



**ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN
ELEKTROKİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ**

**2023
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Fatimah Alzahraa Nabeel MNATI

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi İrem OKMAN KOÇOĞLU**

**ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

Fatimah Alzahraa Nabeel MNATI

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi İrem OKMAN KOÇOĞLU

T.C.

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Haziran/2023

Fatimah Alzahraa NABEEL MNATI tarafından hazırlanan “ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi İrem OKMAN KOÇOĞLU
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 19/06/2023

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Doç. Dr. Ceren KAÇAR SELVİ (AÜ)
Üye : Dr. Öğr. Üyesi İrem OKMAN KOÇOĞLU (KBÜ)
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Müslüm KUZU
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Fatimah Alzahraa NABEEL MNATI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Fatimah Alzahraa Nabeel MNATI

Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi İrem OKMAN KOÇOĞLU
Haziran 2023, 58 sayfa

Bu tez çalışmasında camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyi poliaspartik asit (poliAsp), karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp (c-MWCNT) ve iyonik sıvı (İS, 1-bütül-3-metimidazolyum hekzaflorofosfat) ile modifiye edilerek, askorbik asit tayini için elektrokimyasal bir sensör geliştirildi. Modifiye elektrodun yüzey bileşimini optimize etmek amacıyla, her bir modifikasyon malzemesinin yüzeydeki miktarları optimize edildi. Modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri (CV) yönteminden, yüzey morfolojilerinin karakterizasyonu için ise taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yönteminden yararlanıldı. Optimumyüzey bileşiminde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin çalışma koşulları optimize edildi. Optimum pH 8,0 ve optimum potansiyel +0,20 V'ta c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin performans özellikleri incelendi. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin askorbik asite 5,3 ile 2766,3 μM doğrusal aralıkta cevap verdiği ve duyarlılığının 19,64 $\mu\text{A mM}^{-1}$ olduğu belirlendi. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin

gerçek numunelerde askorbik asit tayininde kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, C vitamini tabletinde, C vitamini enjeksiyon çözeltisinde ve portakal suyunda askorbik asit tayini yapıldı ve geri kazanım değerleri %98,0 ile %101,6 arasında bulundu.

Anahtar Sözcükler : Elektrokimyasal sensör, askorbik asit, karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp, iyonik sıvı, poliaspartik asit

Bilim Kodu : 20102

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR DETERMINATION OF ASCORBIC ACID

Fatimah Alzahraa NABEEL MNATI

**Karabuk University
Institute of Graduate Programs
Department of Chemistry**

Thesis advisor

Assist. Prof. Dr. İrem OKMAN KOÇOĞLU

June 2023, 58 pages

In this thesis, an electrochemical sensor has been developed for determination of ascorbic acid by modifying the glassy carbon electrode (GCE) surface with polyaspartic acid (polyAsp), carboxylated multi-walled carbon nanotube (c-MWCNT) and ionic liquid (IS, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate). In order to optimize the surface composition of the modified electrode, the amount of each modification material on the surface was optimized. The cyclic voltammetry (CV) method was used for the electrochemical characterization of the modified electrodes, and the scanning electron microscopy (SEM) method was used for the characterization of the surface morphologies. Working conditions of c-MWCNT-IS/PoliAsp/GCE prepared with optimum surface composition were optimized. The performance characteristics of c-MWCNT-IS/PolyAsp/GCE at optimum pH 8.0 and optimum potential +0.2 V were investigated. It was determined that c-MWCNT-IS/PolyAsp/GCE responded to ascorbic acid in a linear range of 5.3 μM to 2766.3 μM

and its sensitivity was $19.64 \mu\text{A mM}^{-1}$. The usability of c-MWCNT-IS/PolyAsp/GCE in the determination of ascorbic acid in real samples was investigated. For this purpose, ascorbic acid was determined in vitamin C tablet, vitamin C injection solution and orange juice, and the recovery values were found between 98.0% and 101.6%.

Key Word : Electrochemical sensor, ascorbic acid, carboxylated multi-walled carbon nanotube, ionic liquid, polyaspartic acid

Science Code : 20102

TEŞEKKÜR

Tezimi yurt dışında yazmak kolay bir şey değildi. Bu tezi yazarken birçok zorlukla karşılaştım ancak aşağıda bahsedeceğim kişilerin muazzam ve destekleyici katkıları sayesinde bunu yapabildim ve onlara en derin teşekkürlerimi sunmak istiyorum.

Öncelikle tez danışmanlığımı kabul eden, bu tezin tamamlanmasında büyük rol oynayan, çalışmanın her aşamasında büyük emek harcayan ve bana her zaman yardımcı olan danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi İrem OKMAN KOÇOĞLU'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans yapma hayalimi gerçekleştirmemde yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Hayalimi gerçekleştirmek için yaptığı her şey için çalışma arkadaşım Hüda'ya da teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından tarafından desteklenmiştir. Proje no: KBÜBAP-23-YL-077

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	5
KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. ASKORBİK ASİT.....	5
2.1.1. Askorbik Asitin Özellikleri.....	5
2.1.2. Askorbik Asidin Biyokimyasal Fonksiyonları	7
2.1.3. Askorbik Asitin İnsan Vücudundaki Rolü.....	8
2.2. KİMYASAL SENSÖRLER	9
2.2.1. Kimyasal Sensörlerin Özellikleri.....	10
2.2.2. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması.....	10
2.3. ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLER.....	11
2.3.1. Voltametrik Sensörler	12
2.3.2. Amperometrik Sensörler.....	13
2.3.3. Potansiyometrik Sensörler	13
2.3.4. İmpedimetrik Sensörler	13
2.3.5. Kondüktometrik Sensörler.....	14
2.4. ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERLE ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN KAYNAK ARAŞTIRMASI	14

	<u>Sayfa</u>
2.5. CAMSI KARBON ELEKTROT	17
2.6. POLİ-AMİNO ASİTLER.....	18
2.7. İYONİK SIVILAR	19
2.8. KARBON NANOTÜPLER	19
BÖLÜM 3	20
MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR.....	20
3.2. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	21
3.3. KULLANILAN ÇÖZELTİLER.....	22
3.3.1. Askorbik Asit.....	22
3.3.2. Kitosan.....	22
3.3.3. Aspartik Asit.....	22
3.3.4. Fosfat Tamponu	22
3.3.5. Redoks Probu.....	22
3.3.6. Girişim Yapan Türler.....	23
3.4. ELEKTRODUN TEMİZLENMESİ.....	23
3.5. MODİFİYE ELEKTRODUN HAZIRLANMASI	23
3.6. MODİFİYE ELEKTROTLARIN OPTİMUM YÜZEY BİLEŞİMİNİN BELİRLENMESİ	24
3.6.1. Aspartik Asitin Elektropolimerleştirilmesinde Optimum Döngü Sayısı	24
3.6.2. Optimum c-MWCNT Miktarı.....	24
3.6.3. Optimum İyonik Sıvı Değişimi	25
3.7. MODİFİYE ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU	25
3.8. MODİFİYE ELEKTROTLARIN OPTİMUM ÇALIŞMA KOŞULLARININ BELİRLENMESİ	26
3.8.1. Optimum pH	26
3.8.2. Optimum Potansiyel	26
3.9. PERFORMANS FAKTÖRLERİNİN BELİRLENMESİ	26
3.9.1. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Duyarlılık	27
3.9.2. Gözlenebilme Sınırı ve Alt Tayin Sınırı.....	27
3.9.3. Tekrar Kullanılabilirlik ve Tekrar Üretilbilirlik	27
3.9.4. Kararlılık.....	28

	<u>Sayfa</u>
3.9.5. Ömür	28
3.9.6. Bozucu Türlerin Etkisi.....	28
3.10. GERÇEK NUMUNE ANALİZİ	29
3.10.1. C Vitamini Tabletinde Askorbik Asit Tayini	29
3.10.2. C Vitamini Enjeksiyon Çözeltilisinde Askorbik Asit Tayini	29
3.10.3. Portakal Suyunda Askorbik Asit Tayini	30
BÖLÜM 4	31
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
4.1. OPTİMUM YÜZEY BİLEŞİMİNİN BELİRLENMESİ	31
4.1.1. Aspartik Asitin Elektropolimerleştirilmesinde Optimum Döngü Sayısı 31	
4.1.2. Optimum c-MWCNT Miktarı.....	32
4.1.3. Optimum İyonik Sıvı Değişimi	33
4.2. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON	34
4.3. YÜZEY KARAKTERİZASYONU	36
4.4. OPTİMUM ÇALIŞMA KOŞULLARININ BELİRLENMESİ	37
4.4.1. Optimum pH	38
4.4.2. Optimum Potansiyel	39
4.5. PERFORMANS FAKTÖRLERİ	39
4.5.1. Duyarlılık ve Doğrusal Çalışma Aralığı	40
4.5.2. Gözlenebilme Sınırı ve Alt Tayin Sınırı	41
4.5.3. Tekrar Kullanılabilirlik ve Tekrar Üretilbilirlik	41
4.5.4. Kararlılık.....	42
4.5.5. Ömür	42
4.5.6. Bozucu Türlerin Etkisi.....	43
4.6. GERÇEK NUMUNE ANALİZLERİ.....	44
4.6.1. C Vitamini Tabletinde Askorbik Asit Tayini	45
4.6.2. C Vitamini Enjeksiyon Çözeltilisinde Askorbik Asit Tayini	46
4.6.3. Portakal Suyunda Askorbik Asit Tayini	46
BÖLÜM 5	48
SONUÇLAR	48

	<u>Sayfa</u>
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Askorbik asit yapısı.....	6
Şekil 2.2. Aspartik asit yapısı.....	18
Şekil 3.1. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin hazırlanma basamakları.....	24
Şekil 4.1. (A) c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına aspartik asitin polimerleştirilmesi sırasındaki döngü sayısının etkisi (0,05 M, pH 7,0 fosfat tamponu, +0,25 V, $N=3$) (B) 2 mM aspartik asit bulunduran pH'sı 6,0 olan fosfat tamponu içinde, elektrot yüzeyinde 10 voltametrik döngü ile poliAsp oluşturulması.	32
Şekil 4.2. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına c-MWCNT miktarının etkisi (0,05 M, pH 7,0 fosfat tamponu, +0,25 V, $N=3$)	33
Şekil 4.3. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına İS derişiminin etkisi (0,05 M, pH 7,0 fosfat tamponu, +0,25 V, $N=3$).	34
Şekil 4.4. Dönüşümlü voltamogramlar: (a) GCE, (b) PoliAsp/GCE (c) İS/PoliAsp/GCE (d) c-MWCNT/PoliAsp/GCE ve (e) c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE (0,1 M KCl içeren 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probunda 50 mV s^{-1} tarama hızında).....	35
Şekil 4.5. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin çeşitli tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (0,6 mM askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu).	35
Şekil 4.6. $I_p - v$ grafiği (A), $\log I_p - \log v$ grafiği (B) (0,6 mM askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu).....	36
Şekil 4.7. SEM görüntüleri: Çıplak grafit yüzey (A), PoliAsp/Grafrit (B), c-MWCNT/PoliAsp/Grafrit (C) ve c-MWCNT-İS/PoliAsp/Grafrit (D).	37
Şekil 4.8. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına pH'nın etkisi (0,05 M fosfat tamponu, +0,25 V, $N=3$).	38
Şekil 4.9. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına potansiyelin etkisi (0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, $N=3$).	39
Şekil 4.10. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına askorbik asit derişiminin etkisi (A) $i-t$ grafiği (B) Kalibrasyon grafiği ($N=3$) (0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V).	40
Şekil 4.11. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin kararlılığı ($2,0 \times 10^{-5}$ M askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V).....	42
Şekil 4.12. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin kullanım ömrü ($2,0 \times 10^{-5}$ M askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V).	43
Şekil 4.13. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına bozucu türlerin etkisi (0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V, $N=3$) (İç grafik: Akım-zaman grafiği).44	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı Gıdalarda Bulunan C Vitamini Miktarları.....	7
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler, markaları ve saflık dereceleri.	21
Çizelge 4.1. C-vitamini tabletinde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edilen geri kazanım sonuçları.	45
Çizelge 4.2. C-vitamini enjeksiyon çözeltisinde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edilen geri kazanım sonuçları.	46
Çizelge 4.3. Portakal suyunda c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edilen geri kazanım sonuçları.	47
Çizelge 5.1. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin performans özelliklerinin literatürdeki bazı elektrokimyasal askorbik asit sensörleri ile karşılaştırılması.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

M	: molar
mA	: miliamper
mg	: miligram
mM	: milimolar
mL	: mililitre
mV	: milivolt
nM	: nanomolar
V	: volt
μ L	: mikrolitre
μ M	: mikromolar

KISALTMALAR

AA	: Askorbik Asit
AuNPs	: Altın Nanopartiküller
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CA	: Kronoamperometri
CS	: Kitosan
CV	: Dönüşümlü Voltametri
CNT	: Karbon Nanotüp
c-MWCNT	: Karboksilli Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
DA	: Dopamin
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
GO	: Grafen Oksit
İS	: İyonik Sıvı (1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat)

LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Alt Tayin Sınırı
PAH	: Poli (Allilamin) Hidroklorür
PBS	: Fosfat Tamponu Çözeltisi
PG	: Pristin Grafen
PSi	: Gözenekli Silikon
PSS	: Poli (Sodyum 4-Stirensülfonat)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
PPYNTs	: Polipirol Nanotüpler

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Genellikle C vitamini olarak bilinen askorbik asit (AA), suda çözünen temel vitaminlerden biridir ve güçlü bir antioksidandır. AA, vücutta cilt, kemikler, eklemler, diş etleri ve kan damarları için çok önemli bir protein olan kolajen sentezinde görev alır. Ayrıca karnitin ve nörotransmitterlerin biyosentezinde de önemlidir. AA'in güçlü bir antioksidan olması, kolayca yükseltgenip dehidroaskorbik asit haline gelmesi sayesinde. Hücre yenilenmesi, yaraların iyileşmesi ve bağışıklığın güçlenmesine yardımcı olur. Ayrıca soğuk algınlığı, kısırlık ve kanser gibi bazı hastalıkların tedavisinde rolü bulunur, bu nedenle vücutta bulunması önemlidir (Naidu 2003, Wu vd. 2012, Pisoschi vd. 2014, Dhara ve Debiprosad 2019).

Bitkiler ve birçok hayvan dahil çoğu organizma AA üretir. Ancak gulonolakton oksidaz enziminin eksikliği nedeniyle insan vücudunda AA sentezlenemez. Meyve, sebze ve farmasötik tabletler yoluyla vücuda alınmalıdır. Amerika Birleşik Devletleri'nde önerilen AA alımı günde 100 - 120 miligram arasındadır. AA, indirgeyici özellikleri nedeniyle gıdayı koruyabilse de, ısıtma veya işleme sırasında gıdadan kaybolabilen denatüre bir moleküldür. Üretilen AA, tabletler, kapsüller, çiğnenebilir tabletler, kristal toz, efervesan haplar ve enjeksiyon çözeltileri dahil olmak üzere çeşitli diyet takviyelerinden alınabilir. Kimyasal olarak birbirlerinden ayırt edilemez olmalarına rağmen, doğal ve sentetik AA'in biyolojik aktivitesi veya biyoyararlanımı açısından bilinen bir fark yoktur. AA portakal, limon, greyfurt, kavun, papaya, çilek, kavun, mango, ananas, ahududu ve kiraz gibi meyvelerde ve domates, brokoli, yeşil ve kırmızı biber, karnabahar ve lahana gibi sebzelerde bulunur. AA içeren diğer besinler arasında yeşil yapraklı sebzeler bulunur (Naidu 2003).

AA, elektron donörüdür ve on beş memeli enzimi için bir kofaktördür. Çoğu vücut dokusu ve sıvısı, çeşitli formlarda AA toplar. Plazma ve dokularda bulunan C vitamini

miktarı, böbrekler tarafından atılan miktarın yanı sıra vitaminin biyoyararlanımına da bağlıdır. C vitamininin etkileri incelenirken, hem in vitro hem de in vivo deneylerde vitaminin ortalama fizyolojik derişimleri dikkate alınmalıdır (Padayatty ve Levine 2016).

Eksikliğinde iskorbüt, eklem iltihabı gibi hastalıklar görülür. Aşırı AA alımı ise idrar taşları, ishal ve mide tahrişi gibi sorunlara yol açar (Dhara ve Debiprosad 2019, Wang vd. 2021). AA'in nicel tayini kozmetik, farmasötik ve gıda endüstrisi gibi alanlar için de gereklidir. Bu nedenle AA'in hem insan sağlığı hem de endüstriyel uygulamalardaki önemi göz önüne alındığında, yüksek duyarlılık ve seçicilikle, doğru, hızlı ve kolay bir şekilde tayini büyük öneme sahiptir. AA geleneksel olarak sıvı kromatografi, (Gökmen vd. 2000), kemilüminesans (Chen vd 2010), titrasyon (Suntornsuk vd. 2002) ya da spektrofotometri (Tono ve Fujita. 1985, Jain vd. 1995) gibi yöntemlerle analiz edilir. Elektrokimyasal sensörlerle yapılan analizler ise, zaman alıcı ve maliyetli geleneksel yöntemlere iyi bir alternatif olur (Wu vd. 2012, Wang vd. 2017, Dhara ve Debiprosad 2019, Aflatoonian vd. 2019). Elektrokimyasal sensörler, basit, duyarlılığı iyi ve maliyeti düşük yöntemlerdir. AA tayini için, son zamanlarda en özellikle kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sensörler, düşük tayin sınırları nedeniyle AA tayini için güvenilir yaklaşımlardır (Skrovankova vd. 2015).

Elektrokimyasal sensörler, elektron transferi veya proton salınımı gibi kimyasal bilgilerin toplanmasına ve akım veya potansiyel değişimi gibi analitik olarak yararlı bir sinyale dönüştürülmesine olanak tanıyan cihazlardır. Nanoyapılı malzemelerle modifiye edilmiş sensörler, yalnızca katalitik aktivite ve yüksek iletkenlik yoluyla değil, aynı zamanda sensör yüzeyinde kimyasal ve biyolojik reaktiflerin immobilizasyonunu kolaylaştırarak, hızlı yanıt, yüksek performans, düşük maliyet, yüksek duyarlılık ve seçicilik gibi birçok avantajı nedeniyle güçlü analitik cihazlar olarak kullanılmaktadır (Porto vd. 2020).

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot, monomoleküler, multimoleküler, iyonik veya polimerik bir filmle kaplanmış iletken veya yarı iletken bir malzeme olarak tanımlanabilir. Ayrıca arayüzün elektrokimyasal, optik ve diğer özelliklerini

değiştirmeye yardımcı olur. İletken ve yarı iletken substratlar, geleneksel elektrot malzemelerinden türetilirken, çok çeşitli özelliklere sahip olabilirler. Bu çeşitlilik, elektrokimyasal tekniklerin aralığını ve kapsamını geliştirir. Modifikasyonda kullanılan malzemeler, elektroda farklı özellikler kazandırabilir. Çoğu elektrot hazırlama basamağında, elektrot yüzeyine, tekrar üretilbilir yüzey özellikleri sağlamak için modifikasyondan önce işlem uygulanabilir. (Edwards vd. 2007). Bu çalışmada da AA tayini için modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmıştır.

Nanomalzemeler, metrenin milyarda biri mertebesinde tanecik boyutlarına sahip maddelerdir. Yapısal ve yapısal olmayan olağanüstü çekici ve faydalı özellikler gösterirler. Nanomalzemelerin benzersiz, faydalı kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olduğunu söylemek mümkündür (Gajanan ve Tijare 2018).

Karbon nanomalzemeler, çok çeşitli morfolojileri, iyi korozyon direnci, mükemmel mekanik davranışları ve yüksek termal iletkenlikleri nedeniyle optik, elektrokimya ve mekanik gibi alanlarda onlarca yıldır kapsamlı bir şekilde incelenmektedir (Zhai vd 2017). Karbon nanomalzemelerin çeşitli önemli özellikleri vardır. Karbon hafif bir elementtir (demirden yaklaşık altı kat daha hafif) ve karbondan yapılan yapılar hafif olma eğilimindedir. Karbon nanotüpler gibi boru şeklindeki karbon yapılarının, bugüne kadar sentezlenen en güçlü malzeme olduğu gösterilmiştir. Karbon, karbon-karbon bağına ve karbon yapısına bağlı olarak iletken, yarı iletken veya yalıtkan olarak davranabilir. Elmas veya tek duvarlı karbon nanotüp formundaki karbon, bilinen en sert malzemedir. Karbon nanomalzemelerin yüzeyi kimyasal olarak modifiye edilebilir, fonksiyonlaştırılabilir, böylece yeni uygulamalara uygun farklı malzemeler elde edilebilir (Coville vd. 2011).

Karbon nanotüpler, önemli mekanik dayanımı, yüksek yüzey alanı, mükemmel elektriksel iletkenliği ve iyi kimyasal kararlılığı nedeniyle bir modifikasyon malzemesi olarak umut vaat eden nano yapıya sahip bir tür inorganik malzemedir. Karbon nanotüpler, elektrot yüzeylerinde kullanıldığında elektron aktarımını destekleme yeteneğine sahiptir. Bazı biyomoleküllerin elektrokimyasal reaksiyonunu katalize etmek için elektrot modifikasyon malzemesi olarak kullanılabilir (Zhao vd. 2003).

İyonik sıvılar, 100°C'nin altında sıvı olan organik tuzlardır. Yanmaz, uçucu değildir ve geri dönüştürülebilir oldukları için yeşil çözücüler olarak sınıflandırılırlar. Olağanüstü çözme potansiyeli, termal kararlılık ve uygun katyon ve anyon seçimleriyle ayarlanabilir özellikleri gibi olağanüstü özelliklere sahiptirler (Ghandi 2014).

Polimer malzemeler, esneklik, ağırlık, uyumluluk, taşınabilirlik, maliyet gibi özellikler açısından sensor/biyosensör platformlarının destek malzemesi olarak çeşitli avantajlar sunar. İletken polimerler, duyarlılık, seçicilik, biyoyumluluk, mekanik ve elektriksel özellikleri iyileştirmek için modifikasyon malzemesi olarak kullanılabilir (Lanzalaco ve Molina 2020). Çeşitli polimerler içinde poliamino asitler, iyi biyoyumluluk, yavaş parçalanabilirlik ve esnek fizikokimyasal modifikasyon gibi önemli özellikler sergiler (Boddu vd. 2021).

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

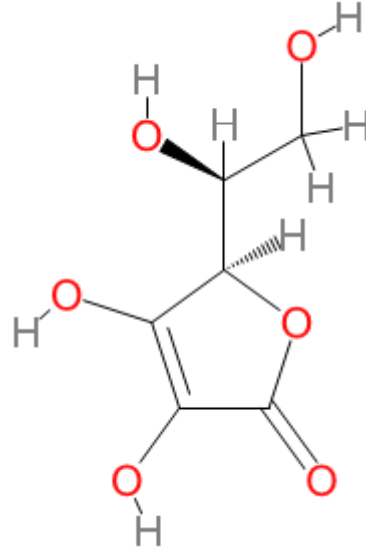
2.1. ASKORBİK ASİT

2.1.1. Askorbik Asitin Özellikleri

C vitamini olarak da bilinen ve beyaz kristal bir katı olan askorbik asit (AA), monosakkarit ailesine ait organik bir bileşiktir. İnsanların hayatta kalması için gerekli bir besin maddesidir. Zihinsel problemler, soğuk algınlığı, kısırlık ve kanser dahil olmak üzere çeşitli durumların tedavisinde ve önlenmesinde kullanılmıştır (Méndez ve Arancibia 2015, Kumar ve Swamy 2016, Varvara vd. 2016). AA olarak bilinen bileşik ilk olarak 1928 yılında izole edilmiştir ve yapısı ancak 1932 yılında aydınlatılabılmıştır (Iqbal vd. 2004, Schlueter ve Johnston 2011).

C vitamini insan kanında ortalama 50 ile 100 μ M arasında değişen derişimlerde bulunur. Bu miktarın en az % 95'i indirgenmiş formunda (askorbik asit), geri kalan % 5'i ise yükseltgenmiş formunda (dehidroaskorbik asit) bulunur (Vera vd. 1995).

AA, birçok biyokimyasal süreçte yer alan hayati bir moleküldür. İnsanlar için temel bir besin maddesidir. L-askorbik asit, C vitamininin indirgenmiş bir şeklidir ve dehidroaskorbik asit (DHA), askorbatın yükseltgenmiş şeklidir. Hem AA hem de dihidroaskorbik asit, C vitamininin aktivitesini korur (Akbari vd. 2016).



Şekil 2.1. Askorbik asit yapısı.

Kapalı formülü $C_6H_8O_6$ ve molekül kütlesi $176.12 \text{ g mol}^{-1}$ olan askorbik asidin L-enantiyomeri Şekil 2.1’de verilmiştir. İnsan vücudu için kesinlikle gerekli olan bir vitamin olan AA, metabolik süreçlerin düzenlenmesinde ve homeostazın korunmasında kritik bir rol oynar. Bununla birlikte, D-izoaskorbik asit, AA’in stereoisomeri olmasına rağmen, AA’in etkisi izotopları tarafından çok az ifade edilir. C vitamini insanlar tarafından üretilemez. AA oluşumu için gerekli olan L-gulono-1,4 lakton oksidaz enziminin eksikliği nedeniyle, insan vücudunda AA sentezlenemez. AA, birkaç karmaşık biyoteknolojik ve kimyasal prosedürü içeren bir işlemle D-glikozdan yapay olarak üretilir. Bunun nedeni, sebze ve meyvelerin doğal C vitamin kaynağı olması, fakat sadece sınırlı sayıda bir kısmının bu vitamin yönünden zengin olmasıdır (Yin vd. 2022). Çizelge 2.1’de bazı hayvansal ve bitkisel ürünlerde 100 g’lık yenilebilir porsiyonlarında bulunan AA miktarı verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı Gıdalarda Bulunan C Vitamini Miktarları (Johnston vd. 2001).

Hayvansal ürünler	mg/100 g yenilebilir kısım	Meyveler	mg/100 g yenilebilir kısım	Sebzeler	mg/100 g yenilebilir kısım
İnek sütü	0.5-2	Elma	3-30	Kuşkonmaz	15-30
İnsan sütü	3-6	Muz	8-16	Avokado	10
Biftek	1-2	Kiraz	15-30	Brokoli	80-90
Domuz eti	1-2	Frenk üzümü, kırmızı	20-50	Pancar	6-8
Dana eti	1-1.5	Frenk üzümü, siyah	150-200	Fasulye	10-15
Jambon	20-25	Üzüm	2-5	Brüksel lahanası	100-120
Ciğer, tavuk	15-20	Greyfurt	30-70	Lahana	30-70
Biftek	10	kivi meyvesi	80-90	Havuç	5-10
Böbrek,tavuk	6-8	Limon	40-50	Salatalık	6-8
Kalp, tavuk	5	Kavun	9-60	Karnabahar	50-70
Taşlık, tavuk	5-7	Mango	10-15	Patlıcan	15-20
Yengeç kası	1-4	Portakal	30-50	Frenk soğanı	40-50
Istakoz	3	Armut	2-5	Marul	10-30
Karides kası	2-4	Ananas	15-25	Soğan	10-15
		Erik	2-3	Bezelye	8-12
		Çilek	40-70	Patates	4-30
		Domates	10-20	Kabak	15
		Kuşburnu	250-800	Turp	25
				Ispanak	35-40

2.1.2. Askorbik Asidin Biyokimyasal Fonksiyonları

AA, siyanobakteriler dışındaki maya ve prokaryotlarda tespit edilmiştir. Daha yüksek bitkilerde AA, D-glikozdan sentezlenir ve esas olarak bir indirgeyici olarak görev yapar, birçok metabolik süreci korur ve bunlara katılır. Örnek olarak AA, bitkilerde H₂O₂'nin temizlenmesi için çok önemlidir ve bitki zararlarındaki radikalleri temizlemeye yardımcıdır.

Hayvanlarda ise glikozdan AA sentezi için anahtar enzim olan L-glukonalakton oksidaz, sürüngenlerin böbreğinde, memelilerin ise karaciğerinde bulunur. Ancak L-glukonalakton oksidaz üretme yeteneği gine domuzunda, bazı meyve yiyen yarasalarda ve insan da dahil olmak üzere çoğu primatta yoktur, bu yüzden bunlarda AA sentezlenemez (Johnston vd. 2001).

2.1.3. Askorbik Asitin İnsan Vücudundaki Rolü

AA cilt, kemikler, kıkırdak, eklem astarları, dişler, diş etleri ve kan damarlarının bakımı için bir protein olan kolajeni üretmek için vücutta çok önemli bir rol oynar. Demir absorpsiyonu, amino asit metabolizması, yara iyileşmesi, adrenal korteks hormonlarının üretimi ve nöropeptitlerin enzimatik üretiminde doğrudan etkisi vardır. AA eksikliği romatoid artrit, iskorbüt, Parkinson, Alzheimer, kardiyovasküler hastalık ve hatta kanser dahil olmak üzere çeşitli bozukluklara ve hastalıklara neden olabilir. Aşırı AA alımı idrar taşları, ishal ve mide tahrişine neden olabilir. Bu nedenle biyolojik sıvılarda AA tayini bazı hastalıkların teşhisinde yardımcı olur. AA'nın kantitatif tayini kozmetik, farmasötik ve gıda endüstrileri gibi çeşitli alanlar için de gereklidir. (Dhara ve Debiprosad. 2019). AA'in ana işlevleri, kollajen sentezini teşvik etmesi, hormon üretimindeki rolü ve hücreleri serbest radikallerden koruma yeteneğidir (Luck vd. 1995).

İnsanlarda birçok metabolik reaksiyon ve süreç, antioksidanlar tarafından katalize edilir ve AA bunu mümkün kılan katalizörlerden biridir. İskorbüt hastalığını hem tedavi edebildiği hem de önleyebildiği için C vitamini AA olarak bilinir. İskorbüt, büyük olasılıkla İskandinav'daki skjoerberg ve skorbjugg kelimelerinden türetilmiştir ve her ikisi de "pürüzlü cilt" anlamına gelebilir. İskorbüt, taze meyve ve sebzelere hazır erişimi olmayan önemli sayıda insanın sağlığı için önemli bir tehdittir (Johnston vd. 2001).

C vitamini takviyesinin, özellikle soğuk algınlığı, kardiyovasküler hastalıklar ve bazı kanserler olmak üzere çeşitli hastalık durumları üzerinde koruyucu bir etkisi vardır. Yaşa bağlı sarı nokta hastalığı, katarakt, diyabet ve romatoid artrit gibi diğer birçok

hastalık durumu C vitamini ile ilişkili olarak incelenmiştir (Schlueter ve Johnston 2011). Kas-iskelet ağrısı, C vitamini eksikliğinde ortaya çıkan iskorbüt hastalığının belirtilerindendir. Ağrı, öncelikle kas-iskelet sisteminde dizlerde, ayak bileklerinde ve el bileklerinde kendini gösterir. İskorbüt ile ilişkili ağrı, esas olarak kas-iskelet dokularına kanama nedeniyle ortaya çıkıyor gibi görünmektedir, bu kanama o kadar zayıflatıcı hale gelebilir ki hastalar yürüyemez hale gelir. Kaslara ve diğer yumuşak dokulara kanama, etkilenen bölgede şişlik ve hassasiyete neden olurken, kalça, diz ve ayak bileği eklemlerine kanama eklem boşluğunda kan toplanmasına ve kemik zarına kanama şiddetli kemik ağrısına neden olur. C vitamini eksikliğine bağlı ağrı, sonunda plazma doygunluğuna neden olacak kadar yani günde 200 mg'dan fazla miktarda C vitamini alımıyla takviyeyi takip eden bir veya iki hafta içinde tamamen çözülebilmektedir (Carr ve McCall 2017).

2.2. KİMYASAL SENSÖRLER

Kimyasal sensör, belirli bir numune bileşeninin derişimi veya tüm bileşimin analizi ile ilgili aldığı kimyasal bilgileri analitik amaçlar için kullanılabilir bir sinyale çeviren bir sensör türüdür. Kimyasal bilgi, analitin kimyasal reaksiyonundan veya ilgilenilen sistemin fiziksel bir özelliğinden elde edilebilir (Hulanicki vd. 1991).

Tanıma bileşeni ve çevirici, kimyasal sensörleri oluşturan iki temel fonksiyonel kısımdır. Bazı sensörlere, membran gibi bir ayırıcı kısım da dahil olabilir. Sensörün tanıma bileşeni kısmında gerçekleşen kimyasal olay, çevirici tarafından ölçülebilecek olan bir enerjiye dönüştürülür. Bir numune hakkında kimyasal bilgi taşıyan enerjiyi kullanılabilir bir analitik sinyale aktarabilen cihaz ise çevirici bileşendir. Çevirici kendi başına seçicilik göstermez (Hulanicki vd. 1991).

İdeal olarak, sensör olarak kullanılan elektrot, numune ile temas ettirildikten sonra birkaç saniye içinde sonuç verir. Numunenin ön işlem gerektirmemesi ve gerçek zamanlı analiz imkanı gibi avantajları vardır. Ayrıca sensörlerin çoğu, kullanımdan sonra atılacak kadar düşük maliyette üretilebilir. Küçük boyutlarından dolayı taşınabilmeleri kolaydır (Wolfbeis 1990).

2.2.1. Kimyasal Sensörlerin Özellikleri

Bir sensörün sahip olması gereken belirli statik ve dinamik özellikler vardır. Seçicilik, tekrarlanabilirlik, kararlılık, duyarlılık ve doğrusallık bunların başında gelir (Bhalla vd. 2016).

Seçicilik sensörün sahip olması gereken en önemli özelliklerdendir ve bir sensörün çeşitli türler ve kirlenmeler içeren bir numunedeki belirli bir analiti tespit etme yeteneğidir. Tekrar üretilebilirlik, bir sensörün, tekrarlanan deneylerde benzer sonuçları elde edebilme yeteneğidir. Tekrar üretilebilirlik, sensörün güvenilirliğini belirler. Kararlılık, sensör sistemi içindeki ve çevresindeki ortam bozukluklarına karşı duyarlılık derecesidir. Bir sensör tarafından tespit edilebilecek minimum analit miktarı, gözlenebilirlik sınırı (LOD) veya duyarlılığını tanımlar. Sensörün analiti düşük derişimlerde tanınması istenir. Doğrusallık, farklı analit derişimindeki bir dizi ölçüm için elde edilen cevapların bir doğru denklemi vermesidir. Bu doğru, matematiksel olarak $y = mc$ ifadesi ile verilir. Burada c analitin derişimi, y cevap sinyali, m ise sensörün duyarlılığıdır. Sensör cevabının derişimle doğrusal olarak değiştiği analit derişimlerinin aralığı doğrusal aralık olarak tanımlanır (Bhalla vd. 2016).

2.2.2. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması

Kimyasal sensörler, genel olarak optik ve elektrokimyasal sensörler olmak üzere iki büyük başlık altında incelenebilir. Elektrokimyasal sensörler, analit derişimi ile potansiyel, akım gibi bir elektrokimyasal özelliğin ölçülmesine dayanır. Optik sensörler, bir kimyasal türün optik olarak algılanmasına dayanır. Özellikle fiber optik sensörler ilgi çekici bir araştırma alanıdır. Optik yöntemler, elektrokimyasal sensörlerle karşılaştırılabilir duyarlılığa sahip gibi görünmektedir, ancak her iki durumda da istisnalar olabilir (Wolfbeis 1990).

Bunlar dışında ise, daha az karşılaşılan piezoelektrik sensörler, özellikle gaz halindeki analitlerin tayini için yararlıdır. Yüzey akustik dalga sensörleri, analitin sensör yüzeyine bağlanmasının sebep olduğu kütle değişikliklerini algılar. Termistörler

reaksiyon sonucu açığa çıkan küçük entalpi değişimlerini algılayabilir ve özellikle enzimatik ve immüno reaksiyonlarda başarıyla kullanılabilir. Manyetik alan sensörleri, özellikleri harici bir manyetik alanın fonksiyonu olarak değişen cihazlardır. Katalitik cihazlar ise, havadaki yanıcı gazların derişimlerini belirlemek için endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Wolfbeis 1990, Marcellis ve Ferri 2011).

2.3. ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLER

Elektrokimyasal sensörler, tıp, endüstri ve çevre dahil olmak üzere çeşitli alanlarda yaygın uygulama bulan güçlü araçlardır. Elektrokimyasal yöntemlerin çeşitliliği nedeniyle, bir maddenin kimyasal bileşimini gerçek zamanlı olarak araştırmak mümkündür. Belirli biyolojik bileşenlerin elektrokimyasal tespiti, hastalık göstergelerinin varlığını belirlemek için güçlü bir araçtır. Heterojen ve saf olmayan malzemelerde bile elektrokimyasal teknolojiler hassas algılama sağlayabilir (Monzó vd.2015).

Elektrokimyasal sensörler, önemli araştırmaların konusu olmuştur. Sağlık hizmetleri, çevresel izleme, gıda paketlenme ve daha pek çok uygulama dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda analitleri tespit etmek için hassas ve uygun maliyetli yöntemler oldukları gösterilmiştir. Pahalı olmayan ve kolayca taşınabilir bir kan şekeri sensörü, elektrokimyasal sensörler kullanan bir uygulamanın en iyi örneklerinden biridir (Monzó vd.2015).

Elektrokimyasal sensörlerin, ilaç analizlerinde kullanımı da çok yaygın bir araştırma konusudur. İlaç analizi, bir ilacın, hastanın yaşam kalitesini ve sağlığını bozabilecek olası sonuçlar olmaksızın, amacını etkili bir şekilde yerine getirmesini sağladığından, kalite kontrol için özellikle önemlidir. Ek olarak, hastalık teşhisi için, biyolojik sıvılarda mevcut olabilen ve klinik olarak önemli olan kimyasalları tayin edecek analitik yöntemlere sahip olmak son derece önemlidir. Elektrokimyasal sensörler, uyarlanabilirlikleri, seçicilikleri ve hareketlilikleri nedeniyle, terapötik açıdan etkili ilaçları ve maddeleri tanımlamada hızla en popüler araçlardan biri haline gelmiştir (Porto vd. 2020).

Minyatürleştirme ve mikro fabrikasyon teknolojisindeki ilerleme, alan tabanlı ve yerinde çevresel izleme için duyarlı ve seçici elektrokimyasal cihazların geliştirilmesini sağlamıştır. Elektrokimyasal sensörler, geleneksel yöntem olan numuneyi laboratuvara getirme yöntemi yerine, cihazın numunenin konumuna taşınmasını sağladığından, çevresel kirleticilerin izlenmesi için de önemlidir. (Hanrahan vd. 2004). Minyatürleştirilmiş ticari elektrokimyasal cihazların, uzman olmayan kişiler ve halk tarafından, istenen kimyasal bilgiyi elde etmek için ucuz ve basit bir analiz yöntemi olarak geliştirileceği düşünülmektedir (Wang vd. 2008).

Elektrokimyasal sensörler, voltametrik, amperometrik, impedimetrik, kondüktometrik, potansiyometrik gibi katagorilerde incelenebilir. (Labib vd 2016).

2.3.1. Voltametrik Sensörler

Voltametrik yöntemler, elektrot-çözelti arayüzüne uygulanan potansiyeldeki değişimin ve akımın, zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmesine dayanır (Monzó vd 2015). Voltametrik sensörler, potansiyel belirli bir hızda yükselirken akımı ölçer ve akım cevabı genellikle analitin derişimiyle orantılı olan bir pik veya platodur (Labib vd. 2016).

Dönüşümlü voltametrde (CV), çalışma elektroduna uygulanan potansiyel ileri ve geri yönde değiştirilerek akım ölçülür. Çalışmaya bağlı olarak, kısmi bir döngü, tam bir döngü veya bir dizi döngü gerçekleştirilebilir. CV, yükseltgenme indirgenme işlemlerinin araştırılmasında, reaksiyon ara ürünlerinin gözlemlenmesinde ve reaksiyon ürünlerinin kararlılığının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Labib 2016).

Diferansiyel puls voltametri (DPV) yönteminde potansiyel, 10 ila 100 mV arasında değişen sabit küçük genliklere sahip bir dizi puls ile taranır ve yavaşça değişen temel bir potansiyel üzerine bindirilir. Her bir pulsta akım, pulsun uygulanmasından hemen önce ve tam bitiminde olmak üzere iki kez ölçülür. Her pulsun akım okumaları arasındaki fark belirlenir ve bu fark, potansiyelin bir fonksiyonu olarak incelenir (Labib 2016).

2.3.2. Amperometrik Sensörler

Amperometrik yöntemler, çalışma elektroduna bir potansiyel uygulanarak karşılık gelen akımın ölçümüne dayanan yöntemlerdir. Sabit potansiyelde akımın zamana karşı incelenmesi ise kronoamperometri olarak ifade edilir. Amperometrik sensörler, uygulanan sabit potansiyelde akım ölçümüyle analitin tayin edilmesini sağlar (Gueshi vd.1978, Labib vd. 2016). Sensörlerde kullanım için potansiyometrik, optik ve diğer transdüserlerdeki heyecan verici gelişmelere rağmen, pratik konfigürasyonlarda amperometrik dedektörler hala baskındır. Bugüne kadar üretilen amperometrik cihazların çoğu, doğal substratı veya biyokimyasal bir reaksiyonda meydana gelen ürünü izleyerek geleneksel elektrokimyasal dedektörlerin aralığını genişletmeye dayanmaktadır (Turner 1988). Amperometrik sensörler, analizde kullanılan yükseltgeme veya indirgeme potansiyelleri tipik olarak analit türlerinin karakteristiği olduğundan ek seçicilik sunar (Labib vd. 2016).

2.3.3. Potansiyometrik Sensörler

Potansiyometrik yöntemler, akımın ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu bir elektrokimyasal hücrenin potansiyelinin ölçülmesine dayanır. Potansiyometrik sensörler genellikle, belirli iyonla etkileşen iyon seçici bir membran boyunca potansiyeli ölçebilen iki elektrotlu elektrokimyasal hücrelerdir (Labib vd. 2016).

2.3.4. İmpedimetrik Sensörler

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), sistemin küçük genlikli sinüzoidal uyarma sinyali (yaklaşık 2–10 mV) ile etkileştirilmesi üzerine malzemelerin direncini ve kapasitif özelliklerini belirler. Bir empedans spektrumu elde etmek için frekans geniş bir aralıkta değiştirilir. Devrenin direncini ve kapasitif bileşenlerini belirlemek için faz içi ve faz dışı akım tepkileri ölçülür (Labib vd. 2016).

2.3.5. Kondüktometrik Sensörler

Kondüktometrik sensörler, bir kimyasal reaksiyon sırasında çözeltinin bileşimi değıştikçe numune çözeltisinin elektriksel iletkenliğindeki değışiklikleri ölçer (Labib ve. 2016).

2.4. ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERLE ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde AA tayini için geliştirilen elektrokimyasal sensör çalışmaları incelenmiş ve bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Wu vd. (2012) tarafından, elektrokimyasal AA tayini için paladyum nanopartiküler (PdNP) ile desteklenmiş grafen oksit (GO) modifiye GCE hazırlanmıştır. PdNP'lerin GO tabakalarında homojen olarak biriktirilmesi için, PdCl₄²⁻ ile GO arasındaki redoks reaksiyonundan yararlanılmıştır. Hazırlanan elektrot ile +0,10 V potansiyelde, pH 7,4'te amperometrik AA tayini yapılmış ve AA'ye 20 µM ile 2,28 mM arasında doğrusal cevap verdiği, duyarlılığının ise 6,148 µA mM⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Modifiye elektrotların kararlılığı, elektrotlar karanlık bir yerde oda sıcaklığında tutularak da test edilmiştir. 2 haftalık saklamanın ardından, modifiye elektrotlar orijinal aktivitelerinin %86'sını korumuştur PdNPs-GO/GCE'nin gerçek numunelere uygulanabilirliğini incelemek için, C vitamini tabletlerinde standart ekleme yöntemi ile AA tayini yapılmış, bilinen derişimde eklenen standart AA çözeltileri için geri kazanımlar %103,4, %91,4 ve %99,1 olarak bulunmuştur.

Zhang vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada, çalışma elektrotu olarak karbon destekli NiCoO₂ nanopartiküller (NiCoO₂C) ile modifiye edilmiş GCE, referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak platin telden oluşan geleneksel bir üç elektrotlu sistem kullanılarak dopamin ve ürik asit varlığında AA tayini yapılmıştır. Modifiye elektrodun hazırlanması için, öncelikle NiCoO₂ nanopartiküller kontrollü indirgeme ile hazırlanmış, ardından karbon siyahı üzerinde dağıtılarak NiCoO₂/C malzemesi hazırlanmıştır. Bu malzeme GCE üzerine damlatma yoluyla modifiye edilerek çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Amperometrik çalışmalar

-0,20 V potansiyelde ve pH 12,0'de yürütülmüş ve hazırlanan modifiye elektrodun AA'ye 10 µM ile 2,63 mM aralığında, 0,5 µM'lık LOD ile cevap verdiği belirlenmiştir. Modifiye elektrodun gerçek örneklerde kullanılabilirliğini belirlemek için, fetal sıgır serumu (FBS), C vitamini tabletleri ve içeceklerde AA tayini yapılmış ve geri kazanım değerleri %97,8 ile %104,8 arasında bulunmuştur.

Aflatoonian vd. (2019) tarafından, AA tayini için La³⁺/Co₃O₄ nanoküpleri ile modifiye edilmiş grafit perde baskılı elektrotlar (La³⁺/Co₃O₄/SPE) kullanılmıştır. Modifiye elektrodun AA'ye 1,0 ile 900,0 µM derişim aralığında doğrusal cevap verdiği ve LOD değerinin 0,3 µM olduğu belirtilmiştir. Gerçek numune uygulamaları için C vitamini ampülü, C vitamini tableti ve C vitamini efervesan tableti numunelerinde AA tayini yapılmıştır. Her bir numune için 10,0; 15,0; 20,0 ve 25,0 µM standart AA ilaveleri için geri kazanım değerleri %97,2 ile %103 arasında bulunmuştur. Elektrodun ömür çalışmasında, 3 hafta sonunda AA'ye cevabında yaklaşık %2,2'lik bir azalma tespit edilmiştir.

Wang vd. (2021) tarafından AA ve dopaminin eş zamanlı tayini için elektrokimyasal bir sensor geliştirilmiştir. Bu amaçla, MnTMPyP/TaMoO₆ nanokompoziti sentezlenmiştir. Bu nanokompozit GCE üzerine modifiye edilmiş ve hazırlanan MnTMPyP/TaMoO₆/GCE çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışmada MnTMPyP/TaMoO₆/GCE'nin AA'ye 12 ile 674 µM arasında doğrusal bir aralıkta cevap verdiği ve LOD değerinin 0,97 µM olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot kan serumu numunelerinde yapılan çalışmada numunelere bilinen derişimlerde (123 µM, 243 µM, 360 µM) AA eklenmiş ve geri kazanım değerleri 3 tekrar ile sırasıyla %101,1; %99,6 ve %99,5 olarak bulunmuştur.

Modifiye elektrot olarak Co₃O₄ nanopartikülleri ile modifiye edilmiş GCE'nin (Co₃O₄NP/GCE) AA tayininde kullanıldığı bir çalışmada (Khand vd. 2021), Co₃O₄ nanopartikülleri sulu çözeltide kimyasal büyütme yöntemi ile sentezlenmiştir. Co₃O₄NP/GCE ile AA'ye karşı 0,05 ile 3 mM arasında doğrusal bir cevap elde edilmiş ve 1 µM LOD değeri elde edilmiştir. Gerçek numune uygulaması üç farklı ilaç numunesinde yapılmıştır. 500 mg AA içerdiği belirtilen tabletlerdeki bulunan AA miktarları 516,9; 506,3 ve 530,4 mg olarak rapor edilmiştir.

Mounesh vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, AA, dopamine ve ürik asitin eş zamanlı tayini için tetra-n-oktadesilkarboksamit kobalt(II) ftalosiyanın (CoODAPc) kompleksi sentezlenmiş ve GCE yüzeyine modifiye edilerek CoTODAPcGCE hazırlanmıştır. Modifiye elektrot ile AA 40 nM LOD ile tayin edilmiştir. AA'ın tek başına amperometrik tayini 0,3 V potansiyelde yapılmış ve 5–50 µM arasında doğrusal cevap elde edilmiştir. AA tayini için gerçek numune analizi C vitamini tabletlerinde standart ekleme yöntemi ile yapılmış ve gerçek numunelerde kullanılabilirliğinin uygun olduğu belirlenmiştir.

Mazzara vd. (2021) tarafından, ürik asit ve AA tayini için, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve altın nanopartiküllere dayanan modifiye elektrot geliştirilmiştir. Elektrot, GO ve AuCl⁴⁻'nin bir arada ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal biriktirme ile indirgenmesi ile hazırlanmıştır (rGO-AuNPs/ITO). Elektrot AA'e 20–150 µM doğrusal aralıkta 0,118 µA µM duyarlılıkla cevap vermiş, LOD değeri ise 3,1 µM olarak bulunmuştur. Gerçek numune analizi AA için meyve suyunda yapılmış ve sensörün gerçek numunelere uygulanabilirliğinin uygun olduğu belirtilmiştir.

Wang vd. (2014) tarafından, indirgenmiş grafen oksit (RGO) ve Au nanopartiküller ile modifiye edilmiş GCE ile AA, dopamine ve ürik asitin eş zamanlı tayini yapılmıştır. Bu amaçla önce GO sentezlenip GCE yüzeyine damlatılıp kurutulmuş, ardından elektrot yüzeyinde -0,9 V potansiyel uygulanarak elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. RGO modifiye edilmiş elektrot yüzeyine Au nanopartiküllerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi ise, HAuCl₄ içeren çözelti içinde -0,2 V potansiyelde yapılmış ve Au/RGO/GCE elektrot hazırlanmıştır. Modifiye elektrot AA'e 0,24 ile 1,5 mM arasında doğrusal olarak cevap vermiştir. LOD değeri ise 0,051 mM olarak bulunmuştur. Gerçek numune analizi serum örneklerinde standart ekleme yöntemi ile yapılmıştır. AA için geri kazanım değerleri %102 ve %101 olarak bulunmuştur.

Qi vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, AA, dopamin ve ürik asit tayini için geliştirilen elektrokimyasal sensor, pristin grafene (PG) dayanmaktadır. Amperometrik çalışmalar AA için -0,1 V potansiyelde yapılmıştır. Elektrodun AA'e

9 ile 2314 μM arasında doğrusal aralıkta cevap verdiği ve 6,45 μM LOD ile cevap verdiği belirtilmiştir.

Li vd. (2010) tarafından, AA tayini için elektrokimyasal bir sensor geliştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle poli(allilamin) hidroklorür (PAH), zıt yüklü poli(sodium-4-stirensülfonat) (PSS) biriktirilmiş CaCO_3 partikülleri üzerine adsorbe edilmiştir. Ardından bu mikropartiküller, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ iyonlarıyla etkileştirilerek $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{PAH}/\text{PSS}-\text{CaCO}_3$ kompoziti elde edilmiştir. Bu kompozit kitosan çözeltisinde dağıtılarak hazırlanan süspansiyonun GCE yüzeyine damlatılmasıyla modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Modifiye elektrodun AA'ye $1,0 \times 10^{-6}$ - $2,143 \times 10^{-3}$ M doğrusal çalışma aralığında $4,5127 \mu\text{A mM}^{-1}$ duyarlılıkla cevap verdiği belirtilmiştir. Elektrodun LOD değeri $7,0 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur. Aynı elektrot ile 0,2 mM AA'ye verdiği cevap 30 kez üst üste ölçülmüş ve %2,9'luk bir BSS elde edilmiştir. Elektrotun tekrar üretilebilirliğini belirlemek için, aynı koşullar altında modifiye edilmiş yedi elektrottan oluşan bir seri hazırlanmış ve elektrotların cevaplarının BSS'si %3,3 olarak belirlenmiştir. AA sensörünün depolama kararlılığı, bir aylık bir süre boyunca her 3 günde bir kontrol edilmiş, bir ay sonra orijinal yanıtının yaklaşık %89'unu koruyabildiği belirlenmiştir.

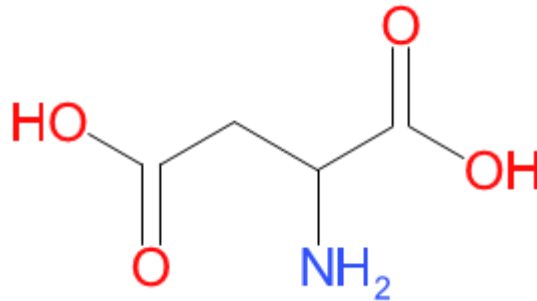
2.5. CAMSI KARBON ELEKTROT

Camsı karbon elektrotlar (GCE), ucuz olmaları, geniş potansiyel pencereleri ve kolay yüzey modifikasyonları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. GCE'lerin etkinleştirilmesi, performanslarını iyileştirmenin önemli bir yoludur. Mekanik parlatma, ultrasonikasyon, vakumlu ısıtma, lazer ışınlama ve elektrokimyasal ön işlem uygulama gibi çeşitli aktivasyon yöntemleri geliştirilmiştir. GCE'lerin elektrokimyasal davranışlarının, yüzeyin bileşimi ve yapısı ile ilgili olduğu iyi bilinmektedir. (Zhao 2008). Bu amaçla elektrot yüzeyi çeşitli malzemelerle modifiye edilerek kullanılabilir.

2.6. POLİ-AMİNO ASİTLER

Poli (amino asitler), farklı biyolojik işlevlere ve çeşitli uygulamalara sahip poli(iyonik) moleküllerden oluşan bir gruptur ve hem doğada hem de insan yaşamında önemli bir rol oynar. Biyoyumlulukları, fonksiyonlaştırılabilirlikleri ve yenilenebilir kaynaklardan sentezlenmeleri nedeniyle poli (amino asitler), çok çeşitli tıbbi, farmasötik ve kişisel bakım uygulamalarının yanı sıra tarım ve çevre uygulamalarını kapsayan birçok farklı amaç için kullanılabilir (Obst ve Steinbüchel 2004, Numata 2015). Farklı aminoasitlerin çeşitli stratejilerle polimerleştirilmesi, sensör ve biyosensör uygulamalarında büyük bir potansiyele sahip yeni ve biyoyumlu polimerler olarak çok sayıda poli (amino asit) üretilmesine yol açar (Kordasht vd. 2021).

Aspartik asit, kapalı formülü $C_4H_7NO_4$ ve molekül kütlesi $133,10 \text{ g mol}^{-1}$ olan bir moleküldür (Şekil 2.2). Poli-aspartik asit, suda çözünen ve sentetik polipeptit ailesinin bir üyesi olan sentetik bir polimerdir. Her biri benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan poli(aspartik asit) ve ilgili polimerik polimerleri üretmek için birkaç farklı sentetik sentez yöntemi kullanılabilir. Endüstriyel sektörde poli(aspartik asit) gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerler için pek çok farklı uygulama vardır. Poli-aspartik asit birçok biyomedikal uygulamada kullanılabilen çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilen, suda çözünür bileşikler olarak popülerlik kazanmaktadır (Roweton vd.1997, Tabata vd. 1999).



Şekil 2.2. Aspartik asit yapısı.

2.7. İYONİK SIVILAR

İyonik sıvılar (İS), oda sıcaklığında sıvı halde kalan pozitif ve negatif yüklü iyonlardan oluşan bileşikler olarak tanımlanabilir. İS'ler, termal ve kimyasal kararlılık, yüksek iletkenlik, çok düşük buhar basıncı, geniş potansiyel penceresi ve iyi çözünürlük gibi benzersiz özelliklerinden dolayı modifiye elektrotların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Örenli vd. 2023). İS'ler, elektrokimyasal pencerelerinden daha büyük potansiyel farkları uygulandığında ayrışır. İS'lerin yüksek potansiyel farklılıklarına göre kararlılığı, elektrokimyasal uygulamalarda kullanımları için önemlidir (Kroon vd. 2006).

2.8. KARBON NANOTÜPLER

Karbon nanotüpler (CNT'ler), nanometre çaplı ve yüksek uzunluk/çap oranına sahip tüp şekilli benzersiz yapılardır (Popov 2004). CNT'ler, 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmelerinden bu yana büyük ilgi görmüştür (Zhanjun vd. 2011). CNT'ler, benzersiz ve üstün özelliklerinden dolayı birçok elektronik, tıp, uzay, askeri, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Lou vd. 2016). Son yıllarda CNT'ler, yüksek yüzey alanına sahip olma, elektron aktarım hızlarını arttırma, elektroaktif türlerin yükseltgenme indirgenme reaksiyonunu katalizleyebilme ve iyi kimyasal kararlılığa sahip olma gibi üstün özellikleri nedeniyle, sensör olarak kullanım için yoğun araştırmaların merkezinde yer almıştır (Zhao vd. 2003, Rezaei vd. 2018). Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olmak üzere iki ana CNT tipi mevcuttur. Genel olarak, MWCNT'lerin erişilebilirliği SWCNT'lerden daha kolaydır (Zhanjun vd. 2011, Wang vd. 2014). MWCNT'ler, benzersiz fizikokimyasal ve elektriksel özellikleri sayesinde gözlenebilme sınırını ve duyarlılığı iyileştirmek için elektrokimyasal sensörlerde elektrot modifikasyonlarında başarıyla kullanılmaktadır (Wang vd. 2017). MWCNT'lerin fonksiyonlaştırılmasıyla elde edilen karboksilli çok duvarlı karbon nanotüpler (c-MWCNT'ler) geniş yüzey alanı, mükemmel elektriksel iletkenlik gibi avantajları sayesinde, elektrot yüzeyinde elektron transferini etkili bir şekilde teşvik edebilen malzemelerdir (He vd. 2019).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal ölçüm sistemleri, kullanılan elektrotlar ve malzemeler hakkında bilgi sunuldu.

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu tez çalışması süresince, tüm elektrokimyasal ölçümler Palmsens marka EmStat³ model elektrokimyasal analiz cihazı ile yapıldı. Elektrokimyasal çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak 3,0 mm çaplı camsı karbon elektrot (GCE), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan bir üçlü elektrot sistemi kullanıldı.

Kimyasal maddelerin tartımları 0,1 mg duyarlılığa sahip olan Radwag (AS 220.R2) marka analitik terazi ile alındı.

Çözeltilerin hazırlanmasında, Mipro marka distile su cihazından elde edilen distile su kullanıldı. Çözme, karıştırma ve homojen hale getirme işlemleri için Wiggen Hauser marka manyetik karıştırıcı, Isolab (I.622.01.001) marka vorteks cihazı ve Bransonıc (1510E-DTH) marka ultrasonik banyo kullanıldı. Çözeltilerin ilavesi ve aktarılması için DLab marka mikropipetlerden yararlanıldı.

Çözeltilerin pH ölçümleri Hanna (Edge) marka pH metre ve pH elektrodu ile yapıldı. pH metrenin kalibrasyonu, belli aralıklarla oda sıcaklığındaki pH 4,01 ve pH 10,01 ticari tampon çözeltilerle yapıldı.

Çalışmada hazırlanan elektrotların yüzey karakterizasyonu Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FESEM marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı.

3.2. KULLANILAN KİMYASALLAR

Kullanılan kimyasal malzemeler, markaları ve saflık dereceleri Çizelge 4.1’de verildi.

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler, markaları ve saflık dereceleri.

Kimyasal Malzemeler	Marka	Saflık Derecesi, %
Askorbik asit	Sigma-Aldrich	≥%99
Aspartik asit	Merck	≥%98
Dopamin hidroklorür	Sigma-Aldrich	Saf
Disodyum hidrojen fosfat-7-hidrat (Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O)	Merck	%99,5
Glukoz	Fluka	≥%99,5
Hidroklorik asit	Sigma	%37
Karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp (c-MWCNT)	Cheaptubes	%95
Laktoz	Sigma	≥%99,5
Lityum karbonat	Merck-Aldrich	%99,0
Potasyum hekzasiyanoferrat (III) [K ₃ Fe(CN) ₆]	Sigma-Aldrich	%99
Potasyum hekzasiyanoferrat (II) K ₄ [Fe(CN) ₆ .3H ₂ O]	Merck	%99
Sodyum dihidrojen fosfat (NaH ₂ PO ₄)	Fluka	≥%99,5
Sodyum hidroksit (NaOH)	Sigma	%99,0
Sodyum klorür (NaCl)	Sigma-Aldrich	Saf
Sukroz	Sigma	≥%99,5
Üre	Sigma	≥%99,5
Ürik asit	Merck	≥%99

3.3. KULLANILAN ÇÖZELTİLER

3.3.1. Askorbik Asit

AA'in stok çözeltisi, AA'en uygun miktarda tartılıp belirli hacime saf su ile tamamlanarak derişimi 0,10 M olacak şekilde hazırlandı. Daha düşük derişimdeki AA çözeltilerini hazırlamak için bu stok çözeltiden yararlanıldı.

3.3.2. Kitosan

0,5 g kitosan tartıldı ve pH 4,00 olan 50 mL asetat tamponu içerisinde 2 saat boyunca berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırıldı.

3.3.3. Aspartik Asit

2 mM aspartik asit çözeltisini hazırlamak için aspartik asit uygun miktarda tartıldı ve pH'sı 6,00 olan fosfat tamponunda çözüldü

3.3.4. Fosfat Tamponu

Sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) ve disodyum hidrojen fosfat-7-hidrat. ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) tartılarak toplam analitik derişimi 0,05 M fosfat olan bir fosfat tampon çözeltisi hazırlandı ve saf suda çözüldü. pH'yı istenen değere ayarlamak için 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltisi kullanıldı.

3.3.5. Redoks Probu

5 mM potasyum heksasiyanoferrat (III) [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$], 5 mM potasyum heksasiyanoferrat (II) [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] ve 0,1 M KCl içeren redoks probunun hazırlanması için, her bir malzemedden gerekli miktarda tartıldı ve uygun hacimde saf suda çözüldü.

3.3.6. Girişim Yapan Türler

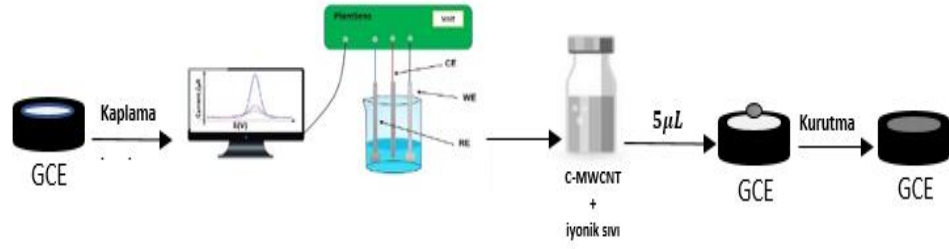
Derişimleri 0,1 M olacak şekilde dopamin, glukoz, sukroz, laktoz, üre, ürik asit ve sodyum klorürden uygun miktarlarda tartılıp belli miktarda saf suda çözülerek her bir türün ayrı ayrı stok çözeltileri hazırlandı. Gerekli olan daha seyreltik çözeltileri hazırlamak için bu stok çözeltiler kullanıldı.

3.4. ELEKTRODUN TEMİZLENMESİ

Her bir modifikasyondan önce, camısı karbon elektrotların yüzeyini temizlemek amacıyla, önce temizleme pedinin üzerine bir miktar alümina içeren çözeltiden damlatıldı ve GCE'lerin yüzeyi mekanik olarak temizlendi. Ardından saf su ile yıkayıp 5 dakika etil alkol içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi ve oda sıcaklığında kurutuldu.

3.5. MODİFİYE ELEKTRODUN HAZIRLANMASI

GCE yüzeyinde aspartik asit elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi amacıyla elektrot, Bölüm 4.3.3'te anlatıldığı şekilde hazırlanan aspartik asit çözeltisi içerisinde $0,1 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında 10 döngü ile art arda dönüşümlü voltamogramları alındı (Kaçar ve Erden 2020). Fazla çözeltiyi uzaklaştırmak amacıyla saf su ile yıkandı, oda sıcaklığında kurutuldu ve PoliAsp/GCE oluşturuldu. 20 mg c-MWCNT tartılarak 1 mL kitosan içerisinde dağıtıldı. Bu süspansiyonun içerisine 20 μL iyonik sıvı eklendi. Bu karışımı homojen hale getirmek için 10 dakika vortekste karıştırılıp ardından 2 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Elektrot yüzeyine damlatmadan hemen önce 5 dakika daha vortekste karıştırılıp PoliAsp/GCE yüzeyine 5 μL damlatıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Bu modifiye elektrot c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE olarak adlandırıldı. Elektrodun hazırlanması Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin hazırlanma basamakları.

3.6. MODİFİYE ELEKTROTLARIN OPTİMUM YÜZEY BİLEŞİMİNİN BELİRLENMESİ

Elektrot yüzetini modifiye etmekte kullanılan her bir bileşenin miktarını optimize etmek için tek seferde tek değişken yöntemi kullanıldı. Belirli bir türün miktarı değiştirilirken diğer tüm değişkenler sabit tutuldu. Hazırlanan her bir modifiye elektrodun AA'e verdiği amperometrik akım cevapları grafiğe geçirildi. AA'e karşı elde edilen en iyi duyarlılıktan optimum miktarlar belirlendi. Her bir modifikasyon malzemesinin elektrot yüzeyindeki optimum miktarının belirlenmesi aşağıda anlatıldı.

3.6.1. Aspartik Asitin Elektropolimerleştirilmesinde Optimum Döngü Sayısı

Elektrotların yüzeyinde aspartik asitin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile oluşturulan poliAsp kalınlığını belirlemek için, dönüşümlü voltametri ile yapılan elektropolimerleştirilme sırasındaki döngü sayısı optimize edildi. Bu amaçla, aspartik asit, GCE yüzeyinde 6, 8, 10, 12 ve 14 döngü ile elektropolimerleştirildi. Bu beş farklı elektrot yüzeyine sabit miktarda iyonik sıvı ve c-MWCNT içeren kitosan çözeltisinden 5 µL damlatıldı. Her bir elektrotun AA'e verdiği amperometrik cevaplardan elde edilen duyarlılıkları karşılaştırılarak, poliAsp oluşturulmasında en iyi sonucu veren döngü sayısı belirlendi.

3.6.2. Optimum c-MWCNT Miktarı

Optimum c-MWCNT miktarını belirlemek için, her bir elektrot yüzeyinde sabit döngü sayısı ile poliaspartik asit oluşturuldu. Sabit miktarda iyonik sıvı içeren 1 mL kitosan çözeltisinde 10, 15, 20, 25 ve 30 mg c-MWCNT'ten oluşan beş farklı karışım

hazırlandı. Bu karışımların her birinden poliAsp kaplı GCE yüzeylerine 5 µL damlatıldı. Her elektrotun AA'e amperometrik cevapları kaydedildi ve en yüksek duyarlılığın elde edildiği c-MWCNT miktarı belirlenerek optimum miktar olarak seçildi.

3.6.3. Optimum İyonik Sıvı Derişimi

Sabit döngü sayısı ile poliAsp kaplanan GCE'ler hazırlandı. Sabit miktarda c-MWCNT içeren 1 mL kitosan çözeltisi içinde, iyonik sıvı derişiminin %0,5 ile %4,0 arasında değiştigi beş farklı karışım hazırlandı. Hazırlanan karışımlardan her bir elektrot yüzeyine 5 µL damlatılarak beş farklı modifiye elektrot hazırlandı. Bu elektrotların AA'e verdikleri amperometrik cevaplar incelendi. En iyi duyarlılığa sahip olan elektrot yüzeyindeki iyonik sıvı miktarı optimum olarak belirlendi.

3.7. MODİFİYE ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Modifiye elektrotların hazırlanması sırasında, her bir modifikasyon basamağında elektrotların elektrokimyasal davranışını belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri yönteminden yararlanıldı. Bu amaçla 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} ve 0,1 M KCl içeren redoks probunda, -0,4 V ile +0,8 V arasında 0,05 V s⁻¹ tarama hızında her bir elektrodun dönüşümlü voltamogramları kaydedildi. Modifikasyon malzemelerinin bir arada ve ayrı ayrı olduklarında, elektrotların elektrokimyasal davranışına olan etkisi belirlendi.

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin elektron aktarın kinetiğini belirlemek amacıyla, farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışını incelendi. Bu amaçla, 0,6 mM AA içeren pH 8,0 fosfat tampon çözeltisinde, -0,4 V ile +0,6 V arasında çeşitli tarama hızlarında (0,02 V s⁻¹'den 0,15 V s⁻¹'ye kadar) dönüşümlü voltamogramları kaydedildi. Tarama hızının pik akımlarına etkisi incelendi.

3.8. MODİFİYE ELEKTROTLARIN OPTİMUM ÇALIŞMA KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Optimum bileşim ile hazırlanan modifiye elektrotlar için optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla, elektrotların AA'e karşı verdikleri amperometrik cevaplara pH ve potansiyelin etkileri araştırıldı.

3.8.1. Optimum pH

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e verdiği amperometrik cevaba pH'nın etkisini belirlemek amacıyla pH'sı 6,5 ile 8,5 arasında değiştirilerek 0,05 M derişimdeki beş farklı fosfat çözeltisi hazırlandı. Optimum bileşimde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e en iyi cevap verdiği tamponun pH'sı optimum değer olarak seçildi.

3.8.2. Optimum Potansiyel

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e karşı cevabına, uygulanan potansiyelin etkisini belirlemek için, sabit pH'da yapılan çalışmalarda potansiyel +0,10 V ile +0,35 V arasında değiştirilerek her bir potansiyelde çözeltiye belirli miktarlarda askorbik çözeltisi eklendi ve amperometrik cevaplar elde edildi. Elde edilen duyarlılıklar incelendiğinde, en iyi sonucun alındığı potansiyel belirlendi ve optimum olarak seçildi.

3.9. PERFORMANS FAKTÖRLERİNİN BELİRLENMESİ

Optimum yüzey bileşiminde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin optimum çalışma koşullarında AA'e karşı performans özellikleri aşağıda anlatıldığı şekilde belirlendi.

3.9.1. Doğrusal Çalışma Aralığı ve Duyarlılık

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin doğrusal çalışma aralığını ve duyarlılığını belirlemek amacıyla, optimum bileşimde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE, pH'sı 8,0 olan 0,05 M fosfat tamponunda +0,20 V'ta kararlı hal akımına gelene kadar bekletildi. Sonra ortama uygun derişimdeki AA çözeltilerinden uygun miktarlarda art arda eklenmesi ile zamana karşı akım-zaman (*i-t*) grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerden yararlanılarak her bir AA ilavesinden sonra elde edilen akım farkları, derişime karşı grafiğe geçirildi ve kalibrasyon eğrileri elde edildi. Eğrilerin doğrusal kısmından c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin doğrusal çalışma aralığı ve eğiminden de duyarlılığı belirlendi.

3.9.2. Gözlenebilme Sınırı ve Alt Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve alt tespit sınırını (LOQ) belirlemek için c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edilen kalibrasyon eğrisinde, doğrusal çalışma aralığının en alt noktasındaki AA derişimindeki çözeltilerin amperometrik akım cevabı optimum çalışma koşulları altında art arda on kez ölçüldü. Bu ölçümlerin standart sapması (*s*) ve elektrot ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminden (*m*, duyarlılık) yararlanılarak $LOD=3s/m$ ve $LOQ=10s/m$ eşitlikleri ile hesaplandı.

3.9.3. Tekrar Kullanılabilirlik ve Tekrar Üretilirlik

Optimum bileşimde hazırlanan tek bir c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin art arda üç kez kalibrasyon eğrisi çizildi. Kalibrasyon eğrilerinin duyarlılıklarının bağıl standart sapmaları (BSS) hesaplanarak tekrar kullanılabilirlik belirlendi. Tekrar üretilebilirlik için ise, optimum bileşimde ve aynı şartlarda üç ayrı c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE hazırlandı ve her birinin optimum koşullarda kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrilerinin duyarlılıklarının BSS'leri hesaplanarak tekrar üretilebilirlik belirlendi.

3.9.4. Kararlılık

Optimum bileşimde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin $2,0 \times 10^{-5}$ M AA'e karşı amperometrik akım cevabı, optimum koşullar altında 50 kez arka arkaya ölçüldü. Elde edilen akım farkları, ölçüm sayısına karşı grafiğe geçirildi. 50 ölçüm için elde edilen amperometrik cevapların %BSS'si hesaplanarak kararlılık belirlendi.

3.9.5. Ömür

Optimum bileşimde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin optimum koşullar altında, farklı günlerde $2,0 \times 10^{-5}$ M AA'e karşı amperometrik cevapları kaydedildi. İlk gün elde edilen akım cevabı 100 kabul edilerek, ölçüm süresince elde edilen akım cevaplarındaki % değişimler incelendi ve elektrodum ömrü belirlendi.

3.9.6. Bozucu Türlerin Etkisi

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE optimum bileşimde hazırlanıp optimum çalışma şartlarında kararlı hal akımına getirildikten sonra, çözeltiliye aynı derişimde olacak şekilde art arda iki kez AA çözeltisi ilave edildi. Daha sonra akım cevabına bozucu etki yapabileceği düşünölen türler olan sodyum klorür, glukoz, üre, dopamin, ürik asit, sukroz ve laktoz çözeltilerinden belli miktarlarda ilave edildi. Son olarak, başlangıçtaki derişimde olmak kaydıyla, AA çözeltisinden tekrar iki kez art arda eklenerek, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e verdiği cevaplarda bir değişiklik olup olmadığı incelendi. Her bir ekleden sonra ölçölen akımlar zamana karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen *i-t* grafikleri yardımıyla, her bir türün, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e verdiği cevaba etkisi aşığıdaki eşitlikte verildiği gibi hesaplandı. Bu eşitlikte AA için ölçölen akım değişimi Δi_1 ile, bozucu türlerden kaynaklanan akım değişimi ise Δi_2 ile gösterilmektedir.

$$\% \text{Bozucu etki} = \frac{\Delta i_1}{\Delta i_1 + \Delta i_2}$$

3.10. GERÇEK NUMUNE ANALİZİ

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin gerçek numunelere uygulanabilirliğinin araştırılması amacıyla üç farklı gerçek numunede standart katma yöntemi ile AA tayini yapıldı: **i.** C vitamini tableti **ii.** C vitamini enjeksiyon numunesi **iii.** Taze sıkılmış portakal suyu. Gerçek numunelerde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile yapılan AA tayinleri aşağıda anlatıldı.

3.10.1. C Vitamini Tabletinde Askorbik Asit Tayini

Bir tablette 1000 mg AA içeren C vitamini numunesi eczaneden temin edildi. Bir tane tablet, pH'sı 8,0 olan 100 mL fosfat tamponunda çözüldü. Bu çözeltilerden 1 mL alınıp 50 mL'ye seyreltildi. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE optimum bileşimde hazırlanıp pH 8,0 fosfat tamponu içinde +0,20 V potansiyelde kararlı hal akımına getirildi. Ardından hazırlanan C vitamini çözeltisinden belirli miktarlarda eklenerek akımda gözlenen değişim belirlendi. daha sonra uygun derişimdeki standart AA çözeltilerinden art arda ilave edilerek standart katma grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerden yararlanılarak C vitamini numunesindeki AA miktarı bulundu ve tablette beyan edilen miktar ile karşılaştırıldı. Daha sonra aynı işlemler bu kez C vitamini numunesi çözeltisi ile birlikte bilinen derişimlerde standart AA çözeltilerinin ilavesi ile yapıldı. Oluşturulan standart katma grafiklerinden ilave edilen standart çözeltilerin deşimleri hesaplandı ve bilinen değerler ile karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri elde edildi.

3.10.2. C Vitamini Enjeksiyon Çözeltisinde Askorbik Asit Tayini

Eczaneden temin edilen ve 1 mL'sinde 100 mg C vitamini bulunduran enjeksiyon numunesinden 50 µL alınıp pH'sı 8,0 olan fosfat tampon çözeltisi ile 10 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltilerden belli miktar alınıp pH 8,0 fosfat tampon çözeltisine ilave edildi ve c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile amperometrik akım cevabı belirlendi. Ardından çözeltilere art arda standart AA çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen kalibrasyon grafikleri ile enjeksiyon numunesi içindeki AA derişimi belirlendi ve beyan edilen derişim ile karşılaştırıldı. Daha sonra enjeksiyon numune çözeltisi ile birlikte standart AA çözeltilerinden bilinen derişimde eklendi ve standart katma

yöntemi ile, eklenen çözeltilerin derişimleri hesaplandı. Bu değerler, bilinen derişimlerle karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı.

3.10.3. Portakal Suyunda Askorbik Asit Tayini

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE, pH'sı 8,0 olan fosfat tamponu içine daldırılarak +0,20 V potansiyelde kararlı hal akımına gelmesi için bekletildi. Yerel marketten alınan portakallardan elde edilen portakal suyu numunesinden belli miktarda çözeltiliye eklendi. Ardından standart AA çözeltisinden uygun miktarda eklendi. Her ekleden sonra elde edilen akım cevapları kaydedilerek standart katma grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerden yararlanılarak taze sıkılmış portakal suyu numunesindeki AA derişimi bulundu. Daha sonra temiz tampon çözelti içinde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE tekrar kararlı hal akımına ulaşana kadar bekledi. Bu kez, portakal suyu çözeltisi ile birlikte bilinen derişimlerde standart AA çözeltisi eklendi. Yeniden aynı standart katma işlemleri yapılarak, ilave edilen AA'in derişimi bulundu ve bilinen değer ile karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında, AA tayini için c-MWCNT, İS ve PoliAsp asit ile modifiye edilen GCE'ler ile amperometrik bir sensör geliştirildi. Bu amaçla, her bir modifikasyon malzemesinin GCE yüzeyindeki optimum miktarı belirlendi. Optimum bileşimde hazırlanan modifiye elektrotların AA'ye en iyi cevap verdikleri çalışma koşullarını belirlemek için, tampon pH'sı ve çalışma potansiyeli optimize edildi. Optimum bileşimde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin optimum çalışma koşullarındaki analitik performansı belirlendi. Geliştirilen AA sensörünün gerçek numunelerde AA tayininde kullanılabilirliği araştırıldı. Elde edilen bulgular ve tartışma, aşağıda ayrıntılı olarak verildi.

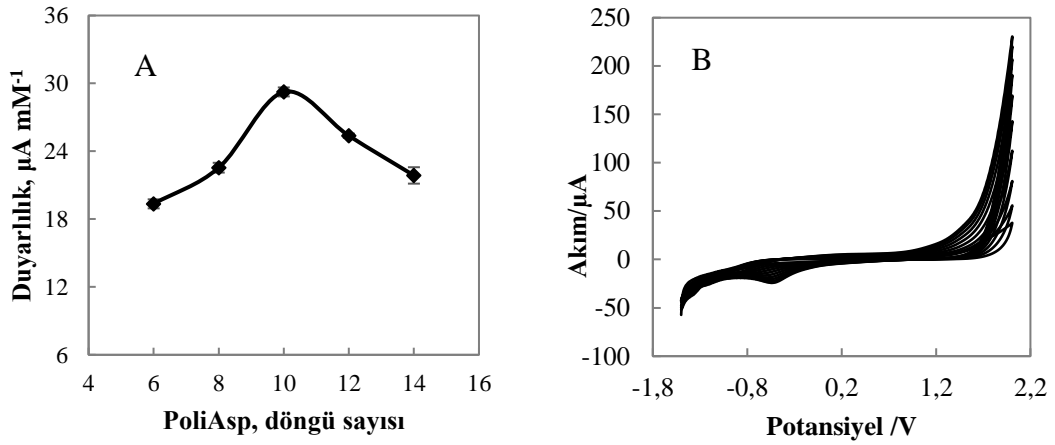
4.1. OPTIMUM YÜZEY BİLEŞİMİNİN BELİRLENMESİ

Elektrodun yüzey bileşiminin optimizasyonu, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin performans özelliklerini iyileştirmek için önemli bir basamaktır. Bu çalışmada elektrot modifikasyonunda kullanılan her bir malzeme, tek seferde tek değişken yöntemine göre optimize edildi. Elektrot modifikasyon malzemelerinin optimizasyon çalışmalarında elde edilen bulgular ve tartışma aşağıda ayrıntılı olarak verildi. Grafiklerdeki hata çubukları, 3 tekrar için standart sapmaları ifade etmektedir.

4.1.1. Aspartik Asitin Elektropolimerleştirilmesinde Optimum Döngü Sayısı

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE hazırlanırken, GCE yüzeyinde poliAsp oluşturulması, AA'in elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile yapıldı. Bu amaçla 2 mM AA bulunduran pH'sı 6,0 olan fosfat tamponu içinde, -1,5 V ile +2,0 V arasında art arda dönüşümlü voltamogramları kaydedildi. Bu dönüşümlü voltamogramların alınması sırasındaki döngü sayısı, elektrot yüzeyinde oluşturulan

poliAsp'nin kalınlığını belirleyeceğinden, modifiye elektrodun amperometrik cevabına önemli bir etkisi vardır. Bu amaçla, GCE'lerin yüzeyinde, yukarıda anlatıldığı şekilde 6, 8, 10, 12 ve 14 döngü ile poliAsp oluşturuldu. Bu elektrotların her birinin yüzeyine, 1 mL'sinde 20 mg c-MWCNT ve 20 μ L İS bulunduran kitosan çözeltisinden 5 μ L damlatılarak 5 farklı modifiye elektrot hazırlandı. Her birinin, 0,05 ile 0,48 mM derişim aralığında art arda AA ilavesindeki amperometrik cevapları incelenerek duyarlılıkları belirlendi. En yüksek duyarlılığın 10 döngü ile poliAsp oluşturulan elektrot ile elde edildiği belirlendi ve bu sayı, optimum olarak seçildi.

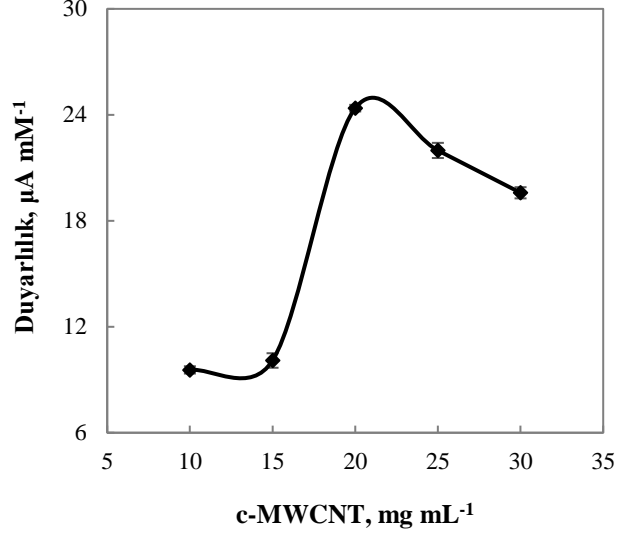


Şekil 4.1. (A) c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına aspartik asitin polimerleştirilmesi sırasındaki döngü sayısının etkisi (0,05 M, pH 7,0 fosfat tamponu, +0,25 V, $N=3$) (B) 2 mM aspartik asit bulunduran pH'sı 6,0 olan fosfat tamponu içinde, elektrot yüzeyinde 10 voltametrik döngü ile poliAsp oluşturulması.

4.1.2. Optimum c-MWCNT Miktarı

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e karşı olan cevabına c-MWCNT miktarının etkisini belirlemek için, Bölüm 3.6.2'de belirtildiği gibi beş farklı elektrot hazırlandı. Bunun için önce GCE'lerin yüzeyinde 10 döngü ile poliAsp oluşturuldu. Ardından her bir elektrot üzerine, 1 mL'sinde 20 μ L İS ile birlikte 10, 15, 20, 25 ve 30 mg c-MWCNT bulunduran kitosan çözeltilerinden 5'er μ L damlatılıp kurutuldu. Bu elektrotların art arda AA ilavelerine verdikleri amperometrik cevaplar, 0,05 ile 0,48 mM derişim aralığında, 0,05 M pH'sı 7 olan fosfat tamponunda ve +0,25 V potansiyelde belirlendi ve c-MWCNT miktarına karşı elde edilen duyarlılıklar grafiğe

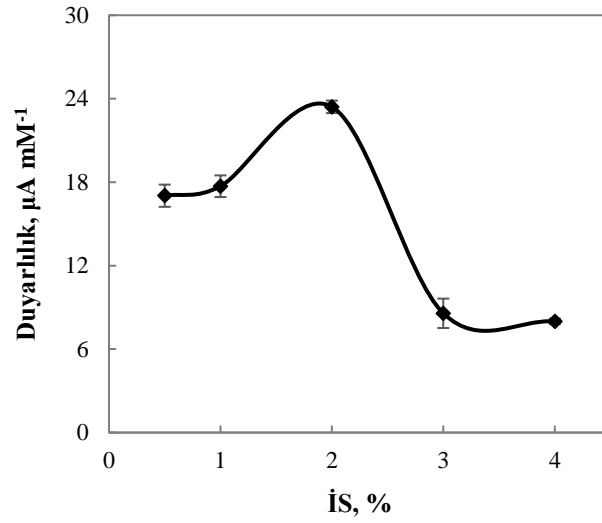
geçirildi (Şekil 4.2). En iyi duyarlılık, 1 mL’inde 20 mg c-MWCNT içeren çözelti ile elde edildi.



Şekil 4.2. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına c-MWCNT miktarının etkisi (0,05 M, pH 7,0 fosfat tamponu, +0,25 V, N=3)

4.1.3. Optimum İyonik Sıvı Derişimi

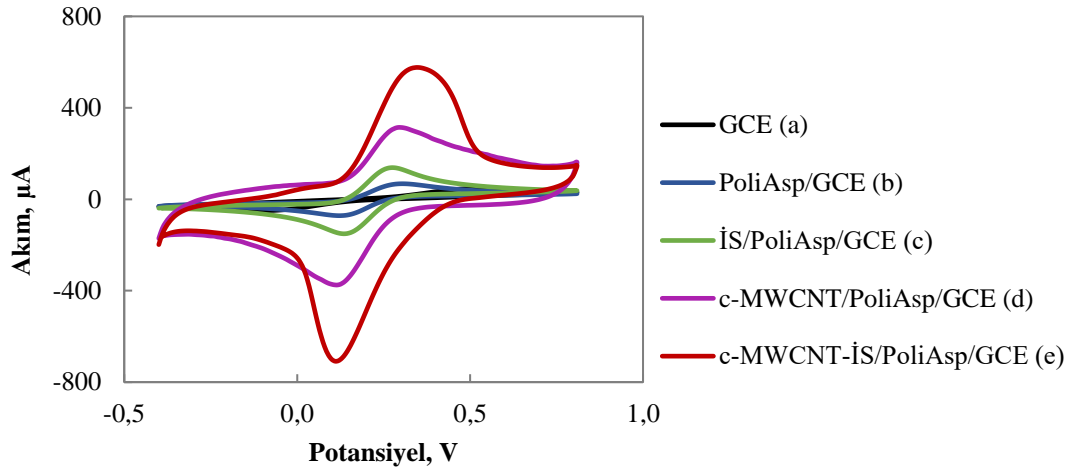
c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e amperometrik cevabına, c-MWCNT-İS-kitosan karışımı içindeki İS derişimin etkisini belirlemek amacıyla, 1 mL'inde 20 mg c-MWCNT bulunduran kitosan çözeltilerinde %0,5; %1,0; %2,0; %3,0 ve %4,0 İS olacak şekilde beş farklı karışım hazırlandı. GCE'lerin yüzeyinin 10 döngü ile poliAsp kaplanmasının ardından, bu çözeltilerden 5'er µL damlatılıp kurutuldu. Her bir modifiye elektrodun 0,05 ile 0,48 mM derişim aralığında AA'e karşı duyarlılıkları incelendi ve en iyi cevabın elde edildiği %2,0 İS derişimi, optimum olarak belirlendi.



Şekil 4.3. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına İS derişiminin etkisi (0,05 M, pH 7,0 fosfat tamponu, +0,25 V, N=3).

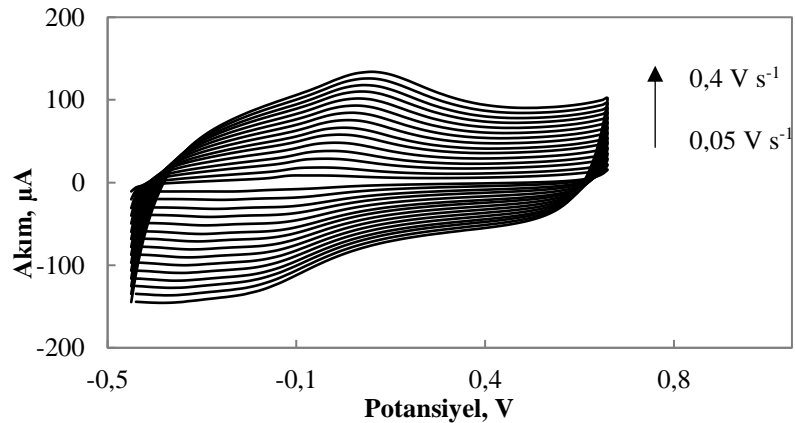
4.2. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON

Şekil 4.4'te (a) GCE ve optimum miktarlar kullanılarak hazırlanmış (b) PoliAsp/GCE (c) İS/PoliAsp/GCE (d) c-MWCNT/PoliAsp/GCE ve (e) c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE için redoks probunda 50 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar verildi. Eğri b'nin pik akımının eğri a'dan yüksek olması, elektrot yüzeyinde AA'in polimerleştirilmesi ile elektron aktarımının iyileşmesinden kaynaklandığı düşünüldü. PoliAsp/GCE yüzeylerine İS ve c-MWCNT'nin ayrı ayrı modifiye edildiği ve şekilde sırasıyla eğri c ve eğri d ile gösterilen voltamogramlarda ise, pik akımlarının eğri b'ye göre belirgin bir şekilde arttığı görüldü. Bu durumun c-MWCNT ve İS'nin elektron aktarımını geliştirme, yüzey alanını iyileştirme özelliklerinden kaynaklandığı düşünüldü. Tüm malzemelerin birlikte GCE yüzeyine modifiye edildiği durumda ise (eğri e), pik akımında çok büyük bir artış gözlemlendi. Bu durum, tüm malzemelerin bir arada olduğunda ortaya çıkan sinerjik etki ile elektron aktarım özelliğinin gelişip elektrokimyasal davranışın iyileştiği şeklinde yorumlandı.



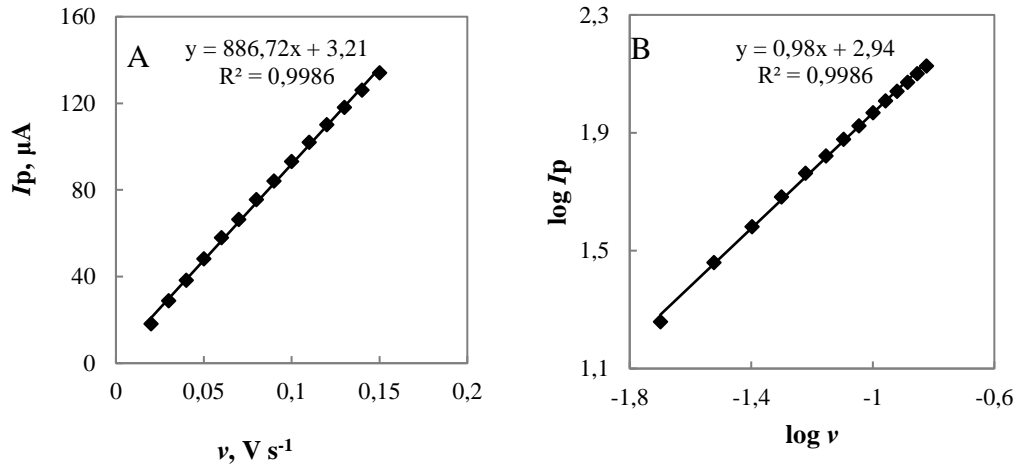
Şekil 4.4. Dönüşümlü voltamogramlar: (a) GCE, (b) PoliAsp/GCE (c) İS/PoliAsp/GCE (d) c-MWCNT/PoliAsp/GCE ve (e) c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE (0,1 M KCl içeren 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probunda 50 mV s^{-1} tarama hızında).

AA ile c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE arasındaki elektron aktarım mekanizmasını belirlemek amacıyla, 0,6 mM AA içeren pH 8,0 fosfat tampon çözeltisinde, -0,4 V ile +0,6 V arasında $0,02 \text{ V s}^{-1}$ 'den $0,15 \text{ V s}^{-1}$ 'ye kadar tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedildi (Şekil 4.5). Tarama hızının pik akımlarına etkisi incelenerek elektron aktarımının adsorpsiyon kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğu hakkında bilgi sahibi olunması amaçlandı.



Şekil 4.5. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin çeşitli tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (0,6 mM askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu).

Tarama hızının artışı ile pik akımlarının doğrusal bir şekilde artması, elektron aktarımının elektrot yüzeyinde gerçekleştiği yani sistemin adsorpsiyon kontrollü olduğunu; tarama hızı ile pik akımlarının karekökünün doğrusal olarak artması ise elektron aktarımının çözelti ve elektrot arayüzeyinde gerçekleştiğini yani sistemin difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (Wudarska vd. 2015, Kırlangıç Ataşen 2019, Yıldız 2020, Ahmed vd. 2022). Tarama hızına karşı pik akımlarının değişimi ($I_p - \nu$) Şekil 4.6A'da verildi. Bu değişimin doğrusal olması ($R^2 = 0,9986$), elektrot yüzeyinde elektron aktarım mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bunun yanında, tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması ($\log I_p - \log \nu$) grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi 0,5'e yaklaşırsa elektron aktarımının difüzyon kontrollü, 1,0'e yaklaşırsa ise adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucuna varılır (Wudarska vd. 2015, Kırlangıç Ataşen 2019). Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritmasının değişimi Şekil 4.6B'de verildi. Grafiğin eğiminin 0,98 olarak bulunması, elektron aktarımının mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucuna katkı sağladı.

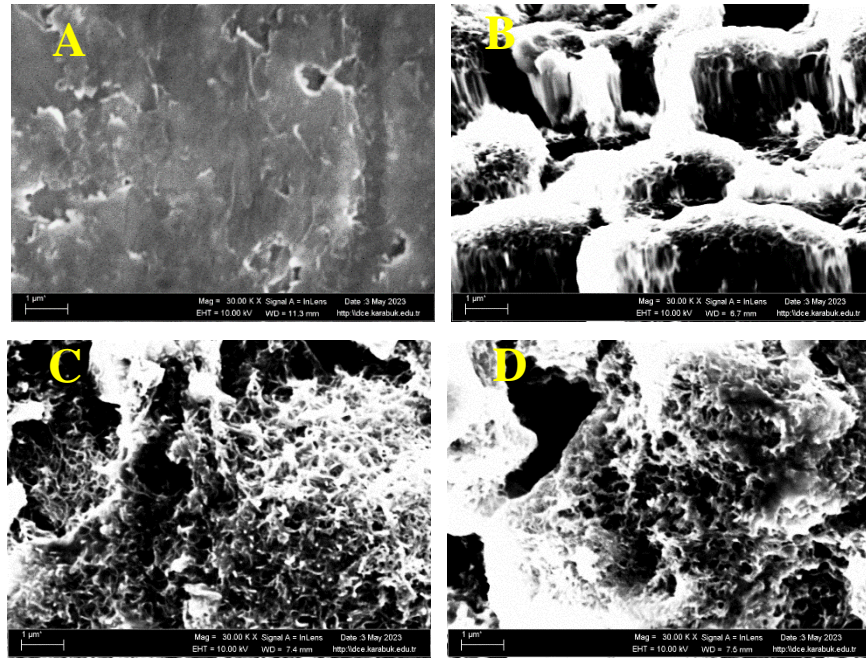


Şekil 4.6. $I_p - \nu$ grafiği (A), $\log I_p - \log \nu$ grafiği (B) (0,6 mM askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu).

4.3. YÜZEY KARAKTERİZASYONU

c-MWCNT-İS/Poliasp/GCE'nin hazırlanması sırasında, her bir modifikasyon basamağında modifikasyonun başarılı bir şekilde yapıp yapılmadığını belirlemek ve modifikasyon malzemelerinin karbon yüzeyde nasıl dağıldığını görmek amacıyla

taramalı elektron mikroskopisinden (SEM) yararlanıldı (Şekil 4.7). Şekil 4.7.A'da, karbon yüzey olarak kullanılan boş grafit elektrodun SEM görüntüsü verildi. Grafit yüzeye poliaspartik asit modifikasyonu sonucu elde edilen yüzey (Görüntü B) incelendiğinde, poliaspartik asitin yüzeyde oluşturulmasıyla yüzey morfolojisinde belirgin bir fark ortaya çıktığı görüldü. Görüntü C'de, poliAsp kaplı yüzey üzerine c-MWCNT modifiye edilmiş elektrodun görüntüsü verildi. c-MWCNT'nin karakteristik ipliksi yapısı görüldü ve yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlendi. Modifikasyona İS'nin katılmasıyla hazırlanan elektrot yüzeyi Görüntü D'de verildi. Görüntü D'de gözlenen morfolojik değişikliklerin İS'nin kompozit yapısına katılması ile olduğu ve c-MWCNT yapılarının arasında İS'nin dağılmış olduğu görüldü.



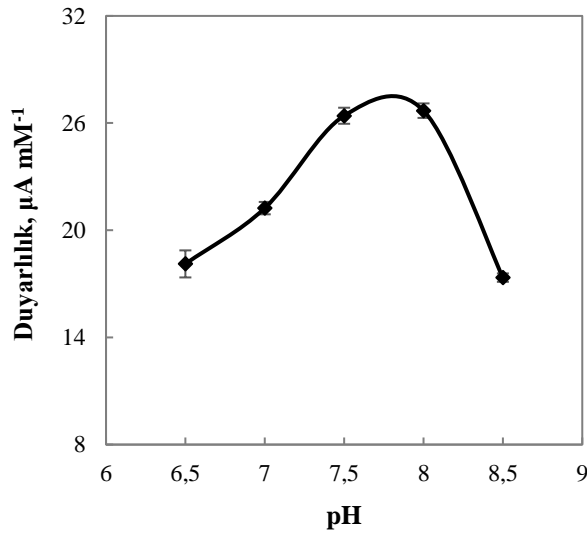
Şekil 4.7. SEM görüntüleri: Çıplak grafit yüzey (A), PoliAsp/Grafit (B), c-MWCNT/PoliAsp/Grafit (C) ve c-MWCNT-İS/PoliAsp/Grafit (D).

4.4. OPTİMUM ÇALIŞMA KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Tampon pH'sı ve çalışma potansiyelinin, modifiye elektrotların performans özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli etkisi olduğundan bu değişkenlerin optimize edilmesi gerekir. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile AA tayininde çalışma koşulları, aşağıda anlatıldığı şekilde optimize edildi. Optimizasyon grafiklerindeki hata çubukları, 3 tekrar için standart sapmaları göstermektedir.

4.4.1. Optimum pH

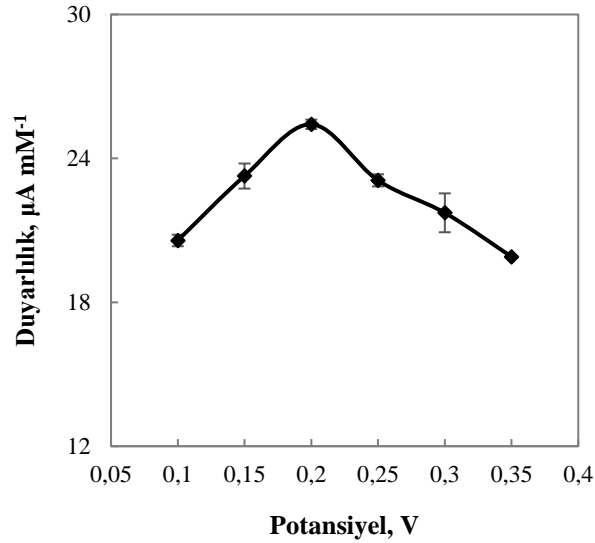
Tampon pH'sının c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'e cevabına etkisini araştırmak amacıyla optimum bileşimde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE hazırlandı. 0,05 M derişimde pH'sı 6,5; 7,0; 7,5; 8,0 ve 8,5 olan beş fosfat tampon çözeltisi hazırlandı. Her bir tampon çözelti içinde +0,25 V potansiyelde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile 0,05 ile 0,48 mM derişim aralığında art arda AA ilavelerinde elde edilen akım cevapları incelendi. Her bir pH'da elde edilen duyarlılıklar, pH değerlerine karşı grafiğe geçirildi ve Şekil 4.8'te verildi. Grafikte de görüldüğü gibi, pH 7,5 ve pH 8,0'da benzer sonuçlar elde edilmesiyle birlikte, pH 8,0'de daha yüksek bir duyarlılık gözlenmesinden dolayı optimum pH olarak pH 8,0 seçildi. Literatürde geniş bir aralıkta pH değerleri ile çalışma yapıldığı görüldü. Bazıları řu şekildedir: pH=6,0 (O'Connell vd. 2001) , pH=7,0 (Anithaa vd. 2015) , pH=8,0 (Buledi vd. 2020) , pH=12,0 (Zhang vd. 2014). Çalışma potansiyeli ve elektrot modifikasyonunun, en iyi cevap alınan pH'ya etkisi olabileceği düşünöldü.



Şekil 4.8. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına pH'nın etkisi (0,05 M fosfat tamponu, +0,25 V, N=3).

4.4.2. Optimum Potansiyel

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'ye cevabına çalışma potansiyelinin etkisinin belirlenmesi için, optimum bileşimde hazırlanan elektrot, 0,05 M pH 8,0 fosfat tampon çözeltisine daldırıldıktan sonra 0,10 V, 0,15 V, 0,20 V, 0,25 V, 0,30 V ve 0,35 V potansiyellerin her birinde 0,05 ile 0,48 mM derişim aralığında AA'ye karşı duyarlılıkları incelendi. Elde edilen duyarlılıklar potansiyele karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.9). En yüksek duyarlılık 0,20 V potansiyelde elde edildi. Literatürdeki amperometrik AA sensörleri incelendiğinde, farklı modifikasyonlarla farklı potansiyellerde çalışıldığı görüldü. Bu da elektrot modifikasyonun, AA'in yükseltgenme potansiyelinde değişikliklere sebep olacağını düşündürdü. Literatürde AA tayininde çalışılan bazı potansiyeller 0,27 V (Liv vd. 2010), 0,30 V (Mounesh vd. 2021), -0,01 V (Qi vd. 2015), 0,10 V (Wu vd. 2012), -0,20 V (Zhang vd. 2014) olarak rapor edilmiştir.



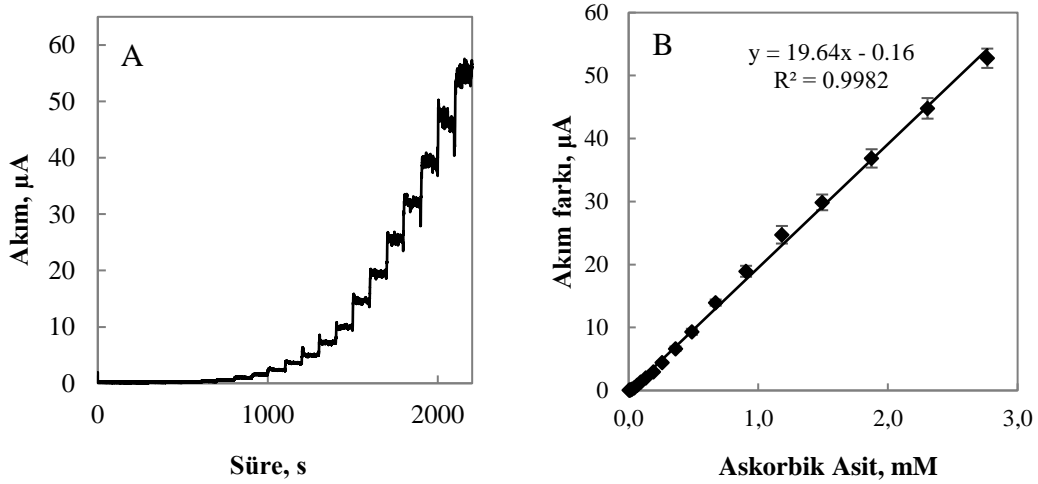
Şekil 4.9. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına potansiyelin etkisi (0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, $N=3$).

4.5. PERFORMANS FAKTÖRLERİ

Optimum yüzey bileşimi ve optimum çalışma koşulları belirlenen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin, AA'ye karşı performans özellikleri belirlendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda ayrıntılı olarak tartışıldı.

4.5.1. Duyarlılık ve Doğrusal Çalışma Aralığı

Optimum bileşimde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığını belirlemek amacıyla, optimum çalışma koşullarında ortama art arda AA çözeltilerinden ilave edildi. Her bir eklemedeki akım cevapları ölçüldü ve zamana karşı grafiğe geçirilerek *i-t* grafikleri oluşturuldu (Şekil 4.10A). Bu grafiklerden yararlanılarak, her bir AA eklemesindeki akım farkları belirlendi ve AA derişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.10B). Bu kalibrasyon eğrilerinin doğrusal kısmından doğrusal çalışma aralığı 5,3 μM ile 2766,3 μM olarak; doğrusal kısmın eğiminden ise duyarlılık 19,64 $\mu\text{A mM}^{-1}$ bulundu. Hata çubukları 3 tekrar için standart sapmaları göstermektedir.



Şekil 4.10. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına askorbik asit derişiminin etkisi (A) *i-t* grafiği (B) Kalibrasyon grafiği ($N=3$) (0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V).

Literatürde AA tayini için rapor edilen elektrokimyasal sensörlerle elde edilen doğrusal çalışma aralıkları, tez çalışmasında geliştirilen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin doğrusal çalışma aralığı ile karşılaştırıldı ve bu çalışmada elde edilen doğrusal çalışma aralığının, genellikle literatürde yapılanlardan daha geniş olduğu görüldü: 5–80 μM (Ganesha vd. 2022), 20–400 μM (Cai vd. 2014), 20–600 μM (Harraz vd. 2019), 1–900 μM (Aflatoonian vd. 2019), 50–3000 μM (Khand vd. 2021), 20–150 μM (Mazzara vd. 2021), 240–1500 μM (Wang vd. 2014). Literatürde benzer doğrusal çalışma aralığına sahip AA çalışmaları ile de karşılaştırıldı: 9,0–2314 μM (Qi vd. 2015), 1–2143 μM (Li vd. 2010). Bu çalışmada elde edilen doğrusal çalışma

aralığının, literatürdeki çalışmalardan üstün olduğu ve çalışmanın bu yönüyle literatüre katkı sağlanacağı düşünüldü.

Literatürde elektrokimyasal sensörler ile AA tayini yapılan çalışmalarda rapor edilen duyarlılıklar ile bu tez çalışmasında geliştirilen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'in duyarlılığı karşılaştırıldı. Literatürde rapor edilen bazı duyarlılıklar: 4,51 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (Li vd. 2010), 8 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (Cai vd. 2014), 7,23 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (Song vd. 2014), 90,8 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (Harraz vd. 2019). Bu sonuçlar, bu çalışmada elde edilen duyarlılığın, literatürde rapor edilen duyarlılıklarla karşılaştırılabilir seviyede olduğunu gösterdi.

4.5.2. Gözlenebilme Sınırı ve Alt Tayin Sınırı

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin LOD ve LOQ değerlerini belirlemek amacıyla, elektrot optimum bileşimde hazırlanıp, Bölüm 3.9.2'e anlatıldığı gibi, kalibrasyon grafiğinin en alt noktasındaki derişimde AA içeren çözeltinin on kez akım cevabı ölçüldü. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin LOD değeri 3,0 μM ve LOQ değeri 10,0 μM olarak hesaplandı. Bu çalışmada elde edilen LOD değeri, literatürde rapor edilen bazı LOD değerlerinden daha düşüktür: 6,45 μM (Qi vd. 2015), 3,1 μM (Mazzara vd. 2021), 10 μM (Zheng vd. 2014). Bazıları ise benzerdir veya daha yüksektir: 2,0 μM (Cai vd. 2014), 1,0 μM (Khand vd. 2021), 0,97 μM (Wang vd. 2021), 0,83 μM (Harraz vd. 2019). Bu sonuçlar, bu çalışmada geliştirilen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin gözlenebilme sınırının, literatür ile karşılaştırılabilir seviyede olduğunu gösterdi.

4.5.3. Tekrar Kullanılabilirlik ve Tekrar Üretilbilirlik

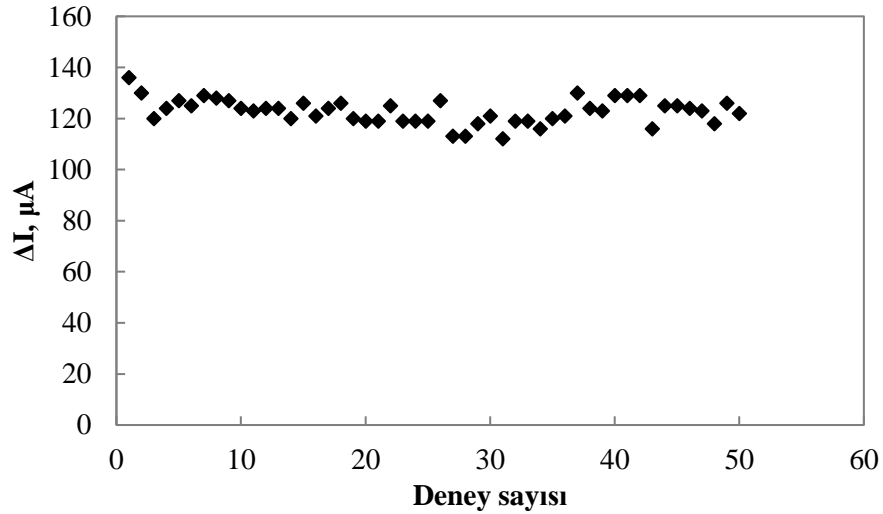
Optimum bileşimde aynı şartlarda hazırlanan üç farklı c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin kalibrasyon grafikleri çizilerek duyarlılıkları belirlendi. Bu üç duyarlılığın BSS'sı hesaplandı ve tekrar üretilebilirlik %3,61 olarak bulundu. Bu değer düşük olması, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA tayini için tekrarlanabilir sonuçlar elde edilecek şekilde tekrar üretilebilmeye uygun olduğunu gösterdi.

Optimum bileşimde hazırlanan tek bir c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile art arda üç kez kalibrasyon grafiği çizildi. Elde edilen duyarlılıkların BSS'sı hesaplandı ve tekrar

kullanılabilirlik %6,58 olarak bulundu. Bu sonuç, bu çalışmada AA tayini için geliştirilen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin tekrar kullanılmaya uygun olduğunu gösterdi.

4.5.4. Kararlılık

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin kararlılığı, Bölüm 3.9.4'te anlatıldığı gibi belirlendi. Bu amaçla, optimum bileşimde hazırlanmış c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin optimum koşullar altında $2,0 \times 10^{-5}$ M AA içeren çözeltideki akım cevabı, art arda 50 kez ölçüldü ve elde edilen akım farkları, ölçüm sayısına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.11). 50 ölçüm süresince elde edilen cevapların BSS değeri %3,93 olarak hesaplandı. 50 ölçüm boyunca birbirine yakın cevapların alınması, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin art arda ölçüm almaya uygun olduğunu ve kararlılığının yüksek olduğunu gösterdi.

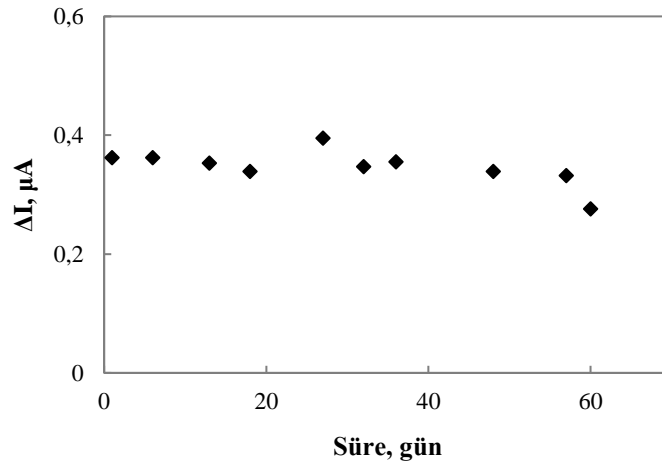


Şekil 4.11. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin kararlılığı ($2,0 \times 10^{-5}$ M askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V).

4.5.5. Ömür

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA karşı amperometrik cevabının zaman ile değişimini belirlemek için, optimum bileşimde hazırlanan elektrot ile optimum koşullarda, 2 ay süre ile farklı günlerde $2,0 \times 10^{-5}$ M AA içeren çözeltideki akım

cevapları belirlendi ve zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.12). Grafikten elde edilen sonuçlara göre, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin 2 hafta süre sonunda aktivitesinin %98,7'sini koruduğu görüldü. 1 ay sonunda aktivitesinde %4,1 kadar bir kayıp; 1,5 ay sonunda ise %6,4'lük bir kayıp olduğu belirlendi. Bu sonuçlar, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin 1,5 ay gibi uzun bir süre boyunca aktivitesinde önemli bir kayıp olmadan kullanılabilirliğini gösterdi. 2 ayın sonunda ise %23,8'lik aktivite kaybı gözlemlendi. Zamanla modifikasyon malzemelerinde dökülmeler, kayıplar ve bozulmalar olabileceğinden zamanla aktivitesinin bir kısmının azalabileceği düşünüldü.

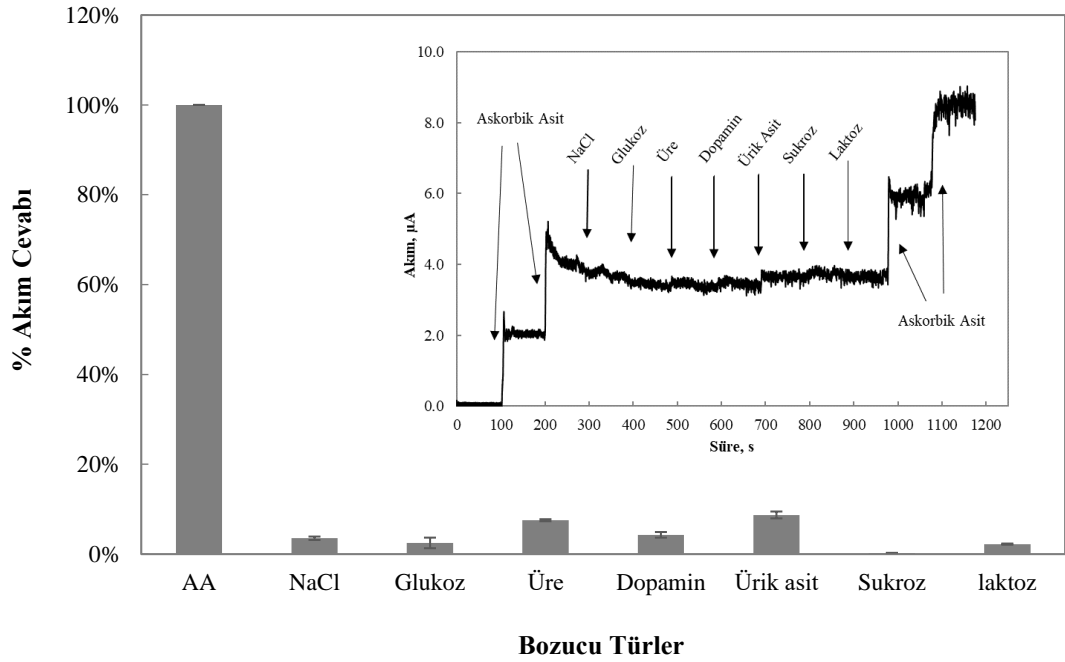


Şekil 4.12. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin kullanım ömrü ($2,0 \times 10^{-5}$ M askorbik asit içeren 0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V).

4.5.6. Bozucu Türlerin Etkisi

c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına bozucu etki yapabileceği düşünülen türler varlığında, elektrodun AA'e karşı seçiciliğini belirlemek amacıyla, Bölüm 3.9.6'da anlatıldığı şekilde, sodyum klorür, glukoz, üre, dopamin, ürik asit, sukroz ve laktoz çözeltilerinin etkisi belirlendi. Bunun için, optimum bileşimde hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin, optimum koşullarda $1,0 \times 10^{-4}$ M AA'e verdiği cevap art arda iki kez ölçüldü. Ardından ortama art arda sırasıyla $1,0 \times 10^{-4}$ M sodyum klorür, glukoz, üre; $1,0 \times 10^{-5}$ M dopamin; $2,0 \times 10^{-5}$ M ürik asit; $1,0 \times 10^{-4}$ M sukroz ve laktoz çözeltileri ilave edildi. Her bir eklemedeki akım değişimleri kronoamperometrik olarak incelendi ve Şekil 4.13'da iç grafik olarak verildi. Bu eklemelerde c-MWCNT-

İS/PoliAsp/GCE'nin AA'ye cevabına her bir türün etkisi hesaplandı. Sodyum klorür, glukoz, üre, dopamin, ürik asit, sukroz ve laktozun girişim etkileri sırası ile %3,5; %2,5; %7,6; %4,3; %8,7; %0,2 ve %2,2 olarak belirlendi. AA derişimi fizyolojik sıvılarda dopamin derişiminin yaklaşık 100-1000 katı olduğundan (Wu vd. 2012, Anithaa vd. 2015) yapılan girişim çalışmasında incelenen türlerin, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA cevabına önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varıldı. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin AA'ye karşı seçiciliğinin iyi olduğu, gerçek numune çalışmalarında standart ekleme yöntemi ile AA tayini yapıldığında gözlenen düşük girişimlerin de etkisinin giderilebileceği düşünöldü.



Şekil 4.13. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına bozucu türlerin etkisi (0,05 M pH 8,0 fosfat tamponu, +0,20 V, N=3) (İç grafik: Akım-zaman grafiği).

4.6. GERÇEK NUMUNE ANALİZLERİ

Bu tez çalışmasında AA'in elektrokimyasal olarak tayini için geliştirilen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin gerçek numunelerde uygulanabilirliğini belirlemek için üç farklı gerçek numunede standart katma yöntemi ile AA tayini yapıldı. aşağıda gerçek numune analizleri ayrıntılı olarak anlatıldı ve sonuçları verildi.

4.6.1. C Vitamini Tabletinde Askorbik Asit Tayini

Eczaneden alınan ve 1 tanesinde 1000 mg AA içeren C vitamini tabletlerinde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile AA tayini yapıldı. Bu amaçla, 1 tablet, pH'sı 8,0 olan 100 mL fosfat tamponunda çözüldü. Bu çözelti yine aynı fosfat tampon çözeltisi ile 1/50 oranında seyreltildi ve numune çözeltisi olarak kullanıldı. İlk olarak, tablet içerisinde bulunan AA miktarı c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile belirlenip, beyan edilen miktar ile karşılaştırıldı. Bu amaçla, optimum koşullarda, çözelti içine numune çözeltisinden belirli miktarda ilave edilip sonra art arda standart AA çözeltisinden ilave edilerek standart katma grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerden yararlanılarak, 1 tane tablet içerisinde bulunan AA miktarı 5 tekrar ile $1010,56 \pm 5,58$ mg olarak bulundu. Daha sonra, aynı işlemler, ilk eklemede numune çözeltisinin belirli bir miktarı ile birlikte standart AA çözeltisinden bilinen derişimde ilave edilmesi ile tekrarlandı ve geri kazanım için standart katma grafikleri oluşturuldu. 3 farklı derişimde ilave edilen standart AA derişimleri 3'er tekrar ile hesaplandı ve geri kazanım değerleri aşağıdaki çizelgede verildi. Sonuçlar, gerçek numunede AA tayinin başarılı bir şekilde yapılabildiğini gösterdi.

Çizelge 4.1. C-vitamini tabletinde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edilen geri kazanım sonuçları.

Numunede askorbik asit, mM (N=5)	Eklene standart askorbik asit, mM	Bulunan toplam askorbik asit, mM	Bulunan standart askorbik asit, mM	Ortalama, mM (N=3)	% Geri Kazanım (N=3)
$1,14 \times 10^{-2}$ $\pm 4,98 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$9,69 \times 10^{-3}$	% 97,96
		$2,08 \times 10^{-2}$	$9,41 \times 10^{-3}$	$\pm 3,12 \times 10^{-4}$	\pm % 3,15
		$2,09 \times 10^{-2}$	$9,54 \times 10^{-3}$		
	$2,0 \times 10^{-2}$	$3,08 \times 10^{-2}$	$1,94 \times 10^{-2}$	$2,01 \times 10^{-2}$	% 101,52
		$3,17 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$\pm 4,84 \times 10^{-4}$	\pm % 2,45
		$3,19 \times 10^{-2}$	$2,05 \times 10^{-2}$		
	$3,9 \times 10^{-2}$	$4,95 \times 10^{-2}$	$3,81 \times 10^{-2}$	$3,95 \times 10^{-2}$	% 100,20
		$5,13 \times 10^{-2}$	$3,99 \times 10^{-2}$	$\pm 1,04 \times 10^{-3}$	\pm % 2,64
		$5,19 \times 10^{-2}$	$4,06 \times 10^{-2}$		

4.6.2. C Vitamini Enjeksiyon Çözeltisinde Askorbik Asit Tayini

1 mL’inde 100 mg AA içeren C vitamini enjeksiyon çözeltisi eczaneden temin edildi. Numuneden 50 µL alınıp pH’sı 8,0 olan fosfat tampon çözeltisi ile 10 mL’ye seyreltildi. Bu çözelti numune çözeltisi olarak kullanıldı. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE optimum bileşimde hazırlanıp optimum şartlarda kararlı hal akımına getirildi. Çözelti içine numune çözeltisinden belli miktar eklendi ve sonra art arda standart AA çözeltilerinden ilave edilerek standart katma grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerden yararlanılarak, enjeksiyon numunesinin 1 mL’inde bulunan AA miktarı 5 tekrar ile $100,34 \pm 0,84$ mg olarak belirlendi. Geri kazanım çalışması için, standart katma grafikleri oluşturulurken, ilk eklemede numune çözeltisinin belirli bir miktarı ile birlikte, AA’in standart çözeltisinden bilinen derişimde eklendi. Grafiklerden yararlanılarak, 3 farklı derişimde eklenen standart AA çözeltilerinin derişimleri 3 tekrar ile belirlendi ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verildi. Gerçek numunede başarılı bir şekilde AA tayini yapılabileceği görüldü.

Çizelge 4.2. C-vitamini enjeksiyon çözeltisinde c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edilen geri kazanım sonuçları.

Numunede askorbik asit, mM (N=5)	Eklenen standart askorbik asit, mM	Bulunan toplam askorbik asit, mM	Bulunan standart askorbik asit, mM	Ortalama, mM (N=3)	% Geri Kazanım (N=3)
$1,42 \times 10^{-2}$ $\pm 6,84 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-3}$	$2,41 \times 10^{-2}$	$9,95 \times 10^{-3}$	$9,83 \times 10^{-3}$	%98,91
		$2,39 \times 10^{-2}$	$9,69 \times 10^{-3}$	$\pm 1,08 \times 10^{-4}$	$\pm \%1,09$
		$2,40 \times 10^{-2}$	$9,86 \times 10^{-3}$		
$2,0 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-2}$	%99,92
		$3,39 \times 10^{-2}$	$1,97 \times 10^{-2}$	$\pm 1,14 \times 10^{-4}$	$\pm \%0,57$
		$3,41 \times 10^{-2}$	$1,99 \times 10^{-2}$		
$4,0 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-3}$	$5,40 \times 10^{-2}$	$3,98 \times 10^{-2}$	$3,98 \times 10^{-2}$	%100,40
		$5,41 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$\pm 1,47 \times 10^{-4}$	$\pm \%0,37$
		$5,38 \times 10^{-2}$	$3,96 \times 10^{-2}$		

4.6.3. Portakal Suyunda Askorbik Asit Tayini

Yerel marketten alınan portakallardan elde edilen portakal suyundan, optimum şartlarda belli miktarda çözeltiye eklenerek akım cevabı ölçüldü. Ardından standart

AA çözeltilerinden ortama art arda eklenerek akım cevapları ölçülüp standart katma grafikleri elde edildi. Bu grafiklerden yararlanılarak, portakal suyu içerisindeki AA derişimi 5 tekrar ile hesaplandı. Daha sonra geri kazanım değerlerini hesaplamak amacıyla, aynı miktarda portakal suyu ile birlikte bilinen derişimlerde standart AA çözeltilerinden ilave edildi. Aynı yöntemle elde edilen standart katma grafiklerinden yararlanılarak 3 farklı derişimdeki standart AA eklemesi için 3'er tekrarla geri kazanım değerleri hesaplandı. Çizelge 4.3'te sonuçlar verildi. Bu sonuçlar, bu tez çalışmasında geliştirilen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile, karmaşık matrikse sahip gerçek numunelerde de başarılı bir şekilde AA tayini yapılabildiğini gösterdi.

Çizelge 4.3. Portakal suyunda c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edilen geri kazanım sonuçları.

Numunede askorbik asit, mM (N=5)	Eklenen standart askorbik asit, mM	Bulunan toplam askorbik asit, mM	Bulunan standart askorbik asit, mM	Ortalama, mM (N=3)	% Geri Kazanım (N=3)
$7,71 \times 10^{-3}$ $\pm 2,10 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-2}$	$9,97 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-2}$	%101,60
		$1,78 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$\pm 1,34 \times 10^{-4}$	$\pm \%1,35$
		$1,80 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$		
	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,79 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	%101,40
		$2,77 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$\pm 1,30 \times 10^{-4}$	$\pm \%0,65$
		$2,80 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-2}$		
	$4,0 \times 10^{-2}$	$4,77 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,03 \times 10^{-2}$	%101,56
		$4,77 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$\pm 4,38 \times 10^{-4}$	$\pm \%1,10$
		$4,86 \times 10^{-2}$	$4,09 \times 10^{-2}$		

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında askorbik asit tayini için c-MWCNT, İS ve poliAsp ile modifiye edilmiş GCE'ye dayanan elektrokimyasal bir sensör hazırlandı (c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE). Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

- Modifiye elektrodun optimum yüzey bileşiminin belirlenmesi için tek seferde tek değişken yöntemi kullanıldı. Bu amaçla poliAsp'nin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerleştirme ile oluşturulması için gereken döngü sayısı ile c-MWCNT ve İS'nin miktarları optimize edildi.
- Her bir modifikasyon basamağında hazırlanan modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları, redoks probunda CV'leri kaydedilerek incelendi. Her bir modifikasyon basamağında pik akımlarının arttığı, en yüksek pik akımının ise tüm modifikasyon malzemelerinin bir arada olduğunda hazırlanan c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile elde edildiği belirlendi. Bu durumun modifikasyon malzemelerinin elektron aktarım özelliğini geliştirerek elektrokimyasal davranışı iyileştirmesinden kaynaklandığı düşünüldü.
- c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin askorbik asit içeren çözeltide çeşitli tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları incelendi ve askorbik asit ile c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE arasındaki elektron aktarım mekanizmasının adsorpsiyon kontrollü olduğu belirlendi.
- Modifikasyon malzemelerinin elektrot yüzeyindeki görüntüleri SEM ile incelendi ve modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirlendi.
- Optimum çalışma koşulları, tampon pH'sı ve çalışma potansiyelinin optimize edilmesi ile belirlendi. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin askorbik asite en iyi amperometrik cevabı pH 8,0 olan fosfat tamponunda ve +0,20 V potansiyelde verdiği belirlendi.

- c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin askorbik asite karşı geniş bir doğrusal çalışma aralığında (5,3 – 2766,3 μM) 19,64 $\mu\text{A mM}^{-1}$ duyarlılıkla cevap verdiği, gözlenebilme sınırının 3 μM olduğu belirlendi.
- Tekrar kullanılabilirlik için BSS değeri %6.58 ve tekrar üretilebilirlik için %3,61 olarak hesaplandı. Elektrodun tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu görüldü.
- Elektrodun sabit derişimde askorbik asit içeren çözeltideki akım cevabı art arda 50 ölçüm boyunca ölçüldü ve elde edilen cevapların BSS değeri %3,93 olarak hesaplandı. 50 ölçüm boyunca birbirine yakın cevapların alınması, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin kararlılığının yüksek olduğunu gösterdi.
- Elektrodun kullanım ömrünü belirlemek amacıyla, 2 ay süresince farklı günlerde sabit derişimde askorbik asite verdiği cevaplar incelendi. 1,5 ay sonunda aktivitesinin %93,6'sını koruması, c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin uzun süre kullanıma uygun olduğunu gösterdi.
- Gerçek numunelerde bulunması muhtemel olan ve c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin cevabına bozucu etki yapabileceği düşünülen bazı türlerin etkisi incelendiğinde, elektrodun askorbik asite karşı seçiciliğinin yüksek olduğu bulundu.
- c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE ile C vitamini tabletinde, C vitamini enjeksiyon çözeltisinde ve portakal suyunda askorbik asit tayini yapıldı ve %100'e yakın geri kazanım değerleri elde edildi. Bu sonuç, çalışmada geliştirilen sensörün gerçek numunelere başarılı bir şekilde uygulandığını gösterdi.
- Bu çalışmada askorbik asit tayini için geliştirilen c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin performans özellikleri, literatürde rapor edilen bazı elektrokimyasal askorbik asit sensörleri ile karşılaştırıldı ve Çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1. c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE'nin performans özelliklerinin literatürdeki bazı elektrokimyasal askorbik asit sensörleri ile karşılaştırılması

Kaynak	Modifikasyon	Duyarlılık	Doğrusal çalışma aralığı	LOD	Ömür	Gerçek numune
Ganesha vd. 2022	PPYNTs/Co ₃ O ₄ /GCE	14,48 μA μM^{-1} cm^{-2}	5 μM ile 80 μM	0,23 μM	-	-
Song vd. 2014	AuNP/GO/GCE	101,86 μA mM^{-1} cm^{-2}	-	0,1 μM	-	İnsan serumu ve farmasötik numuneler.
Harraz vd. 2019	AgNPs-PSi	90,8 μA mM^{-1}	20-600 μM	0,83 μM	-	C vitamini takviyesi
Aflatoonian vd. 2019	La ³⁺ /Co ₃ O ₄ /SPE	-	1-900 μM	0,3 μM	3 hafta %2,2	-
Li vd. 2010	PAH/PSS-CaCO ₃ /CS/GCE	4,51 μA mM^{-1}	1,0-2143 μM	0,7 μM	1 Ay %89	-
Qi vd. 2015	PG/GCE	-	9-2314 μM	6,45 μM	-	-
Khand vd. 2021	Co ₃ O ₄ /GCE	-	50-3000 μM	1 μM	25 gün %96,7	İlaç numuneleri
Wang vd. 2014	Au/rGO/GCE	-	240 μM -1500 μM	51 μM	7 gün %95	Sıçan serumu
Mazzara vd. 2021	rGO-AuNPs/ITO	0,118 μA μM^{-1}	20-150 μM	3,1 μM	-	Süt, meyve suyu, idrar
Bu çalışma	c-MWCNT-İS/PoliAsp/GCE	19,64 μA mM^{-1}	5,3 μM ile 2766,3 μM	3,0 μM	1,5 ay %93,6	C Vitamini Tableti, C Vitamini Enjeksiyon Çözeltisi, Taze Sıkılmış Portakal Suyu

GO: Grafen oksit, rGO: İndirgenmiş grafen oksit, AuNPs: Altın nanopartiküller, ITO: indiyum kalay oksit, PG: Pristin grafen, PAH: poli(allilamin) hidroklorür, PSS: poli(sodyum 4-stirensülfonat), CS: kitosan, PSi: gözenekli silikon, PPYNTs: Polipirol nanotüpler

KAYNAKLAR

Aflatoonian, M.R., Tajik, S., Aflatoonian, B., Beitollahi, H., “Electrochemical measurements of ascorbic acid based on graphite screen printed electrode modified with La³⁺/Co₃O₄ nanocubes transducer”, *Journal of Electrochemical Science and Engineering.*, 9(3): 197-206 (2019).

Ahmed, J., Faisal, M., Harraz, F.A., Jalalah, M., Alsareii, S.A., “Development of an amperometric biosensor for dopamine using novel mesoporous silicon nanoparticles fabricated via a facile stain etching approach”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.*, 135: 114952 (2022).

Akbari, A., Jelodar, G., Nazif, S., Sajedianfard, J., “An Overview of the Characteristics and Function of Vitamin C in Various Tissues: Relying on its Antioxidant Function”, *Archive of sid.*, 18(11): e4037 (2016).

Anithaa, A.C., Lavanya, N., Asokan, K., Sekar, C., “WO₃ nanoparticles based direct electrochemical dopamine sensor in the presence of ascorbic acid”, *Electrochimica Acta.*, 167: 294-302 (2015).

Bhalla, N., Jolly, P., Formisano, N., Estrela, P., “Introduction to biosensors”, *Essays in Biochemistry.*, 60:1–8 (2016).

Boddu, S.H.S., Bhagav, P., Karla, P.K., Jacob, S., Adatiya, M.D., Dhameliya, T.M., Ranch, K.M., Tiwari, A.K., “Polyamide/Poly (Amino Acid) Polymers for Drug Delivery”, *J. Funct. Biomater.*, 12(4): 58 (2021).

Buledi, J.A., Ameen, S., Khand, N.H., Solangi, A.R., Taqv, I.H., Agheem, M.H., Wajdan, Z., “CuO Nanostructures Based Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Hydroquinone and Ascorbic Acid”, *Full Paper.*, 32: 1– 9 (2020).

Carr, A.C., McCall, C., “The role of vitamin C in the treatment of pain: new insights”, *Journal of Translational Medicine.*, 15: 77 (2017).

Cai, W., Lai, T., Dub, H., Yea, J., “Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 193: 492-500 (2014).

Chen, H., Li, R., Lin, L., Guo, G, Lin, J.M., “Determination of l ascorbic acid in human serum by chemiluminescence based on hydrogen peroxide–sodium hydrogen carbonate–CdSe/CdS quantum dots system”, *Talanta.*, 81: 1688-1696 (2010).

Coville, N.J., Mhlanga, S.D., Nxumalo, E.N., Shaikjee, A., “A review of shaped carbon nanomaterials”, *Review Article.*, 1-15 (2011).

Dhara, K., Debiprosad, R.M., “Review on nanomaterials-enabled electrochemical sensors for ascorbic acid detection”, *Analytical Biochemistry.*, 586: 113415 (2019).

Edwards, G.A., Bergren, A.J., Porter, M.D., “8 - Chemically Modified Electrodes”, *Handbook of Electrochemistry.*, 295-327 (2007).

Gajanan, K., Tijare, S.N., “Applications of nanomaterials”, *Materialstoday: Proceedings.*, 5(1): 1093-1096 (2018).

Ganesha, H., Veeresh, S., Nagaraju, Y.S., Suresh, D.S., Devendrappa, H., “Micelles self-degraded polypyrrole nanotube-cobalt oxide nanocomposite based electrochemical sensor for detection of Ascorbic acid”, *Inorganic Chemistry Communications.*, 145: 109975 (2022).

Ghandi, k. “A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications”, *Scientific Research Open Access.*, 4: 10 (2014).

Gökmen, V., Kahraman, N., Demir, N., Acar, J., “Enzymatically validated liquid chromatographic method for the determination of ascorbic and dehydroascorbic acids in fruit and vegetables”, *Journal of Chromatography A.*, 881: 309–316 (2000).

Gueshi, T., Tokuda, K., Matsuda, H., “Voltammetry at partially covered electrodes: Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes”, *Elsevier.*, 89: 247-260 (1978).

He, B., Wang, L., Dong, X., Yan, X., Li, M., Yan, S., Yan, D., “Aptamer-based thin film gold electrode modified with gold nanoparticles and carboxylated multi-walled carbon nanotubes for detecting oxytetracycline in chicken samples”, *Food Chemistry.*, 300: 125179 (2019).

Hulanicki, A., Geab, S., Ingman, F., “Chemical Sensors Definitions And Classification”, *Publicly Available.*, 63:1247-1250 (1991).

Harraz, F.A., Faisal, M., Al-Salami, A.E., El-Toni, A.M., Almadiy, A.A., Al-Sayari, S.A., Al-Assiri, M.S., “Silver nanoparticles decorated stain-etched mesoporous silicon for sensitive, selective detection of ascorbic acid”, *Materials Letters.*, 234: 96-100 (2019).

Hanrahan, G., Patila, D.G., Wang, J., “Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications”, *Journal of Environmental Monitoring.*, 8 (2004).

Iqbal, K., Khan, A., Khattak, M.M.A.K., “Biological Significance of Ascorbic Acid (Vitamin C) in Human Health – A Review”, *Pakistan Journal of Nutrition.*, 3 (1): 5-13 (2004).

Jain, A., Chaurasia, A., Verma, K.K., “Determination of ascorbic acid in soft drinks, preserved fruit juices and pharmaceuticals by flow injection spectrophotometry:

Matrix absorbance correction by treatment with sodium hydroxide”, *Talanta.*, 42: 779-787 (1995).

Johnston, C.S., Steinberg, F.M., Rucker, R.B, “Handbook of Vitamins, 3rd Edition (Clinical Nutrition in Health and Disease).” Edited by Rucker, R.B., Suttie, J.W., McCormick, D.B., Machlin, L.J., New York, (2001).

Kaçar, C., Erden P.E., “An amperometric biosensor based on poly(l-aspartic acid), nanodiamond particles, carbon nanofiber, and ascorbate oxidase–modified glassy carbon electrode for the determination of l-ascorbic acid”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry.*, 412: 5315–5327 (2020).

Khand, N.H., Palabiyik, I.M., Buledi, J.A., Ameen, S., Memon, A.F., Ghumro, T., Solang, A.R., “Functional Co₃O₄ nanostructure-based electrochemical sensor for direct determination of ascorbic acid in pharmaceutical samples”, *Journal of Nanostructure in Chemistry.*, 11: 455–468 (2021).

Kordasht, H.K., Hasanzadeh, M., Seidi, F., Alizadeh, P.M., “Poly (amino acids) towards sensing: Recent progress and challenges”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry.*, 140: 116279 (2021).

Kroon, M.C., Buijs, W., Peters, C.J., Witkamp, G.J., “Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing”, *Green chemistry.*, 3 (2006).

Kırlangıç Ataşen, S., “Fonksiyonel Ferrosenil Naftakinon ve Çinko Ftalosiyanın Bileşiklerine Dayalı Voltametrik Be²⁺ İyon Sensörlerinin Geliştirilmesi”, Doktor Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 140 (2019).

Kumar, M., Swamy, B.E.K., “Role of heat on the development of electrochemical sensors on bare and modified Co₃O₄/CuO composite nanopowder carbon paste electrodes”, *Materials Science and Engineering: C.*, 58: 142-152 (2016).

Labib, M., Sargent, E.H., Kelley, S.O., “Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules”, *TSpace Research Repository.*, 116: 9001-9090 (2016).

Lanzalaco, S., Molina, B.G., “Polymers and Plastics Modified Electrodes for Biosensors: A Review”, *Molecules.*, 25(10): 2446 (2020).

Li, F., Tang, C., Liu, S., Ma, G., “Development of an electrochemical ascorbic acid sensor based on the incorporation of a ferricyanide mediator with a polyelectrolyte–calcium carbonate microsphere”, *Electrochimica Acta.*, 55: 838–843 (2010).

Lou, K., Zhu, Z., Zhang, H., Wang, Y., Wang, X., Cao, J., “Comprehensive studies on the nature of interaction between carboxylated multi-walled carbon nanotubes and bovine serum albumin”, *Chemico-Biological Interactions.*, 243: 54-61 (2016).

Luck, M.R., Jeyaseelan, I., Scholes, R.A., “Ascorbic acid and fertility”, *Biology of Reproduction.*, 52: 262–266 (1995).

Marcellis, A.D., Ferri, G., “Physical and Chemical Sensors. Analog Circuits and Systems for Voltage-Mode and Current-Mode Sensor Interfacing Applications”, *Italy*, University of L’Aquila, 1–35 (2011).

Mazzara, F., Patella, B., Aiello, G., Riordan, A.O., Torino, C., Vilasi, A., Inguanta, R., “Electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid using r-GO/NPs based sensors”, *Electrochimica Acta.*, 388: 138652 (2021).

Méndez, R.F., Arancibia, S.R., “Vitamin C in Health and Disease: Its Role in the Metabolism of Cells and Redox State in the Brain”. *REVIEW article.*, 6 (2015).

Monzó, J., Insua, I., Trillo, F.F., Rodriguez, P., “Fundamentals, achievements and challenges in the electrochemical sensing of pathogens”, *Analyst.*, 21 (2015).

Mounesh., Reddy, K.R.V., Nagaraja, O., “Novel n-octadecylcarboxamide CoPc: amperometric detections for bioanalytes using modified GCE”, *Chemical Papers.*, 75: 2945–2956 (2021).

Naidu, K.A., “Vitamin C in human health and disease is still a mystery ? An overview”, *Nutrition Journal.*, 1-10 (2003).

Numata, K., “Poly(amino acid)s/polypeptides as potential functional and structural materials”, *Polymer Journal.*, 47: 537–545 (2015).

Obst, M., Steinbüchel, A., “Microbial Degradation of Poly(amino acid)s”, *Acspubliation.*, 5(4): 1166–1176 (2004).

O’Connell, P.J., Gormally, C., Pravda, M., Guilbault, G.G., “Development of an amperometric l-ascorbic acid (Vitamin C) sensor based on electropolymerised aniline for pharmaceutical and food analysis”, *Analytica Chimica Acta.*, 43: 239–247 (2001).

Örenli, D., Selvi, C.K., Oztürk, F., Erden, P.E., Kılıç, E., “Electrochemical (bio)sensors based on carbon quantum dots, ionic liquid and gold nanoparticles for bisphenol A”, *Analytical Biochemistry.*, 662: 115002 (2023).

Padayatty, S., Levine, M., “Vitamin C: the known and the unknown and Goldilocks”, *Oral Diseases.*, 22: 463-493 (2016).

Pisoschi, A.M., Pop, A., Serban, A.I., Fafaneata, C., “Electrochemical methods for ascorbic acid determination”, *Electrochimica Acta.*, 121: 443-460 (2014).

Popov, NV., “Carbon nanotubes: properties and application”, *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, 43: 61-102 (2004).

Porto, L.S., Silva, D.N., de Oliveira, A.E.F., Pereira, A.C., Borges, K.B., “Carbon nanomaterials: synthesis and applications to development of electrochemical sensors in determination of drugs and compounds of clinical interest”, *Reviews in Analytical Chemistry.*, 38 (2020).

Qi, S., Zhao, B., Tang, H., Jiang, X., “Determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by a novel electrochemical sensor based on pristine graphene”, *Electrochimica Acta.*, 161: 395-402 (2015).

Rezaei, B., Shoushtari, A.M., Rabiee, M., Uzun, L., Cheung, M.W., Turner, A., “An electrochemical immunosensor for cardiac Troponin I using electrospun carboxylated multiwalled carbon nanotube-whiskered nanofiber”, *Talanta.*, 182: 178-186 (2018).

Roweton, S., Huang, S.J., Swift, G., “Poly (aspartic acid): Synthesis, biodegradation, and current applications”, *Springerlink.*, 5: 175–181 (1997).

Schlueter, A.K., Johnston, C.S., “Vitamin C: Overview and Update”, *Alternative Medicine.*, 16(1); 49-57 (2011).

Suntornsuk, L., Gritsanapun, W., Nilkamhank, S., Paochom, A., “Quantitation of vitamin C content in herbal juice using direct titration”, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis.*, 28: 849-855 (2002).

Skrovankova, S., Mlcek, J., Sochor, J., Baron, M., Kynicky, J., Jurikova, T., “Determination of Ascorbic Acid by Electrochemical Techniques and other Methods”, *International Journal of Electrochemical Science.*, 10: 2421 – 2431 (2015).

Song, J., Xu, L., Xing, R., Li, Q., Zhou, C., Liu, D., Song, H., “Synthesis of Au/Graphene Oxide Composites for Selective and Sensitive Electrochemical Detection of Ascorbic acid”, *Scientific Reports.*, 4: 7515 (2014).

Tabata, K., Kasuya, K.I., Abe, H., Masuda, K., Doi, Y., “Poly(Aspartic Acid) Degradation by a Sphingomonas sp. Isolated from Freshwater”, *ASM Journals*, 65: 9 (1999).

Turner, A.P.F., “Redox Mediators and Their Application in Amperometric Sensors”, *Springerlink.*, 226 (1988).

Tono, T., Fujita, S., “determination of vitamin C (ascorbic acid) in satsuma Mandarin fruit by difference spectral method and change in its content of the fruit during the developmental stage”, *Technol.*, 32: 295–300 (1985).

Varvara, M., Bozzo, G., Celano, G., Disanto, C., Pagliarone, C.N., Celano, G.V., “The Use of Ascorbic Acid as a Food Additive: Technical-Legal Issues”, *Ital j food saf.*, 5(1): 4313 (2016).

Vera, J.C., Rivas, C.I., Velásquez, F.V., Zhang, R.H., Concha, I.I., Golde, D.W., “Resolution of the Facilitated Transport of Dehydroascorbic Acid from Its Intracellular Accumulation as Ascorbic Acid”, *Journal of biological chemistry.*, 270: 23706-23712 (1995).

Wang, C., Liu, H., Chena, J., Tianb, Y., Shi, J., Li, D., Guo, C., Ma, Q., “Carboxylated multi-walled carbon nanotubes aggravated biochemical and subcellular damages in

leaves of broad bean (*Vicia faba* L.) seedlings under combined stress of lead and cadmium”, *Journal of Hazardous Materials.*, 274: 404–412 (2014).

Wang, C., Du, J., Wang, H., Zou, C., Jiang, F., Yang, P., Du, Y., “A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid”, *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 204: 302-309 (2014).

Wang, H., Fan, Z., Cao, T., Wu, S., Chen, S., Tan, D., Zhang, X., Tong, Z., “Fabrication of a new self-assembly compound of LiTaMoO₆ with cationic manganese porphyrin utilized as an ascorbic acid and dopamine sensor”, *Journal of Alloys and Compounds.*, 887: 161462 (2021).

Wang, H., Yao, S., Liu, Y., Wei, S., Su, J., Hu, G., “Molecularly imprinted electrochemical sensor based on Au nanoparticles in carboxylated multi-walled carbon nanotubes for sensitive determination of olaquinox in food and feedstuffs”, *Biosensors and Bioelectronics.*, 87: 417-421 (2017).

Wang, L., Gong, C., Shen, Y., Ye, W., Xu, M., Song, Y., “A novel ratiometric electrochemical biosensor for sensitive detection of ascorbic acid”, *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 242: 625-631 (2017).

Wang, Y., Xu, H., Zhang, J., Li, G., “Electrochemical Sensors for Clinic Analysis”, *Sensors.*, 8(4): 2043-2081 (2008).

Wu, G-H., Wu, Y-F., Liu, X-W., Rong, M-C., Chen, X-M., Chen, X., “An electrochemical ascorbic acid sensor based on palladium nanoparticles supported on graphene oxide”, *Analytica Chimica Acta.*, 745: 33-37 (2012).

Wudarska, E., Chrzescijanska, E., Kusmierk, E., Rynkowski, J., “Electrochemical Behavior of 2-(p-isobutylphenyl)propionic Acid at Platinum Electrode”, *International Journal of Electrochemical Science.*, 10: 9433 – 9442 (2015).

Wolfbeis, O.S., “Chemical sensors - survey and trends”, *Fresenius J Anal Chem.*, 337: 522- 527 (1990).

Yıldız, C., “Ürik Asit Varlığında L-Triptofan için Yeni Bir Modifiye Kalem Grafit Sensörün Geliştirilmesi ve Elektrokimyasal Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Akademik Arşiv Sistemi*, Ankara, 84 (2020).

Yin, X., Chen, K., Cheng, H., Chen, X., Feng, S., Song, Y., Liang, L., “Chemical Stability of Ascorbic Acid Integrated into Commercial Products: A Review on Bioactivity and Delivery Technology”, *Antioxidants.*, 11(1): 153 (2022).

Zhai, W., Srikanth, N., Kong, L.B., Zhou, K., “Carbon nanomaterials in tribology:”, *Carbon.*, 119: 150-171(2017).

Zhang, X., Yu, S., He, W., Uyama, H., Xie, Q., Zhang, L., Yang, F., “Electrochemical sensor based on carbon-supported NiCoO₂ nanoparticles for selective detection of ascorbic acid”, *Biosensors and Bioelectronics.*, 55: 446-451 (2014).

Zhanjun, L., Lei, Z., Minnan, C., Jiugao, Y., “Effect of carboxylate multi-walled carbon nanotubes on the performance of thermoplastic starch nanocomposites”, *Carbohydrate Polymers.*, 83: 447-451 (2011).

Zhao, G.C., Zhang, L., Wei, X.W., Yang, Z.S., “Myoglobin on multi-walled carbon nanotubes modified electrode: direct electrochemistry and electrocatalysis”, *Electrochemistry Communications.*, 5(9): 825-829 (2003).

Zhao, Q.L., Zhang, Z.L., Bao, L., Pang, DD.W., “Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes”, *Electrochemistry Communications.*, 10; 181-185 (2008).

ÖZGEÇMİŞ

Fatima Alzahraa Nabeel MNATI; ilk ve orta öğretimini Diyala, Irak'ta tamamladıktan sonra lisans eğitimine 2015 yılında Diyala Üniversitesi Kimya Bölümü'nde başladı ve 2020 yılında tamamladı. 2021 yılında Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2023 yılında tamamladı.