhanced Raman scattering and quantum chemistry calculations. *Thin Solid Films*, 519(19), 6492-6498.
60. Zhang, X.H., Liao, Q.Q., Nie, K.B., Zhao, L.L., Yang, D., Yue, Z.W. and Li, Y.J. (2015). Self-assembled monolayers formed by ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper surfaces in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 93, 201-210.
61. Deng, Y., Wang, L., Hu, X., Liu, B., Wei, Z., Yang, S. and Sun, C. (2012). Highly efficient removal of tannic acid from aqueous solution by chitosan-coated attapulgite. *Chemical Engineering Journal*, 181, 300-306.
62. Raj, M.A., Revin, S.B. and John, S.A. (2013). Synthesis, characterization and modification of functionalized pyrimidine stabilized gold nanoparticles on ITO electrode for the determination of tannic acid. *Bioelectrochemistry*, 89, 1-10.
63. Tsai, T.H., Yeh, P.C., Chen, S.M., Ali, M.A. and Al-Hemaid, F. (2014). Effect of Electrostatic Interaction on Electrodeposition of Nickel Hexacyanoferrate with Functional MWCNTs and Their Application for the Determination of Persulfate and Tannic Acid. *Electroanalysis*, 26(5), 971-979.

64. Kilmartin, P.A., Zou, H. and Waterhouse, A.L. (2001). A cyclic voltammetry method suitable for characterizing antioxidant properties of wine and wine phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(4), 1957-1965.
65. Zhao, Y.B., Wen, M.L., Liu, S.Q., Liu, Z.H., Di Zhang, W., Yao, Y. and Wang, C. Y. (1998). Microbial sensor for determination of tannic acid. *Microchemical Journal*, 60(3), 201-209.
66. Cheng, T.J., Hsiao, H.Y., Chung, C.Y., Chen, P.C. and Chen, R.L. (2010). Determination of tannic acid after precipitation with bovine serum albumin by visible light scattering in a flow injection system. *Microchimica Acta*, 169(1-2), 117-122.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇALIK, Elif  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 29.02.1992, Bakırköy  
Medeni hali : Bekâr  
Telefon : 0 (543) 434 92 46  
e-mail : elif.calik@gazi.edu.tr



### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi             | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|---------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi / Kimya | Devam ediyor     |
| Lisans        | Gazi Üniversitesi / Kimya | 2014             |
| Lise          | Davutpaşa Lisesi          | 2009             |

### İş Deneyimi

| Yıl       | Yer               | Görev               |
|-----------|-------------------|---------------------|
| 2014-2016 | Gazi Üniversitesi | Öğrenci Asistanlığı |
| 2013-2013 | Nobel Farma İlaç  | Stajyer             |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

İngilizce çeviriler yapmak, kitap okumak, araştırma yapmak.



*GAZİ GELECEKTİR..*