

**CAMSI KARBON VE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON
ELEKTROTLAR KULLANILARAK SÜLFAMETOKSAZOL'ÜN
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Dilek MENGÜ

Danışman
Doç. Dr. Mustafa UÇAR
KİMYA ANABİLİM DALI
Temmuz 2017

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**CAMSI KARBON VE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON
ELEKTROTLAR KULLANILARAK SÜLFAMETOKSAZOL'ÜN
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Dilek MENGÜ

Doç. Dr. Mustafa UÇAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Temmuz 2017

TEZ ONAY SAYFASI

Dilek MENGÜ tarafından hazırlanan “CAMSİ KARBON VE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSİ KARBON ELEKTROTLAR KULLANILARAK SÜLFAMETOKSAZOL'ÜN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 07/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Mustafa UÇAR

Başkan : Doç. Dr. Kamran POLAT
Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi

Üye :Doç. Dr. Mustafa UÇAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye :Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Kamerhan Polat

[Signature]

[Signature]

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof.Dr. Hüseyin ENGİNAR

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

07/ 07/ 2017

Dilek MENGÜ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CAMSI KARBON VE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROTLAR KULLANILARAK SÜLFAMETOKSAZOL'ÜN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Dilek MENGÜ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa UÇAR

Bu çalışmada ilaç etken maddesi olarak kullanılan sülfametoksazol (SMX) 'ün 4-aminobenzensülfonik asit ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş camsi karbon elektrot (GC) kullanılarak elektrokimyasal davranışları ve kantitatif tayini dönüşümlü voltametri (DV), diferansiyel puls voltametri (DPV), kronoamperometri (CA), kronokulometri (CC) gibi çeşitli voltametrik yöntemlerle incelendi. Ayrıca voltametrik verilerden yararlanarak aktarılan elektron sayısı, difüzyon katsayıları, elektrot yüzeyine adsorplanan madde miktarı hesaplandı ve olası elektrokimyasal mekanizmaları önerildi. SMX adlı ilaç etken maddesinin tayininde modifiye edilmiş ve edilmemiş katı elektrotların kullanılabilirliği incelendi ve bu bağlamda camsi karbon elektrot ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotta elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak bu elektrotların birbirlerine olan üstünlükleri belirlendi.

2017, xii+92 sayfa

Anahtar Kelimeler: sülfametoksazol, modifiye elektrot, camsi karbon elektrot, 4-aminobenzen sülfonik asit, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri, kronokulometri, kronoamperometri.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF SULFAMETHOXAZOLE BY USING GLASSY CARBON AND MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES

Dilek MENGÜ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof.Dr. Mustafa UÇAR

In this study, electrochemical behaviours of drug active compounds, namely Sulfamethoxazole, was investigated using modified glassy carbon electrode and bare glassy carbon electrode by voltammetric techniques like cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, chronocoulometry, chronoamperometry. Besides, using the voltammetric datas were calculated the number of electrons transferred and their diffusion coefficients surface concentrations of the adsorbed molecules and the probable electrochemical mechanism were proposed. The drug active compounds Sulfamethoxazole was determined using glassy carbon electrode and bare glassy carbon electrode by comparing the results to each other.

2017, xii+ 92 sayfa

Key Words: Sulfamethoxazole, modified electrode, glassy carbon electrode, 4-aminobenzenesulfonic acid, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, chronocoulometry, chronoamperometry.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada tez konumu seçen, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörüsünden yararlandığım, tüm çalışmalarına ışık tutan, Sayın hocam, danışmanım Doç. Dr. Mustafa UÇAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Gerek deneysel gerek teorik bilgi ve tecrübeleriyle benden yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Doç. Dr. Levent ÖZCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim EROL' a ayrıca tavsiyeleri, öngörülleri ve destekleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki değerli tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı yürütmemde desteklerini esirgemeyen URFA ANADOLU LİSESİ ve İSCEHİSAR HACI SÜLEYMAN SELEK ÇOK PROGRAMLI ANADOLU LİSESİ 'nde bulunan tüm idareci ve meslektaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın içerik ve şekiller düzenlenmesinde özverili katkılarından dolayı değerli meslektaşım Ramazan SOYUK'a desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim. Varlığımı anlamlaştıran beni hayata bağlayan biricik oğlum Basri Eymen ve yeğenlerim Aysima ve Mehmet Emir için...

Dilek MENGÜ

AFYONKARAHİSAR, 2017

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Elektrokimyasal Yöntemler ve Sınıflandırılması.....	4
2.2 Voltametri.....	6
2.3 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri	8
2.3.1 Voltametrik kap	8
2.3.2 Destek elektrolit.....	9
2.3.3 Çözücü	10
2.3.4 Elektrotlar	11
2.4 Voltametrik Teknikler.....	13
2.4.1 Dönüşümlü Voltametri	14
2.4.2 Kronoamperometri.....	22
2.4.3 Kronokulometri	23
2.4.4 Diferansiyel Puls Voltametrisi	26
2.5 Modifiye Elektrotlar	28
2.5.1 Modifiye Elektrotların Genel Özellikleri	28
2.5.2 Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonunda Uygulanan Metotlar	30
2.6 Kaynak Araştırması	35
2.6.1 Bazı ilaç Etken Maddeleri İle Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar	35
2.6.2 Bazı İlaç Etken Maddelerinin Tayininde Kullanılan Diğer Yöntemler.....	36
2.6.3 Modifiye Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar	37
2.6.4 Modifiye Elektrot Kullanarak Sülfonamidlerin Araştırılması.....	39
2.6.5 Poli(4-aminobenzensülfonikası)-modifiye camı karbon elektrot ile yapılan çalışmalar.....	41

3. MATERYAL ve METOT	45
3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi.....	45
3.2 Kullanılan Elektrotlar.....	46
3.3 Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler	46
3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler	47
3.5 Kullanılan Çözeltiler.....	47
3.5.1 Destek Elektrolit Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	47
3.5.2 Deneyde Kullanılan Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	48
3.6 Camsı karbon elektrodun modifiye edilmesi	48
3.7 Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı	49
3.8 Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı	49
3.9 Kronokulometri Deneylerinin Yapılışı	50
3.10 Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Deneylerinin Yapılışı	50
4. BULGULAR	51
4.1 Sülfametoksazol'un Camsı Karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Voltametrik Tayini	51
4.1.1 Sülfametoksazol'un camsı karbon elektrotta yükseltgenmesi.....	51
4.1.2 Sülfametoksazol'un camsı karbon elektrotta çalışma ortamının belirlenmesi için yapılan çalışmalar	51
4.1.3 Sülfametoksazol'un camsı karbon elektrotta akım türünün belirlenmesi ...	53
4.1.4 Sülfametoksazol'un camsı karbon elektrotta analitik derişim aralığının belirlenmesi.....	59
4.1.5 Sülfametoksazol'un camsı karbon elektrotta voltametrik tayini	61
4.2 Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-Modifiye Camsı Karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Voltametrik Tayini.....	64
4.2.1 p-ABSA/GCE-modifiye camsı karbon elektrotun hazırlanması	64
4.2.2 Elektrot yüzeyinin aktivasyonu	65
4.2.3 Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camsı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışının incelenmesi.....	66
4.2.4 Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE modifiye camsı karbon elektrotta akım türünün belirlenmesi	68
4.2.5 Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE modifiye camsı karbon elektrotta analitik derişim aralığının belirlenmesi	70
4.3 Kronokulometri (CC) Sonuçları	72
4.4 Kronoamperometri (CA) Sonuçları	74
4.5 Nicholson Metodu.....	76

4.6 Modifiye Elektrotun Kullanım Ömrünün Araştırılması	77
4.7 SMX'in DV yöntemi ile GCE ve p-ABSA / GCE Karşılaştırılması.....	78
4.8 SMX'in DPV yöntemi ile GCE ve p-ABSA / GCE Karşılaştırılması.....	81
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	82
6. KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	91

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

\dot{I}_L	Sınır akımı (A)
C	Analit derişimi, (mol cm ⁻³)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (V)
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E_i	Başlangıç potansiyeli, (V)
V	Tarama hızı, (mV s ⁻¹)
T	Zaman, (s)
E_p^k	Katodik pik potansiyeli, (V)
E_p^a	Anodik pik potansiyeli, (V)
A	Elektrotun yüzey alanı, (cm ²)
D_o	Difüzyon katsayısı, (cm ² s ⁻¹)
C_o	Ana çözeltideki elektroaktif madde derişimi, (mol cm ⁻³)
i_p	Pik akımı, (A)
E_p	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
T	Sıcaklık, (K)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
n	Aktarılan elektron sayısı, (eg mol ⁻¹)
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
π	Pi sayısı, (3,14)
E^o	Standart elektrot potansiyel, (V)
i_d	Difüzyon sınır akımı, (A)
r_o	Elektrot çapı
v	Tarama hızı (mV/s)

Kısaltmalar

SMX	Sülfametoksazol
p-ABSA	4- Aminobenzen sülfonik asit
GC	Camsı Karbon
BR	Britton Robinson Tamponu
DV	Dönüşümlü voltametri
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Sülfametoksazolün yapısı	2
Şekil 1.2 4-Aminobenzensülfonik asidin kimyasal yapısı	3
Şekil 2.1 Elektrokimyasal Tekniklerin Sınıflandırılması	5
Şekil 2.2 Doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri	7
Şekil 2.3 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri	8
Şekil 2.4 Yaygın olarak kullanılan voltametrik tekniklerin genel bir sınıflandırılması. 13	
Şekil 2.5 Voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyalleri ve voltamogramlar.....	13
Şekil 2.6 İkizkenar üçgen dalgası şeklinde uygulanan potansiyel	14
Şekil 2.7 Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri	15
Şekil 2.8 Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, I, tarama hızıyla, v, değişimi	20
Şekil 2.9 (a) Krono tekniklerinde elektroda uygulanan potansiyel profili (b)Kronoamperometride oluşan akımın zamanla değişimi	22
Şekil 2.10 Kronokulometride Q - t ve Q - t ^{1/2} grafikleri	24
Şekil 2.11 Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin derişiminun bulunması	25
Şekil 2.12 Kronokulometride yükün zamana göre değişimi	25
Şekil 2.13 DPV uyarma sinyali	26
Şekil 2.14 DPV voltamogramı	27
Şekil 2.15 Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda yararlanılan tekniklerin sınıflandırılması	30
Şekil 2.16 Karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlanma.....	31
Şekil 3.1 Elektrokimyasal Ölçümlerde kullanılan Galvanostat/ Potansiyostat cihazı ve bileşenleri	45
Şekil 4.1 1x10 ⁻⁴ M Sülfametoksazol'ün GCE'de pik potansiyeline pH etkisi	52
Şekil 4.2 1x10 ⁻⁴ M Sülfametoksazol'ün GCE'de pik akımına pH etkisi	52
Şekil 4.3 1x10 ⁻⁴ M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=2,59) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramı; a) 10 b) 100, c) 1000 mV/s.....	53
Şekil 4.4 1x10 ⁻⁴ M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=4,39) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramı; a) 10 b) 100, c) 1000 mV/s	54

Şekil 4.5 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=6,25) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramı; a) 10 b) 100, c) 1000 mV/s.	54
Şekil 4.6 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=2,59) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği	55
Şekil 4.7 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=2,59) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği ..	55
Şekil 4.8 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=4,39) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği	56
Şekil 4.9 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=4,39) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği ..	56
Şekil 4.10 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=6,25) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği	57
Şekil 4.11 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=6,25) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği	57
Şekil 4.12 Sülfametoksazol'ün GCE' da BR tamponundaki C- i_p^a grafiği	60
Şekil 4.13 Sülfametoksazol'ün GCE'de BR tamponunda pH=6,5 DPV tekniği ile derişim-pik akımı değişimi; a)Tanık b) 1×10^{-4} M c) 5×10^{-4} M d) 1×10^{-3} M	61
Şekil 4.14 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'da BR tamponunda pH= 2,49 ($\pm 0,05$) 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık b) 1×10^{-3} SMX	62
Şekil 4.15 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'da BR tamponunda pH= 4,45 ($\pm 0,01$) 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX	62
Şekil 4.16 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'da BR tamponunda pH= 6,45($\pm 0,04$) 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX	63
Şekil 4.17 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'da BR tamponunda DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) pH= 2,49 ($\pm 0,05$) b) 4,45($\pm 0,01$) c) 6,45($\pm 0,04$)	63
Şekil 4.18 GCE yüzeyinde p-aminobenzenşülfonikacidin elektropolimerazyonunun dönüşümlü voltamogramı, Tarama hızı= 100 mVs ⁻¹	64
Şekil 4.19 GCE elektrotun 0,1 M 10 mL fosfat tamponunda SMX yokluğundaki dönüşümlü voltamogramı.	65
Şekil 4.20 GCE yüzeyinde p- ABSA 'nın elektropolimerizasyonunun dönüşümlü voltamogramı. (Tarama hızı= 100 mVs ⁻¹) (pH=7,05)	65
Şekil 4.21 p-ABSA/GCE elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda aktive edilmesinin dönüşümlü voltamogramı (pH=7,05)	66

Şekil 4.22 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda pH= 2,49 ($\pm 0,05$) 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX	67
Şekil 4.23 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda pH= 4,45($\pm 0,01$) 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX	67
Şekil 4.24 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda pH= 6,45($\pm 0,04$) 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX	68
Şekil 4.25 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) pH= 2,49 ($\pm 0,05$) b)4,45($\pm 0,01$) c) 6,45($\pm 0,04$)	68
Şekil 4.26 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta pH= 2,53 'de 10–200 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramı; a)10, b)100, c)200 mV/s	69
Şekil 4.27 1×10^{-3} M Sülfametoksazol' ün p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbonelektrotta BR tamponunda (pH=2,59) 10–100-200 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği	70
Şekil 4.28 1×10^{-3} M Sülfametoksazol' ün p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbonelektrotta BR tamponunda (pH=2,59) 10–100-200 mV/s tarama hızı aralığındaki DV voltamogramında $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği	70
Şekil 4.29 Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponundaki c - i_p grafiği	71
Şekil 4.30 Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 DPV tekniği ile derişim-pik akımı değişimi; a) tanık b) 10^{-4} M c) 5×10^{-4} M d) 10^{-3} M	72
Şekil 4.31 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE'de BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük - akım değişimi	73
Şekil 4.32 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE'de BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük - akım değişimi	73
Şekil 4.33 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük - akım değişimi	74
Şekil 4.34 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük - akım değişimi	74
Şekil 4.35 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE'de BR tamponunda pH=6,5 'da CA tekniği ile akım-zaman değişimi	75
Şekil 4.36 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 CA tekniği ile akım-zaman değişimi	75
Şekil 4.37 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda pH= 6,45 ($\pm 0,04$) 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) 1. gün b) 10. gün c) 20. Gün	78

- Şekil 4.38** 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün BR tamponunda pH= 2,49 (\pm 0,05) 'de DV ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) GCE b) p-ABSA/GCE79
- Şekil 4.39** 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün BR tamponunda pH= 4,45(\pm 0,01) 'de DV ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) GCE b) p-ABSA/GCE79
- Şekil 4.40** 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün BR tamponunda pH= 6,45(\pm 0,04) 'de DV ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) GCE b) p-ABSA/GCE80
- Şekil 4.41** 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün BR tamponunda pH= 2,49 (\pm 0,05) 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık GCE b) GCE c) Tanık p-ABSA / GCE d) p-ABSA/GCE81
- Şekil 4.42** 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün BR tamponunda pH= 4,45(\pm 0,01) 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık GCE b) GCE c) Tanık p-ABSA / GCE d) p-ABSA/GCE81
- Şekil 4.43** 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün BR tamponunda pH= 6,45 (\pm 0,04) 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık GCE b) GCE c) Tanık p-ABSA / GCE d) p-ABSA / GCE82
- Şekil 5.1** 2×10^{-3} M p-Aminobenzen sülfonik asitin GCE yüzeyine DV tekniği ile elektropolimerizasyonu için önerilen mekanizma Sülfametoksazolün yapısı 85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Nicholsan-Shain tarafından belirlenen olası elektrokimyasal mekanizma .	21
Çizelge 2.2 İletken polimer elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal teknikler	33
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri	47
Çizelge 4.1 1×10^{-4} M SMX'in 1:1v/v (AcN : Su) ortamında tarama hızına bağlı olarak pH=2,5 'de anodik pik potansiyelleri pik akımları ve akım fonksiyonlarının değişimi.....	58
Çizelge 4.2 1×10^{-4} M SMX'in 1:1v/v (AcN : Su) ortamı tarama hızına bağlı olarak pH=4,5 'de anodik pik potansiyelleri pik akımları ve akım fonksiyonlarının değişimi.....	58
Çizelge 4.3 1×10^{-4} M SMX'in 1:1v/v (AcN : Su) ortamı tarama hızına bağlı olarak pH=6,5 'de anodik pik potansiyelleri pik akımları ve akım fonksiyonlarının değişimi.....	59
Çizelge 4.4 Sülfametoksazol'ün GCE'de BR tamponundaki miktarının belirlenmesi için analitik tayin parametreleri	60
Çizelge 4.5 Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE' da BR tamponundaki miktarının belirlenmesi için analitik tayin parametreleri	71
Çizelge 4.6 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'ün 1:1v/v (AcN : Su) ortamında pH=2,58'de DV tekniği kullanarak Garrido'ya göre difüzyon katsayıları	75
Çizelge 4.7 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'ün 1:1v/v (AcN : Su) ortamında pH=4,51'deki Garrido'ya göre difüzyon katsayısı hesaplaması	75
Çizelge 4.8 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'ün 1:1v/v (AcN : Su) ortamında pH=6,50'deki Garrido'ya göre difüzyon katsayısı hesaplaması	76

1. GİRİŞ

Canlılara farklı uygulama yöntemleriyle verilen doğal, sentetik, yarı sentetik kimyasal maddelere ilaç denir.

İlaçlar canlı bünyesinde üç sebepten dolayı kullanılır.

1. KORUNMA: Canlılara hastalık öncesi tedbir amaçlı kullanılır.
2. TEŞHİS: Hastalığın belirlenmesinde kullanılır.
3. TEDAVİ: Canlı hücre üzerinde yaptığı etki ile hastalığın iyileştirilmesinde ya da semptomların azaltılmasında kullanılır.

Tedavi edici özelliği yüksek, daha az yan etkiye sahip, aynı anda farklı rahatsızlıkları tedavi edebilecek özelliklere sahip yeni ilaç geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir.

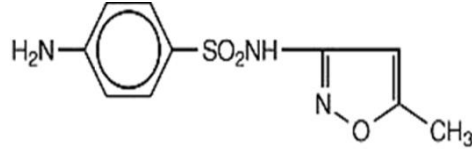
Tedavinin başarısı için seçilen ilacın etki alanı, canlı bünyede etkilediği organ/organlar, etki gücü, tedavi edici dozu, kullanım süresi, yan etkileri, diğer ilaçlarla etkileşimi, canlı bünyeden atılma şekli ve toksik etkileri iyi araştırılmalıdır.

Bu parametrelerin belirlenmesinde ilaç aktif maddelerinin ve/veya ilaçlar ile etkileşen maddelerin canlı bünyede veya bünye dışında ilacın bünyeye alınmasını takip eden farklı zamanlarda yüksek doğruluk ve kesinlikte tayin edilebilmeleri oldukça önemlidir. Bunun için; validasyonu yapılmış, düşük maliyetli, hassas ve hızlı ilaç analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Gelişen teknoloji ile kullanımı kolay, hızlı cevap verebilen, otomasyona elverişli ve yüksek hassasiyete sahip yeni cihaz ve teknikler kullanılarak yeni analiz yöntemleri geliştirme çalışmaları artan bir hızla devam etmektedir (Taşdemir 2011).

Bu çalışmada Şekil 1'de genel formülü verilen sülfametoksazol'un (SMX) elektrokimyasal davranışları, çeşitli voltametrik tekniklerle incelenmiştir. Çalışmalarımızda yalın camsı karbon elektrot (glassy bare carbon electrode),

4-aminobenzensülfonik asit ile modifiye edilen camı karbon elektrot, platin elektrot ve Ag/AgCl referans elektrotundan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma ortamı olarak asetonitril-su (1:1 v/v) ve Britton- Robinson tamponu seçilmiştir.



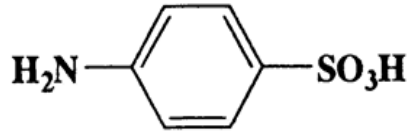
Şekil 1.1 Sülfametoksazolün yapısı.

Sülfametoksazol sülfonamid antibiyotik ailesinin bir üyesidir. Bu ilaç etken maddesi hem gram-pozitif ve gram-negatif hem de aerobik bakterilere ayrıca tek hücrelilere karşı etkili geniş bir aktivite spektrumuna sahiptir. Sülfametoksazol solunum ve idrar yolu bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde, bununla birlikte transplantasyonda ve AIDS ile ilişkili komplikasyonlarda fırsatçı enfeksiyonların tedavisinde başarıyla kullanılan bir ilaç etken maddesidir (Arvand *et al.* 2011).

İlaç etken maddelerine karşı vücudun direnç göstermemesi için vücutta belirli değerin altında olması gerekmektedir. Avrupa Birliği (European Union (EU) 'ya göre direnç geliştirme riski olarak insan vücudundaki maksimum kalıntı miktarının sülfonamidler için (MRL) 0,1µg/g olarak açıklanmıştır. İşte bu küçük derişim değeri sebebiyle sülfonamid kaynaklı ilaç etken maddelerinin hızlı ve hassas ölçümüne dayanan tekniklerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Ayrıca, sülfonamid kökenli ilaç etken maddesinin nicel analizi hızlı ve kolay bir şekilde yapılabilirliği ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

1.1 Modifiye Elektrot

Modifiye elektrot, 4-aminobenzensülfonik asidin (Şekil 1.2) camı karbon elektrodun yüzeyinde elektrokimyasal olarak kaplanmasıyla oluşturulmuştur. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılan işleme poli(4,4'-PABSA/GCE)-modifiye camı karbon elektrot elde edilmiştir.



Şekil 1.2 4-Aminobenzenesülfonik asidin kimyasal yapısı.

4-aminobenzenesülfonik asit renksiz kristal halde bulunur, yaygın olarak kullanılan diğer ismi sülfanilik asittir. Moleküler formülü $C_6H_7NO_3S$ ($M_a= 173,19$ g/mol) olup, erime noktası 288 °C'dir.

İlaç etken maddesinin fiziksel ve farmakokinetik yapısındaki değişikliklerin hepsi, moleküllerin yükseltgenme/indirgenme davranışlarındaki değişikliklere bağlıdır. Bu sebeple, değişikliklerin izlenmesinde elektrokimyasal teknikler önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada ilaç etken maddesi olarak kullanılan sülfametoksazol adlı madde PABSA ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş camı karbon elektrot (GC) kullanılarak elektrokimyasal davranışları ve kantitatif tayini değişik elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Bu amaçla, SMX ilaç etken maddesi dönüşümlü voltametri (DV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kronoamperometri (CA), kronokulometri (CC) gibi çeşitli voltametrik yöntemlerle yükseltgenme reaksiyonuna pH etkisi, elektrot yüzeyine adsorplanan madde miktarı ve elektrot reaksiyonunun kinetiği araştırılmıştır. Aktarılan elektron sayısı/sayıları, elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve elektrokimyasal reaksiyon hız sabiti bulunmuştur. Ayrıca voltametrik verilerden yararlanarak reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Bunların yanı sıra katı elektrotların yüzey modifikasyonunda kullanılan moleküller ile elektronik sinyal artışı arasındaki ilişkiler açıklanmaya çalışılmıştır. SMX adlı ilaç etken maddesinin tayininde modifiye edilmiş ve edilmemiş katı elektrotların kullanılabilirliği incelenmiş ve bu bağlamda katı elektrotlar üzerindeki organik köprülerin moleküler yapısı ile elektronik sinyal artışı arasındaki ilişki değerlendirilmiştir.

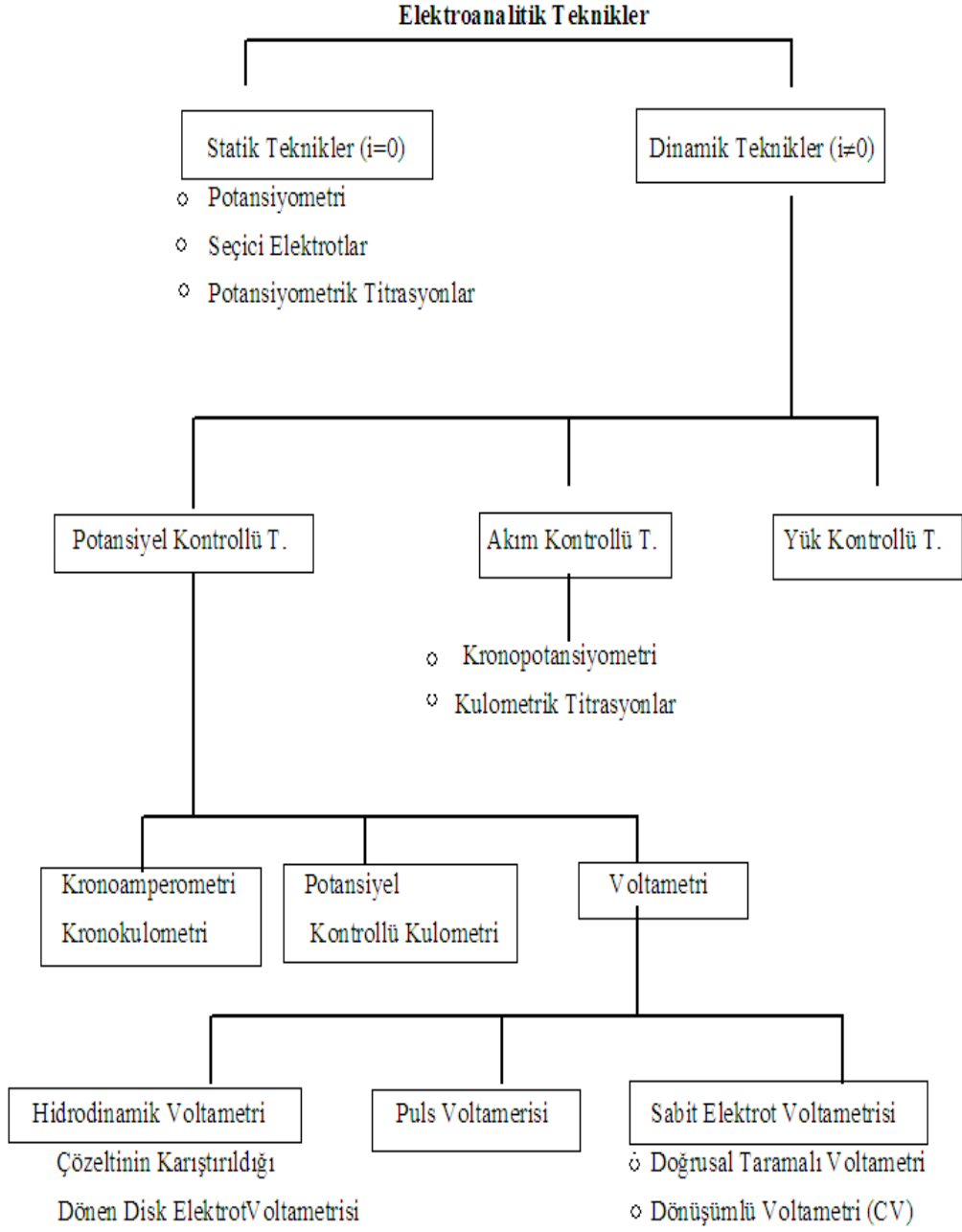
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Elektrokimyasal Yöntemler ve Sınıflandırılması

Elektroanalitik Kimya, çözeltilerin elektrokimyasal bir hücrede elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen bu özelliklerinden yararlanılarak maddelerin kalitatif ve kantitatif analizine dayanan teknikleri içeren Analitik Kimya biliminin önemli bir dalıdır (Yılmaz 2008).

Çok sayıda organik ve inorganik maddenin kalitatif ve kantitatif tayinleri elektroanalitik yöntemler ile yapılabilir. Elektroanalitik yöntemlerin diğer bazı yöntemlerden üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir. Diğer yöntemler ile analiz edilecek maddenin sadece toplam miktarı bulunabilirken, elektroanalitik yöntemlerle bir maddenin veya iyonun toplam miktarının yanında yükseltgenme basamağında tayin edilir. Bu analiz yöntemine **türlendirme** denir. Bu alanda kullanılan cihazlar özellikle kromatografik ve spektroskopik cihazlara göre basit ve ekonomiktir. Bu tekniklerle genellikle bir iyonun derişimi değil, aktivitesi ölçülür. Yüksek doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve seçiciliğe sahiptirler. Ayrıca numune hazırlama işlemi çok kolaydır ve az miktarda numune ile çalışılabilir (Yılmaz 2008).

Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılmasında kullanılan çok çeşitli metotlar vardır. En yaygın sınıflandırma Şekil 2. 1.' de şema halinde verilmiştir.



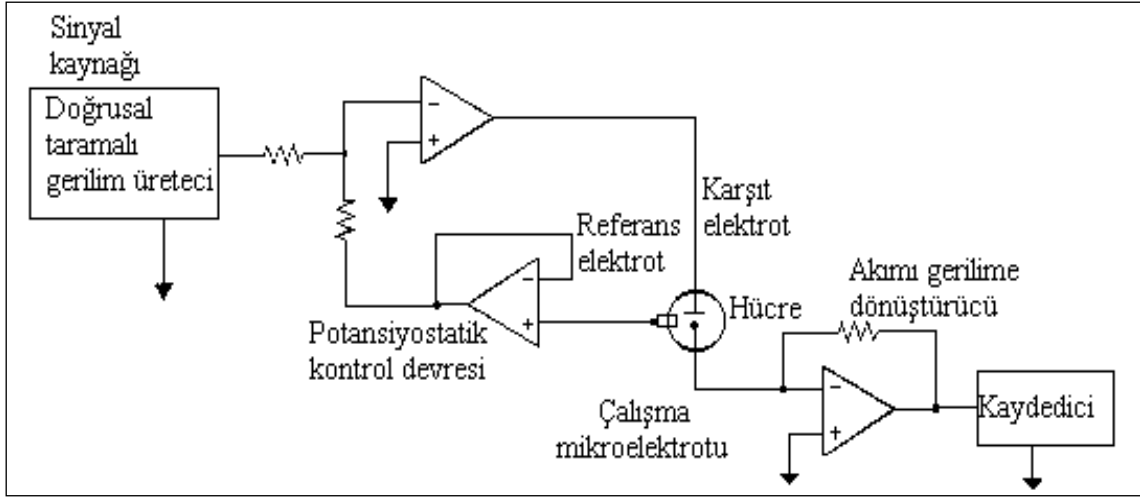
Şekil 2.1 Elektrokimyasal Tekniklerin Sınıflandırılması (Yılmaz 2012).

2.2 Voltametri

Voltametri de deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrodudur. Voltametri de indikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camsı karbon) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır (Yılmaz 2008).

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir (Daldal 2010).

Voltametri de, bir mikroelettrot ya da çalışma elektrodu içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı lineer bir taramadır (Şekil 2.2).



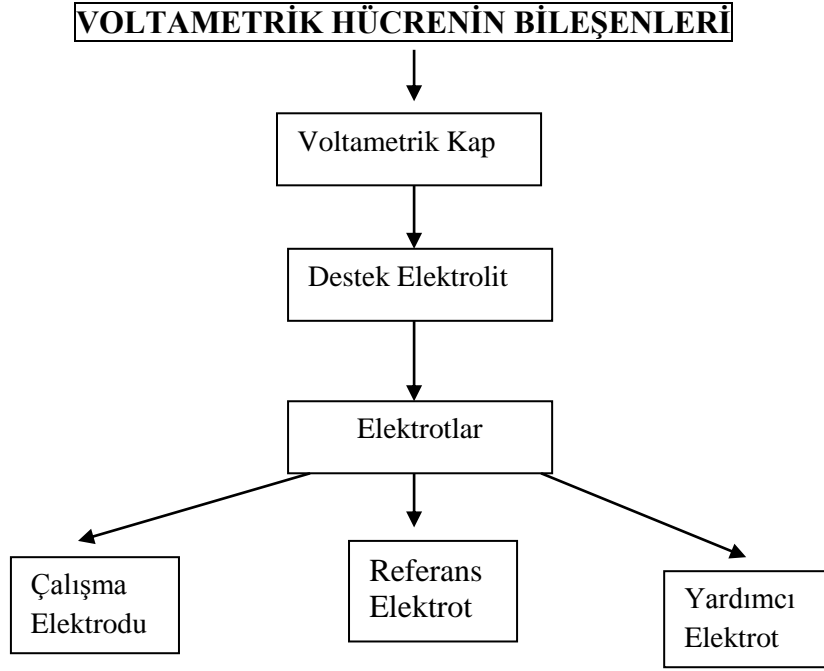
Şekil 2.2 Doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri.

Voltametri de akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma *sınır akımı*, i_l adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin derişimi ile doğrusal olarak artar (Uçar 1998).

Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır (Uçar 1998).

2.3 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

Voltametrik bir hücre genel olarak; voltametrik kap, destek elektrolit, çözücü, çalışma elektrodu, karşılaştırma (referans) elektrodu ve yardımcı (karşıt) elektrottan oluşur.



Şekil 2.3 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri (Yılmaz 2008).

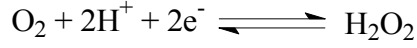
2.3.1 Voltametrik kap

Voltametrik ölçümler için kullanılan kaplar 5-50 mL çözelti ile çalışılabilecek şekilde, kirlenme ve adsorpsiyon olaylarının en az olduğu camdan yapılmıştır. Bir ince boru yardımıyla çözeltilerden, oksijeni uzaklaştırmak amacıyla N_2 veya Ar gazı geçirilir. Sıcaklık kontrolünün gerektirdiği durumlarda hücrenin dışında suyun dolaşmasına imkân veren sistemler kullanılır.

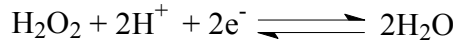
Tüm voltametrik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1 °C'lik değişim, difüzyon katsayısını %1-2

oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar mümkün olduğunca termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C aralığında sabit tutulmalıdır (Yılmaz 2008).

Çalışma özeltelerinde çözünmüş oksijen gazı çalışma elektrotlarında iki adımda



indirgenir. Bu adımlar;



tepkimeleriyle gösterilebilir.

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olması nedenleriyle, oksijen voltametrik çalışmalarda bulunması istenmez. Çünkü

- a) O₂ indirgenmesi ek bir faradaik akım yaratır.
- b) O₂'nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- c) Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Bu sorunlar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözünmüş oksijenin özeltiden Ar, N₂, He gibi inert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca alışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzlenmesini önlemek amacıyla, çözelti yüzeyine inert gaz gönderilir. Bazık çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir (Yılmaz 2008).

2.3.2 Destek elektrolit

Hücre içindeki çözeltelerde tayini yapılacak maddeden (analitten) başka bir madde daha bulunur. Buna destek maddesi veya destek elektrolit denir. Destek elektrolit deney Őartlarında elektroaktif olmayan maddedir. Hidrodinamik voltametriye iyonların elektrik çekim etkisiyle elektrotlara geç etmelerini en aza indirmek için destek elektroliti ilave

edilir. Destek elektrolitin derişimi, tayini yapılan maddenin derişiminun en az 100 katı olması gerekir. Bu şartlarda tayini yapılanın elektrik etkisiyle elektroda doğru göçü ve dolayısıyla taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilecek seviyeye gelir (Gündüz 2005).

Voltametricde destek elektrolit, analit çözeltilisine fazla miktarda ilave edilen bir tuzdur. En yaygın tuzlar analit tayininde kullanılan potansiyelde mikroelektrotta reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır. Bu amaçla ortama KCl, KNO₃ gibi bir anorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. Sitrik asit / sitrat veya asetik asit / asetat ve Britton- Robinson tamponu gibi tampon sistemleri pH kontrolünün gerektiği konularda destek elektrolit olarak kullanılabilir. Destek elektrolitin derişimi genellikle 0,1 M civarındadır. Çalışmalardaki destek elektrolit derişimi 0,01-1,0 M arasında değişir. Destek elektrolit hazırlanmasında kullanılan reaktifler çok yüksek saflıkta olmalıdır. Belirli bir elektrokimyasal teknik için kullanılan özel bir elektrolit yoktur, ancak o tekniğin şartlarına göre seçim yapılır. Tampon olarak asidik bölgede asetik asit/asetat, bazik bölgede amonyum klorür/amonyak tamponu kullanılabilir. Bununla birlikte sitrat, malonat ve fosfat tamponları kullanılan diğer yaygın destek elektrolitlerdir (Erdoğdu 1995).

2.3.3 Çözücü

Elektrokimyasal ölçümlerin çoğu sulu ortamda gerçekleşir. Bu nedenle su en önemli elektrokimyasal çözücülerden biridir. Çok yüksek saflıkta elde edilebilmesi, ucuzluğu ve başka çözücülere göre çok fazla sayıda maddeyi çözebilmesi en büyük avantajıdır. Fakat özellikle büyük moleküllü organik bileşikleri yeterince çözememesi ve protik bir çözücü olması başlıca olumsuzluklarıdır. Protik bir çözücü olması, yani hidrojen iyonları bulundurması nedeniyle protonun yer aldığı elektrokimyasal reaksiyonların çalışılması durumunda elektrolitin tamponlanması gerekmektedir (Erdoğdu 1995).

Bazı durumlarda çözünürlük artırılması amacıyla su yerine karışım halinde hazırlanan çözücülerde kullanılabilir. Susuz çözücülerin çoğu aprotiktir (Erimiş tuzlar ve asetonitril, dimetilsülfoksit gibi). Elektroaktif maddeler ancak bu türlerde kolay çözülebildiğinden dolayı tercih edilirler.

2.3.4 Elektrotlar

Voltametrik hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen bir çözeltiye daldırılmış üçlü elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, mikroelektrot veya çalışma elektrodu, bir diğeri referans elektrodu ve karşıt elektrottur.

Çalışma elektrodu istenilen reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Bu elektrodun yüzey alanı analiz süresince aynı kalmalıdır ve kolayca polarize edilebilmeli yani istenilen değerde gerilimi ayarlanabilmelidir. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrodu kullanılır (Pt, Hg, Ag, Camsı karbon (GC) elektrot).

Referans elektrodu, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir elektrottur. Analiz süresince polarize olmaz. Bu sayede çalışma elektroduna istenilen potansiyelin uygulanmasını sağlar. Referans elektrot olarak SCE (doymuş kalomel elektrodu), Ag/AgCl ve Ag/Ag⁺ elektrodu gibi elektrotlar kullanılabilir.

Karşıt elektrot, elektriğin sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar, hücre direncinden gelen hataları azaltmak için kullanılır. En çok tercih edilenler ise genellikle helezon şeklinde bir platin tel veya bir civa havuzudur.

Bir voltametrik çalışmada analit (bir indirgenen veya yükseltgenen madde) bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; iyonik göç, karıştırma (konveksiyon) ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon.

İyonik göç, voltametride elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle onun etkisini ihmal edilecek ölçüde küçültülmek gerekir. Bunun için elektroliz çözeltisi içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya (Et₄N)⁺(BF₄)⁻,

$(n\text{-Bu})_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$, $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+ \text{PF}_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler ya da KCl, NaCl, KNO_3 , NaNO_3 gibi anorganik tuzlar, asitler veya bazlar destek elektrolit olarak kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği ilettikleri için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve bu şekilde reaksiyon veren iyonik göçü ihmal edilmiş olur (Daldal 2010).

Konveksiyon, maddenin elektroda en kolay bir şekilde taşınması, çözeltinin mekanik karıştırılmasıyla yapılır. Bu olaya *konveksiyon* denir. Reaksiyona giren iyon türü (reaktant), konveksiyonla da, çözeltinin yoğun olduğu kısmından, çok ince olan elektrot yüzeyine taşınır. Konveksiyonla taşınma iki şekilde olur. Bunlar;

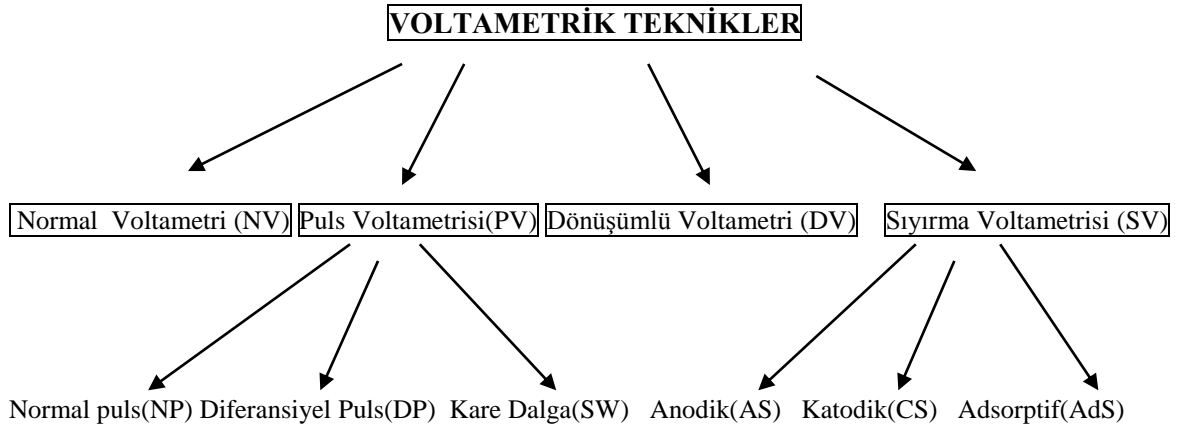
- ◆ Mekanik taşınma,
- ◆ Doğal taşınmadır.

Mekanik taşınma çözeltinin elle veya bir karıştırıcıyla (motorla) karıştırılmasıyla olur. Böylece elektrot üzerindeki derişim polarizasyonu büyük ölçüde önlenir.

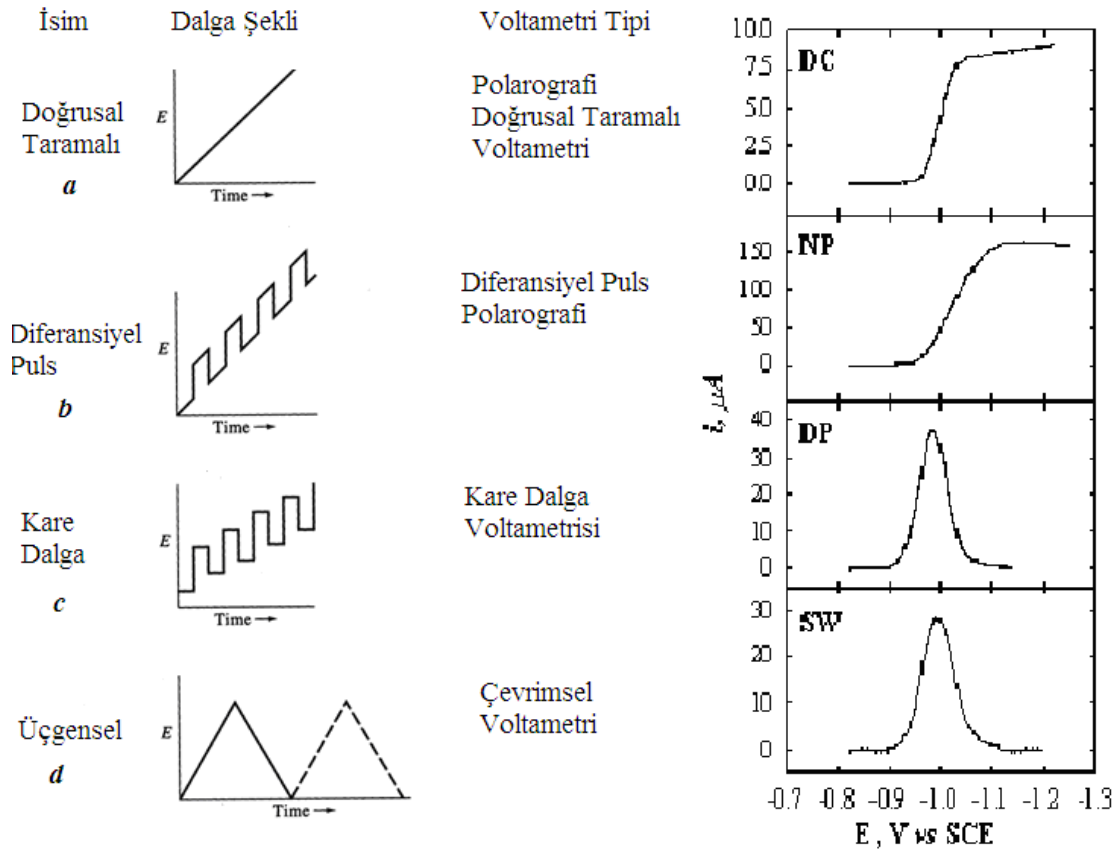
Doğal konveksiyon ise, sıcaklık veya yoğunluk farkından ileri gelir. Bu olayların her ikisi de difüzyondan farklıdır.

Difüzyon, genel olarak derişimu derişik olan ortamdan seyreltik ortama analitin doğal olarak ulaşmasıdır. Yani ana özetli ile elektrot yüzeyi arasında derişim farkı oluşmasından dolayı elektrot yüzeyine maddenin doğal olarak difüzlenmesidir. Elektrot yüzeyine ulaşan madde hemen indirgenir veya yükseltgenir. Bunun sonucunda akım oluşur (Yılmaz 2016). Şekil 2.4 'de voltametik teknikler gösterilmiştir. Voltametricde en çok kullanılan uyarma sinyalleri ve voltamogramlar Şekil 2.5 'de verilmiştir.

2.4 Voltametrik Teknikler



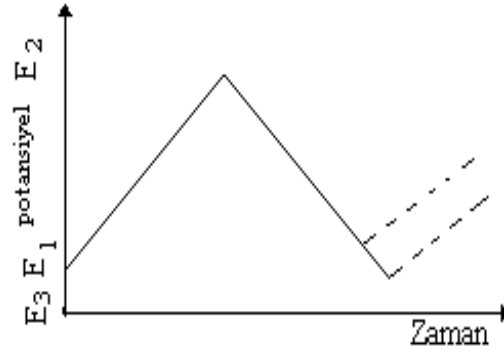
Şekil 2.4 Yaygın olarak kullanılan voltametrik tekniklerin genel bir sınıflandırılması.



Şekil 2.5 Voltametrizde en çok kullanılan uyarma sinyalleri ve voltamogramlar (Yılmaz 2016).

2.4.1 Dönüşümlü Voltametri (DV)

Dönüşümlü voltametri (DV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrodun akım cevabının, Şekil 2.6’da gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılarak ölçülmesi esasına dayanır. Dönüşümlü voltametri sonuçlarının geçerliliği, geniş bir potansiyel aralığında indirgenme-yükseltgenme olaylarının hızlı bir şekilde gözlenebilmesine dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına *tarama hızı* adı verilir. Potansiyel değeri E_1 ve E_2 ‘ye ulaştıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılarak başlangıç potansiyeline dönülür. Ters taramada potansiyel E_1 ’de sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada ilk haline dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir (Şekil 2.7).



Şekil 2.6 İkizkenar üçgen dalgası şeklinde uygulanan potansiyel.

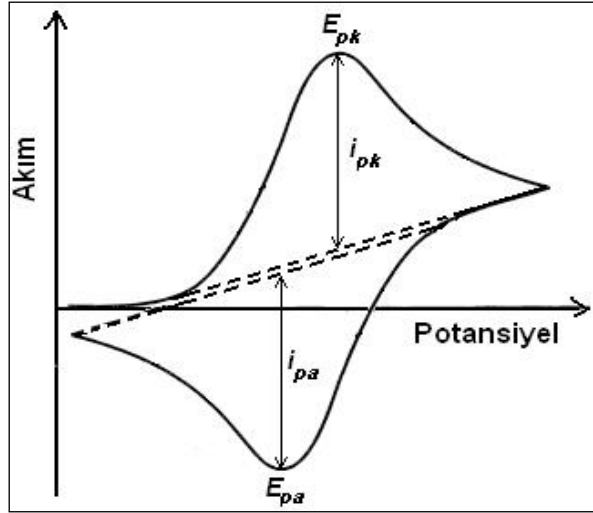
$$E_K = E_A$$

$$E = E_1 + v t$$

$E \rightarrow$ potansiyel (t zamanında)

$E_1 \rightarrow$ başlangıç potansiyeli

$v \rightarrow$ potansiyel tarama hızı



Şekil 2.7 Tam tersinir bir elektrokimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram için pik akımları ve pik potansiyelleri (Bard 2001).

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, DV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur), “O” ve “R” türleri için, Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (I_p), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2).

$$I_p = 0.4463 nF (nRT)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.1)$$

Bu eşitlik, 25 °C için aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = -(2,69 \times 10^5)^{1/2} n^3 A C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte “A” elektrodun yüzey alanı (cm^2), “n” aktarılan elektron sayısı, “ C_o ” elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol cm^{-3}) ve ν , tarama hızıdır (V s^{-1}). Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, tersinir sistemler için pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir.

2.4.1.1 Tersinir Reaksiyonlar

Başlangıçta aşağıda gösterildiği gibi ortamda yalnızca O maddesinin bulunduğu bir



indirgenme reaksiyonunda, tarama hızı arttıkça i-E grafiği pik şeklinde gözlenir. Potansiyel negatife doğru gittikçe, elektrot yüzeyinde reaktif derişimi azalır. Elektrot yüzeyinde reaktifin derişimi sıfır olduğunda akım sabitlenir. Yüzeyde O derişimi sıfır olunca derişim azalır ve buna bağlı olarak da akımın azalması sonucunda i-E grafiği pik şeklinde olur. Tarama hızı artırıldıkça pik yüksekliği artar. Geriye doğru tarama yapıldığında, hızlı taramada elektrot yüzeyinde yeterince bulunan R molekülleri yükseltgenmeye başlar ve bir akım oluşur. E^0 değerine kadar O molekülleri R'ye indirgenir. Ters taramada pozitif potansiyellere gidildikçe R'nin DV verileri ile bir reaksiyon için tersinirlik testi yapılabilir. $I_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal ve merkezden geçiyor ise sistem tersinirdir. Ayrıca sistemin aşağıda verilen özellikleri de sağlaması gerekir. Bunlardan bir ya da birkaçını sağlamazsa sistem tersinir değildir.

- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
- $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
- $|I_p^a / I_p^k| = 1$
- $I_p \propto v^{1/2}$
- E_p , v den bağımsızdır.
- E_p 'den daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde $I_p \propto t^{-2}$ 'dir.

2.4.1.2 Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinmez bir reaksiyonda, tarama hızı düşük iken elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görünebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşmasıyla, ΔE_p değerinin büyümesi tersinmez sistemin bir göstergesi olarak düşünülebilir. Tamamen tersinmez bir sistemde anodik pik gözlenmez. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon

varlığında aynı durum söz konusudur. Oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde geri taramada anodik pik gözlenmez.

DV verilerinden yararlanılarak elektrokimyasal bir sistemin aşağıdaki tespitlere göre tersinmez olduğu sonucu çıkarılabilir.

- Voltamogramda anodik pik gözlenmez
- $I_p^k \propto v^{1/2}$
- Tarama hızında 10 katlık artışa karşılık E_p^k kayması $30/\alpha_c n$ dir.
- Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n)$ mV'dur.

2.4.1.3 Yarı Tersinir Reaksiyonlar

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyorsa sistem yarı tersinirdir.

Yarı tersinir bir elektrokimyasal sistem için ölçütler:

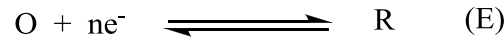
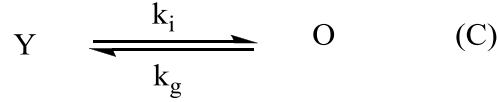
- $I_p, v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir,
- $I_p^a / I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, v$ ile artar.
- E_p^k, v 'nin artması ile daha negatif değerlere kayar (Yılmaz 2012).

2.4.1.4 Dönüşümlü voltametri ile Elektrot Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Dönüşümlü voltametri ile elektrot reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığı ve mekanizma araştırmaları yapılır.

2.4.1.5 CE Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonunda önce elektroaktif maddenin oluşması ve bunu takiben elektron aktarım basamağının meydana gelmesi CE mekanizması olarak bilinir. Aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi her iki prosesin de tersinir olduğu bir durum için:



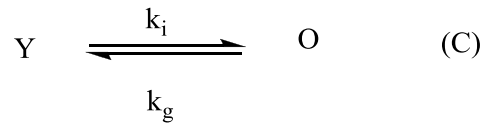
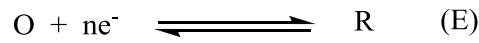
C basamağı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım kinetik kontrollüdür ve DV’de pik gözlenmez.

Elektrot reaksiyonu CE’ye göre ilerliyor ise aşağıdaki ölçütleri sağlar.

- Tarama hızı arttıkça $I_p^k / v^{1/2}$ azalır.
- I_p^a / I_p^k oranı v ile artar ve bu oran ≥ 1 dir.

2.4.1.6 EC Mekanizması

Bir elektrot reaksiyonu, sırasıyla elektron aktarım basamağı ve kimyasal basamaktan oluşuyor ise EC mekanizması geçerlidir.



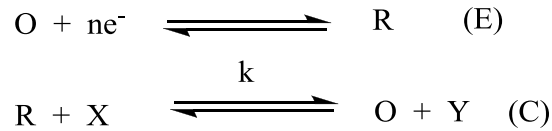
EC mekanizmasının ölçütleri aşağıdaki gibidir.

- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1’e yaklaşır.
- $I_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.

- E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.
- Artan v ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v 'deki 10 kat artış (reaksiyon birinci dereceden ise) $30/n$ mV kaymaya neden olur.
- Reaksiyon ikinci dereceden ise kayma $19/n$ mV'dur.

2.4.1.7 EC Mekanizması (Katalitik)

EC mekanizmasının özel bir hali olan katalitik mekanizmada elektroaktif tür elektrokimyasal değişikliğe uğradıktan sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur.

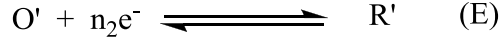
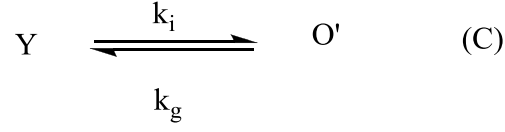
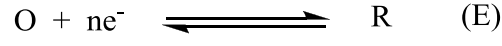


$I_p^k / v^{1/2}$ oranı $v^{1/2}$ 'nin azalmasıyla artar. Bu durum sadece $EC_{\text{katalitik}}$ mekanizmasında görülür ve ölçütleri aşağıdaki gibidir:

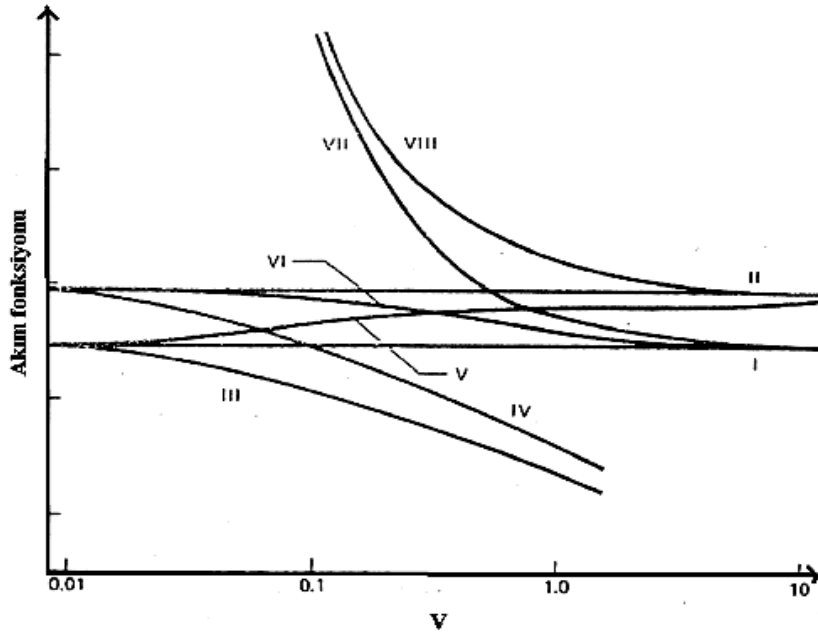
- $|I_p^k / v^{1/2}|$ oranı v arttıkça azalır.
- I_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
- I_p^k değeri Randles-Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyüktür.
- $|I_p^a / I_p^k| < 1$ 'dir.

2.4.1.8 ECE Mekanizması

Elektroaktif tür indirgendiikten sonra kimyasal bir reaksiyon sonucu yine elektroaktif başka bir türe dönüşür. Bu duruma organik elektrokimyada çok rastlanır.



Elektrot yüzeyinde meydana gelen kimyasal ya da elektrokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında Nicholsan-Shain (1964) parametrelerinden yararlanılmaktadır. Nicholsan-Shain tarama hızı ve pik akımını kullanarak, elektrot reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesini sağlayan bazı eğriler ortaya koymuştur.



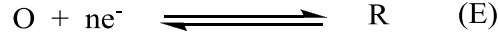
Şekil 2.8 Çeşitli elektrokimyasal mekanizmalar için akım fonksiyonunun, I , tarama hızıyla, v , değişimi.

Çizelge 2.1 Nicholsan-Shain tarafından belirlenen olası elektrokimyasal mekanizmalar (Akkaya 2012).

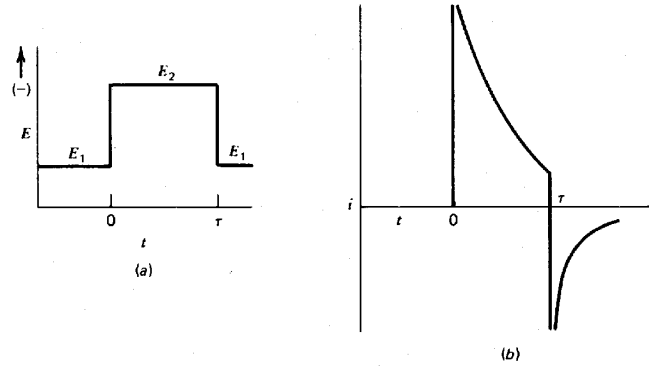
Yük Transferi Türü	Mekanizmalar
I. Tersinir yük transferi (Er)	$O + ne \rightleftharpoons R$
II. Tersinmez yük transferi(Ei)	$O + ne \xrightarrow{k} R$
III. Tersinir yük transferi öncesinde tersinir kimyasal tepkime	$Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$
IV. Tersinmez yük transferi öncesinde tersinir kimyasal tepkime	$O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$
V. Tersinir yük transferi sonrasında tersinir kimyasal tepkime	$O + ne \xrightarrow{k} R$ $O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$
VI. Tersinir yük transferi sonrasında tersinmez kimyasal tepkime	$O + ne \rightleftharpoons R$ $Z \xrightarrow{k} O$
VII. Tersinir yük transferi sonrasında katalitik tepkime	$O + ne \rightleftharpoons R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$
VIII. Tersinmez yük transferi sonrasında katalitik tepkime	$O + ne \xrightarrow{k} R$ $R + Z \xrightarrow{k} O$

2.4.2 Kronoamperometri

Kronoamperometride çalışma elektrodunun potansiyeli aniden değiştirilir ve durgun ortamda akım–zaman ilişkisi gözlenir. Bir elektrot yüzeyinde;



reaksiyonun olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnızca O maddesinin bulunduğu bir durum için: Önce çalışma elektroduna herhangi bir indirgenmenin olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır, sonra potansiyel aniden E_2 'ye değiştirilir. Kronoamperometride çözeltiye daldırılan çalışma elektroduna uygulanan potansiyel–zaman grafiği Şekil 2.9'da gösterildiği gibidir.



Şekil 2.9 (a) Krono tekniklerinde elektroda uygulanan potansiyel profili, (b) Kronoamperometride oluşan akımın zamanla değişimi gösterilmiştir.

Düzlemsel bir elektrot (disk elektrot) için kronoamperometri tekniğinde akımı zamana bağlayan eşitlik Cottrell eşitliğidir.

$$I = \frac{nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.3)$$

$$S = \frac{nFAD_0^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}} \quad (2.4)$$

Cottrell eşitliğine göre akım, $t^{-1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman merkezden geçen bir doğru elde edilir. Bu grafikten yola çıkılarak bir elektrot reaksiyonunun;

- difüzyon kontrollü olup olmadığı,
- elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı,

- aktarılan elektron sayısı,
- elektrot reaksiyonunun mekanizması,
- elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti,
- elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti gibi sonuçlara ulaşılabilir (Uçar 1998).

2.4.3 Kronokulometri (CC)

Kronokulometri de kronoamperometri gibi bir potansiyel basamak tekniğidir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel-zaman grafiği kronoamperometride olduğu gibidir. Deney süresince oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle ve bu grafiğin elektronik olarak veya matematiksel metotla integralinin alınmasıyla toplam yük bulunur. Toplam yük zamana karşı grafiğe geçirilir.

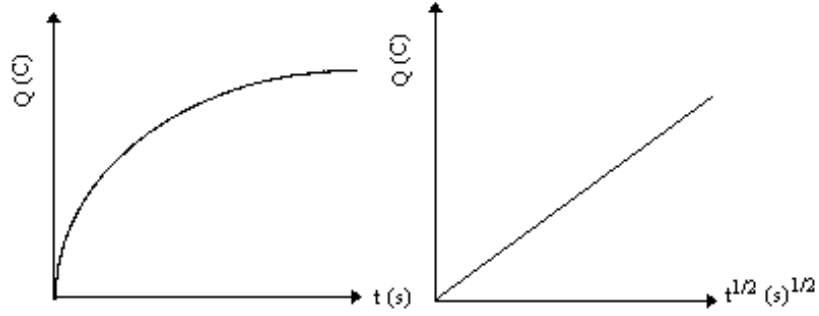
Eğer akım difüzyon kontrollü ise, Cottrell eşitliği ile ifade edilen akım-zaman ilişkisinin integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$|Q| = \frac{2nFD_o^{1/2}C_o^\infty t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.5)$$

Bu eşitlik yardımıyla çizilen Q-t ve Q-t^{1/2} grafikleri Şekil 2.10'da görülmektedir.

Şekil 2.10'daki Q - t^{1/2} grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Akım, difüzyon ve kinetik akımlarının karışımı halinde ise katodik hız sabitinin büyük olduğu durumlarda, yani k_f >> k_b olması halinde Q-t^{1/2} grafiği yüksek t değerlerinde doğrusal olur ve Eşitlik 2.5'in integralinden ;



Şekil 2.10 Kronokulometride $Q - t$ ve $Q - t^{1/2}$ grafikleri.

$$|Q| = \frac{4nFk_f}{\pi} C_o^\infty (t_L^{1/2} t^{1/2} - t_L) \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten görüleceği gibi $Q-t^{1/2}$ grafiği doğrusaldır ve doğrunun $t^{1/2}$ eksenini kestiği nokta $t_L^{1/2}$ ye eşittir. Buradan elde edilen t_L değeri doğrunun eğiminde yerine konularak k_f hesaplanabilir.

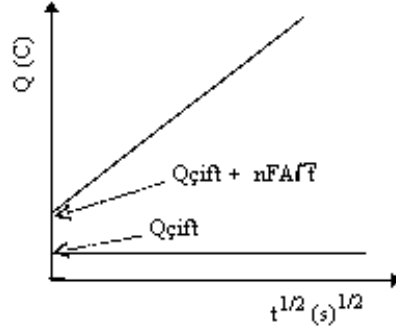
$$\text{Eğim} = \frac{4nAFk_f}{\pi} C_o^\infty t_L^{1/2} \text{ dir.} \quad (2.7)$$

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorplanmış ise Eşitlik (2.3), a elektrot yüzeyine adsorbe olmuş madde ve çift tabakanın biriktirdiği yükler de ilave edilmelidir. Bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}C_o^\infty t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{çift}} + nFA\Gamma_f \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte $Q_{\text{çift}}$ çift tabakada biriken yük miktarı, Γ ise elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddenin mol/cm^3 olarak derişimidur. Bu durum önce ortamda elektroaktif madde yok iken yalnız elektrolitin kronokulometrik $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin $Q - t^{1/2}$ eğrisi çizilir. İki eğrinin Q eksenini $t = 0$ anında kestiği noktadaki farkından elektroaktif maddenin

elektrot yüzeyine adsorbe olan derişimu hesaplanır. Bu hesaplama metodu Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin konsantras-yonunun bulunması.

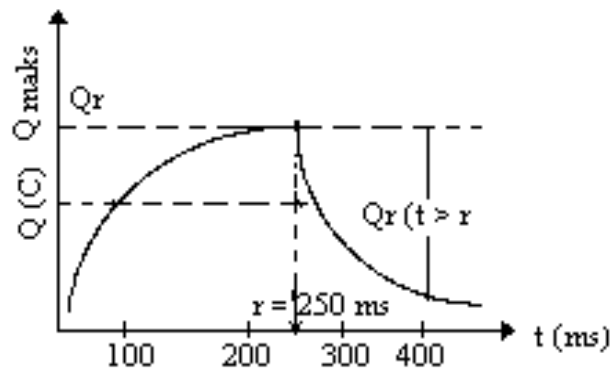
Elektrot yüzeyine ürün de adsorbe oluyorsa çift potansiyel kronokulometri tekniğine başvurulur. Bu teknikte geri taramada yük;

$$Q_r = Q_{çift} + \frac{2nFAD^{1/2}}{\pi^{1/2}} C_{\phi} + nFA\Gamma_r \pi^{1/2} \quad (2.9)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Bu eşitlikte;

$$Q_r = Q_{maks} - Q_t$$

$\emptyset = (\tau^{1/2} + (t - \tau^{1/2}) - t^{1/2})$, τ ileri tarama genişliği ve t ise toplam integrasyon zamanıdır. İleri ve geri taramada $Q-t^{1/2}$ grafiklerinin Q eksenini kestiği noktalar arasındaki fark $nFA(\Gamma_r - \Gamma_r^{\circ})$ 'e eşittir. Çift potansiyel kronokulometride $Q-t$ grafiği Şekil 2.12’de görülmektedir.



Şekil 2.12 Kronokulometride yükün zamana göre değişimi.

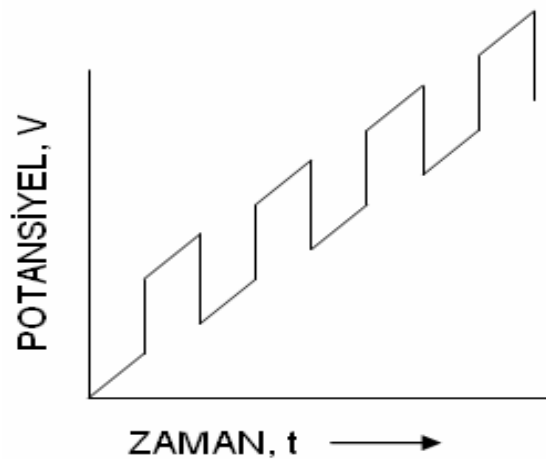
Kronokulometri çalışmalarından elde edilen kesim noktaları aşağıdaki eşitlikte yerine konarak elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarı hesaplandı (Eşitlik 2.10).

$$|Q_{dt} - Q_{t=0}| = nFA\Gamma \quad (2.10)$$

Burada Q_{dt} , maddelerin Anson grafiklerinin ($Q-t^{1/2}$ grafiklerinin) kesim noktası; $Q_{t=0}$, destek elektrolit çözeltisinin $Q-t^{1/2}$ grafiğinin kesim noktası; n , aktarılan elektron sayısı; F , faraday sabiti; A , elektrot yüzeyinin alanı (Pt mikroelektrot: $0,08 \text{ cm}^2$, asılı cıva damla elektrot: $0,01 \text{ cm}^2$); Γ , elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarıdır (Anson 1966).

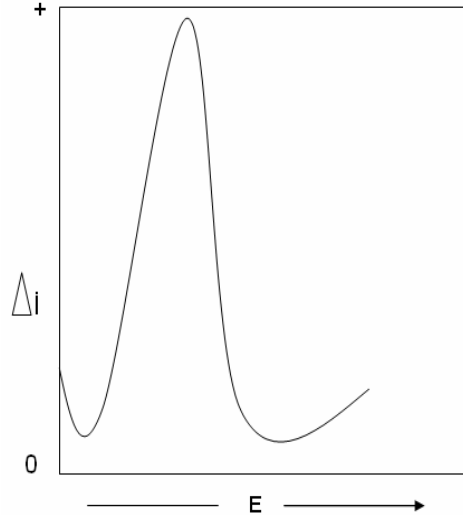
2.4.4 Diferansiyel Puls Voltametrisi

Organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir. Diferansiyel puls voltametrisinde, doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar, çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır (Şekil 13). İki kez akım ölçülür. Birincisi, puls uygulanmadan önce yani tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikincisi, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark, ΔI puls olarak verilir.



Şekil 2.13 DPV uyarma sinyali.

Sonunda, uygulanan potansiyele karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir (Monk 2001, Wang 2000). Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır.



Şekil 2.14 DPV voltamogramı.

Diferansiyel puls polarografisinde pik akımı veya maksimum akım aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$(\Delta I)_{\max} = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad (2.11)$$

$$\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_2 - E_1}{2} \right] \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte $E_2 - E_1 = \Delta E$ puls genliğidir. E_2 , puls uygulamasından sonraki i_2 akımının ölçüldüğü potansiyeldir. E_1 , puls uygulamasından önceki i_1 akımının ölçüldüğü potansiyeldir. $-\Delta E$ ne kadar büyürse $(\Delta I)_{\max}$ 'da o kadar büyür. Fakat puls genliği arttıkça ayrılabilirliğin azaldığı da bir gerçektir.

Bir indirgenme için puls genliği arttıkça pik potansiyeli pozitif değerlere kayar ve indirgenme için ΔE negatiftir.

DPV’de pik akımının derişimla doğrusal olarak değiştiği bilinmektedir. DC polarografideki elektrot olayını etkileyen katalitik ve diğer etkiler difüzyon sınır akımını ne şekilde etkilerse normal ve diferansiyel puls polarografisindeki sınır ve pik akımlarını da aynı şekilde etkiler. DPV polarografik ve voltametrik metotlar içerisinde en çok kullanılan metottur (Uçar 1998).

2.5 Modifiye Elektrotlar

Voltametri de kullanılan elektrotların sınırlı olması nedeniyle elektrotların kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek ęalıřma şartları geliştirilmiştir. Modifiye elektrotlar, genel olarak elektrot yüzeyinde önderiştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem veya elektrot yüzeyinin elektron aktarma özelliğini değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılarak hazırlanır.

Modifiye elektrotların önderiştirme amacıyla kullanımları iki şekilde geręekleřtirilebilir: Örneğ ve destek elektrolitin bulunduğu ortamda biriktirme yapıldıktan sonra yine aynı ortamda voltametrik analiz yapılabilir. Örneğ ortamında önderiştirme yapıldıktan sonra, elektrot saf su ile yıkanıp, ayrı bir destek elektrolit ortamına aktarılarak da voltametrik analiz yapılabilir (Sadıkoğlu 2005).

2.5.1 Modifiye Elektrotların Genel Özellikleri

Modifikasyon terim olarak yenilenme demektir. Voltametri de kullanılan elektrotların sınırlı olması nedeniyle elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek ęalıřma koşullarının geliştirilmesiyle modifiye elektrotlar hazırlanır.

Modifiye edilmemiş katı elektrotların yüzeyleri kararsızdır ve zamanla değişikliğe uğrama gibi dezavantajları vardır. GC elektrot yüzeyinde gelmesi istenen reaksiyon, bir süre sonra yüzeyde meydana gelen oksitlenme ve kirlenme nedeniyle engellenebilir veya farklı mekanizmaya göre yürüeyebilir. Bunu önlemek için katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilir.

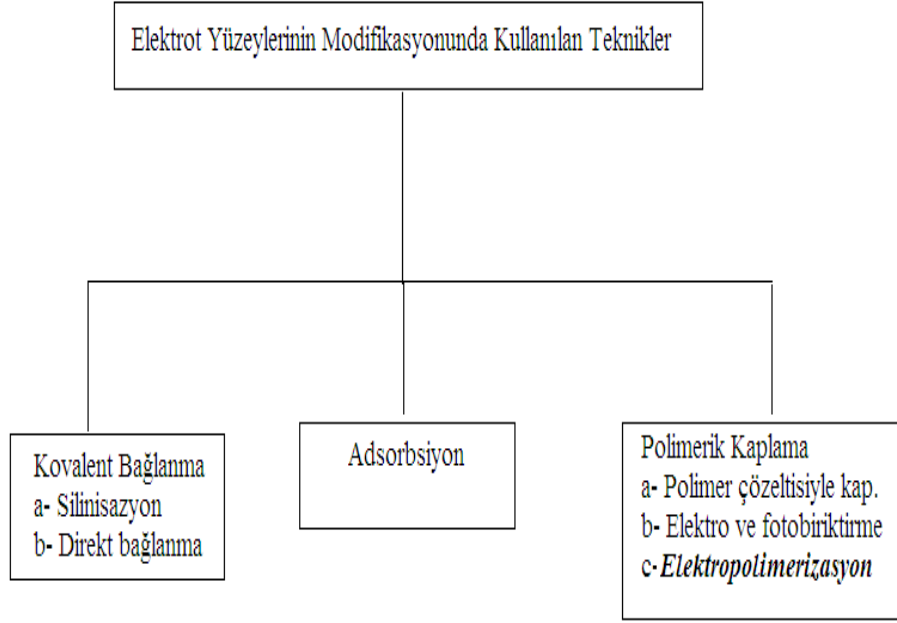
Elektrot yüzeyinin kimyasal yapısının değiştirilmesiyle bu istenmeyen olaylar kontrol edilebilir. Elektroanalitik kimyacılar 1970'lerin ortalarına kadar karbon, altın, platin ve civa gibi elektrotları kullanmışlardır. Kimyasal reaktiflerin elektrot yüzeyine bağlanmasıyla elektrot yüzeyinin bu reaktiflerin kimyasal özelliklerini göstermesi beklenmiştir. İstenen reaksiyonlar için uygun reaktiflerin seçimi ile tepkime hızının kontrolü ve seçicilik gibi özellikler elde edilmiştir.

Genellikle iletken bir substratın modifiye edilmesi işlemiyle modifiye elektrotlar hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan istenilen işlemlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır. Elektrotların hepsi öncelikle elektronik olarak iletken malzemeler kullanılarak modifiye edilirler. Karbon, bir metal, bir yarı iletken, bir iletken polimer veya organometaller substrat malzeme olarak kullanılabilirler.

İyi bir substratın elektriksel iletkenliği yüksek olmalıdır, korozyona ve etkileştiği çözüldüden gelen diğer etkilere karşı iyi bir direnç göstermelidir. Kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı Pt, Au ve C elektrot materyali olarak çok kullanılırlar. Kararlılık; çeşitli ortamlarda elektrotlar için oldukça önemlidir. Elektrotlar mekanik olarak da kararlı olmalıdır. Kullanım süresi boyunca elektrot yüzeyinin değişmemesi mekanik ve kimyasal yönden kararlılığını gösterir. Bileşikler substrat yüzeyine kovalent bağlarla tutturulacak ise, substrat bağlanma reaksiyonları için elverişli olmalıdır (Sadıkoğlu 2005).

2.5.2 Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonunda Uygulanan Metotlar

Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda uygulanan metotlar aşağıdaki gibidir (Şekil 2.15).

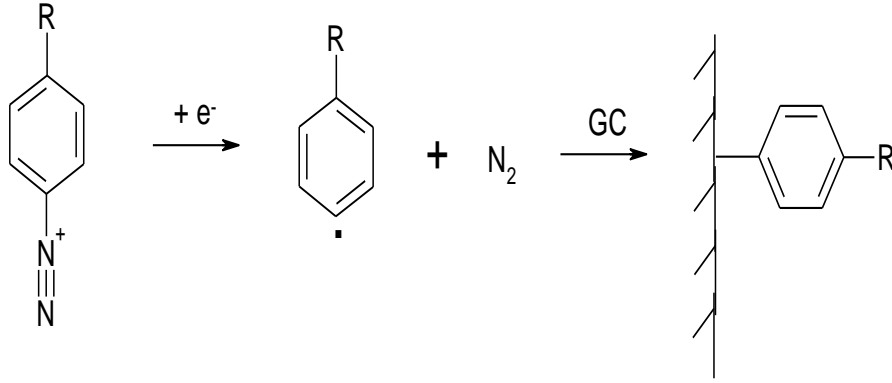


Şekil 2.15 Elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda yararlanılan tekniklerin sınıflandırılması (Yılmaz 2016).

2.5.2.1 Kovalent bağlanma

Kovalent bağlanma iki türlü gerçekleşir. Birincisi silanizasyondur. Silanizasyon, tarihsel olarak kullanılan ilk yüzey modifikasyon tekniğidir. Teknik, trialkoksi ya da triklorosilanlar ile reaksiyona girecek olan yüzey hidroksil ya da oksit gruplarının oluşumunu içermektedir. Silanizasyon reaksiyonları için kullanılan elektrot materyallerinin aralığı çok geniştir. Camsı karbon, pirolitik karbon, platin, altın, metal oksitler ve yarı iletkenler kullanılabilir. Bu tekniğe bir alternatif yaklaşım elektrot yüzeyinde termal ön işlemler ile karboksilik asit gruplarının oluşturulmasıdır. Böyle reaktif gruplar asit klorürlerine dönüşüm sonrası ya da direkt olarak modifiye elektrotların hazırlanması için yararlı sentetik geçiş yolları sunarlar. (Sadıkoğlu 2005)

İkinci bağlanma çeşidi ise direkt bağlanmadır. Çeşitli karbon elektrotlar ve platin elektrot bu yöntem ile kaplanabilir. Örneğin, karbon elektrotların modifikasyonunda en çok başvurulan metot, bir diazonyum tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözeltide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Bu reaksiyonda diazonyum tuzu indirgendiğinde, aşağıdaki mekanizmadan görülebileceği gibi bir aril radikali ve azot molekülü meydana gelir. Oluşan bu aril radikali, camsı karbon elektrot yüzeyindeki grafitik π elektronları ile etkileşerek elektrot yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlanma (Sadıkoğlu 2005).

Farklı diazonyum tuzları kullanılarak istenen özellikte elektrot yüzeyleri oluşturulabilir. GC elektrot, yüzey modifikasyonuna çok uygun olması sebebiyle bu sahada en çok kullanılan elektrotlar arasındadır. Bunun yanında elde edilen bir modifiye elektrodun yüzeyine, çeşitli kimyasal reaksiyonlarla çok çeşitli maddeler de tutturulabilir. Böylelikle çok geniş bir elektrot modifikasyon alanı elde edilir (Sadıkoğlu 2005).

2.5.2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi tamamen anlaşılmış değildir, bu sistem birkaç bağlanma formu ile gerçekleşir. Substratın yapısı türler için hareket etme açısından çözeltiye göre daha uygun olduğu için pek çok bileşen genellikle çözeltiden substratın yüzeyine adsorbe olur. Örneğin, sülfür içeren türler; cıva, altın ve diğer metal yüzeylerine kuvvetlice

tutunur. Çünkü kuvvetli metal-sülfür etkileşimi vardır. Böylece bir cıva elektrot çok miktarda sistin, sülfür ve protein içeren bir çözelti ile etkileştirilirse, Hg yüzeyinde bir tek tabaka oluşur. Yüzeğe tutunan türlerin elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmesi gözlenebilir. Bazı iyonların (Örneğin; halojenler, SCN^- , CN^-) ve özellikle aromatik halkalar, çift bağlar ve uzun hidrokarbon zincirleri içeren pek çok organik bileşiğin sulu çözeltilerinin metal veya karbon yüzeylerine kuvvetli adsorpsiyonu önemlidir.

2.5.2.3 Polimerik Kaplama

Polimer filmi ile kaplanmış elektrot yapımında ya önceden kimyasal yolla sentezlenen polimerler ile kaplama yapılır ya da doğrudan monomer elektrot yüzeyinde polimerleştirilir. Kimyasal yolla sentezlenen polimerler iki şekilde elektrot yüzeyine kaplanabilir.

a) Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal çöktürme: Elektrokimyasal çöktürme yönteminde polimer çözeltisine daldırılan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektroliz ile polimer elektrot yüzeyinde biriktirilir

b) Daldırıp kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlaştırma (spin kaplama): Daldırıp kurutma yönteminde polimerik materyal bir uçucu çözücü de çözülür. Polimer çözeltisi bir mikro pipet yardımıyla bilinen hacimde elektrot yüzeyine aktarılır, çözücü ondan sonra uzaklaştırılır. Bu havada kurutma ve vakum yöntemleriyle yapılabilir. Düz filmler isteniyorsa çözücü uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır.

Film yapımında bir başka yöntem spin-kaplama yöntemidir. İnce polimer filmleri, yüksek dönme hızında (birkaç bin r.p.m.) elektrot yüzeyine polimer çözeltisinin eklenmesi ile oluşturulur. Bu yöntemde tabaka kalınlığı dönme oranı, çözücü uzaklaştırma hızı ve çözücünün vizkositesine bağlıdır (Sadıkoğlu 2005).

Monomerlerin elektrot yüzeyinde doğrudan polimerleştirilmesinde kullanılan üç yöntem vardır: bunlar; **(a)** elektrokimyasal polimerizasyon, **(b)** organosilan kondenzasyonu ve **(c)** plazma polimerizasyonudur. Elektrokimyasal yolla radikal oluşturabilen tepkimelerle başlatılan elektrot yüzeyindeki polimerizasyon sonucu elde edilen bileşiğin

bu yüzeyde çöktürülmesi ya da adsorpsiyonu ile polimerik film oluşturulabilir. Bunlar elektroaktif ya da elektroaktif olmayan filmler olabilir. Wrighton ve arkadaşları ferrosen, viyolojen, pirol, ve kinon süstitue organosilan reaktiflerini kullanarak elektroda çapraz bağlanma ile tutturulmuş (-SiOSi-) polimerlerini oluşturmuşlardır. Bu yöntemle elde edilen polikasyonik viyolojen polimerler anyonlar için iyon değişim filmi olarak kullanılmıştır (Sadıkoğlu 2005).

Elektropolimerizasyon, çözücü, monomer derişimu, elektrolit çeşidi, sıcaklık, pH, elektrot malzemesi ve uygulanan elektriksel şartlar gibi birçok deneysel değişken içerir. Polimer, potansiyostatik, galvonostatik veya döngülü potansiyel taraması ile biriktirebilir. Uygulanan elektriksel şartlar ve deneysel değişkenler filmin yapısını, özelliklerini ve polimer üretme hızını etkilemektedir. Elektropolimerizasyonda genellikle monomerin milimolar düzeyindeki derişimu yeterlidir. Ayrıca sıcaklık ve pH' da polimerleşme ve filmlerin iletkenliğine etki gösterir. İletken polimer elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal teknikler Çizelge 2.2'de verilmiştir (Yılmaz 2016).

Çizelge 2.2 İletken polimer elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal teknikler (Sadıkoğlu 2005).

Uygulanan Teknik	Kontrollü değişken	Ölçülen değerler	Diğer parametreler	Sağlanan bilgiler
Voltametri	Potansiyel, E	Akım, i	Çözelti bileşimi	Redoks potansiyeli, yük transfer kinetiği
Potansiyometri	-	Potansiyel, E	Çözelti bileşimi	Redoks potansiyeli, iyon değişim kapasitesi
Kulometri	Potansiyel, E	Yük, Q	Çözelti bileşimi	Elektron stokiyometrisi
AC empedans spektroskopisi	Potansiyel, E	Akım, i veya empedans, Z	Çözelti bileşimi, frekans	Yük transferi ve iyon taşıma kinetiği

Elektrokimyasal biriktirme potansiyeli her bir elektropolimerizasyon için spesifiktir. Polimerler direkt olarak yükseltgenmiş iletken formda, elektrotun yüzeyinde birikir. Bu tür modifikasyona örnek olarak camsı karbon elektrodun p-aminonenzen sülfonik asitle (p-ABSA) modifikasyonunu verilebilir.

2.6 Kaynak Araştırması

2.6.1 Bazı ilaç Etken Maddeleri İle Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

Trimetoprim (TMP) birçok sülfonamidlerle birlikte kullanılan antibiyotik ilaçların etken maddesidir. TMP tayini için yapılan çalışmalarda voltametrik davranışları incelenmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Silva vd. (2014) tarafından TMP' nin belirlenmesi için bir biyosensör geliştirmişlerdir. Yeni çıkan hassas elektrokimyasal sensör yardımıyla TMP nin hedef molekül olarak hazır bulunduğu sulu çözelti içerisinde DV tekniği kullanılarak GCE üzerine polipirol ve moleküler baskılanmış polimer elektrot kullanılarak elektropolimerizasyon sentezi gerçekleştirilmiştir. Baskılanmış ve baskılanmamış filmler elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri tekniği ile demir tayininde kullanılmıştır. MIP (moleküler baskılanmış polimer) film TMP için yüksek seçicilik ve hassaslık sergilemiştir. TMP biyosensörünün derişimi 1×10^{-6} ve 1×10^{-4} M arasında pik akım yoğunluğu doğrusal olarak bulunmuştur. Sonuçlar doğruluğu (geri kazanım % 94 den yüksek), kesinliği yüksek (sapma % 5 den az) ve alt tayin sınırı $1,3 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur. Yeni sensör seçici, yapımı basit ve çalışması kolaydır. MIP sensör idrar örneklerindeki TMP ölçümünde başarılı cevaplar vermiştir.

Carapuça vd. (2005) tarafından trimetoprim (TMP) in adsorptif sıyırma voltametrik davranışları çalışılırken pH 3,8 ve 7,0 da asılı duran civa damla elektrotta doğrusal taramalı (LSV) ve dönüşümlü voltametri (DV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal davranışları çalışılmıştır. Protonlandırılmış TMP türlerinin yüzey derişimleri ve yükleri bu iki pH değerinde belirlenmiştir. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve kare dalga (SWV) voltametrisi gibi hızlı voltametrik teknikler kullanılarak adsorpsiyon özellikleri pH 3,8 de araştırılmıştır. Çalışılan derişim aralıkları için bağıl standart sapma $< \%2$ (N=8) ve SW-AdCSV (3s; birikim zamanı 10 s, frekans 100 Hz) için alt tayin sınırı 10 nM (3ng/mL) olarak bulunmuştur. Kare dalga adsorptif katodik sıyırma voltametrisi (SW-AdCSV) ile TMP nin sülfametoksazol girişimi ya da matris etkileri olmaksızın ilaç süspansiyonları içindeki doğrudan analizleri için hızlı ve hassas bir şekilde yapılabileceği bulunmuştur. Kantitatif verilerin üretici tarafından sağlanan veriler ile uyum içinde olduğu bulunmuştur.

2.6.2 Bazı İlaç Etken Maddelerinin Tayininde Kullanılan Diğer Yöntemler

Kaynaklarda ilaç etken maddesinin, tabletlerden, preparatlardan ve biyolojik materyalden analizi ile ilgili olarak başta yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) olmak üzere UV gibi spektroskopik yöntemler yer almaktadır.

Tata vd. (2000) tarafından iletken bor kaplı elmas ince film elektrot kullanılarak sülfadiazin, sülfamerazin ve sülfametazin adlı üç sülfü ilaçların elektroanalizlerini incelemişlerdir. Dönüşümlü voltametri, enjeksiyon akış analizi ve sıvı kromatografisi yükseltgenme reaksiyonu çalışmalarında elektrokimyasal tayinler için kullanılmıştır. Son derece tekrarlanabilir ve iyi tanımlanmış dönüşümlü voltamogramlar bu üç ilaç için zemin değer sinyali oranı (S/B) elmas elektrotlarda GC elektrotlardan on kat daha fazla duyarlı olduğu bulunmuştur. Bu deney son derece tekrarlanabilir ve HPLC ile sülfü ilaçlarının standart karışımı içindeki ayırmalarından sonra elmas elektrot kullanılarak kantitatif tayini için son derece kolay ve uygulanabilir amperometrik yöntem olarak önerilmiştir.

Akay ve Özkan (2002) tarafından sunulan çalışma trimetoprim (TMP) ve sülfametoksazol (SMP) ün aynı anda analizleri için kolay, hassas, kesin ve hızlı ters fazlı HPLC metodu ile yapılmış ve spektroskopik analizleri ultraviyole ile incelenmiş ticari hazır ilaçlarda uygulanmıştır. Bu bileşikler 1,8 mL/dak akış hızında %10 luk ortafosforik asit ile pH 3 te ayarlanmış metanol-su (60:40 v/v) karışımında hareketli faz oluşturan Bondapak C¹⁸ ters fazlı kolon üzerinde ayrılması sağlanmıştır. Önerilen metot TMP için tayin sınırları 2,0 – 10,0 µg mL⁻¹ ve SMP için 10,0 – 50,0 µg mL⁻¹ aralıklarında doğrusal olarak bulunmuştur. Alt tayin sınırı TMP ve SMP için sırasıyla 0,45 ve 1,21 µg mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Metot hızlı, basit ve herhangi bir ayırma aşamasını gerektirmeyen ayrıca TMP ve SMP içeren oral süspansiyon dozlarında ve ticari tabletlerin tahlilinde başarıyla uygulanmıştır. Bu amaçla elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek pek çok analitik yöntemin geniş bir uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak elektronların

elektron transfer edebilme yeteneği bazı spesifik olaylar sonunda azalmakta ve bu tür elektronların analitik uygulamalarını sınırlamaktadır.

2.6.3 Modifiye Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar

Elektrokimyada modifiye elektrot yaklaşımı elektrokimyacının elektrot yüzeyini kontrol edebilme arzusundan kaynaklanmıştır. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal reaksiyonların hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanmış; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve kimi durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir.

Camsı karbon ve diğer katı elektrotların modifiye edildiği birçok elektrot geliştirilmiştir. Bunlarla ilgili bazı çalışmalar şunlardır:

Özcan ve Şahin (2007) tarafından moleküler baskılanmış polimer (MIP) film hazırlanması ve onun parasetamol için tanıma özellikleri araştırılmıştır. Polipirol film LiClO₄ destek elektrolit varlığında kalem ucu grafit elektrot (PGE) üzerinde hedef molekül olarak parasetamolün varlığında ve yokluğunda elektrokimyasal davranışları voltametrik tekniklerle incelenmiştir. Baskılanmış ve baskılanmamış filmlerin performansı diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile araştırılmıştır. Birçok önemli parametrelerin kontrolünde polipirolün performansı araştırılmış ve optimize edilmiştir. Moleküler baskılanmış film parasetamole yüksek seçicilik ve hassaslık sergilemiştir. Kalibrasyon eğrileri DPV pik akımı için parasetamol yükseltgenmesi, parasetamol derişimuna karşı iki doğrusal pik göstermiştir. İlk bölge 5 µM ve 0,5 mM derişim aralığı üzerinde korelasyon katsayısı 0,996 ile doğrusallık göstermiştir. İkinci düzlemsel bölgenin eğimi 1,25-4,5 mM ($R^2=0,990$) geniş derişim aralığından birinci düzlemsel bölgenin eğiminden daha küçüktür. Parasetamolün alt tayin sınırı $7,9 \times 10^{-7}$ M (S/N=3) olarak bulunmuştur. Moleküler baskılanmış polipirol ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit elektrot ilaç numuneleri içinde yaygın olarak var olan girişimlerin herhangi bir etkisi olmadan kararlı ve yeniden üretilebilir bir tepki göstermiştir.

Özcan vd. (2008) tarafından yapılan bir diğer çalışma ise kalem ucu grafit elektrot (PGE) polipirol (PPy) ile moleküler baskılamayla elektrokimyasal olarak askorbik asitin belirlenmesinde uygulanmıştır. Sulu çözeltide dönüşümlü voltametri metodu kullanılarak kalem ucu grafit elektrot üzerinde pirolün elektropolimerizasyonu sırasında askorbik asitin birleşmesiyle film hazırlanmıştır. Moleküler baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış (NIP) filmlerin performansı diferansiyel puls voltametri ile incelenmiştir. pH etkisi, monomer ve askorbik asit derişimi, elektropolimerizasyon döngüsü ve MIP elektrot performansı araştırılmış ve optimize edilmiştir. MIP filmi askorbik asite yüksek seçicilik ve duyarlılık sergilemiştir. DPV pik akımlarının askorbik asit derişimıyla doğrusal bağlantılı olduğunu ve kalibrasyon eğrileri 0,25-7,0 mM arasındaki askorbik asitin kantitatif tayininin yapılabileceğini göstermiştir ($R^2=0,9946$). Alt tayin sınırı $7,4 \times 10^{-5}$ M (S/N=3) olarak belirlenmiştir. Polipirolün moleküler baskılanmasıyla elde edilen PGE elektrot ilaç numuneleri içinde genellikle var olan girişimlerin herhangi bir etkisi olmadan kararlı ve tekrarlanabilir tepki göstermiştir. Bu yöntemde önerilen metot kolay ve hızlıdır. PPy elektrot düşük tepkime zamanı, iyi medikal kararlılık ve tek kullanımlık avantajlara sahiptir.

Majidi vd. (2006) tarafından isoniazid (INZ) ilaç etken maddesinin voltametrik davranışlarını GCE'nin aşırı yükseltgenmiş polipirol (OPPy) ile modifikasyonu ile yapılmıştır. GCE-OPPy elektrot geniş pH (1-13) çalışma aralığı olan aşırı gerilimi azaltılarak ortaya çıkan INZ nin elektrooksidasyonuna karşı katalitik aktivite göstermiştir. INZ' nin katalitik oksidasyonuna katılan tüm elektronların sayısı 4 olarak bulunmuştur. Kronoamperometri çalışmaları kullanılarak INZ için difüzyon kat sayısı $3,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu durum OPpy ile modifiye edilmiş elektrot kullanarak amperometrik yöntemler tarafından INZ nin alt tayin sınırı $3,15 \times 10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Bu metot katı ilaç formları içindeki INZ nin analizinde başarıyla uygulanmıştır. Sonuçlar USP metot tarafından bildirilen sınır değerleri ile karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu bulunmuştur. Analiz sonuçları önerilen metodun INZ nin ürün analizlerinin rutin tayinleri için uygun olduğu bulunmuştur.

Ghoreishi vd. (2013) tarafından sülfametizol (SM) ün 0,2 M Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi içindeki oksidasyon pik akımını etkileyen çeşitli faktörlerle birlikte araştırılmıştır. Deneysel faktörler (pH, çoklu dalga nano tüp miktarı, tarama hızı, basamak potansiyeli ve genlik modülasyonu) SM nin voltametrik tayininde merkezi döndürülebilir karışım sistemi dizaynı (CCRD) kullanılarak eş zamanlı olarak optimize edilmiştir. Sonra optimize edilmiş koşullar içinde çoklu dalga karbon nano tüp ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotun (MWCNT/CPE) yüzeyinde SM nin kantitatif tayini için diferansiyel puls voltametri tekniği uygulanmıştır. Modifiye edilmiş elektrot ile SM' nin yükseltgenme pik akımı gözlenmiştir. Bu koşullarda SM için doğrusal dinamik aralığı 0,1- 131,94 μM ve alt tayin sınırı 14,31 nM olarak bulunmuştur. MWCNT/CPE' un karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca SM doğrusal taramalı voltametri ve kronokulometri teknikleriyle de elektrokimyasal davranışları çalışılmıştır. Kullanılan bu tekniklerle SM için difüzyon katsayısı ($D= 4,91 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ve kinetik parametreler örneğin elektron transfer kat sayısı ($\alpha=0,79$) ve elektron transfer yoğunluğu, $j_0 = 2,78 \times 10^{-12} \mu\text{A cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Önerilen metot SM nin plazma örnekleri içinde belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

2.6.4 Modifiye Elektrot Kullanarak Sülfonamidlerin Araştırılması

Antibiyotik ilaçlarda ilaç etken maddesi olarak bulunan sülfonamidlerin modifiye edilmiş katı elektrotlarda elektrokimyasal davranışlarını inceleyen çalışmalarda bulunmaktadır.

Titus vd. (2002) tarafından sülfonamid bileşiklerinin tayini 3-metil tiyofen polimerinin standart karışımı içinde kaplanmış GC 'de incelenmiştir. 3-metil tiyofen polimerinin elektrokimyasal sentezi dönüşümlü voltametri tekniği ile (+ 0,5 - +2,0 V) potansiyel aralığı kullanılarak Ag/AgCl elektrotuna karşı; döner disk elektrotlardan camsı karbon çalışma elektrotunda yapılmıştır. Katodik indirgenme piki kare dalga voltametrisi (SQWV) ile karışımda bulunan yedi sülfonamid bileşiklerinin tayininde (0,0- -4,0) potansiyel aralığı kullanılarak incelenmiştir. Çalışılan derişim değerleri farklı bileşikler

için Britton- Robinson tamponunda (pH 6,26) belirlenmiştir. Verilerden sülfonamid tayini için 3-metil tiyofen elektrotun veterinerlik ve diğer alanlarda kullanılabileceği önerilmiştir.

Preechaworapun vd. (2006) tarafından sülfonamidler (SAs) bor kaplı elmas (BDD) elektrotta dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır. Karşılaştırma deneyleri GC elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BDD elektrot ile GC elektrot karşılaştırıldığında yüksek akım sinyalleri ve tersinmez son derece kararlı yükseltgenme pik potansiyeline sahip dönüşümlü voltamogramları bulunmuştur. Doğrusal aralık ve alt tayin sınırı için mükemmel sonuçlar elde edilmiştir. Bu metot aynı zamanda numuneler içindeki sülfonamidlerin kantitatif tayini için kullanılmıştır. 5, 10, 15 ppm standart çözeltilerin gerçek numuneler içindeki geri dönüşüm yüzdesi %90,0 ve %107,7 arasında bulunmuştur.

Özkorucuklu vd. (2008) tarafından elektropolimerizasyon yöntemi ile sülfametoksazolün (SMX) voltametrik davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada polimer filminin moleküler baskılama yöntemiyle hazırlanması ve SMX in bu film üzerindeki tanınma özellikleri araştırılmıştır. Çalışma ortamı olarak asetonitril - su (1:1 v/v); çalışma elektrodu kalem ucu grafit elektrot (PGE) üzerine baskılanmış sülfametoksazol ve baskılanmamış sülfametoksazol molekülünün tetra bütül amonyum perklorat (TBAP) destek elektroliti varlığında polipirol filminin aşırı yükseltgenmesi DV metodu ile incelenmiştir. Baskılanmış (MIP) ve baskılanmamış (NIP) film üzerine SMX in voltametrik davranışları Britton – Robinson tamponunda farklı oranlarda asetonitril – su karışımında pH 1,5-7,0 arasında DPV tekniği ile incelenmiştir. MIP polimer filminin performansı, derişim değişimi, hedef monomer derişimi, pH ve asetonitril – su oranının etkisini araştırmışlar ve optimize etmişlerdir. SMX in alt tayin sınırı $3,59 \times 10^{-4}$ mM olarak belirlenmiştir.

Souza vd. (2008) tarafından sülfametoksazol ve sülfadiazin isimli iki sülfonamidin bor kaplı elmas elektrot kullanılarak kare dalga voltametri (SWV) ile kantitatif analizleri yapılmıştır. Elektroanalitik tayinler sülfadiazin için etanol + $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (1:1

v/v) karışımında ve sülfametoksazol için etanol+fosfat tamponu (1:1 v/v) (pH 6,0) ortamında gerçekleştirilmiştir. Her iki analit + 1,1 V civarında kararlı tersinmez yükseltgenme piki göstermiştir. Sülfadiazin için kantitatif tayin sınırı $8,01 \times 10^{-6} - 1,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ derişim aralığında ($R=0,9995$) ve sülfametoksazol için $6,10 \times 10^{-6} - 6,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ derişim aralığında ($R^2=0,9995$) elde edilmiştir. Alt tayin sınırı sırasıyla $2,19 \times 10^{-6}$ ve $1,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ dir. Her iki Sülfonamid için geri kazanım aralığı tüm nununeler için % 95-104 aralığındadır. Burada rapor edilen elektroanalitik metotların doğruluğu standart HPLC yöntemiyle karşılaştırılmış ve önerilen ve standart metot arasındaki bağıl hata değerleri sülfadiazin için % -4,31 ve sülfametoksazol için % -0,79 olarak bulunmuştur. Veriler ilaçlar ve diğer ürünler içindeki sülfonamidlerin elektroanalitik belirlenmesi için alternatif metot olarak önerilmiştir.

2.6.5 Poli(4-aminobenzenesülfonik asit)-modifiye camı karbon elektrot ile yapılan çalışmalar

Gholivand vd. (2016) tarafından Modifiye elektrot citalopram isimli ilaç etken maddesinin DV ve Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile elektrokimyasal analizi yapılmıştır. GCE yüzeyi p-aminobenzen sülfonik asitle modifiye edilmiştir. Modifiye elektrot citalopram için derişim değerleri 90 nM-1µM, 1-11 µM ve 11-100 µM olmak üzere korelasyon katsayısı 0,99 ve alt tayin sınırı 44 nM olarak bulunmuştur. Modifiye elektrot ilaç etken maddesinin yükseltgenme pikinde belirgin artış sağlamıştır. Hazırlanan elektrot citalopramın ilaç numunelerinde ve insan kanında hızlı ve hassas bir şekilde analizine imkan sağlamaktadır.

Yılmaz vd. (2016) tarafından GCE elektrot 4-amino benzen sülfonik asitle modifiye edilerek parasetamol isimli ilaç etken maddesinin elektrokimyasal analizi yapılmıştır. Hazırlanan elektrot parasetamolün pH 5-8 aralığında DV ve DPV teknikleriyle yükseltgenmesinde katalitik etki göstermiştir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $9,33 \times 10^{-8}$ ve $3,10 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ bulunmuştur. Korelasyon değer aralıkları 6×10^{-7} - 9×10^{-6} olarak belirlenmiştir. Modifiye elektrot kuru ortamda bir ay muhafaza edilerek hızlı, hassas ve sabit sonuçlar alınarak parasetamolün analizinde kullanılabilceği belirlenmiştir.

Xi vd. (2016) tarafından GCE elektrot p- aminobenzen sülfonik asitle modifiye edilerek askorbik asitin elektrokimyasal yükseltgenmesi araştırılmıştır. Bu elektrot askorbik asitin yükseltgenme pikinde elektrokatalitik etki gösterdiği bulunmuştur. Modifiye elektrot pH 7 de fosfat tamponu içinde +0,02 V düşük potansiyel aralığında askorbik asitin yükseltgenmesinde mükemmel elektrokatalitik etki göstermiştir. Amperometrik deneyler askorbik asitin hassas tayini için yapılmıştır. 0,002-0,06 ve 0,1-3,20 mM derişim aralığında alt tayin sınırını 0,5 µM (S/N=3) olarak tespit edilmiştir. p-ABSA ile yapılan tekli tabaka elektrot ile çoklu tabaka elektrot karşılaştırıldığında çoklu tabaka film elektrotun daha kararlı olduğu bulunmuştur. Bu sebeple çoklu tabaka ile yapılmış modifiye elektrot C vitamini içindeki askorbik asitin ve idrar numunesi içindeki askorbik asitin tayini başarılı bir şekilde yapılmıştır.

Li vd. (2015) gıda maddelerindeki Sudan I'nin belirlenmesi için p-ABSA temelli elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Bu yeni sensör Sudan I için kusursuz elektrokatalitik aktivite ve güçlü birikim yeteneği göstermiştir. Sudan I'nin elektrokimyasal yükseltgenmesindeki sinyal p-ABSA modifiye elektrot ile yalın GCE elektrot ile karşılaştırıldığında modifiye elektrotta belirgin bir artış olduğu gözlenmiştir.

Demirtaş vd. (2015) fenilazopridin hidroklorür'ün elektrokimyasal belirlenmesinde p-ABSA ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanmışlardır. DV ve DPV teknikleriyle polimer filmin elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Polimer film fenilazopridin hidroklorür'ün indirgenmesinde kusursuz elektrokatalitik etki göstermiştir. Önerilen metot iyi geri kazanım ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir. Ayrıca p-ABSA'nın elektropolimerizasyon mekanizması önerilmiştir.

Apaydın vd. (2015) p-ABSA ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanarak Okskarbazepin (Oxcarbazine)'nin elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada modifiye elektrot Okskarbazepin'nin indirgenmesinde kusursuz bir elektrokatalitik etki sergilemiştir. Okskarbazepin'nin analizinde modifiye elektrot yalın camı karbon elektrotla karşılaştırıldığında modifiye elektrotun voltametrik cevabının belirgin şekilde arttığı görülmüştür. Önerilen metot ilaç numuneleri içindeki

Okskarbazepin'in kantitatif tayininde uygulanmıştır. Bu metot iyi geri kazanım ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir. Ayrıca p-ABSA'nın elektropolimerizasyon mekanizması ve Okskarbazepin'in indirgenme mekanizması önerilmiştir.

Sadıkoglu vd. (2012) fosfat tamponunda (pH=7) elektropolimerizasyon tekniğiyle camı karbon elektrotu p-ABSA ile modifiye etmişler ve DV tekniği kullanarak modifiye elektrotun elektrokimyasal davranışlarını araştırmışlardır. Bu modifiye elektrot ürik asitin belirlenmesi araştırılmasında kullanılmıştır. 5×10^{-5} M ürik asitin yükseltgenme süreçleri için pik potansiyel değerleri yalın camı elektrot için 509 mV iken modifiye elektrot için 309 mV olarak DPV tekniği ile elde edilmiştir. Modifiye elektrot ürik asitin elektrokatalitik yükseltgenmesi için kusursuz cevap ve özgünlük göstermiştir. Bu elektrot insan idrar örneklerindeki ürik asitin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Huang vd. (2008) poli(4-aminobenzensülfonikası)-modifiye camı karbon elektrot ile iki önemli ilaç olan fenileprin ve klorprothisen'in analizini yapmışlardır. Fenileprin +0,89 V'da 0,05 M asetat tamponunda (pH=5), klorprothisen ise 1,04 V'da $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH-HCl}$ (pH=2,4) ortamında tersinmez anodik pik vermiştir. Tayin sınırını sırasıyla 1×10^{-8} M ve 1×10^{-7} M olarak bulmuşlardır.

Yang vd. (2006) katesol ve resorsinol varlığında bu maddelerin girişim etkisi olmadan poli(p-aminobenzensülfonikası)-modifiye camı karbon elektrot ile seçici hidrokinon tayini yapmışlardır. Katesol ve resorsinol, hidrokinonun izomerleridir ve numunelerde bir arada bulunabilirler. Bundan dolayı girişim etkisi olmadan hidrokinonun seçici tayininin çok önemli olduğunu ifade etmişlerdir. Yang vd. (2006)'na göre resorsinolun yükseltgenmesi hidrokinon ve katesolden daha pozitif değerde gerçekleşir. Katesol ve resorsinolun elektron yoğunluğu, hidrokinondan daha düşük olduğundan dolayı yükseltgenmeleri daha zordur.

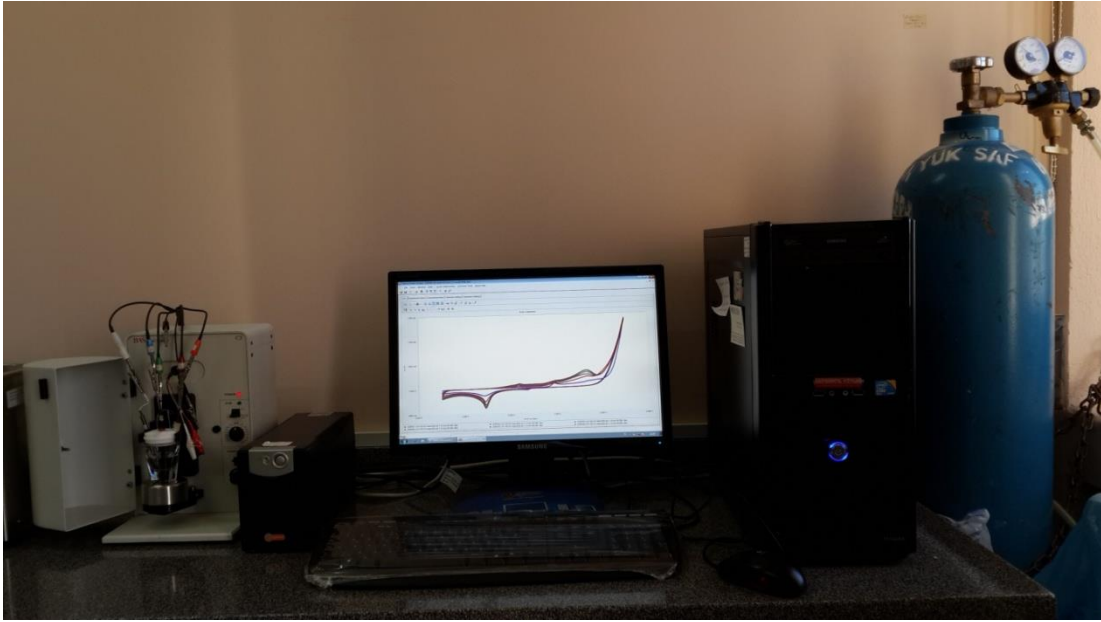
Jin vd. (2005) poli(p-aminobenzensülfonikası)-modifiye camı karbon elektrot ile dopamin ve askorbik asidin eş zamanlı analizini yapmışlardır. Modifiye elektrot

dopamin ve askorbik asidin yükseltgenmesi için elektrokatalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Fizyolojik pH'da (7,0) askorbik asit anyon formunda iken, dopamin katyon olarak bulunmaktadır. Jin vd. (2005)'na göre p-(ABSA) yapısında elektronca zengin N atomları ve yüksek elektron yoğunluğuna sahip sülfü grupları bulunmaktadır. Bundan dolayı p-(ABSA) filmleri negatif yüklüdür. Modifiye elektrotta negatif yüklü sülfü grupları ve askorbik asit anyonları arasındaki elektrostatik itmeden dolayı, askorbik asidin potansiyeli daha negatif değere kayar ve dopamin piki askorbik asitten kolayca ayrılabilir. p-(ABSA) modifiye elektrot yüksek seçicilikte amperometrik dopamin sensörü olarak kullanılabilirdiğini ifade etmişlerdir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Sülfametoksazol'un elektrokimyasal davranışlarının incelendiği bu çalışmada, dönüşümlü voltametri (DV), diferansiyel puls voltametri (DPV), kronokulometri (CC), kronoamperometri (CA), gibi tekniklerden yararlanmak amacı ile Gamry Instruments marka, P750 model elektrokimyasal analiz cihazı kullanıldı. Gamry P750 ana ünitesine BAS C3 elektrot hücre standı (Şekil 3.1) bağlanarak tüm deneyler bu hücrelerde gerçekleştirildi. Uygulanan teknikleri otomatik olarak gerçekleştirmek ve bilgisayar kontrollü olan bu elektrokimyasal ölçme sistemlerinden elde edilen verileri değerlendirmek için ana üniteye bağlı bilgisayar sistemindeki Gamry Instruments yazılımından yararlanıldı.



Şekil 3.1 Elektrokimyasal Ölçümlerde kullanılan Galvanostat/Potansiyostat cihazı ve bileşenleri.

Bu sistemlerde, deneye başlamadan önce hazırlanan çözeltilerden azot, argon gibi gaz geçirilmesi ve çözeltilerin karıştırılması otomatik olarak yapılabilmektedir. Uygun deney parametreleri girilip onaylandıktan sonra deney tamamlandığında deney verileri, grafik olarak elde edilebilmekte ve grafikler, daha önce elde edilenlerle üst üste karşılaştırılarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca, kullanılan yazılımlar, gerektiğinde deney

verilerinin kopyalanarak başka bilgisayarlara aktarılıp Microsoft Excel, Power Point, Paint gibi programlardan yararlanma olanağı sağlamaktadır.

3.2 Kullanılan Elektrotlar

Deneyleerde, camısı karbon (BAS, MW 1032) alışma elektrodu, 0,072 mm çapında Pt tel (BAS, MF 2013) karşıt elektrot ve Ag/AgCl (BAS, MF 2052) elektrodu referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Ag/AgCl referans elektrodu, kullanılmadığı zaman 3,0 M KCl çözeltisinde bekletilmiştir.

3.3 Kullanılan Diğer Cihaz ve Malzemeler

Çözelti ortamındaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla, yüksek saflıkta argon gazı kullanıldı. Kullanılan elektrotların yüzeylerini temizlemek amacıyla elektrot temizleme setinden (Baikowski marka) ve Ultrasonic Bandelin marka ultrasonik banyodan yararlanıldı. Sulu ortam çalışmalarında, ortamın pH'sini ölçmek için Orion marka cam pH elektrodu (3 star pH-metre) kullanıldı. pH-metre Orion 3 starın yanında verilen hazır ve pH'ları sırasıyla 4,13 ve 8,20 olan tampon çözeltilerle 25 °C'ta kalibre edildi. özeltileri karıştırmak için 1 magnetik karıştırıcı kullanıldı. Sulu özeltiler, TKA Gmbh marka saf su cihazından elde edilen destile su ile hazırlandı ve tartımlar AND marka, 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan analitik terazi kullanılmıştır.

Deneyleerde camısı karbon elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar elektrokimyasal ölçümler için BAS MF-2012 marka elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar sırasıyla 0,1 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile parlatılmıştır. Sonra sırasıyla (1:1 v/v) HNO₃, aseton ve saf su (1:1 v/v) ile 3'er dakika iyice çalkalanmıştır (ultrasonik banyo).

3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1’de alfabetik sırayla verildi.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık
4-aminobenzen-sülfonik asit	Sigma Aldrich	%99
Argon gazı	Oksan Koll.Şti.	% 99,99
Asetik asit	Merck	% 99,5
Aseton	Merck	%99,8
Borik asit	Merck	% 99,5
Di-sodyum hidrojen fosfat(Na ₂ HPO ₄)	Merck	%99,5
Etanol	Riedel de Haën	% 99,8
Fosforik asit	Pancreac	% 85
Nitrik asit	Merck	% 65
Sodyum hidroksit	Merck	%99
Sodyum dihidrojen fosfat (NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O)	Merck	%99
Sülfametoksazol	Sigma Aldrich	%99

3.5 Kullanılan Çözeltiler

3.5.1 Destek Elektrolit Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

3.5.1.1 Britton-Robinson (BR) Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

Sulu ortam çalışmalarında, pH 1,81 - 11,98 arasında kullanılabilen Britton-Robinson (BR) tamponu destek elektrolit ortamı olarak kullanıldı. Bu tampon hazırlanırken 2,29 mL asetik asit, 2,69 mL % 85’lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp su ile hacmi litreye tamamlandı. Hazırlanan BR tamponuna uygun hacimlerde 0,20 M NaOH ilave edilerek istenilen pH’a sahip çözeltiler elde edildi (Otto 1951, Uçar 1998).

3.5.1.2 Fosfat Tamponunun Hazırlanması ve pH Ayarlamaları

Camsı karbon elektrotun p-ABSA ile modifikasyonunda fosfat tampon kullanıldı. 0,1 M 100 mL fosfat tamponu şu şekilde hazırlandı. Na_2HPO_4 'dan 1,4196 gram tartıldı. Bir miktar suda çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan 1,5601 gram tartıldı. Bir miktar suda çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı. Bu iki çözeltiden uygun hacimlerde alınarak pH =7 civarı çözeltiler elde edildi.

3.5.2 Deneyde Kullanılan Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektrokimyasal olarak incelenen sülfametoksazolün 1×10^{-2} M stok çözeltileri (1:1 v/v) asetonitril-saf su ile hazırlandı. Daha seyreltik çözeltiler hazırlanan stok çözeltiden saf su ile gerekli seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Camsı karbon elektrodun kaplanmasında kullanılan 4-aminobenzen-sülfonik asit (1:1 v/v) asetonitril-saf su çözülerek 2×10^{-2} M stok çözeltisi hazırlandı. Her iki elektrot ile çalışırken kullanılan destek elektrolitler ve pH taramasında kullanılan tampon çözeltiler saf su ile hazırlandı.

3.6 Camsı karbon elektrodun modifiye edilmesi

Modifikasyon işlemine başlamadan önce elektrot yüzeyinin temizlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla ilk olarak elektrot 0,1 μm ve 0,05 μm alümina ile özel temizleme kitleri ile temizlendikten sonra sırasıyla (1:1 v/v) HNO_3 , aseton ve destile su ile ultrasonik banyoda yapıldı.

Daha sonra temizlenen elektrotun yüzeyi literatürde verilen yöntem kullanılarak kaplandı (Jin vd. 2005). Camsı karbon elektrot $2,0 \times 10^{-3}$ M 4-aminobenzen-sülfonik asit içeren 0,1 M NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 (pH=7) tamponunda elektropolimerizasyon tekniği ile -1,5 V ve + 2,5 V potansiyel aralığında 100 mVs^{-1} tarama hızında 5 döngü alınarak kaplandı. Son olarak fosfat tamponunda (pH=7) -1,0 V ve +1,0 V aralığında 20 döngü

alınarak dönüşümlü voltametri tekniği ile aktive edildi. Aktivasyon işleminden sonra etken maddenin analizi yapıldı.

3.7 Dönüşümlü Voltametri Deneylerinin Yapılışı

İncelenen maddelerin sulu ortamda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyleri için elektrokimyasal hücrelere, deneyde kullanılacak çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi oluşturuldu. Sulu ortam dönüşümlü voltametri deneylerinde, çalışmada kullanılan destek elektrolit-çözücü sistemi için potansiyel penceresini belirlemek amacıyla çözeltilerden 5 dakika argon gazı geçirilerek ortamdaki oksijenin uzaklaşması sağlandıktan sonra farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Akımın pratik olarak çok düşük olduğu ve değişmediği potansiyel aralığı, potansiyel penceresi olarak belirlendi.

Maddelerin voltamogramlarına tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, deney çözeltilerinin, farklı tarama hızlarında ve her tarama hızı çalışmasından önce çözeltilerden belirli bir süre argon gazı geçirilerek voltamogramları alındı. Ayrıca, aynı çözeltiler kullanılarak çoklu voltamogramları da elde edilmiştir.

3.8 Kronoamperometri Deneylerinin Yapılışı

İncelenen maddeler için sulu ortam kronoamperometri çalışmaları, SMX çözeltileri kullanılarak dönüşümlü voltametri deneylerinde belirlenen pik potansiyellerinde 50-100 mV daha büyük değerlerde yapıldı. Sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişimi incelendi. Her madde için dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen pik potansiyellerinden daha pozitif potansiyeller de uygun başlangıç potansiyeli olarak seçilirken, yükseltgenmenin tamamlandığı bölgelerdeki potansiyeller değiştirilerek, potansiyel penceresi belirlendi. Uygun elektrotlar yerleştirildikten ve sistemden argon gazı ile oksijen uzaklaştırıldıktan sonra gerekli parametreler girildi. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiklerinin eğimleri ve korelasyon katsayıları kaydedildi. Elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayılarının ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasında sınır akımı bölgesindeki kronoamperometri

deneylelerinden elde edilen Cottrell eğimlerinin ortalaması kullanıldı. Aynı deneyler, standart referans madde olan ferrosen için de yapılarak difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayılarının bulunması için kullanılan Baranski (1985) yönteminde yer alan standart maddenin Cottrell eğimine (S_s) ulaşıldı.

3.9 Kronokulometri Deneylelerinin Yapılışı

Dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla belirlenen potansiyeller yardımıyla, hem SMX çözeltisi hem de destek elektrolit çözeltisi için kronokulometri deneyleleri gerçekleştirildi. Bu deneyler sonucunda her madde için elde edilen $Q-t^{1/2}$ grafiklerinin eğimleri, korelasyon katsayıları ve elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarının (Γ) hesaplanmasında kullanmak üzere, hem maddelerin hem de destek elektrolit çözeltisinin aynı potansiyel aralığında elde edilen $Q-t^{1/2}$ grafiklerinin kesim noktası olan $Q_{t=0}$ değerleri kaydedildi

3.10 Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Deneylelerinin Yapılışı

Her madde için sulu ortamda gerçekleştirilen diferansiyel puls voltametri çalışmaları, dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan aynı elektrokimyasal hücrede, daha önceden belirlenen potansiyel aralığında, 100 mV/s'lik tarama hızında ve 100 mV'luk puls genliği değerinde voltamogramlar alındı. Elde edilen voltamogramlardaki pik akımı ve pik potansiyelleri kaydedildi. Farklı derişimlerde hazırlanan SMX çözeltileri için elde edilen pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizildi.

4. BULGULAR

4.1 Sülfametoksazol'un Camsı Karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Voltametrik Tayini

4.1.1 Sülfametoksazol'un camsı karbon elektrotta yükseltgenmesi

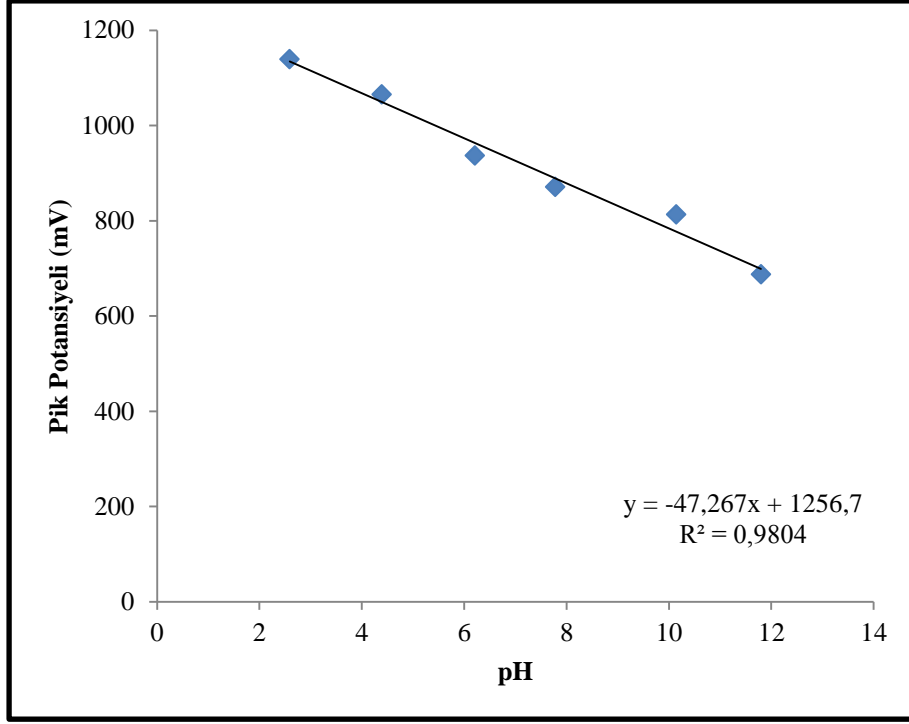
Sülfametoksazol'un 1×10^{-2} M' lik stok çözeltileri (1:1 v/v) asetonitril-saf su ile hazırlanmıştır. Asetonitril-saf su oranının (1:1 v/v) olduğunda SMX'in pik akımının maksimum olduğu gözlenmiştir (Özkorucuklu 2008).

Çalışmaların periyodik olarak tartışılabilmesi için farklı pH değerlerinde aynı çözücü ortamı tercih edilmiştir. Bu çözeltilerden uygun hacimler alınarak Sülfametoksazol'un istenilen derişimlerdeki çözeltileri hazırlanmıştır. Sülfametoksazol'un yükseltgenip yükseltgenmediğini araştırmak amacı ile; 1×10^{-4} M' lik Sülfametoksazol'un asidik, nötral ve bazik bölgede seçilen farklı pH değerlerinde BR tamponunda, +0,8 ile +1,2 V arasındaki anodik bölgede camsı karbon elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltamogramları ve dönüşümlü votamogramları alınmıştır. Buna dayanılarak da çalışma ortamı belirlenmiştir.

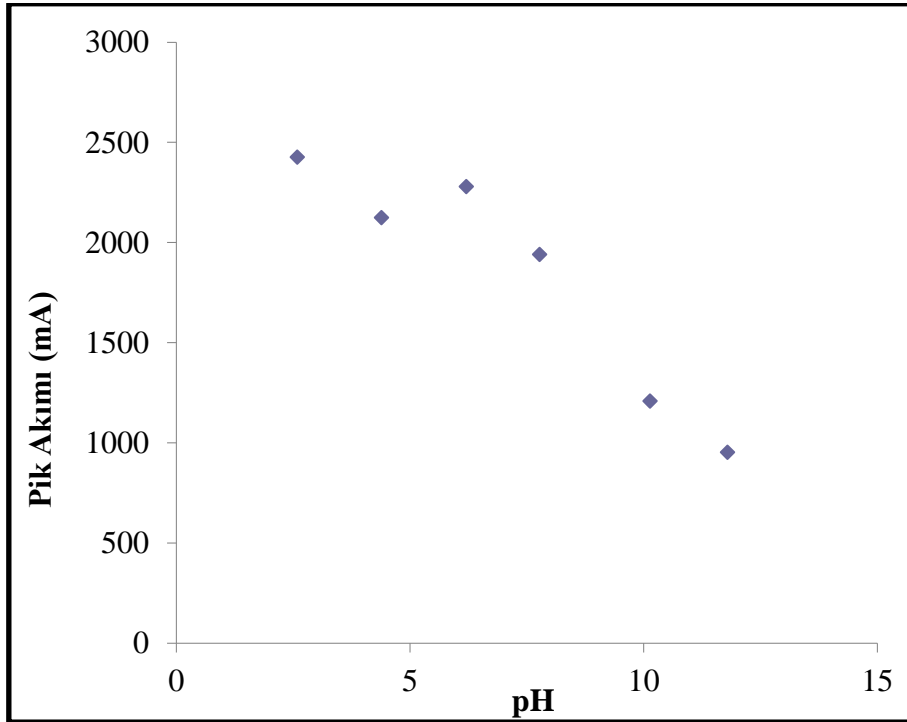
4.1.2 Sülfametoksazol'un camsı karbon elektrotta çalışma ortamının belirlenmesi

Sülfametoksazol'un yükseltgenmesi belirlendikten sonra, uygun şartları belirlemek için farklı pH değerlerinde BR tamponu ortamında DPV tekniği kullanılarak pik akımının ve pik potansiyelinin pH ile değişimi incelenmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

Elde edilen akım değerlerinin büyüklüğüne ve pik şekline göre pH=2-12 arası çalışılmış olup en uygun çalışma aralığı ise pH= 2-7 arası seçilmiştir.



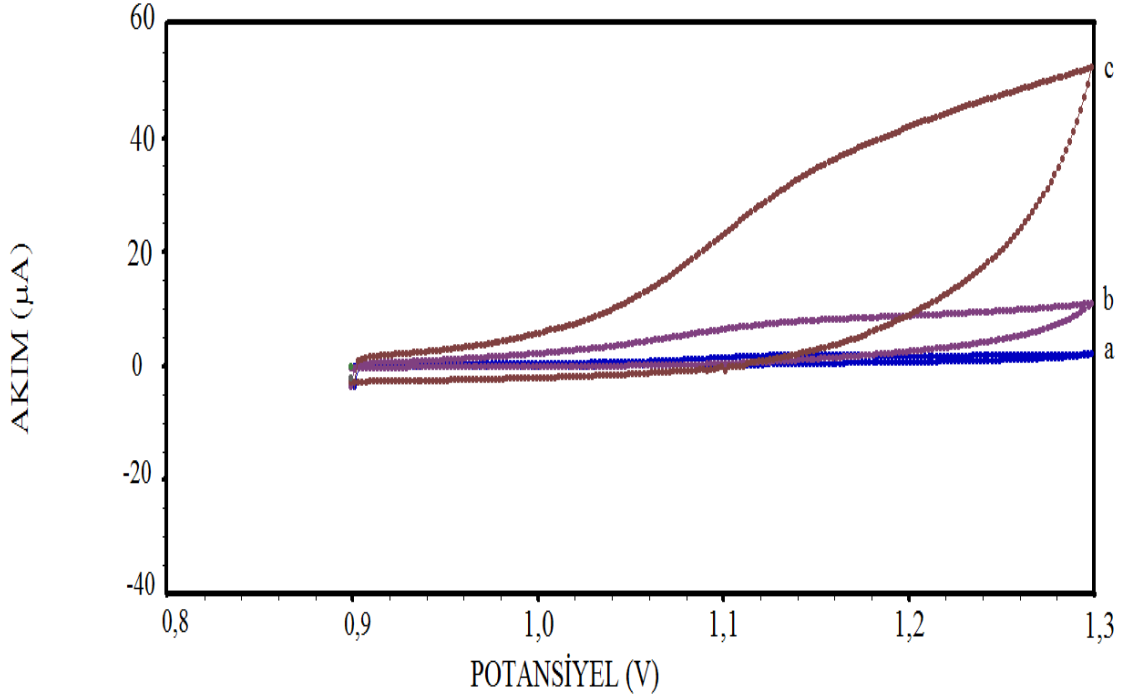
Şekil 4.1 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'un GCE'de pik potansiyeline pH etkisi [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



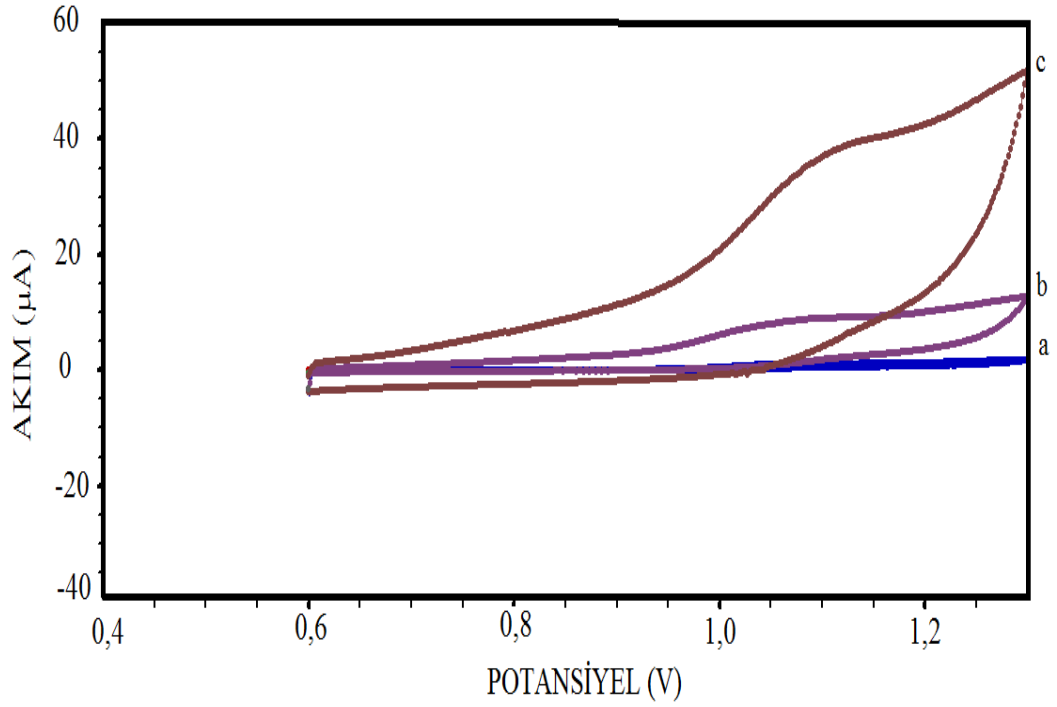
Şekil 4.2 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'un GCE'de pik akımına pH etkisi [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

4.1.3 Sülfametoksazol'un camı karbon elektrotta akım türünün belirlenmesi

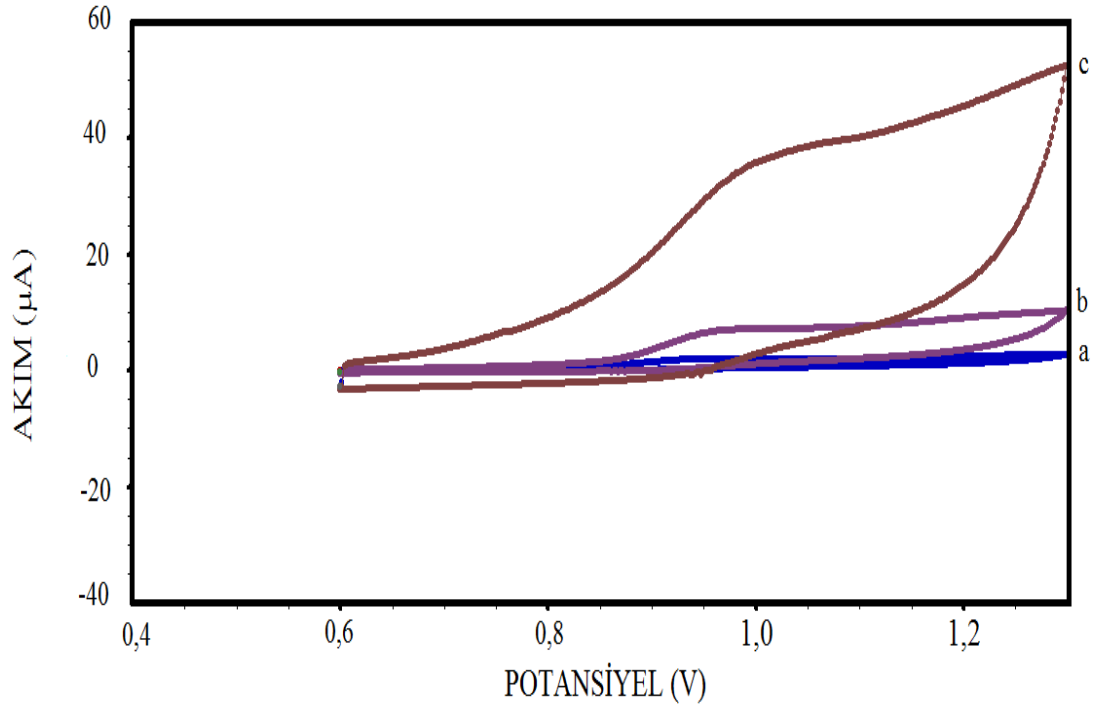
1×10^{-4} M sülfametoksazol'un BR tamponunda en yüksek akım değerinin elde edildiği pH=2,59 'da (Şekil 4.3), pH=4,39 (Şekil 4.4) ve pH=6,25 (Şekil 4.5) DV tekniği ile 10–100-1000 mVs^{-1} tarama hızlarındaki voltamogramları alındı. Pik akımına ve pik potansiyeline tarama hızının etkisi incelendi. Akımın difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını belirlemek için, $v^{1/2}-i_p^a$ ve $\log v-\log i_p^a$ grafikleri çizildi (Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). Grafiklerin eğim ($m > 0,5$) ve korelasyon katsayısı ($R > 0,98$) değerlerine bakarak akımın adsorpsiyon kontrollü olduğu bulundu ve diğer çalışmalar buna göre yapıldı.



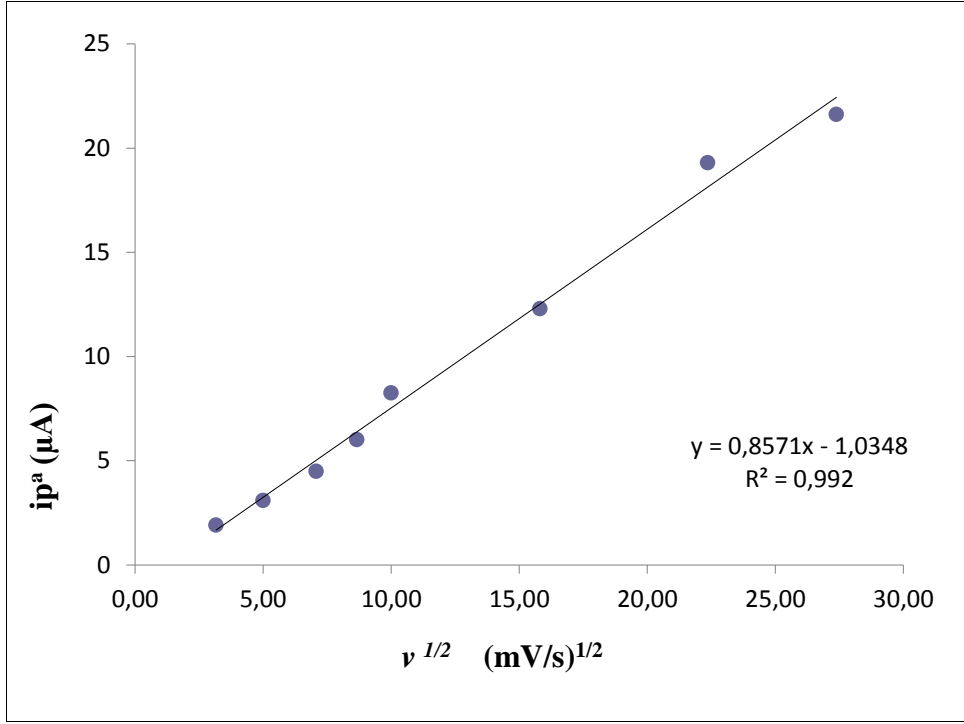
Şekil 4.3 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=2,59) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramı; a) 10 b) 100, c) 1000 mV/s . [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



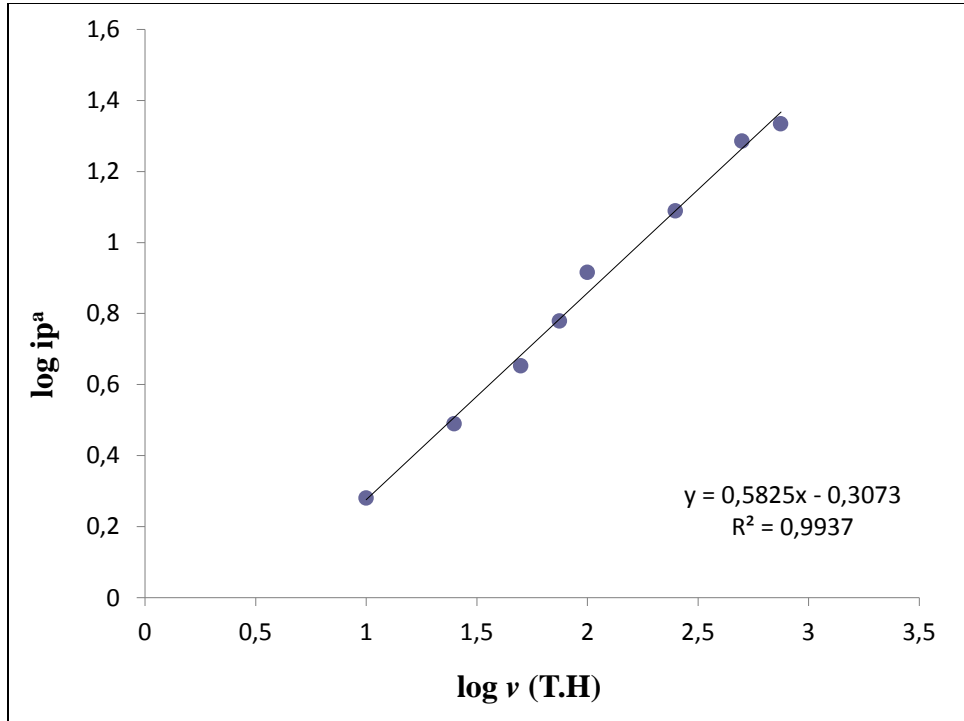
Şekil 4.4 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=4,39) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramı; a) 10 b) 100, c) 1000 mV/s [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



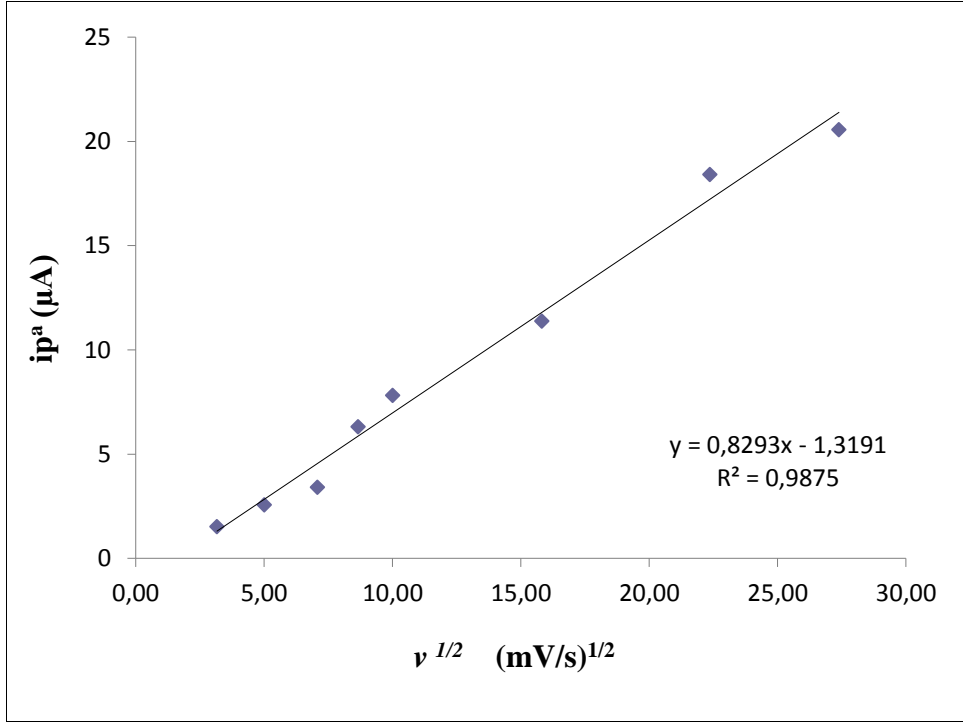
Şekil 4.5 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=6,25) 10–1000mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramı; a) 10 b) 100, c) 1000 mV/s. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



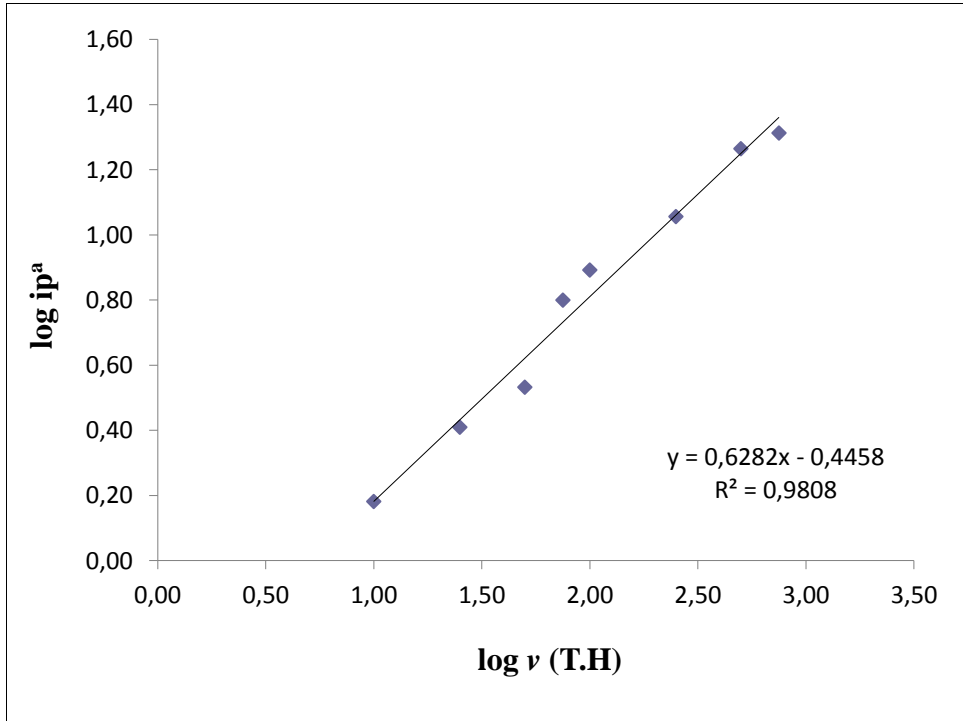
Şekil 4.6 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=2,59) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı]



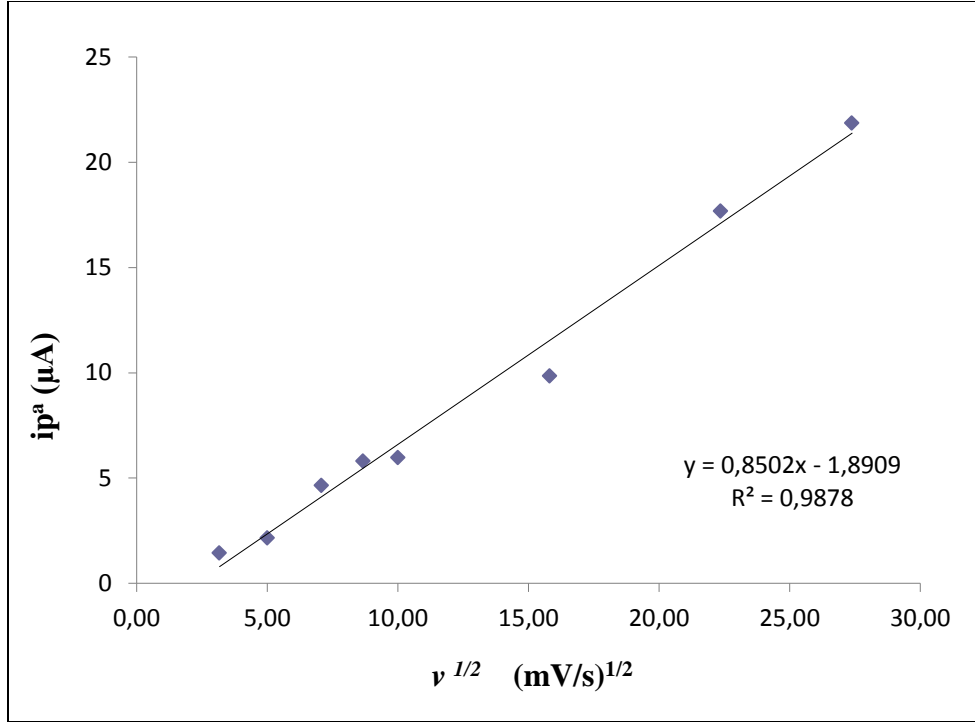
Şekil 4.7 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=2,59) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı]



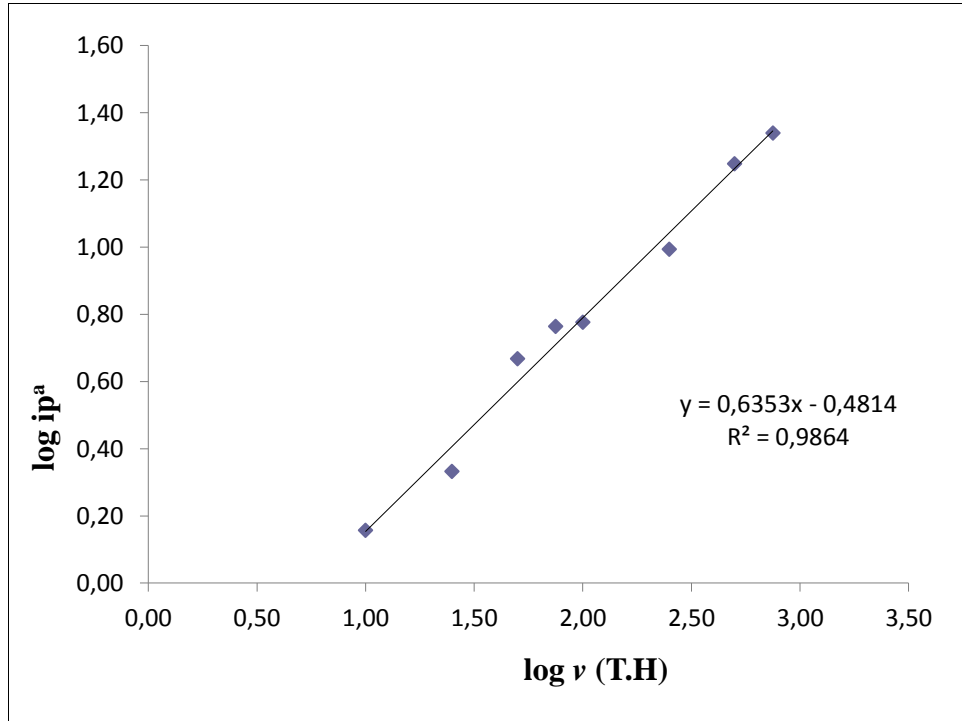
Şekil 4.8 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=4,39) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.9 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=4,39) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.10 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=6,25) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki DV ile voltamogramında $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.11 1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE'de BR tamponunda (pH=6,25) 10–1000 mV/s tarama hızı aralığındaki $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

1×10^{-4} M Sülfametoksazol' ün GCE 'de akım türünün belirlenmesi için ölçülen pik akımı-pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Bu değerlerden yararlanarak $v^{1/2}$ - i_p^a (Şekil 4.6, Şekil 4.8 ve Şekil 4.10) ve $\log v$ - $\log i_p^a$ (Şekil 4.7, Şekil 4.9 ve Şekil 4.11) grafikleri çizilmiştir. 1×10^{-4} M SMX'in 1:1 v/v (AcN : Su) ortamında tarama hızına bağlı olarak pH=2,5 'de anodik pik potansiyelleri pik akımları ve akım fonksiyonlarının değişimi Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 1×10^{-4} M SMX'in 1:1v/v (AcN : Su) ortamında tarama hızına bağlı olarak pH=2,5'de anodik pik potansiyelleri pik akımları ve akım fonksiyonlarının değişimi.

Tarama Hızı v (mV/s)	$v^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	$i_p^a \times 10^{-8}$ (A)	$\log v$	$\log i_p^a$
10	3,2	191,0	1,0	0,3
25	5,0	308,8	1,4	0,5
50	7,1	449,5	1,7	0,7
75	8,7	602,0	1,9	0,8
100	10,0	824,9	2,0	0,9
250	15,8	1229,0	2,4	1,1
500	22,4	1930,0	2,7	1,3
750	27,4	2161,0	2,9	1,3
1000	31,6	4173,0	3,0	1,6

Çizelge 4.2 1×10^{-4} M SMX'in 1:1v/v (AcN : Su) ortamı tarama hızına bağlı olarak pH=4,5 'de anodik pik potansiyelleri pik akımları ve akım fonksiyonlarının değişimi.

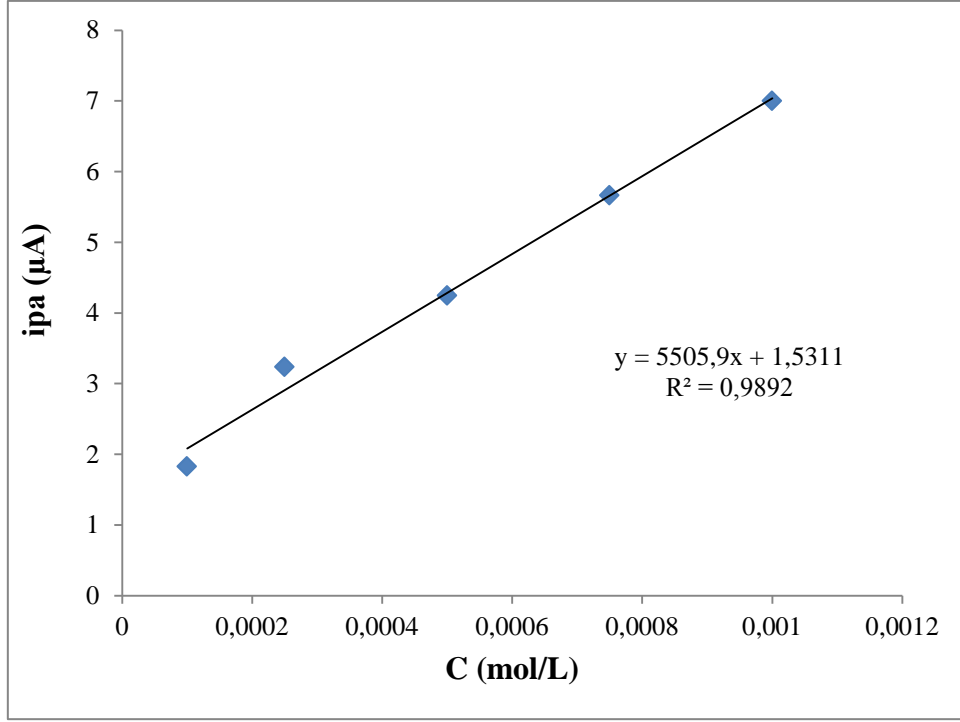
Tarama Hızı v (mV/s)	$v^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	$i_p^a \times 10^{-8}$ (A)	$\log v$	$\log i_p^a$
10	3,2	152,0	1,0	0,2
25	5,0	256,8	1,4	0,4
50	7,1	340,4	1,7	0,5
75	8,7	630,5	1,9	0,8
100	10,0	780,7	2,0	0,9
250	15,8	1137,0	2,4	1,1
500	22,4	1840,0	2,7	1,3
750	27,4	2055,2	2,9	1,3
1000	31,6	3925,6	3,0	1,6

Çizelge 4.3 1×10^{-4} M SMX'in 1:1v/v (AcN : Su) ortamı tarama hızına bağlı olarak pH=6,5 'de anodik pik potansiyelleri pik akımları ve akım fonksiyonlarının değişimi.

Tarama Hızı ν (mV/s)	$\nu^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	$i_p^a \times 10^{-8}$ (A)	$\log \nu$	$\log i_p^a$
10	3,2	143,5	1,0	0,2
25	5,0	165,1	1,4	0,3
50	7,1	464,9	1,7	0,7
75	8,7	468,0	1,9	0,8
100	10,0	597,7	2,0	0,8
250	15,8	685,4	2,4	1,0
500	22,4	1769,0	2,7	1,2
750	27,4	2186,0	2,9	1,3
1000	31,6	3732,0	3,0	1,6

4.1.4 Sülfametoksazol'ün camısı karbon elektrotta analitik derişim aralığının belirlenmesi

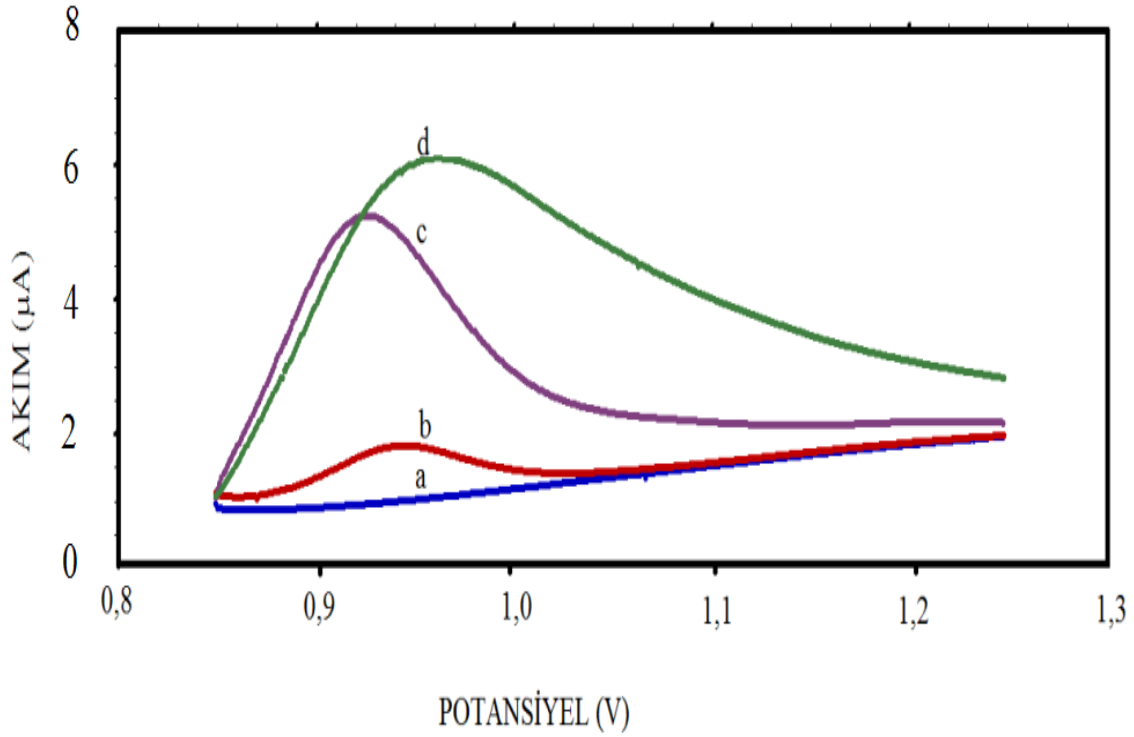
Sülfametoksazol'ün GCE'da BR tamponundaki DPV tekniğı ile voltamogramları alındı. Elde edilen derişim ve akım değerlerine göre doğrusallığın gözleendiğı kalibrasyon grafiğı çizilerek analitik derişim aralığı $9,04157 \times 10^{-5}$ - $3,01386 \times 10^{-4}$ M olarak belirlendi (Şekil 4.12). Bu derişim aralığında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.13' de görölmektedir. Kalibrasyon grafiğinden korelasyon katsayısı ($R=0,9892$) ve eğim ($m=5505,9$) bulundu(Çizelge 4.4).



Şekil 4.12 Sülfametoksazol'ün GCE' da BR tamponundaki C- i_p^a grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

Çizelge 4.4 Sülfametoksazol'ün GCE' da BR tamponundaki miktarının belirlenmesi için analitik tayin değişkenleri

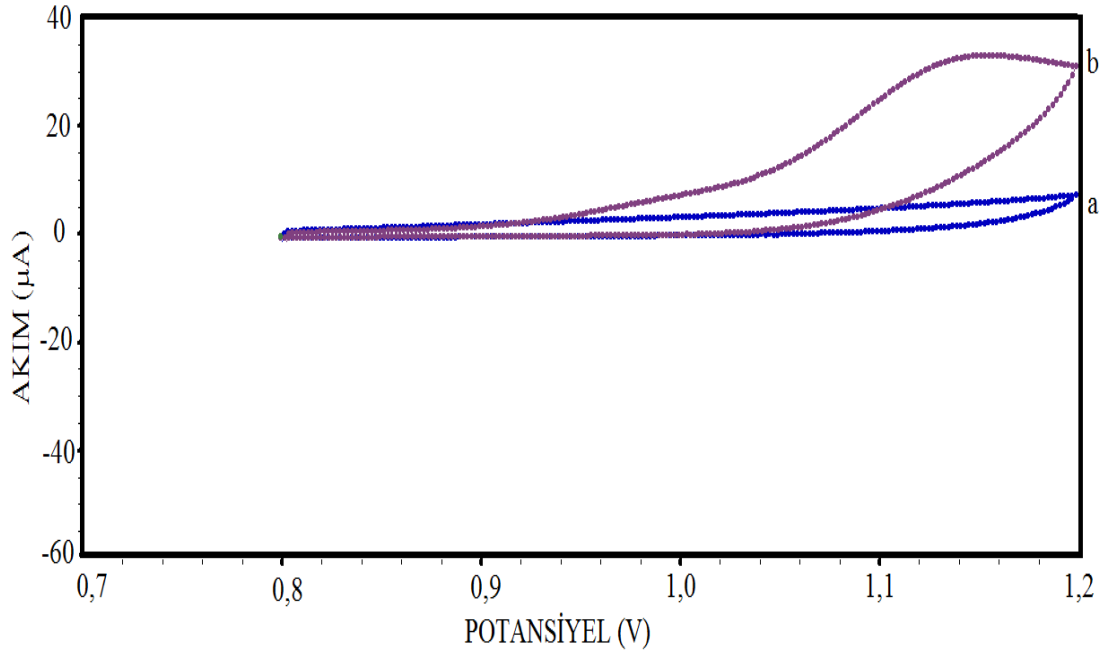
Değişkenler	Sonuçlar
Ölçülen Potansiyel (V)	0,9348
Derişim Aralığı (M)	$9,04157 \times 10^{-5}$ - $3,01386 \times 10^{-4}$
Eğim ($\mu A M^{-1}$)	5505,9
Kayma (μA)	1,5311
Ölçüm Sayısı, n	5
Korelasyon Katsayısı (r)	0,9892
Belirleme Sınırı, LOD (M)	$9,04157 \times 10^{-5}$
Kantitatif Tayin Sınırı, LOQ (M)	$3,01386 \times 10^{-4}$



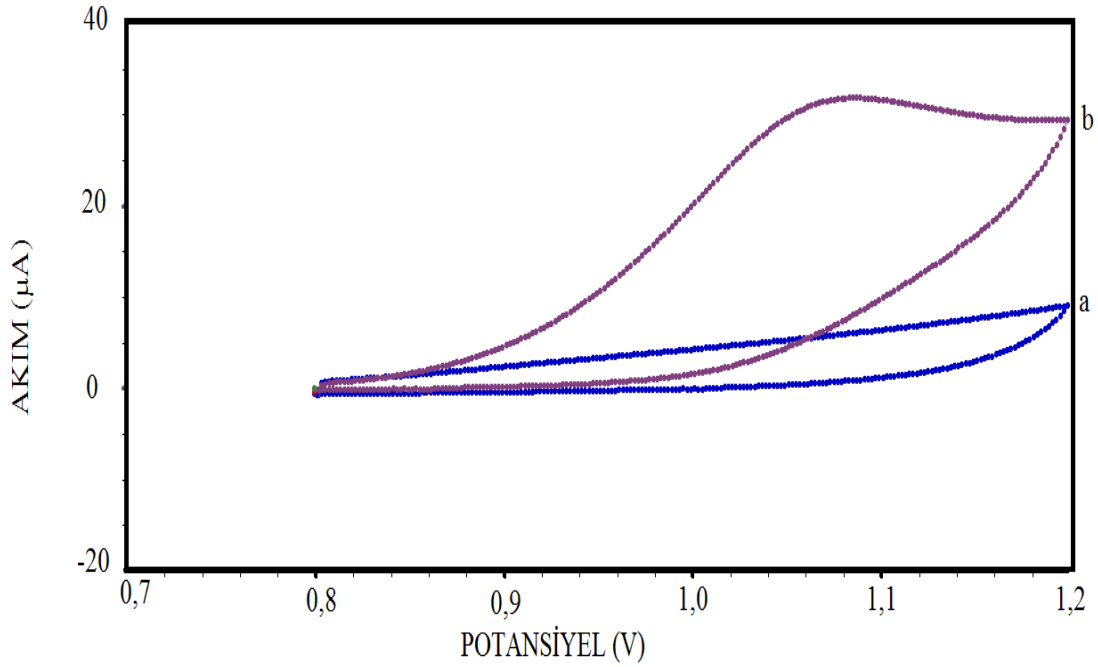
Şekil 4.13 Sülfametoksazol'un GCE üzerinde, BR tamponunda pH=6,5'da DPV tekniği ile potansiyel-pik akımı değişimi; a) Tanık b) 1×10^{-4} M c) 5×10^{-4} M d) 1×10^{-3} M. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı]

4.1.5 Sülfametoksazol'un camı karbon elektrotta voltametrik tayini

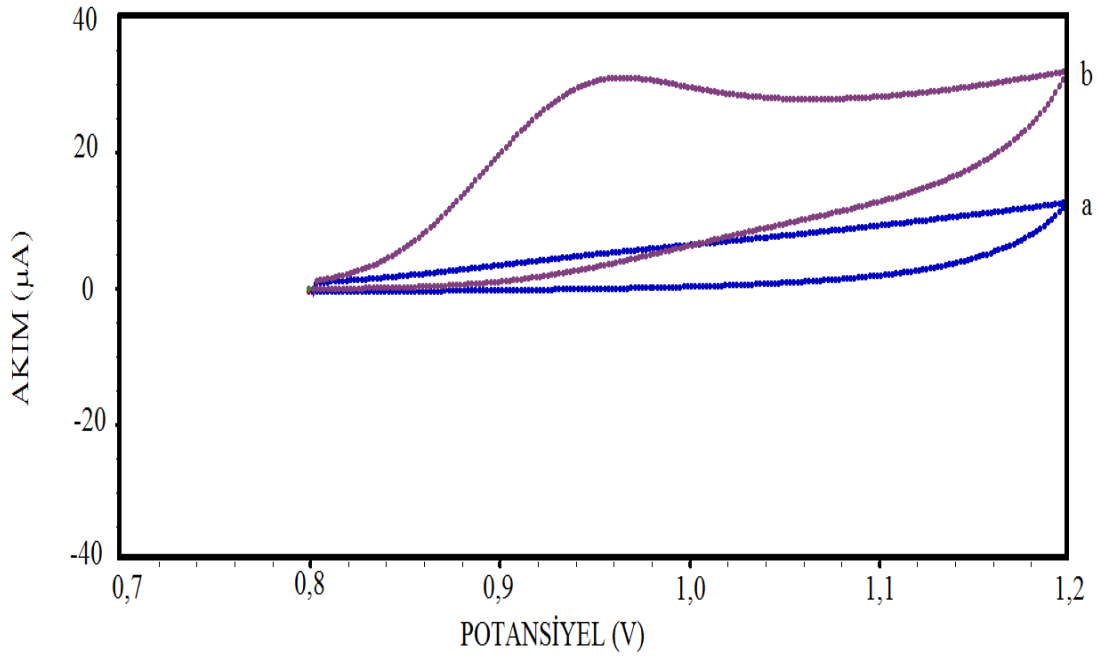
1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE üzerinde BR tamponunda pH= 2,49, pH= 4,45 ve pH= 6,45'de voltomogramları alınmıştır (Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16). Ayrıca Şekil 4.17 'de DPV tekniği ile bu üç pH karşılaştırılmıştır.



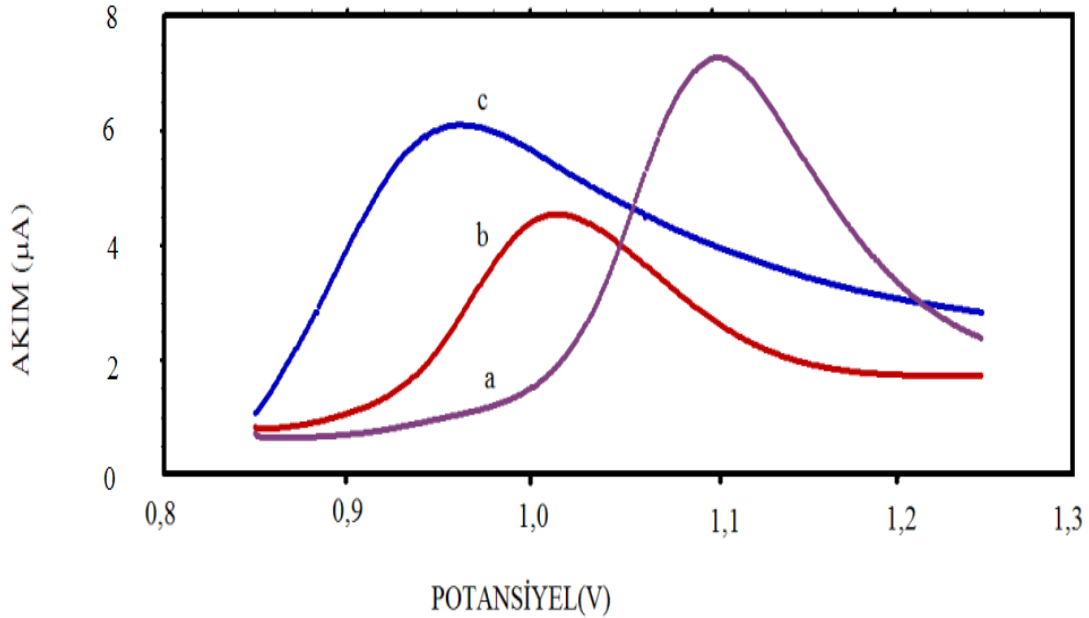
Şekil 4.14 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE'da BR tamponunda $\text{pH} = 2,49 (\pm 0,05)$ 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık b) 1×10^{-3} SMX. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.15 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE'da BR tamponunda $\text{pH} = 4,45 (\pm 0,01)$ 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.16 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE'da BR tamponunda pH= 6,45(\pm 0,04) 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

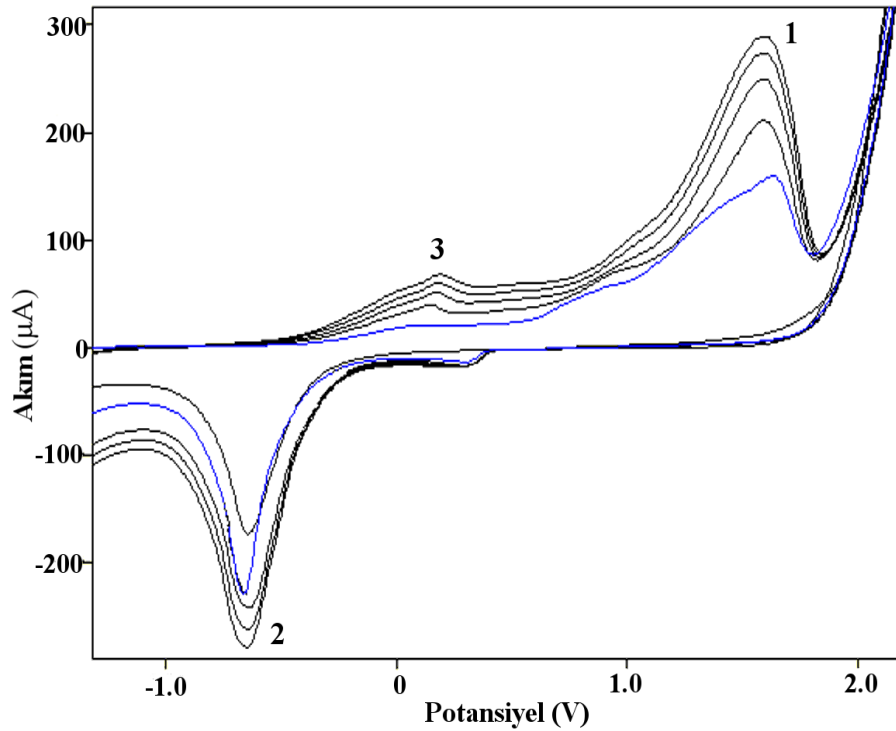


Şekil 4.17 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un GCE'da BR tamponunda DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) pH= 2,49 (\pm 0,05) b) 4,45(\pm 0,01) c) 6,45(\pm 0,04). [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

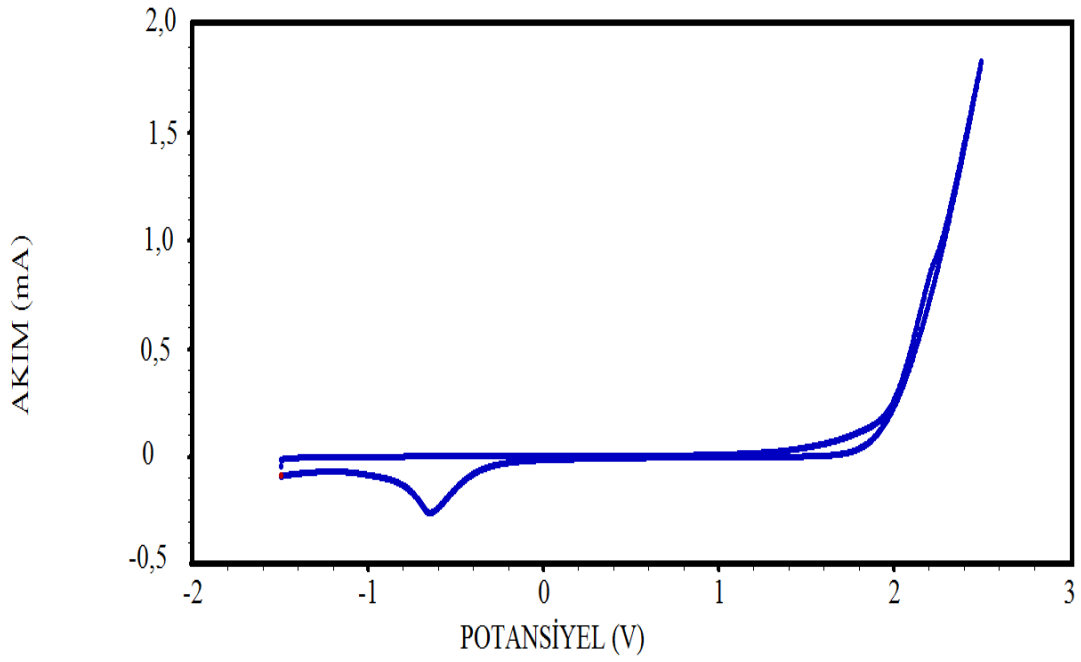
4.2 Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE-Modifiye Camsı Karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Voltametrik Tayini

4.2.1 p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotun hazırlanması

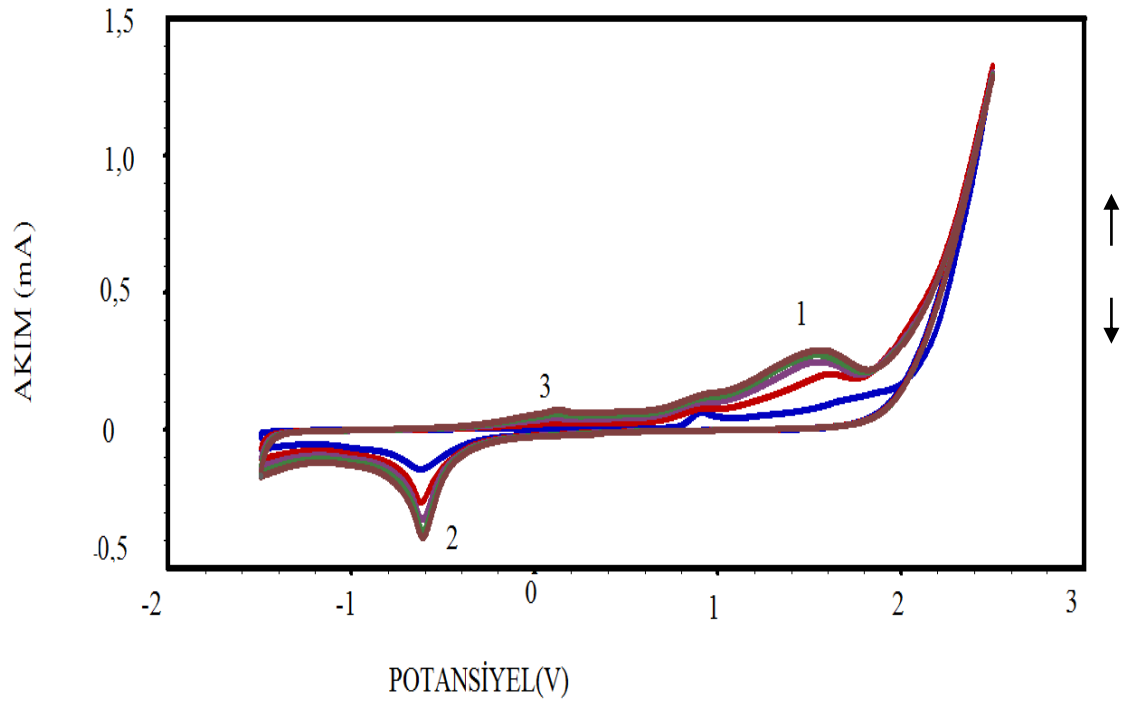
Camsı karbon elektrodun yüzeyi Huang ve ark. (2008) tarafında önerilen yöntemden yararlanarak 0,1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ (pH=7) tampon çözeltisinde 2×10^{-3} M 4-aminobenzensülfonikasinin (5 döngü) DV tekniği ile elektropolimerizasyonu yöntemi ile kaplandı. Şekil 4.20'da görüldüğü gibi üç adet pik gözlenmiştir. 1.pik + 1,62 V, 2.pik - 0,667 V ve 3.pik + 0,07 V civarında gelmiştir. İlk döngüde -1,5 V ve +2,5 V potansiyel aralığında bir anodik yükseltgenme piki (pik 1) ve bir katodik pik (pik 2) gözlenmiştir. Devam eden döngülerde gittikçe büyüyen 3 nolu pik ortaya çıkmıştır. Döngü sayısı arttıkça pik akımları artmış ve mavi renkli polimer camısı karbon elektrodun yüzeyinde oluşmuştur. Buda camısı karbon elektrodun yüzeyinde 4-aminobenzensülfonikasinin elektropolimerizasyonunu göstermektedir (Yılmaz 2012).



Şekil 4.18 GCE yüzeyinde p-aminobenzensülfonikasinin çok döngümlü dönüşümlü voltamogramı, Tarama hızı= 100 mVs^{-1} (Yılmaz 2012).



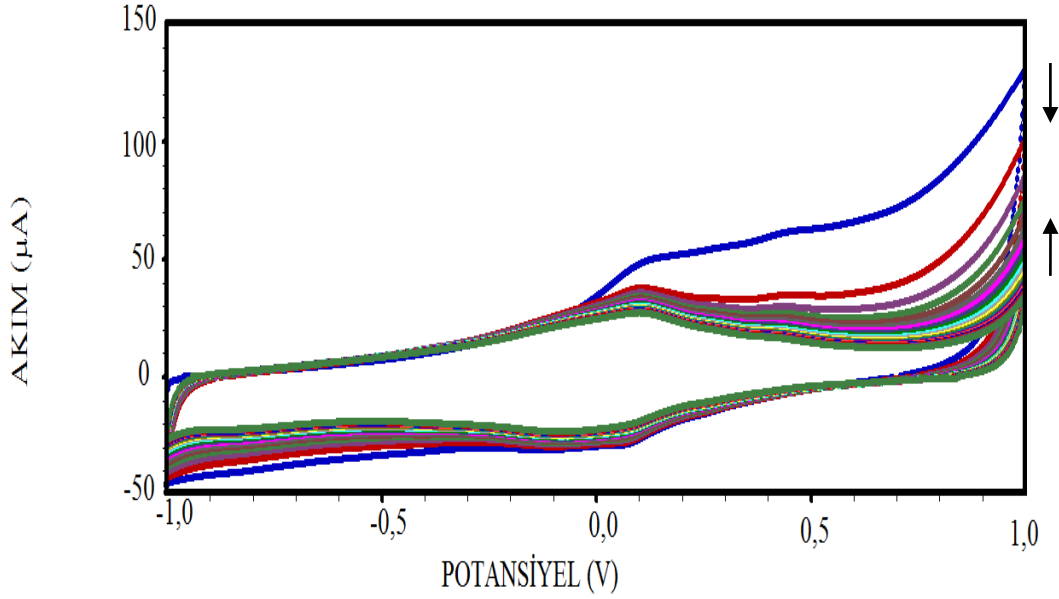
Şekil 4.19 GCE elektrotun 0,1 M 10 mL fosfat tamponunda SMX yokluğundaki dönüşümlü voltamogramı. (pH=7,05). [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.20 GCE yüzeyinde p- ABSA'nın dönüşümlü voltamogramı(Tarama hızı= 100 mVs⁻¹) (pH=7,05). [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

4.2.2 Elektrot yüzeyinin aktivasyonu

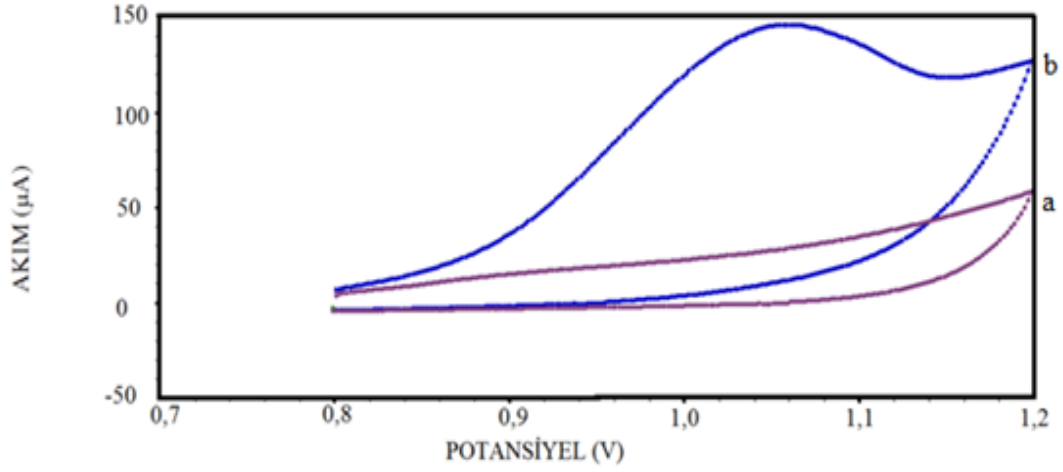
Camsı karbon elektrot yüzeyinin modifikasyonu işleminden sonra 0,1 M fosfat tamponu (pH=7,05) 'de -1,0 V ve +1,0 V aralığında 20 döngü alınarak DV tekniği ile aktive edildi. Bu işlemden sonra SMX analizlerine geçildi.



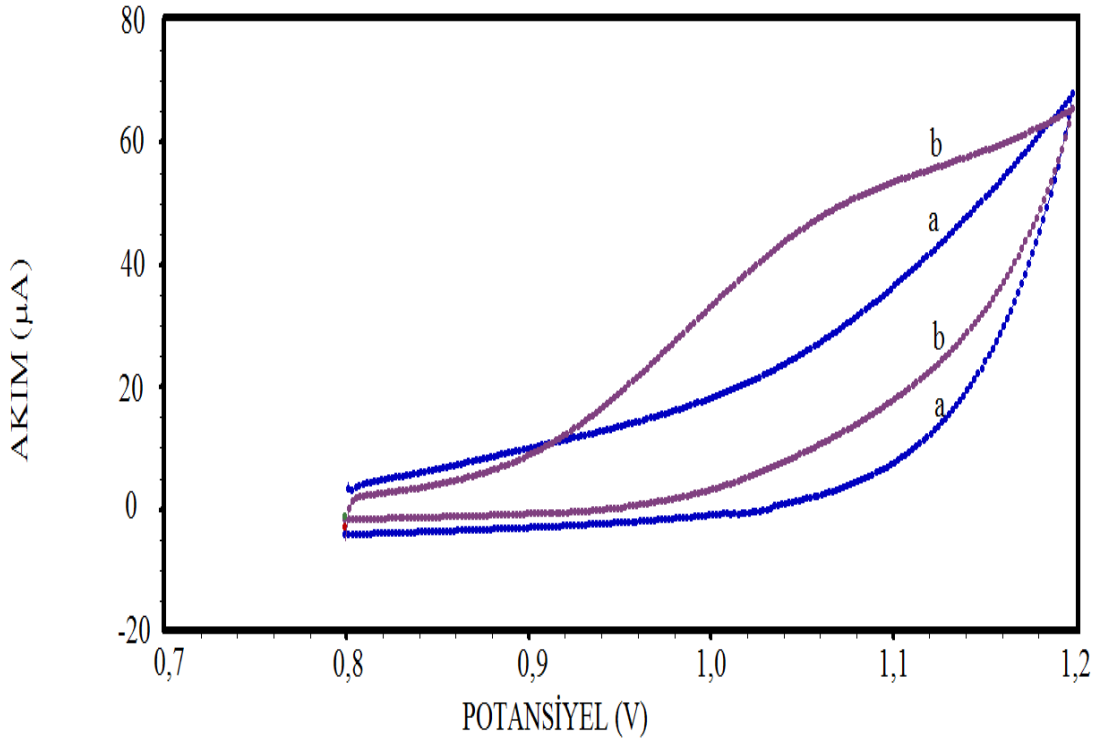
Şekil 4.21 p-ABSA/GCE elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda aktive edilmesinin dönüşümlü voltamogramı (pH=7,05). [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrotu karşı].

4.2.3 Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE-modifiye camsı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışının incelenmesi

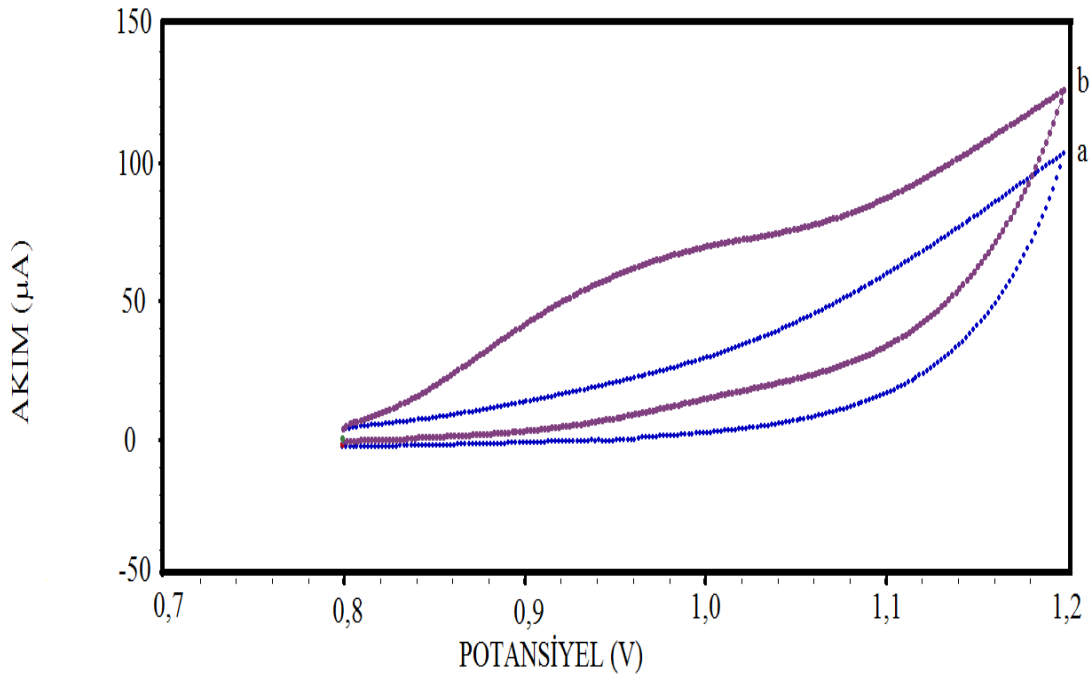
Sülfametoksazol'ün 1×10^{-2} M'lık stok çözeltisi (1:1 v/v) asetonitril-saf su ile hazırlandı. Bu çözeltiden uygun hacimler alınarak 1×10^{-3} M Sülfametoksazol çözeltisi elde edildi. Bu çözeltinin p-ABSA/GCE modifiye elektrotta DPV tekniği ile voltamogramı alındı. 1,042 V'da -17,20 μ A'lık bir yükseltgenme piki gözlemlendi. Aynı derişimde DV tekniği ile alınan ölçümde ise 1,053 V'da 145,9 μ A akımında anodik pik gözlemlendi (Şekil 4.22).



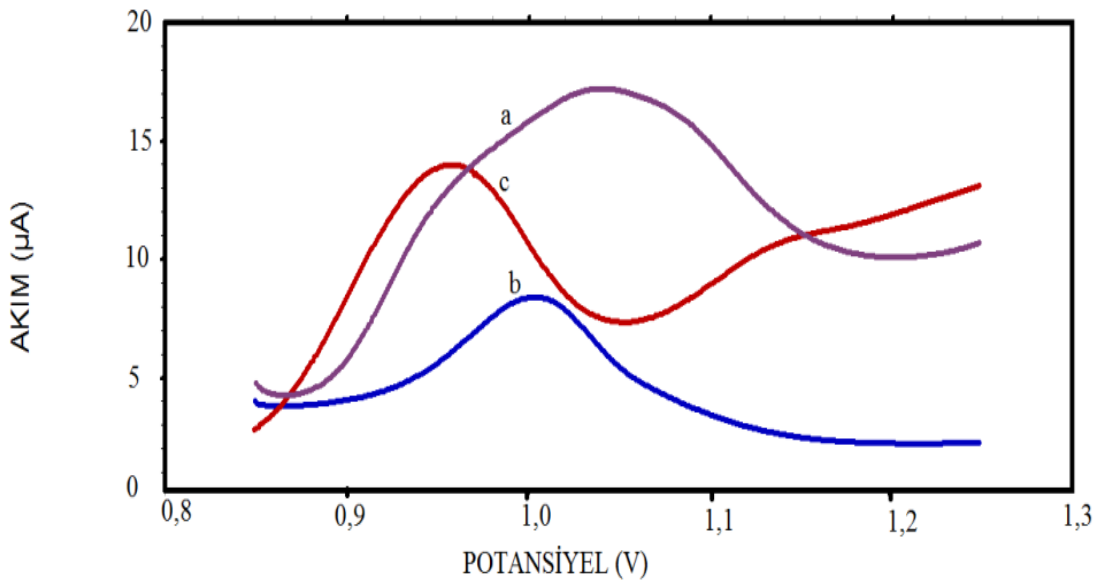
Şekil 4.22 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda $\text{pH} = 2,49 (\pm 0,05)$ 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.23 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda $\text{pH} = 4,45 (\pm 0,01)$ 'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



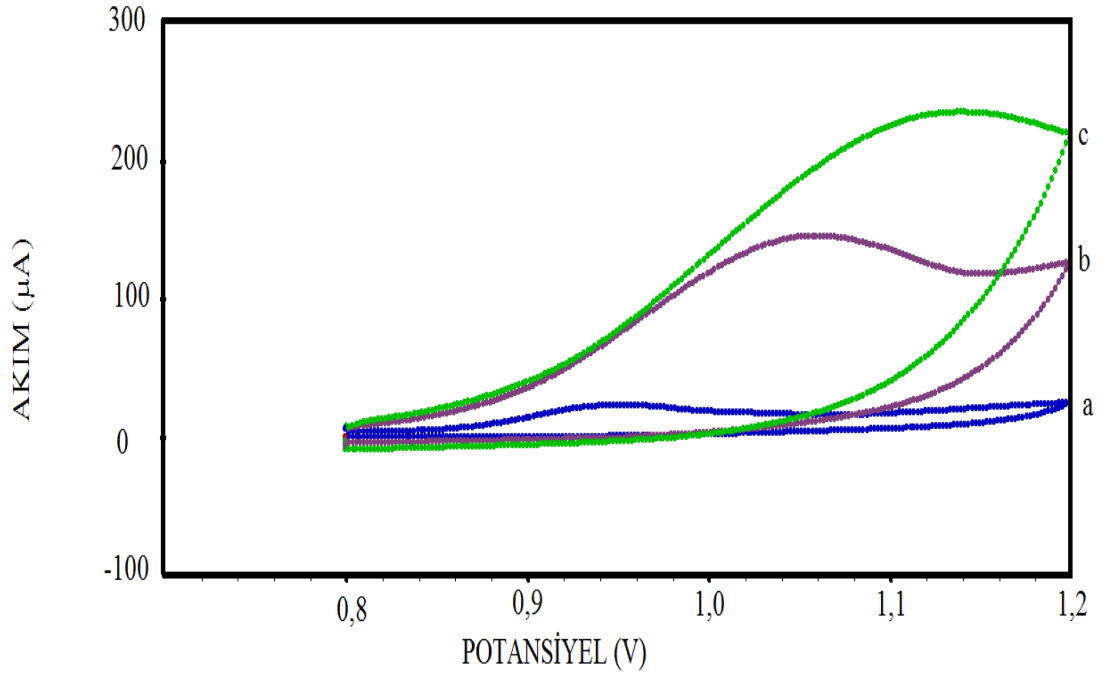
Şekil 4.24 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda pH= 6,45(\pm 0,04)'de DV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) tanık b) 1×10^{-3} SMX. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



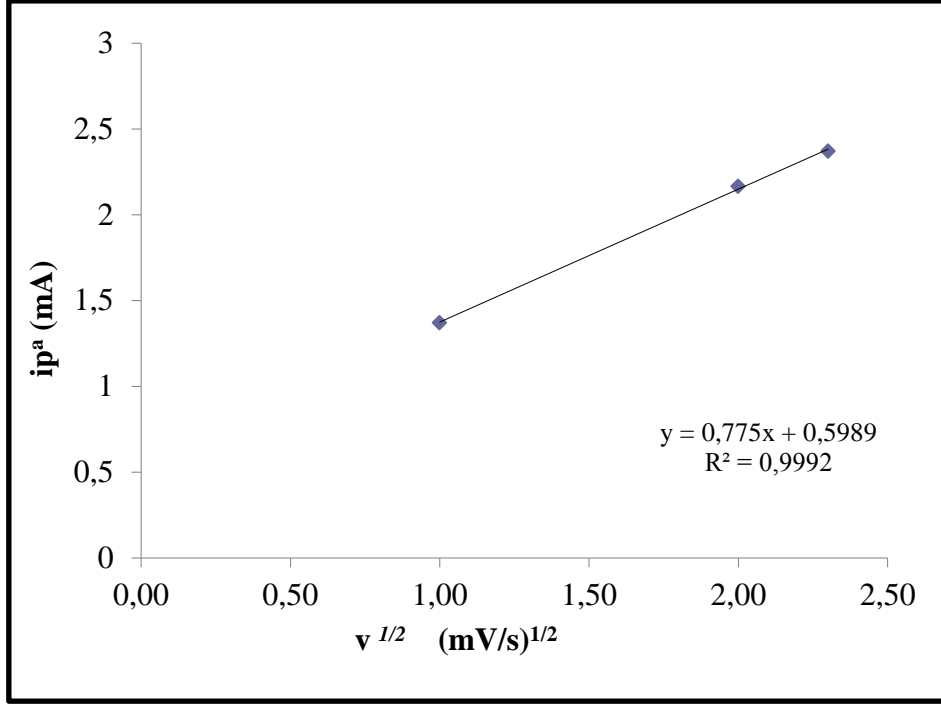
Şekil 4.25 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE'da BR tamponunda DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) pH= 2,49 (\pm 0,05) b) 4,45(\pm 0,01) c) 6,45(\pm 0,04). [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

4.2.4 Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE modifiye camı karbon elektrotta akım türünün belirlenmesi

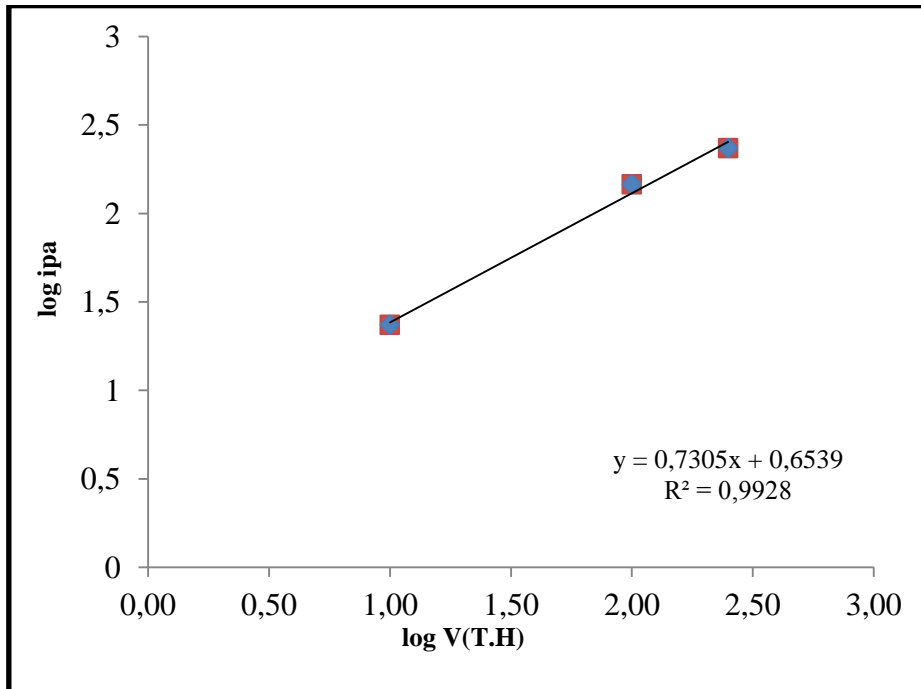
1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un 0,1 M fosfat tamponunda (pH=2,53) DV tekniği ile 10–200 mVs^{-1} tarama hızlarındaki voltamogramları alındı (Şekil 4.26). Pik akımına ve pik potansiyeline tarama hızının etkisi incelendi. Akımın difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını belirlemek için, $v^{1/2}$ - i_p^a ve $\log v$ - $\log i_p^a$ grafikleri çizildi. Grafiklerin eğimlerinden akımın adsorpsiyon kontrollü olduğu bulundu ve diğer çalışmalar buna göre yapılmıştır.



Şekil 4.26 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un p-ABSA/GCE-modifiye camı karbon elektrotta pH=2,53 'de 10–200 mV/s tarama hızı aralığındaki voltamogramları; a) 10, b) 100, c) 200 mV/s . [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrotta karşı].



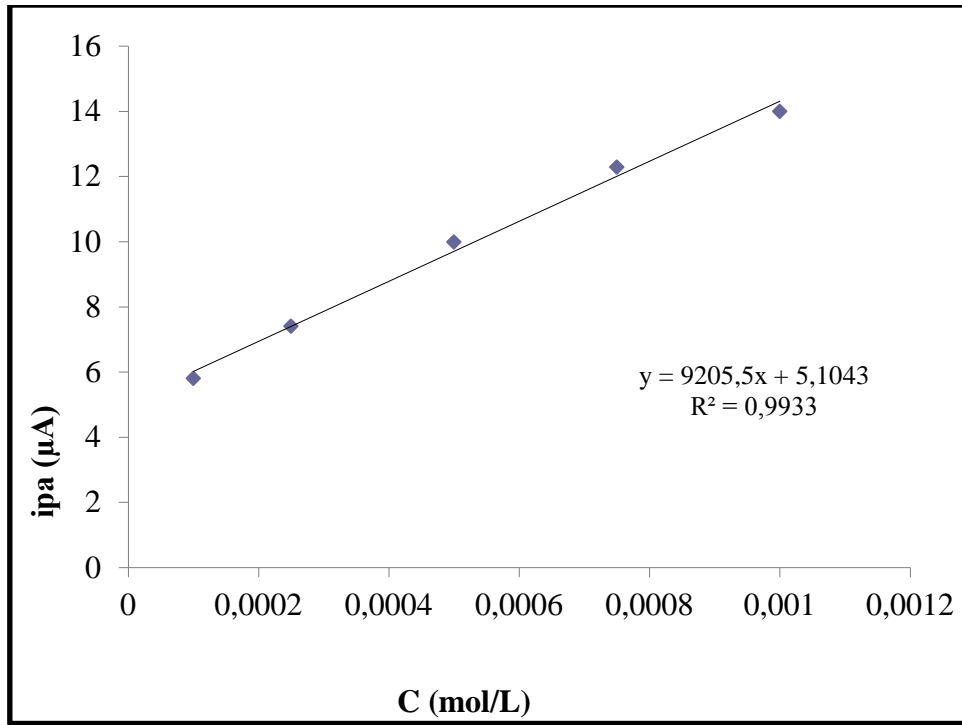
Şekil 4.27 1×10^{-3} M Sülfametoksazol' ün p-ABSA/GCE-modifiye elektrotta BR tamponunda (pH=2,59) 10–100–200 mV/s tarama hızı aralığındaki DV voltamogramında $v^{1/2}$ - i_p^a grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrotta karşı].



Şekil 4.28 1×10^{-3} M Sülfametoksazol' ün p-ABSA/GCE-modifiye camı karbon elektrotta BR tamponunda (pH=2,59) 10–100–200 mV/s tarama hızı aralığındaki $\log v$ - $\log i_p^a$ grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrotta karşı].

4.2.5 Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE modifiye camısı karbon elektrotta analitik derişim aralıının belirlenmesi

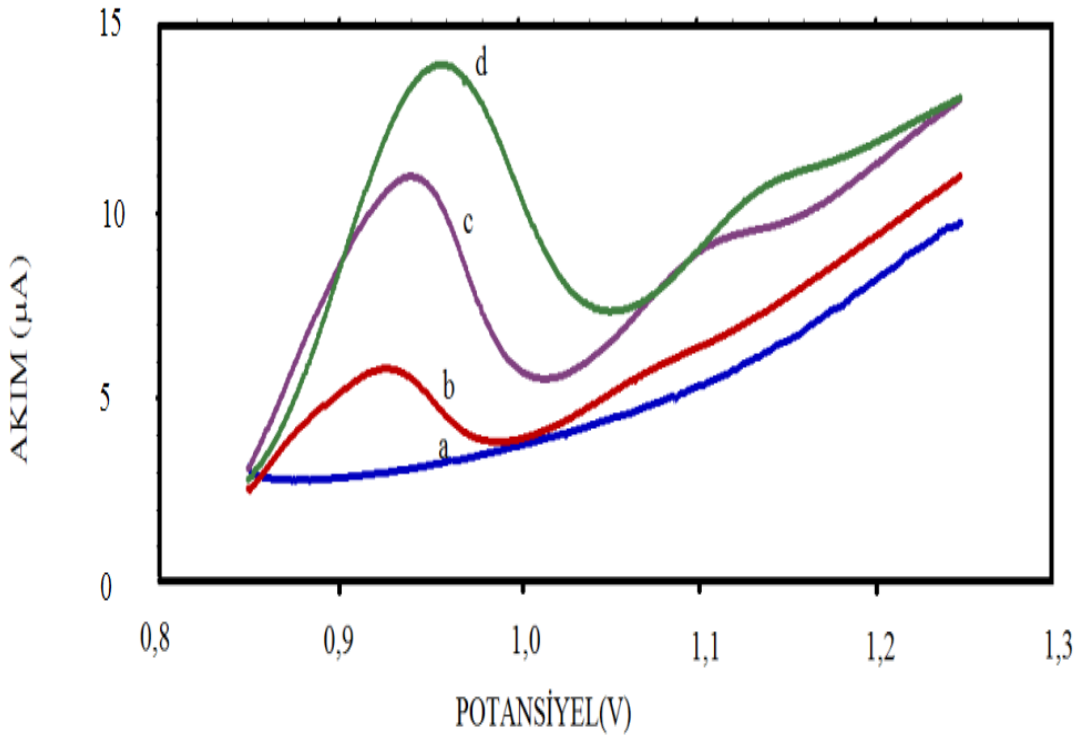
Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponundaki DPV tekniği ile voltamogramları alındı. Elde edilen derişim ve akım değerlerine göre doğrusallığın gözlendiği kalibrasyon grafiği çizilerek analitik derişim aralığı $4,1030 \times 10^{-5} - 1,3677 \times 10^{-4}$ M olarak belirlendi (Şekil 4.29). Bu derişim aralığında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.30' de görölmektedir. Kalibrasyon grafiğinden korelasyon katsayısı (r) ve eğim (m) bulundu (Çizelge 4.5).



Şekil 4.29 Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponundaki C-i_p grafiği. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrotta karşı].

Çizelge 4.5 Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE' da BR tamponundaki miktarının belirlenmesi için analitik tayin değişkenleri.

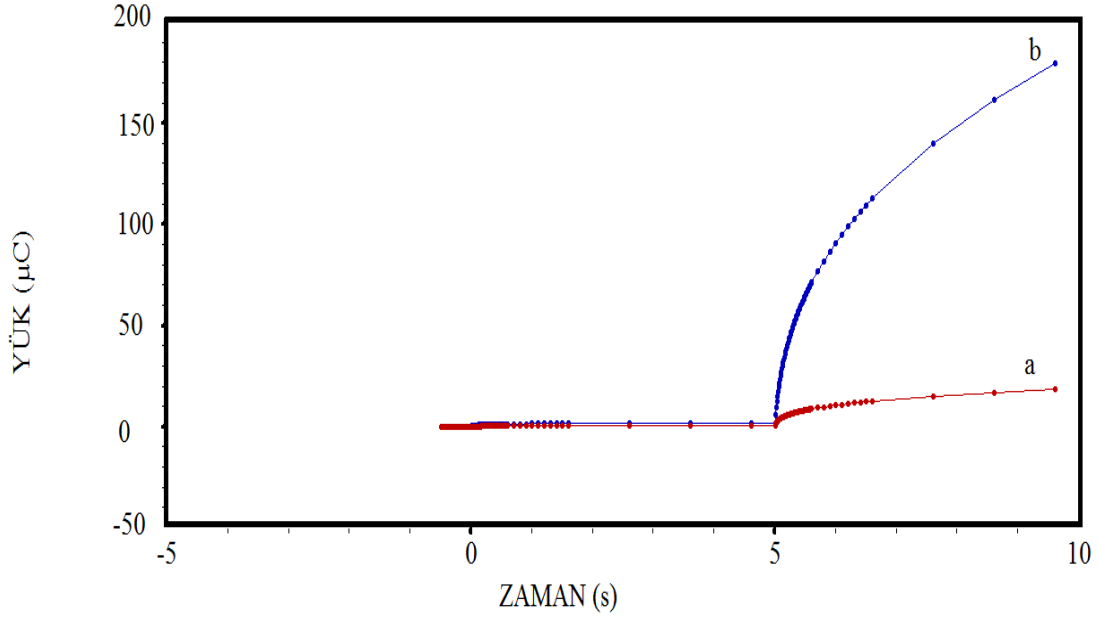
Değişkenler	Sonuçlar
Ölçülen Potansiyel (V)	0,93325
Derişim Aralığı (M)	$4,1030 \times 10^{-5} - 1,3677 \times 10^{-4}$
Eğim ($\mu\text{A M}^{-1}$)	9205,5
Kayma (μA)	5,1043
Ölçüm Sayısı, n	5
Korelasyon Katsayısı (r)	0,9933
Belirleme Sınırı, LOD (M)	$4,1030 \times 10^{-5}$
Kantitatif Tayin Sınırı, LOQ (M)	$1,3677 \times 10^{-4}$



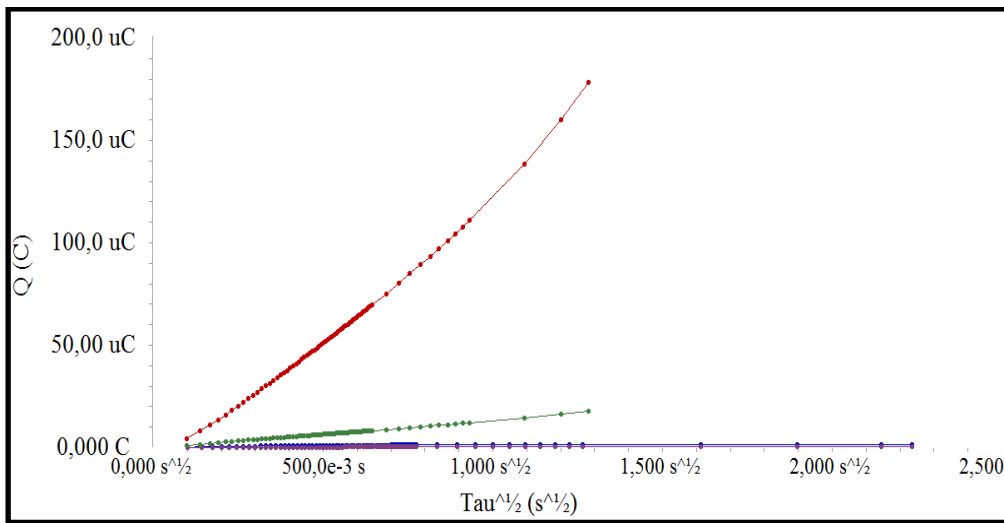
Şekil 4.30 Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 DPV tekniği ile derişim-pik akımı değişimi; a) tank b) 1×10^{-4} M c) 5×10^{-4} M d) 1×10^{-3} M. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrotta karşı].

4.3 Kronokulometri (CC) Sonuçları

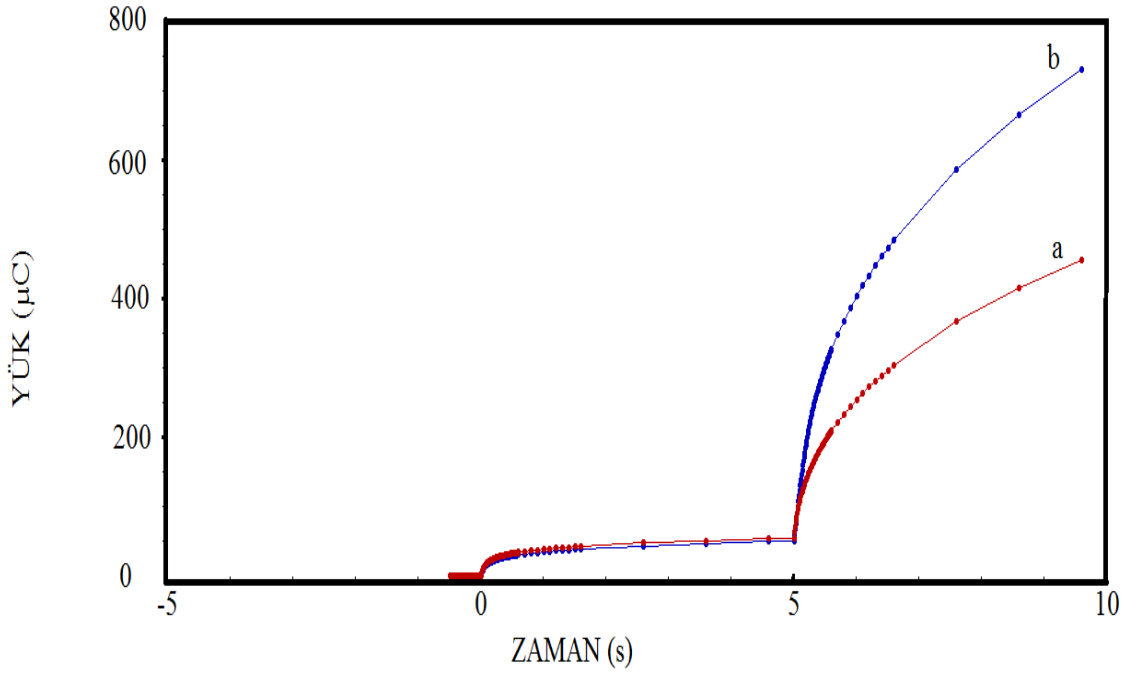
1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'de BR tamponunda pH=6,5 da CC tekniği ile yük – zaman değişimi Şekil 4.31-4.34 'da verilmektedir.



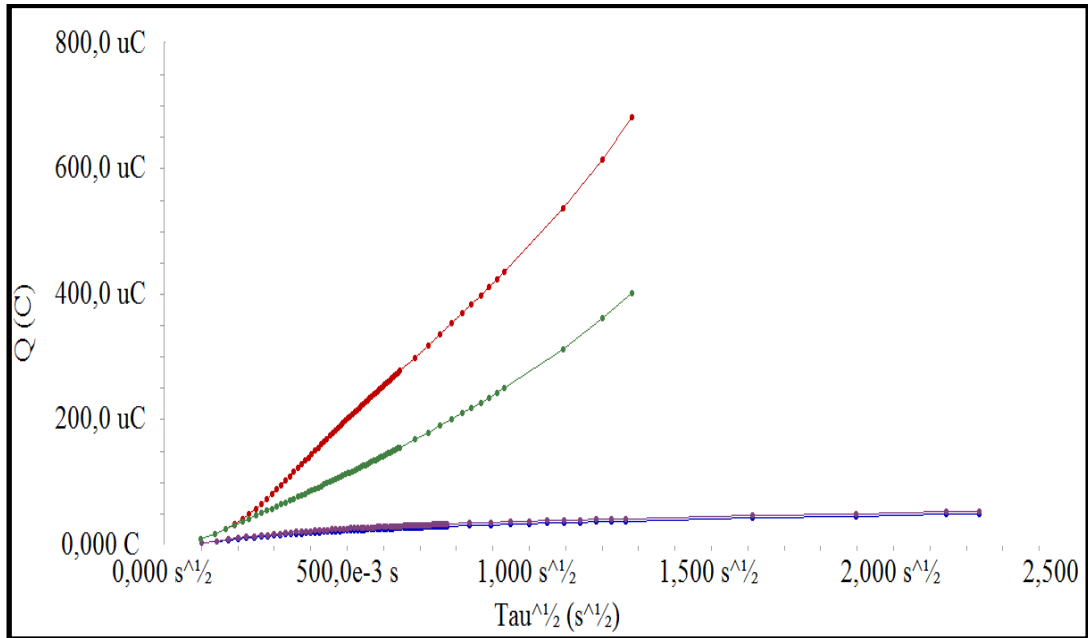
Şekil 4.31 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'de BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük – zaman değişimi. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.32 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'de BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük – zamanın karekökü değişimi. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



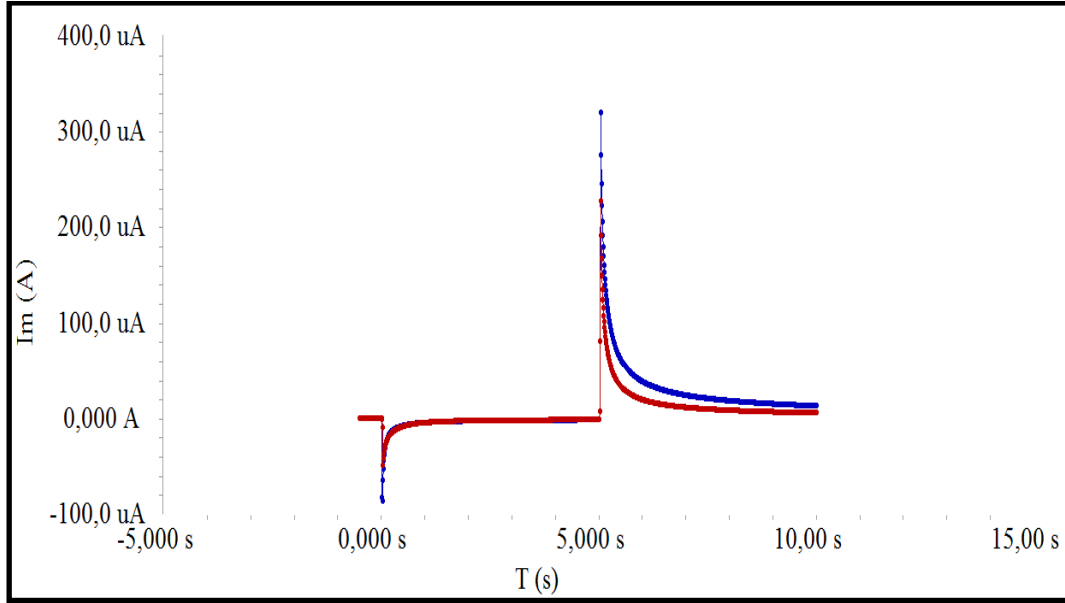
Şekil 4.33 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE-modifiye camı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük - zaman değişimi. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



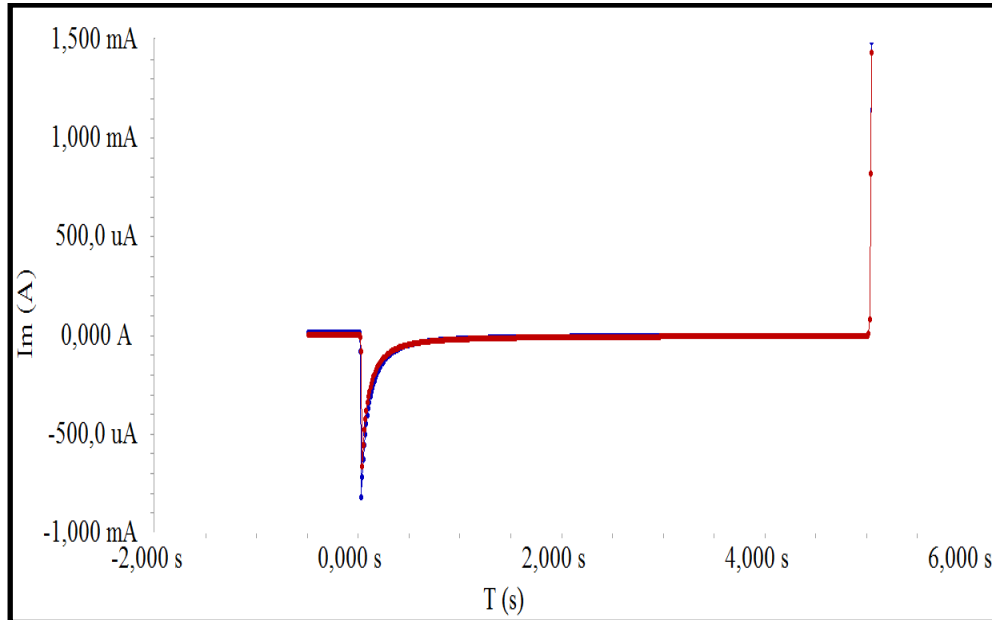
Şekil 4.34 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE-modifiye camı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 CC tekniği ile yük - zamanın karekökü değişimi. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

4.4 Kronoamperometri (CA) Sonuçları

1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'de BR tamponunda pH=6,5 'da CA tekniği ile akım-zaman değişimi Şekil 4.35- 4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.35 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün GCE'de BR tamponunda pH=6,5 'da CA tekniği ile akım-zaman değişimi. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.36 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'ün p-ABSA/GCE-modifiye camısı karbon elektrotta BR tamponunda pH=6,5 CA tekniği ile akım-zaman değişimi. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

Difüzyon katsayıları ise Çizelge 4.6 - 4.8 arasında 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'un 1:1v/v (AcN:Su) ortamında pH=2,58 4,51 ve 6,50 'de DV tekniği kullanarak Garrido'ya göre difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'un 1:1v/v (AcN : Su) ortamında pH=2,58'de DV tekniği kullanarak Garrido'ya göre difüzyon katsayıları

Tarama Hızı	T. Hızı	E_p^a	$i_{pa} \times 10^{-8}$	D_o	E_p^{a-} Epa/2	β	ks	$k_s \times 10^{-4}$
v (mV/s)	v (V/s)	(mV)	(A)	cm^2/s	(V)			
10	0,01	1139	191	7,8295E-06	0,5695	0,000412849	0,001101	11,0150
25	0,025	1137	449,5	6,9382E-06	0,5685	0,000413575	0,001641	16,4093
50	0,05	1149	308,8	8,18619E-07	0,5745	0,000409256	0,000793	7,9295
75	0,075	1159	602	1,38273E-06	0,5795	0,000405725	0,001257	12,5671
100	0,1	1147	824,9	1,46039E-06	0,5735	0,000409969	0,001499	14,9910
250	0,25	1173	1930	1,27909E-06	0,5865	0,000400882	0,002194	21,9356
500	0,5	1177	1229	1,29668E-07	0,5885	0,00039952	0,000986	9,8603
750	0,75	1179	2161	1,78178E-07	0,5895	0,000398842	0,001414	14,1442
1000	1	1193	4173	3,73735E-07	0,5965	0,000394162	0,002351	23,5147
*STD	$2,95 \times 10^{-6}$			Ort Dif. Kat.		$2,26557 \times 10^{-6}$		

Çizelge 4.7 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'un 1:1v/v (AcN : Su) ortamında pH=4,51'deki Garrido'ya göre difüzyon katsayısı hesaplaması

Tarama Hızı	T. Hızı	E_p^a	$i_{pa} \times 10^{-8}$	D_o	E_p^{a-} Epa/2	β	ks	$k_s \times 10^{-4}$
v (mV/s)	v (V/s)	(mV)	(A)	cm^2/s	(V)			
10	0,01	1065	110,9	2,63955E-06	0,5325	0,000441535	0,000661	6,6141
25	0,025	1067	251,1	2,16511E-06	0,5335	0,000440707	0,000946	9,4625
50	0,05	1079	342,3	1,00587E-06	0,5395	0,000435806	0,000907	9,0703
75	0,075	1079	633,3	1,53026E-06	0,5395	0,000435806	0,00137	13,7019
100	0,1	1075	865,6	1,60806E-06	0,5375	0,000437428	0,001625	16,2489
250	0,25	1085	1002	3,44765E-07	0,5425	0,000433396	0,001184	11,8412
500	0,5	1111	1083	1,0069E-07	0,5555	0,000423254	0,000894	8,9433
750	0,75	1101	2614	2,60709E-07	0,5505	0,000427098	0,00177	17,7049
1000	1	1131	3937	3,32658E-07	0,5655	0,000415769	0,002278	22,7848
*STD	$9,23 \times 10^{-7}$			Ort Dif. Kat.		$1,10974 \times 10^{-6}$		

Çizelge 4.8 1×10^{-4} M Sülfametoksazol'un 1:1v/v (AcN : Su) ortamında pH=6,50'deki Garrido'ya göre difüzyon katsayısı hesaplaması

Tarama Hızı	T. Hızı	E_p^a	$i_{pa} \times 10^{-8}$	D_o	E_p^{a-} $E_{pa}/2$	β	ks	$k_s \times 10^{-4}$
v (mV/s)	v (V/s)	(mV)	(A)	cm^2/s	(V)			
10	0,01	938,9	143,5	4,4E-06	0,46945	0,000501	0,000911	9,1149
25	0,025	950,8	165,1	9,4E-07	0,4754	0,000495	0,000659	6,5909
50	0,05	952,8	468	1,9E-06	0,4764	0,000494	0,00132	13,1969
75	0,075	956,9	464,9	8,2E-07	0,47845	0,000491	0,001068	10,6809
100	0,1	961	685,4	1E-06	0,4805	0,000489	0,001361	13,6080
250	0,25	970,8	597,7	1,2E-07	0,4854	0,000484	0,000747	7,4672
500	0,5	974,9	2186	4,1E-07	0,48745	0,000482	0,001927	19,2706
750	0,75	984,9	1769	1,2E-07	0,49245	0,000477	0,001267	12,6681
1000	1	1023	3732	3E-07	0,5115	0,00046	0,002271	22,7099
*STD		$1,35884 \times 10^{-6}$		Ort Dif. Kat.		$1,11 \times 10^{-6}$		

4.5 Nicholson Metodu

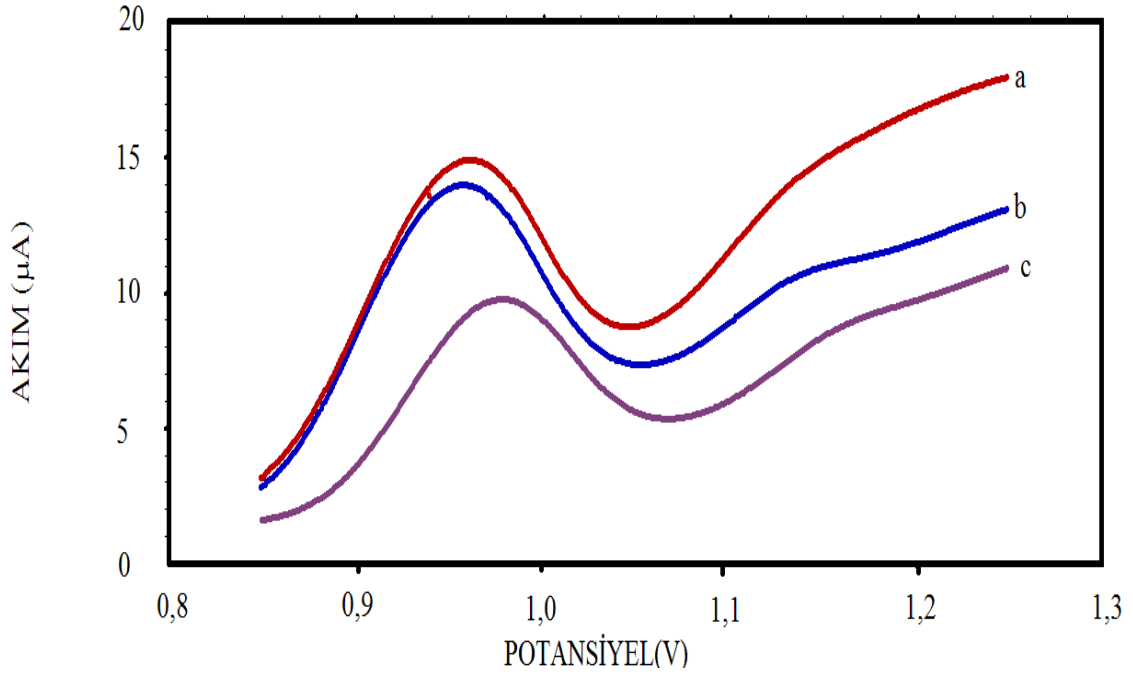
DV tekniği ile reaksiyon mekanizmasını belirlemek ve sonuçları değerlendirmek genellikle kolaydır. Ayrıca sistemin tersinirliği de kolay bir şekilde anlaşılır. Ancak elektrot yüzeyinde sürekli bir denge durumu gözleneceği için düşük tarama hızlarında DV metodu kinetik çalışmalara uygun değildir. Kinetik bilgilerin elde edilebilmesi için tarama hızının yeteri kadar yüksek olması gerekir. Yüksek tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın büyüklüğü standart hız sabitinin büyüklüğünün bir göstergesidir.

Elektron transferinin hız sabiti Nicholson metodu ile hesaplanabilir (Nicholson 1965). Değişik tarama hızlarındaki DV voltamogramlarından bulunan $\Delta E_p (=E_p^a - E_p^k)$ değerlerinden yararlanarak teorik çalışma grafiği yardımıyla ψ değerleri bulunur ve buradan ks değerleri hesaplanır.

Yaptığımız deneylerde elde ettiğimiz ΔE_p (katodik pik yok) ve ψ değerleri, çalışma grafiğinde belirtilen sınırlar içerisine girmediği için Nicholson Metodu ile ks hesaplaması yapılamamıştır.

4.6 Modifiye Elektrotun Kullanım Ömrünün Araştırılması

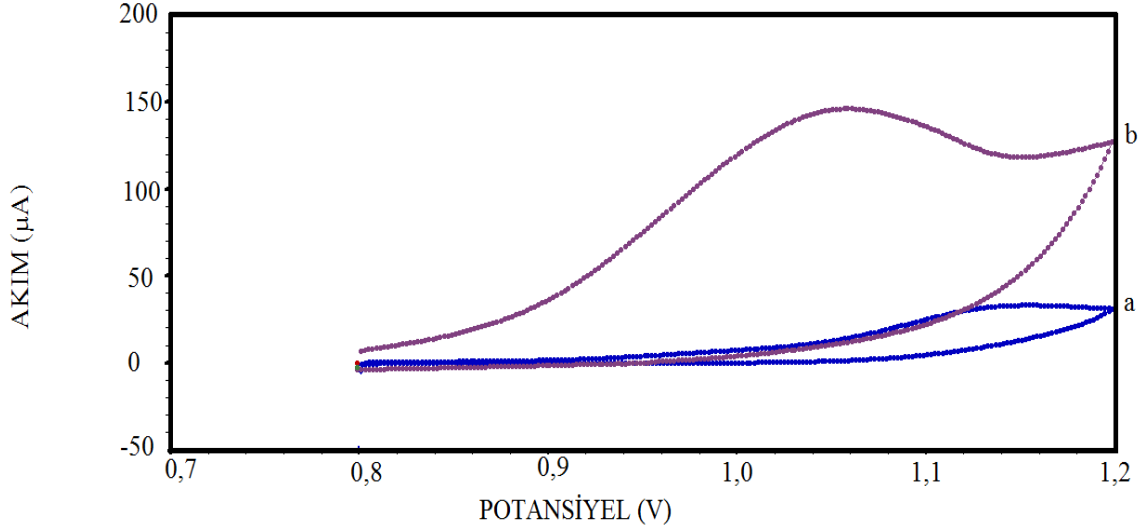
p-ABSA ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotun kullanım ömrünün belirlenmesi için hazırlanan modifiye elektrot, fosfat tamponunda belirli aralıklarla analiz edilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.37’de verilmiştir. Modifiye elektrotun kullanım ömrünün araştırılması modifikasyonun hemen ardından yapılan analiz ile 10. günde yapılan analiz sonucu arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Ancak 20. gün de yapılan analiz sonucunun ilk gündeki analiz sonucu arasında yaklaşık 5 mikroamperlik farkın olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmaya göre modifiye elektrotun uygun koşullar altındaki kullanım ömrünün yaklaşık 15 gün civarı olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.37).



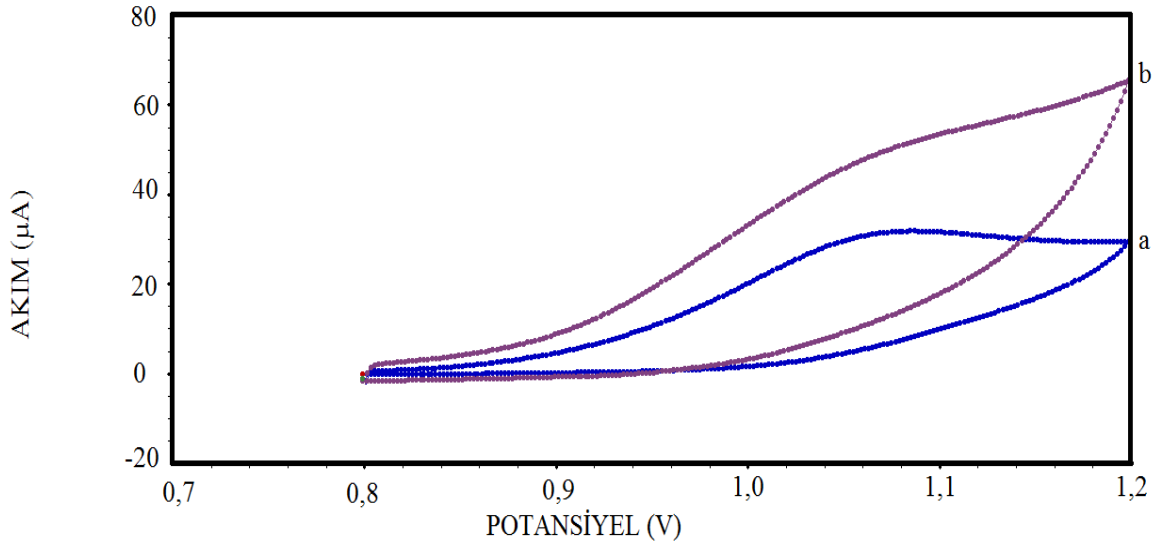
Şekil 4.37 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda $\text{pH} = 6,45 (\pm 0,04)$ 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) 1. gün b) 10. gün c) 20. Gün. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

4.7 SMX'in DV yöntemi ile GCE ve p-ABSA / GCE Karşılaştırılması

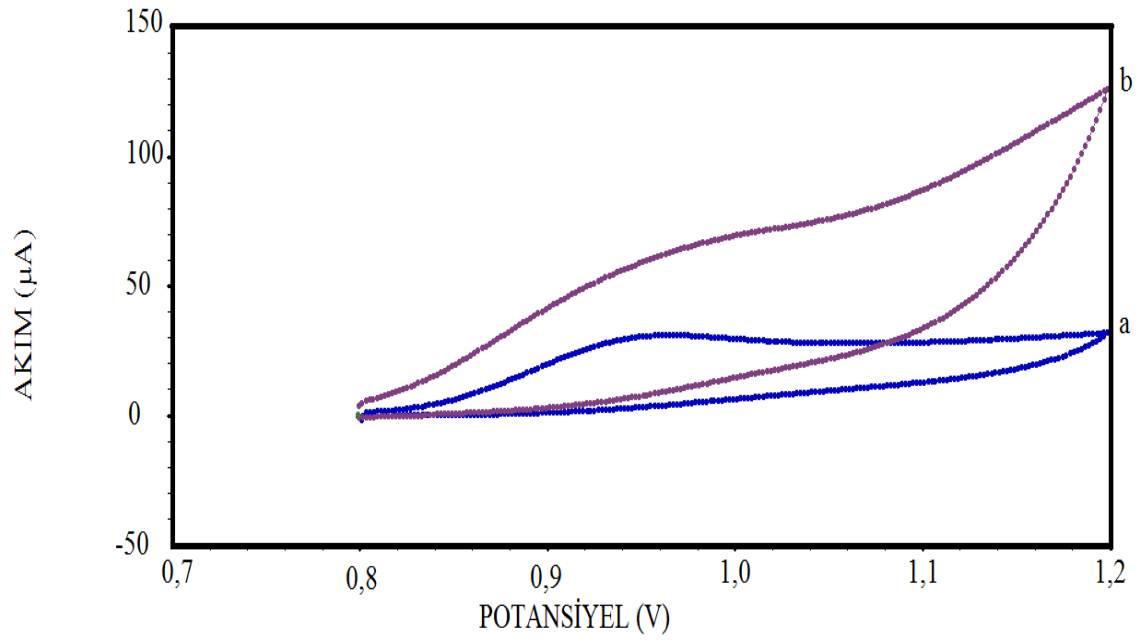
Değişik pH 'larda GCE ve P-ABSA / GCE ile alınan DV voltamogramları Şekil 4.38-4.40 arasında gösterilmiştir.



Şekil 4.38 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda pH= 2,49 (\pm 0,05) 'de DV ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) GCE b) p-ABSA/GCE. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



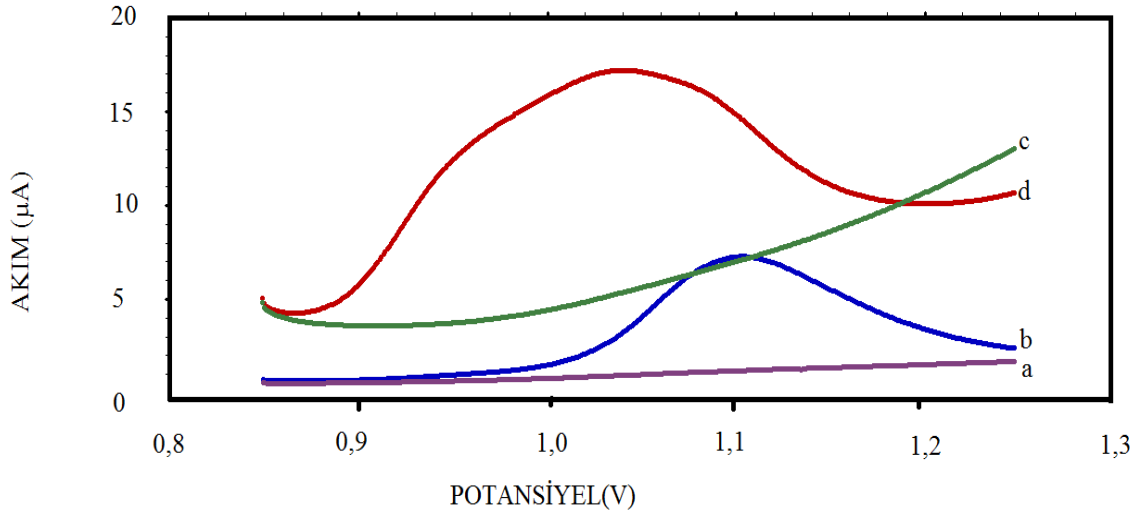
Şekil 4.39 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda pH= 4,45(\pm 0,01) 'de DV ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) GCE b) p-ABSA/GCE. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



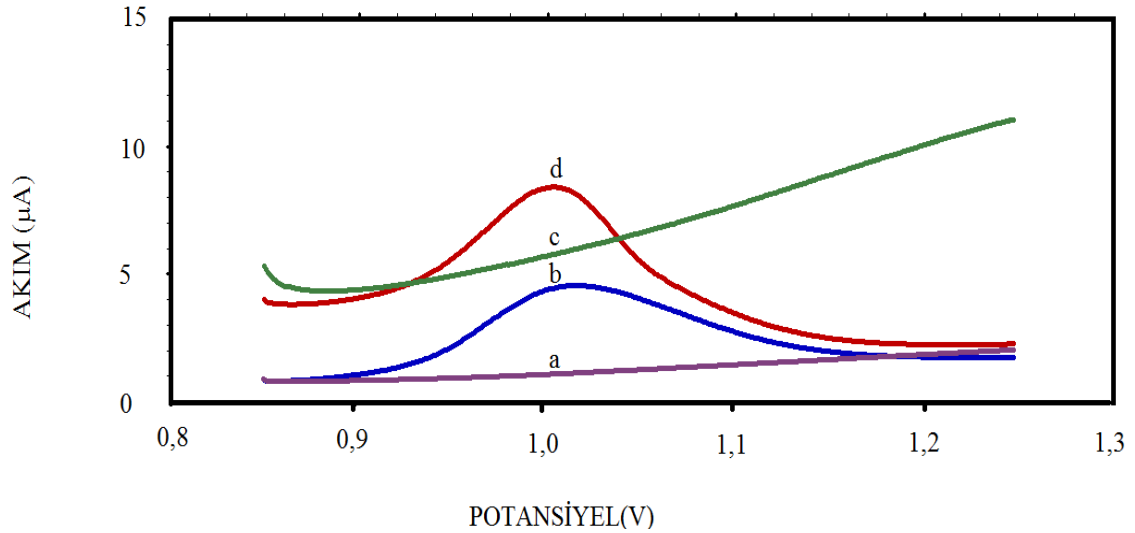
Şekil 4.40 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda pH= 6,45 (\pm 0,04) 'de DV ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) GCE b) p-ABSA/GCE. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

4.8 SMX'in DPV yöntemi ile GCE ve p-ABSA / GCE Karşılaştırılması

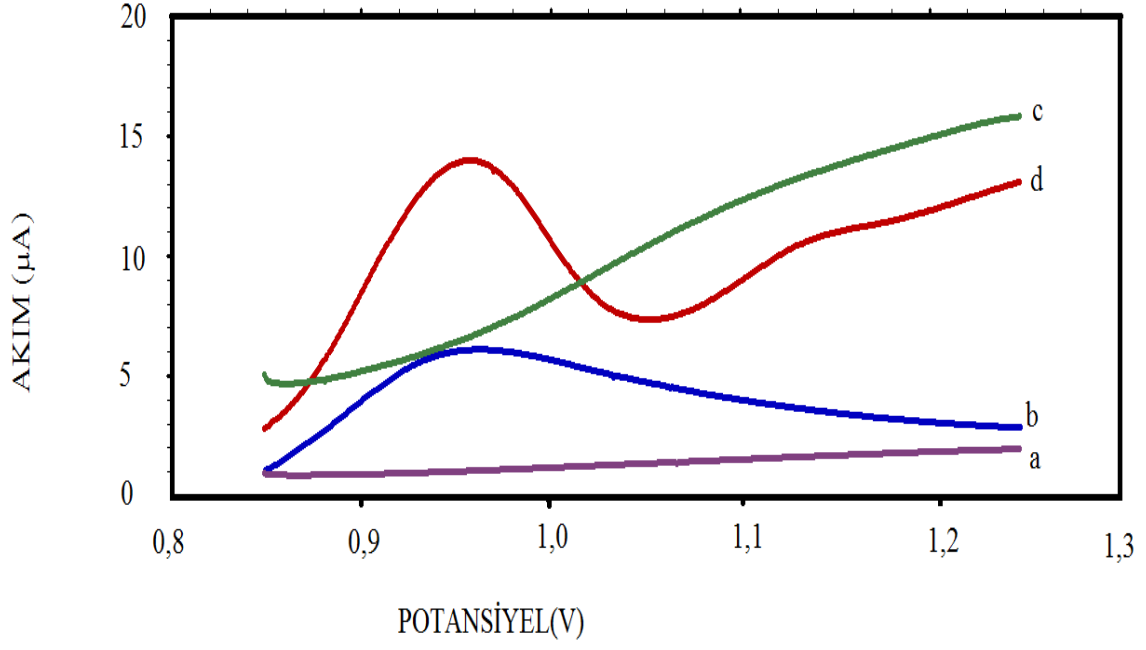
İlaç aktif maddelerin DPV yöntemi ile kantitatif tayininin daha hassas olduğu bilindiğinden SMX'in yalın ve modifiye elektrotun analiz sonuçları Şekil 4.41-Şekil 4.43' da verilmiştir.



Şekil 4.41 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda pH= 2,49 ($\pm 0,05$) 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık GCE b) GCE c) Tanık p-ABSA / GCE d) p-ABSA/GCE. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.42 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda pH= 4,45($\pm 0,01$) 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık GCE b) GCE c) Tanık p-ABSA / GCE d) p-ABSA/GCE. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].



Şekil 4.43 1×10^{-3} M Sülfametoksazol'un BR tamponunda pH= 6,45 ($\pm 0,04$) 'de DPV tekniği ile voltamogramlarının karşılaştırılması a) Tanık GCE b) GCE c) Tanık p-ABSA / GCE d) p-ABSA / GCE. [(1:1 v/v) ACN-Su ortamında, Ag/AgCl referans elektrota karşı].

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, sülfonamid türevi elektroaktif ilaç etken maddesi olan SMX' in elektrokimyasal davranışları diferansiyel puls ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile camısı karbon elektrot ve p-ABSA/GCE modifiye camısı karbon elektrot kullanılarak araştırılmıştır. Asidik, nötral ve bazik bölgede BR tamponunda alınan voltamogramlarda 0 - (+1,5 V) arasında yükseltgenme piki bulunmuştur. Gözlenen anodik pikin literatürde verildiği üzere maddelerin yapısında bulunan amin grubunun yükseltgenmesine ait olduğu öngörülmektedir. (Titus *et al.* 2002).

SMX'in her iki elektrot ile yapılan ölçümlerle analitik tayin değişkenleri hesaplanmıştır. Belirlenen analitik tayin değişkenleri (LOD, LOQ gibi) birbirine oldukça yakın olduğu bulunmuştur (GCE' de LOD: $9,04157 \times 10^{-5} \text{M}$ LOQ: $3,01386 \times 10^{-4} \text{M}$ p-ABSA/GCE' de LOD: $4,1030 \times 10^{-5} \text{M}$ LOQ: $1,3677 \times 10^{-4} \text{M}$). Değişik voltametrik yöntemler ile aynı derişimlerde ölçülen pik akımlarının hazırlanan p-ABSA/GCE modifiye camısı karbon elektrotta, camısı karbon elektrot ile ölçülen değerlerden 5 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buda SMX'e karşı polimerik yüzeyin daha elektroaktif olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. p-ABSA/GCE modifiye camısı karbon elektrodun SMX'in yükseltgenmesinde elektrokatalitik etki gösterdiği bulunmaktadır.

Pik potansiyellerinin pH'ye bağılı olarak daha düşük değerlere kaymaları, (pH= 2,59'da 1139 mV ; pH= 6,21'de 936,9 mV) proton derişiminin fazla olduğu ortamlarda indirgenmenin daha kolay, az olduğu ortamlarda ise daha zor olduğu anlamına gelir (Bard and Lund 1984). Bu türevlerin pik potansiyellerinin bu şekilde pH'ya bağılı olması elektrot reaksiyonunda proton transferinin yer aldığını göstermektedir (Riley and Watson 1987, Uçar vd. 2010).

SMX'in hem asidik hem de nötral bölgede 0,8- 1,3 V aralığında birer tane yükseltgenme piki gözlenmiştir. Ancak bazik bölgede (pH > 7) kantitatif tayinine uygun pikler elde edilememiştir. Bu sebepten dolayı çalışmalarımız pH 2-7 arasına yoğunlaştırılmıştır. SMX'in yükseltgenme dalgasına ait E_p -pH derişimi incelenerek pik potansiyellerinin pH ile deriştiğı gözlenmiştir.

SMX'in yükseltgenme piki yapıdaki primer amin (-NH₂-) grubundan indirgenme piki ise sülfonamid (-SO₂NH₂-) grubundan kaynaklanmaktadır (Titus *et al* 2002).

SMX'in yükseltgenmesine ait pik akımlarının belli bir değere kadar derişimla arttığı gözlenmiştir. Daha yüksek derişimlerde ise adsorpsiyon sebebiyle pik akımı belirli değerlerde sabitleşmiştir. SMX yükseltgenmesinde BR tamponunda pH=2-12 arasında 2 elektronlu bir anodik pik gözlenmekte ancak bu ortamda maddenin tayin edilebilir katodik piki gözlenmemiştir. SMX'in 2 elektronlu yükseltgenme pikinin primer amin grubundan, indirgenme pikinin ise sülfonamid grubuna ait olduğu Titus ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. SMX'de bu yükseltgenme piki artan pH ile daha küçük değerlere kaymaktadır.

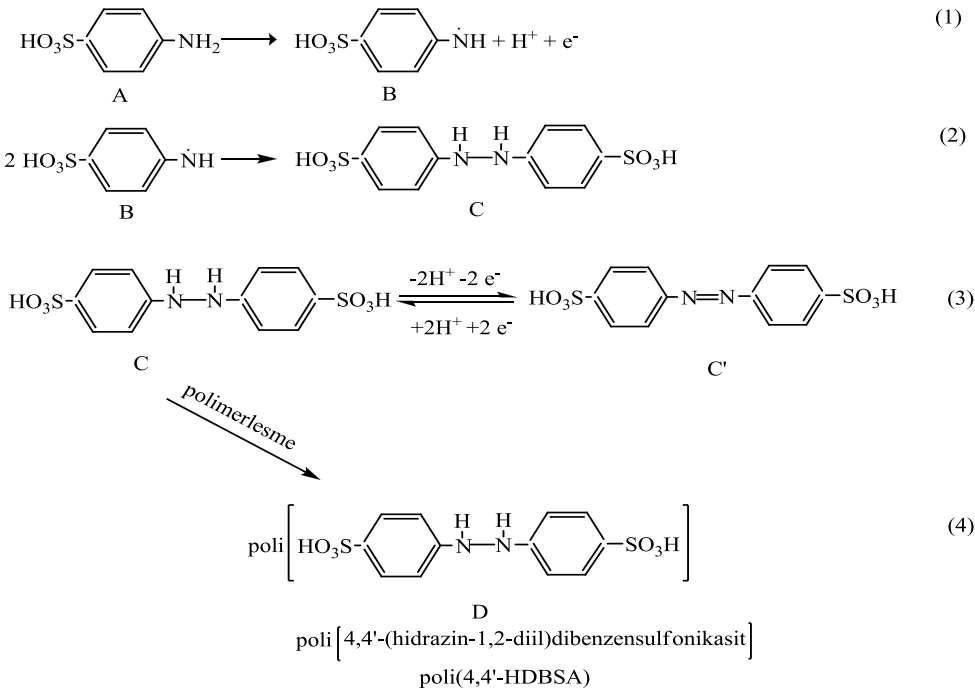
SMX asidik ve bazik ortamda log_v-log_i_p^a grafikleri Şekil 4.7, Şekil 4.9, ve Şekil 4.11'da verilmiştir. Bu grafiklerin eğimleri bütün türevler için 0,5'den büyüktür ve SMX yaklaşık 0,8 civarındadır. Bu sonuçlar SMX'in elektrot yüzeyinde adsorbe olduğunu ve adsorpsiyonun elektrot reaksiyonunu etkilediğini göstermektedir (Bard 1980, Gosser 1994, Uçar 2010).

SMX'in yükseltgenme pikinin p-ABSA/GCE' modifiye camısı karbon elektrotta daha düşük potansiyele kaydığı gözlenmiştir. Polimerik filmle kaplı GCE yüzey, elektron transferini kolaylaştırarak elektrokatalitik etki göstermesi nedeniyle hassasiyetin artmasını sağlamaktadır. Bu nedenle daha düşük potansiyelde(GCE'de pH= 2,5'de 1,127 V 31,00 µA ; p-ABSA/GCE' de 1,053V 145,9 µA) yüksek akım bulunmuştur.

Son yıllarda yapılan literatür taramasında SMX'in değişik elektrotlar ile tayininin yapıldığı saptanmıştır (Titus 2002, Issac and Kumar 2009, Sgobbi *et.al* 2016, Chasta and Goyal 2015). Ancak p-ABSA/GCE' -modifiye camısı karbon elektrot ile SMX tayini yapılmamıştır. Yapılan çalışma bu bakımdan özgünlük taşımaktadır. 4-amino benzen sülfonik asitle modifiye edilmiş GC elektrot kullanılarak son yıllarda bir çok maddenin analizinin yapıldığı bulunmuştur (Gholivand 2016, Yılmaz 2016, Xi 2016, Sadıkoğlu 2012, Li 2015). Aynı zamanda bu tür modifikasyon çalışmaları yapılarak

farklı ilaç etken maddelerinin de nicel analizine imkan verecek ve literatüre katkı sağlayacak niteliktedir.

Yapılan literatürdeki çeşitli çalışmaların değerlendirilmesi ile 4-aminobenzen sülfonik asit'in (p-ABSA) elektrot polimerizasyonuna ait mekanizma aşağıdaki gibi olacağı önerilmiştir (Huang vd. 2008, Sadıkoğlu vd 2012, Yılmaz 2016).



Şekil 5.1 2×10^{-3} M p-Aminobenzen sülfonik asitin GCE yüzeyine DV tekniği ile elektropolimerizasyonu için önerilen mekanizma (Yılmaz 2016).

p-Aminobenzen sülfonik asitin GCE yüzeyine kaplanması ile ilgili birbirini destekleyen iki farklı mekanizma önerisi literatürde bulunmaktadır. 1, 2 ve 3 numara ile gösterilen mekanizmalar Huang vd. (2008) tarafından önerilmiş olup diğer öneri ise 1, 2, 3 ve 4 mekanizmaları Yılmaz vd. (2016) tarafından önerilmiştir.

Yukarıda verilen mekanizmaya göre A bileşiği olan p-Aminobenzen sülfonik asit ilk olarak 1 elektron alarak amin radikali B'yi meydana getirir. İkinci aşamada iki tane amin radikali B'nin dimerleşmesi ile C bileşiği 4,4'-(hidrazin-1,2-diil)dibenzensülfonik asit oluşur. Bu bileşik C-C şeklinde tautomerik formda bulunur. Üçüncü aşamada ise C bileşiğinin polimerleşmesi ile D bileşiği poli[4,4'-(hidrazin-1,2-diil)dibenzensülfonik

asit] meydana gelir. D ile gösterilen bu bileşik poli(p-ABSA) veya poli(4,4'-HDBSA) olarak kısaltılır. Oluşan polimer camı elektrot yüzeyine DV tekniği ile kaplanır (Yılmaz 2016).

Sonuç olarak p-Aminobenzen sülfonik asit ile kaplanmış GC elektrot SMX'in tayininde elektrokatalitik etki göstermiştir. Elde edilen modifiye elektrot SMX'in hassas ve duyarlı tayinine olanak sağlamıştır. Ayrıca modifiye elektrot kolay rejenere edilebilir kararlı bir yapıya sahiptir. Modifiye GC elektrot, yaklaşık pH=2-7 aralığında ilaç numunesi içindeki SMX'in analizini DV, DPV teknikleri ile yapılabileceği tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Akay, C. ve Özkan, S.A. (2002). Simultaneous LC determination of trimethoprim and sulphamethoxazole in pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **30**: 1207-1213.
- Akkaya, S. (2012) 1-((E/Z)-{4-(3-metil-3-fenilsiklobutil)-1,3-tiyazol-2-il]imino}metil)-2-naftol ve Cu (II), Ni(II), Co(II) Komplekslerinin camsı karbon elektrot kullanarak elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi , Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Anson, F.C. (1966) Innovations in the Study of Adsorbed Reactants by Chronocoulometry. *Analytical Chemistry*, **38**: 54-57.
- Arvand, M., Ansari, R. and Heydari, L. (2011). Electrocatalytic oxidation and differential pulse voltammetric determination of sulfamethoxazole using carbon nanotube paste electrode. *Materials Science and Engineering*, **C 31**: 1819–1825.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Application*, 2nd edition, John Wiley and Sons inc. New York, USA.
- Carapuç, H. M., Cabral, D.J. and Rocha, L.S. (2005). Adsorptive stripping voltammetry of trimethoprim: Mechanistic studies and application to the fast determination in pharmaceutical suspensions. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **38**: 364–369.
- Chasta, H. and Goyal, R. N. (2015). A Simple and Sensitive Poly-1,5-Diaminonaphthalene Modified Sensor for the Determination of Sulfamethoxazole in Biological Samples. *Electroanalysis*, **27**: 1229-1237.
- Ghoreishi, S.M., Behpour, M., Khoobi, A. and Moghadam, Z. (2013). Electrochemistry Determination of trace amounts of Sulfamethizole using a multi-walled Carbon nanotube modified electrode: Application of experimental design in Voltammetric studies. *Analytical Letters*, **46**: 323–339.
- Gündüz T. (2005). *Enstümental Analiz*, Gazi Kitap Evi, Ankara.

- Huang, F., Guiying, J., Yang, L. And Kong, J. (2008). Electrochemical behaviour of gold, silver, platinum and palladium on the glassy carbon electrode modified by chitosan and its application. *Talanta*, **47**: 1099-1106.
- Issac, S and Kumar, KG. (2009). Voltammetric determination of sulfamethoxazole at a multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon sensor and its application studies. *Drug Testing and Analysis* , **1**: 7-8.
- Jin G., Zhang Y. and Cheng W. (2005). Poly(p-Aminobenzene Sulfonic Acid)-Modified Glassy Carbon Electrode for Simultaneous of Dopamine and Ascorbic Acid. *Sensors and Actuators B*, **107**: 528-534.
- Klingler, R.J. and Kochi, J.K. (1981). Electron-Transfer Kinetics from Cyclic Voltammetry. Quantitative Description of Electrochemical Reversibility. *Journal of Physical Chemistry*, **85**: 1731-1741.
- Laviron, E. (1979). General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **101**: 19-28.
- Li, L.B., Luo, J.H., Luo , H.Q. and Li, N.B. (2015). A novel conducting poly(p-aminobenzene sulphonic acid)-based electrochemical sensor for sensitive determination of Sudan I and its application for detection in food stuffs. *Food Chemistry*, **173**: 594-599.
- Majidi, M. R, Jouyban, A. and Zeynali, K.A. (2006). Voltammetric behavior and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **589**: 32–37.
- Nicholson, R.S. (1965). Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics . *Analytical Chemistry*, **37**: 1351-1355.

- Özcan, L., Şahin, M. and Şahin, Y. (2008). Electrochemical Preparation of a Molecularly Imprinted Polypyrrole-modified Pencil Graphite Electrode for Determination of Ascorbic Acid. *Sensors*, **8**: 5792-5805; DOI: 10.3390/s8095792.
- Özcan, L. and Şahin, Y. (2007). Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode. *Sensors and Actuators B*, **127**: 362–369.
- Özkorucuklu, S. P., Şahin, Y. and Alsancak, G. (2008). Voltammetric Behaviour of Sulfamethoxazole on Electropolymerized-Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole. *Sensors*, **8**: 8463-8478; DOI: 10.3390/s 8128463.
- Preechaworapun, A., Chuanuwatanakul, S., Einaga, Y., Grudpan, K., Motomizu, S. and Chailapakul, O. (2006) . Electroanalysis of sulfonamides by flow injection system/high-performance liquid chromatography coupled with amperometric detection using boron-doped diamond electrode. *Talanta*, **68**: 1726–1731.
- Sadikoğlu, M. (2005). Camsı Karbon ve Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Bazı Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sadikoglu, M., Taskin, G., Demirtas, F.G., Selvi, B. and Barut ,M. (2012). Voltammetric Determination of Uric Acid on Poly(p-Aminobenzene Sulfonic Acid)-Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, **7**: 11550 – 11557.
- Sağlıkoğlu, G. (2011). Nitroimidazol Türevi Antibakteriyel Etkili İlaç Aktif Maddelerinin Dozaj Formlarından Modifiye ve Modifiye Edilmemiş Elektrotlarda Voltammetrik Teknikler İle Kantitatif Analizi. Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü ,Çanakkale.
- Silva, H., Pacheco, J. G., Magalhaes, J. MCS, Viswanathan, S. and Matos, C.D. (2014). MIP-graphene-modified glassy carbon electrode for the determination of trimethoprim. *Biosensors and Bioelectronics*, **52**: 56–61.

- Souza, C.D., Braga, O.C., Vieira, I.C. and Spinelli, A. (2008). Electroanalytical determination of sulfadiazine and sulfamethoxazole in pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode. *Sensors and Actuators B*, **135**: 66–73.
- Tasdemir, İ.H. (2011). Hipertansiyon tedavisinde kullanılan bazı ilaçlardaki etken maddelerin tayini için elektrokimyasal yöntemlerin geliştirilmesi ve analitik uygulamaları. Doktora Tezi , Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tata, N. R. ,Sarada, B.V. , Tryk, D.A. and Fujishima, A. (2000). Electroanalytical study of sulfa drugs at diamond electrodes and their determination by HPLC with amperometric detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **491**: 175–181.
- Titus, A.M. ,Msagati, J. and Catherine, N. (2002). Voltammetric detection of sulfonamides at a poly(3-methylthiophene) electrode. *Talanta*, **58**: 605-610.
- Uçar, M. (1998). Bazı Dimetilaminoazobenzen ve Metoksiazobenzen Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Uçar, M., Polat, K., Aksu, M. L. and Ünver, H. (2004). Electrochemical reduction of 1-[[4-Halophenyl]imino]methyl]-2-naphthols in aprotic media. *Analytical Sciences* **20 (8)**: 1179-1183.
- Uçar, M., Solak, A.O. and Menek, N. (2002). Electrochemical Behavior of 2'-Halogenated Derivatives of *N,N*-Dimethyl-4-aminoazobenzene at Mercury Electrode. *Analytical Sciences* **18 (9)**: 997-1002.
- Wang, J. (2000). Analytical Electrochemistry, John Wiley and Sons Inc. New York, USA.
- Xi, L., Zhang, D. , Wanga F., Huang, Z. and Ni,T. (2016). Layer-by-layer assembly of poly(p-aminobenzene sulfonic acid)/quaternary amine functionalized carbon nanotube/p-aminobenzene sulfonic acid composite film on glassy carbon electrode for the determination of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **767**: 91–99.

Yılmaz, S. (2008). Analitik Voltametri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yayınları, Çanakkale.

Yılmaz, S., Bas, Z., Sadikoglu, M., Yagmur, S. and Saglikoglu, G. (2016). Sensitive Voltammetric Determination of Paracetamol on Poly(4-Aminobenzene Sulfonic Acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, **11** : 6244 – 6255.

İNTERNET KAYNAKLARI

<http://www.wikipedi.org/wiki/sulfametoksazol>

01.08.2016

<http://www.ilackongresi.org/>

11.02.2014

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dilek MENGÜ

Doğum Yeri : Afyonkarahisar

Doğum Tarihi : 25.07.1980

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : Afyon Anadolu Öğretmen Anadolu Lisesi (1998)

Lisans : Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı (2003)

Çalıştığı Kurum / Kurumlar ve Yıl:

2011-2014: Urfa Anadolu Lisesi (Şanlıurfa- Merkez)

2014-2017: Hacı Süleyman Selek Çok Programlı Anadolu Lisesi (Afyonkarahisar-İscehisar).

2017-.....: Battal Aygün Anadolu Lisesi (Afyonkarahisar- İscehisar).