

**T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**TENOFOVİR DİSOPROKSİL FUMARAT'IN CAMSI KARBON VE
POLİ(p-AMİNOBENZENSÜLFONİK ASİT)-MODİFİYE CAMSI
KARBON ELEKTROTLARDA ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

SEHER EYÜBOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DANIŞMAN
PROF. DR. YELİZ KARAMAN**

SİNOP 2025

TEZ KABUL

SEHER EYÜBOĞLU tarafından hazırlanan **TENOFOVİR DİSOPROKSİL FUMARAT'IN CAMSI KARBON VE POLİ(p-AMİNOBENZENSÜLFONİK ASİT)-MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTLARDA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ** başlıklı bu çalışma 21.07.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Necati MENEK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Fen Fakültesi

İmza

**Üye
(Danışman)**

Prof. Dr. Yeliz KARAMAN
Sinop Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi

İmza

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Seher MERAL
Sinop Üniversitesi / Boyabat Meslek Yüksekokulu

İmza

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Onur Şahin

.....

ETİK BEYANI

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

Seher EYÜBOĞLU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TENOFOVİR DİSOPROKSİL FUMARAT'IN CAMSI KARBON VE POLİ(p-AMİNOBENZENSÜLFONİK ASİT)-MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROTLARDA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

SEHER EYÜBOĞLU

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. YELİZ KARAMAN

Tenofovir disoproksil fumarat (TDF), HIV virüsü etkilerinin kontrol altına alınması amacıyla kullanılan antiretroviral ilaçlar sınıfındadır. Bu çalışmada ilaç etken maddelerinin analizinin yapılması için dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) teknikleri kullanılmıştır. Voltametrizde kullanılan çalışma elektrotunun sınırlılıklarından dolayı elektrot yüzeyi yarı iletken polimerler ile modifiye edilerek hem seçicilikleri hem de duyarlılıkları artırılmaktadır. Çalışmada camsı karbon elektrot (GCE) 2×10^{-3} M p-aminobenzen-sülfonik asit (p-ABSA) içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,0) elektropolimerizasyon tekniği ile -1,5 V ve +2,5 V potansiyel aralığında 100 mVs^{-1} tarama hızında 5 döngü alınarak ince film tabakası halinde kaplanmıştır. Daha sonra fosfat tamponunda (pH 7,0) -1,0 V ve +1,0 V aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile 3 döngü alınarak modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

TDF'nin elektrokimyasal davranışını belirlemek amacıyla asetat tamponu, fosfat tamponu ve Britton-Robinson (BR) tamponu destek elektrolit olarak seçilmiştir. Çalışma öncesinde ortamdaki 300 s süreyle azot gazı geçirilmiştir. Çalışmalarda geri taramada anodik pik gözlenmemesi reaksiyonun tersinmez olduğunu göstermiştir. Pik akımları ve pik potansiyellerinin pH ile değişimleri GCE ve modifiye GCE'de CV, SWV ve DPV teknikleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda analitik koşullar asetat tamponu pH 4,0 civarı olarak belirlenmiştir. Modifiye GCE'de pik potansiyelleri daha pozitif değerlere kayarken, pik akımlarının da arttığı gözlenmiştir. Tüm değerlendirmeler dikkate alındığında poli(p-ABSA)-modifiye camsı karbon elektrot kullanımının tenofovir disoproksil fumarat ilaç etken maddesinin analizi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Tenofovir disoproksil fumarat, camsı karbon elektrot, voltametri

Temmuz 2025, 147 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TENOFVIR DISOPROXIL FUMARATE ON GLASSY CARBON AND POLY(P-AMINOBENZENESULFONIC ACID)-MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES

SEHER EYÜBOĞLU

**SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

SUPERVISOR: PROF. DR. YELİZ KARAMAN

Tenofovir disoproxil fumarate (TDF) is an antiretroviral drug used to control the effects of the HIV virus. In this study, cyclic voltammetry (CV), square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques were used to analyse active pharmaceutical ingredients. Due to the limitations of the working electrode used in voltammetry, the electrode surface was modified with semiconducting polymers to increase both selectivity and sensitivity. In the study, a glassy carbon electrode (GCE) was coated with a thin film layer using the electropolymerisation technique in a 0.1 M phosphate buffer (pH 7.0) containing 2×10^{-3} M p-aminobenzenesulfonic acid (p-ABSA) at a scan rate of 100 mVs^{-1} over a potential range of -1.5 V to +2.5 V for 5 cycles. Then, the modification process was carried out by taking 3 cycles with cyclic voltammetry technique in the range of -1.0 V and +1.0 V in phosphate buffer (pH 7.0). Acetate buffer, phosphate buffer, and Britton-Robinson (BR) buffer were selected as supporting electrolytes to determine the electrochemical behaviour of TDF. Prior to the study, nitrogen gas was passed through the medium for 300 seconds. The absence of an anodic peak in the reverse scan in the studies indicated that the reaction was irreversible. The changes of peak currents and peak potentials with pH were compared on GCE and modified GCE using CV, SWV and DPV techniques. Based on the obtained data, the analytical conditions were determined to be around pH 4 in acetate buffer. It was observed that on the modified GCE, peak potentials shifted to positive values, while peak currents increased. Considering all evaluations, it was concluded that the use of poly(p-ABSA)-modified glassy carbon electrode is suitable for the analysis of the active drug substance tenofovir disoproxil fumarate.

KEYWORDS: Tenofovir disoproxil fumarate, glassy carbon electrode, voltammetry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni destekleyen, ilgi ve sabrını benden esirgemeyen, her koşulda benimle birlikte çözüm üretmeye çalışan değerli danışman hocam Prof. Dr. Yeliz KARAMAN'a en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeleriyle tez sürecimin her aşamasına katkılar sunan, deney çalışmalarımı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında yapmamı ve her türlü laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı kıymetli hocam Prof. Dr. Necati MENEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yaşadığım teknik zorluklarda bilgi ve donanımlarıyla her zaman yanımda olan, değerli zamanını ve ilgisini ayıran kıymetli hocalarım Prof. Dr. Saim TOPÇU ve Dr. Öğr. Üyesi Okan UÇARLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deney çalışmalarımda kullandığım ilaç etken maddesinin teminini sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Selehattin YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman danışabildiğim, bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen kıymetli meslektaşım İbrahim Sarper KARAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başlamama öncülük eden, yorulduğumda motivasyon konuşmalarıyla beni destekleyen sevgili arkadaşım Öğr. Gör. Melek ŞARDAĞ KARABULUT'a ve bu süreçte beni yalnız bırakmayan sevgili öğrencim Buse KARADENİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecinde emeği geçen, teknik destek sağlayan değerli müdürüm ve arkadaşlarıma bana göstermiş oldukları sabırdan dolayı minnettarım.

Bu süreçte sabır ve anlayışıyla her zaman yanımda olan sevgili eşim Orkun EYÜBOĞLU ve biricik kızım Yağmur Duru EYÜBOĞLU'na teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Seher EYÜBOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ KABUL	ii
ETİK BEYANI.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Elektrokimya	3
2.1.1 Faraday yasaları.....	3
2.2. Elektroanalitik Yöntemler	3
2.2.1. Voltametri	4
2.2.1.1. Bozunma potansiyeli.....	6
2.2.1.2. Yarı dalga potansiyeli	6
2.2.1.3. Limit (Sınır) akım	7
2.2.1.4. Artık akım.....	7
2.2.1.5. Difüzyon akımı	8
2.2.1.6. Göç akımı	8
2.2.1.7. Çalışma elektrotu	8
2.2.1.8. Referans elektrot.....	10
2.2.1.9. Yardımcı elektrot	11
2.2.1.10. Destek elektrolit.....	11
2.2.1.11. Azot gazı.....	11
2.2.1.12. Sıcaklık etkisi	12
2.2.2. Cottrell ve Ilkovic denklemi.....	12
2.2.3. Voltametrizde kullanılan akım türleri	14
2.2.3.1. Faradaik akım	14

2.2.3.2. Difüzyon akımı	14
2.2.3.3. Göç akımı	15
2.2.3.4. Kinetik akım	15
2.2.3.5. Katalitik akım	16
2.2.3.6. Adsorpsiyon akımı	16
2.2.3.7. Kapasitif akım	16
2.2.4. Elektrolit ortamı.....	17
2.2.4.1. pH etkisi	17
2.2.4.2. Çözücü etkisi	18
2.2.4.3. Organik bileşiklerin voltametrik analizi.....	18
2.2.5. Tersinir reaksiyonlar	19
2.2.6. Tersinmez reaksiyonlar	22
2.3. Voltametrik Teknikler	23
2.3.1. Puls voltametrik teknikler	24
2.3.1.1. Normal puls voltametrisi (NPV).....	24
2.3.1.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)	25
2.3.1.3 Kare dalga voltametrisi (SWV)	26
2.3.2. Potansiyel tarama teknikleri.....	28
2.3.2.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	28
2.4. İletken Polimerler	29
2.4.1. İletken polimerlerde sentez yöntemi.....	30
2.4.2. İletken polimerlerin kullanım alanı	31
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	33
3.1. Tenofovir Disoprosil Fumarat ile Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar	33
4. MATERYAL VE METOT	49
4.1. Çalışmada Kullanılan İlaç Etken Maddesi.....	49
4.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler.....	49
4.3. Çözelti Ortamı ve Hazırlanması	49
4.4. Kullanılan Cihazlar	50
4.5. Kullanılan Yöntemler	51
4.6. Deneysel Koşullar	51
4.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	51
4.6.2. Kare dalga voltametrisi (SWV)	52
4.6.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)	52
5. DENEYSEL BULGULAR.....	53

5.1. Poli (p-ABSA)-Modifiye Camsı Karbon Elektrotun Hazırlanması	53
5.2. Asetat Tamponu Ortamında Yapılan Çalışmalar	55
5.2.1. Modifiye edilmemiş GCE ile yapılan çalışmalar	55
5.2.2. Modifiye edilmiş GCE ile yapılan çalışmalar	61
5.3. Fosfat Tamponu Ortamında Yapılan Çalışmalar	67
5.3.1. Modifiye edilmemiş GCE ile yapılan çalışmalar	67
5.3.2. Modifiye edilmiş GCE ile yapılan çalışmalar	73
5.4. BR Tamponu Ortamında Yapılan Çalışmalar	79
5.4.1. Modifiye edilmemiş GCE ile yapılan çalışmalar	79
5.4.2. Modifiye edilmiş GCE ile yapılan çalışmalar	85
5.5. Optimum Koşulların Belirlenmesi	91
5.6. Tarama Hızı Çalışmaları	100
5.7. TDF'nin Analitik Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi	108
5.8. Analitik Uygulamalar.....	113
6. TARTIŞMA.....	114
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	118
KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	124

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2. 1	Cıva, karbon ve platin elektrotun su ve diğer çözücülerdeki potansiyel aralığı.....	9
Tablo 5.1	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	55
Tablo 5.2	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	57
Tablo 5.3	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	59
Tablo 5.4	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	61
Tablo 5.5	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	63
Tablo 5.6	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri. ...	65
Tablo 5.7	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	67
Tablo 5.8	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	69
Tablo 5.9	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	71

Tablo 5.10	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	73
Tablo 5.11	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	75
Tablo 5.12	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri. ...	77
Tablo 5.13	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	80
Tablo 5.14	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	82
Tablo 5.15	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	84
Tablo 5.16	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	86
Tablo 5.17	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	88
Tablo 5.18	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.	90
Tablo 5.19	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında GCE ve modifiye GCE ile farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	101
Tablo 5.20	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında GCE ve modifiye GCE ile farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Tenofovir disoproksil fumarat (TDF).....	1
Şekil 2.1 Voltametrde uyarma sinyalleri	4
Şekil 2.2 Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	5
Şekil 2.3 Voltametrde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	6
Şekil 2.4 $E_{1/2}$ 'nin teğet çizme metoduyla belirlenmesi	7
Şekil 2.5 Doygun kalomel referans elektrot çeşitleri.....	10
Şekil 2.6 Ag /AgCl referans elektrot çeşitleri	11
Şekil 2.7 Tersinir reaksiyon için CV voltamogramı	19
Şekil 2.8 (—) tersinir ve (...) tersinmez reaksiyonlar için voltametrik dalgalar	20
Şekil 2.9 Farklı tarama hızlarında tersinir bir tepkime için CV voltamogramları a) v, b) 10v, c) 50v ve d) 100v (v, tarama hızı)	21
Şekil 2.10 Geri döndürülemez (tersinmez) bir tepkime için farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, (c) 4 V/s ve d) 13 V/s	22
Şekil 2.11 Pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi	23
Şekil 2.12 Normal puls voltametrisinde puls şekli.....	24
Şekil 2.13 Akım-zaman grafikleri	25
Şekil 2.14 a) DPV potansiyel-zaman b) Çift tabaka akımı-zaman c) Faradaik akım- zaman d) Toplam akım-zaman ilişkileri	26
Şekil 2.15 SWV için potansiyel-zaman değişimi	27
Şekil 2.16 SWV voltamogramı.....	27
Şekil 2.17 Dönüşümlü voltametri için potansiyel-zaman ilişkisi.....	28
Şekil 2.18 Tersinir bir tepkime için CV voltamogramı.....	29
Şekil 2.19 İletkenliğin maddelerin enerji bantlarına göre sınıflandırılması	30
Şekil 4.1 Tenofovir disoproksil fumarat'ın (TDF) yapısı	49
Şekil 4.2 Metrohm marka 757 VA Computrace model voltametrik analiz cihazı ve voltametrik hücre	51
Şekil 5.1 para-aminobenzen-sülfonik asit'in (p-ABSA) yapısı.....	53
Şekil 5.2 p-ABSA'nın GCE'de önerilen elektrokimyasal polimerizasyonu.....	53

Şekil 5.3	p-ABSA'nın GCE üzerine elektropolimerizasyonunun CV voltamogramı (5 döngü)	54
Şekil 5.4	Poli(p-aminobenzen-sülfonik asit)-modifiye GCE'ye ait modifikasyon işleminin CV voltamogramı (3 döngü)	54
Şekil 5.5	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 5,2 ve d) pH 5,7 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)	55
Şekil 5.6	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s, GCE).....	56
Şekil 5.7	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s, GCE).....	56
Şekil 5.8	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7 d) pH 5,2 ve e) pH 5,7 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v = 4$ mV/s, GCE)	57
Şekil 5.9	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)	58
Şekil 5.10	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)	58
Şekil 5.11	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 5,2 ve d) pH 5,7 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)	59
Şekil 5.12	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s, GCE).....	60
Şekil 5.13	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s, GCE).....	60

Şekil 5.14	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7, d) pH 5,2 ve e) pH 5,7 değerlerinde modifiye GCE ile elde edilen CV voltamogramları ($v=100$ mV/s).....	61
Şekil 5.15	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v= 100$ mV/s).....	62
Şekil 5.16	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v= 100$ mV/s).....	62
Şekil 5.17	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7 ve d) pH 5,2 değerlerinde modifiye GCE ile elde edilen DPV voltamogramları ($v= 4$ mV/s).....	63
Şekil 5.18	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s).....	64
Şekil 5.19	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s)	64
Şekil 5.20	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7, d) pH 5,2 ve e) pH 5,7 değerlerinde modifiye GCE ile elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s)	65
Şekil 5.21	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v= 100$ mV/s)	66
Şekil 5.22	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v= 100$ mV/s)	66
Şekil 5.23	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun a) pH 6,0 ve b) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v= 100$ mV/s, GCE)	67
Şekil 5.24	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v= 100$ mV/s, GCE).....	68

Şekil 5.25	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s, GCE).....	68
Şekil 5.26	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun a) pH 6,0, b) pH 6,5, c) pH 7,0 ve d) pH 7,5 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s, GCE).....	69
Şekil 5.27	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s, GCE)	70
Şekil 5.28	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s, GCE)	70
Şekil 5.29	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun a) pH 6,0, b) pH 6,5, c) pH 7,0, d) pH 7,5 ve e) pH 8,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s, GCE).....	71
Şekil 5.30	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v=100$ mV/s, GCE).....	72
Şekil 5.31	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v=100$ mV/s, GCE).....	72
Şekil 5.32	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun modifiye GCE ile a) pH 6,0 ve b) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v=100$ mV/s).....	73
Şekil 5.33	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s).....	74
Şekil 5.34	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s).....	74
Şekil 5.35	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunda modifiye GCE ile a) pH 6,5, b) pH 7,0, c) pH 7,5 ve d) pH 8,0 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)	75

Şekil 5.36	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s).....	76
Şekil 5.37	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)	76
Şekil 5.38	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunda modifiye GCE ile a) pH 6,0, b) pH 6,5, c) pH 7,0 ve d) pH 8,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s)	77
Şekil 5.39	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v=100$ mV/s)	78
Şekil 5.40	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v=100$ mV/s)	78
Şekil 5.41	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0, f) pH 7,0 ve g) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v=100$ mV/s, GCE).....	79
Şekil 5.42	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s, GCE).....	80
Şekil 5.43	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s, GCE).....	81
Şekil 5.44	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0 d) pH 5,0 e) pH 6,0 f) pH 7,0 ve g) pH 8,0 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v=100$ mV/s, GCE).....	81
Şekil 5.45	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s, GCE)	82
Şekil 5.46	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s, GCE).....	83

Şekil 5.47	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0 d) pH 5,0 e) pH 6,0 f) pH 7,0 ve g) pH 8,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s, GCE).....	83
Şekil 5.48	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v= 100$ mV/s, GCE).....	84
Şekil 5.49	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v= 100$ mV/s, GCE).....	85
Şekil 5.50	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun modifiye GCE ile a) pH 3,0, b) pH 4,0, c) pH 5,0, d) pH 6,0 ve e) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v=100$ mV/s)	85
Şekil 5.51	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v= 100$ mV/s).....	86
Şekil 5.52	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v= 100$ mV/s).....	87
Şekil 5.53	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun modifiye GCE ile a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0 ve f) pH 7,0 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v=100$ mV/s).....	87
Şekil 5.54	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s).....	88
Şekil 5.55	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s)	89
Şekil 5.56	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun modifiye GCE ile a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0 ve f) pH 7,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s)	89
Şekil 5.57	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v= 100$ mV/s)	90

Şekil 5.58	10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s)	91
Şekil 5.59	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s).....	92
Şekil 5.60	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s).....	92
Şekil 5.61	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen DPV voltamogramları ($v = 4$ mV/s).....	93
Şekil 5.62	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen DPV voltamogramları ($v = 4$ mV/s).....	93
Şekil 5.63	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen SWV voltamogramları ($v = 100$ mV/s).....	94
Şekil 5.64	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen SWV voltamogramları ($v = 100$ mV/s).....	94
Şekil 5.65	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v = 100$ mV/s).....	95
Şekil 5.66	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (DPV, $v = 4$ mV/s)	95
Şekil 5.67	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (SWV, $v = 100$ mV/s)	96
Şekil 5.68	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v = 100$ mV/s).....	96

Şekil 5.69	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (DPV, $v = 4$ mV/s)	97
Şekil 5.70	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (SWV, $v = 100$ mV/s).....	97
Şekil 5.71	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde GCE ve modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v = 100$ mV/s).....	98
Şekil 5.72	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat, 0,1 M fosfat ve 0,04 M BR tamponlarının farklı pH değerlerinde GCE ve modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v = 100$ mV/s)	98
Şekil 5.73	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda GCE ile farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) elde edilen CV voltamogramları.....	100
Şekil 5.74	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) elde edilen CV voltamogramları.....	100
Şekil 5.75	10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) asetat tamponu pH 3,7’de a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızı ile değişimleri	102
Şekil 5.76	10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) asetat tamponu pH 3,7’de a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimleri	102
Şekil 5.77	10^{-4} M TDF’nin asetat tamponu pH 3,7’de GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen $\log v - \log I$ grafiği.....	103
Şekil 5.78	10^{-4} M TDF’nin asetat tamponu pH 3,7’de modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen $\log v - \log I$ grafiği	103
Şekil 5.79	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 4,2 asetat tamponunda GCE ile farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) elde edilen CV voltamogramları.....	104
Şekil 5.80	10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 4,2 asetat tamponunda modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında ($v = 5-1000$ mV/s) elde edilen CV voltamogramları.....	104

Şekil 5.81	10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) asetat tamponu pH4,2’de a) GCE b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızı ile değişimleri.....	106
Şekil 5.82	10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v= 5-1000$ mV/s) asetat tamponu pH 4,2’de a) GCE b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimleri.....	106
Şekil 5.83	10^{-4} M TDF’nin asetat tamponu pH 4,2’de GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen logv-logI grafiği.....	107
Şekil 5.84	10^{-4} M TDF’nin asetat tamponu pH 4,2’de modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen logv-logI grafiği	107
Şekil 5.85	0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda farklı TDF konsantrasyonlarında: a) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, b) $3,0 \cdot 10^{-5}$ M, c) $4,8 \cdot 10^{-5}$ M, d) $6,5 \cdot 10^{-5}$ M, e) $8,3 \cdot 10^{-5}$ M ve f) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M elde edilen CV voltamogramları ($v= 100$ mV/s, GCE).....	108
Şekil 5.86	TDF’nin 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda $1,0 \cdot 10^{-5}$ M- $1,0 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında elde edilen kalibrasyon grafiği (CV, $v= 100$ mV/s, GCE)	108
Şekil 5.87	0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda modifiye GCE ile farklı TDF konsantrasyonlarında: a) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, b) $3,0 \cdot 10^{-5}$ M, c) $4,8 \cdot 10^{-5}$ M, d) $6,5 \cdot 10^{-5}$ M, e) $8,3 \cdot 10^{-5}$ M ve f) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M elde edilen CV voltamogramları ($v= 100$ mV/s)	109
Şekil 5.88	TDF’nin 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda modifiye GCE ile $1 \cdot 10^{-5}$ M- $1 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında elde edilen kalibrasyon grafiği (CV, $v= 100$ mV/s)	109
Şekil 5.89	TDF’nin 0,1 M, pH 3,7 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (DPV, $v= 4$ mV/s).....	110
Şekil 5.90	TDF’nin 0,1 M, pH 3,7 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (SWV, $v= 100$ mV/s).....	110
Şekil 5.91	TDF’nin 0,1 M, pH 4,2 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (CV, $v= 100$ mV/s)	111

Şekil 5.92	TDF'nin 0,1 M, pH 4,2 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (DPV, $v = 4 \text{ mV/s}$).....	111
Şekil 5.93	TDF'nin 0,1 M, pH 4,2 olan asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (SWV, $v = 100 \text{ mV/s}$).....	112
Şekil 5.94	$4,8 \cdot 10^{-5}$ TDF içeren 0,1 M pH 4,2 asetat tamponunda a) GCE b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen CV voltamogramı ($v = 100 \text{ mV/s}$)	113



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	: Amper
C	: Konsantrasyon
E	: Elektrot Potansiyeli
E_{1/2}	: Yarı Dalga Potansiyeli
E_{çe}	: Çalışma Elektrotunun Potansiyeli
E°	: Standart Elektrot Potansiyeli
F	: Faraday Sabiti
I	: Akım
I_d	: Difüzyon Akımı
M	: Molarite
R²	: Korelasyon Belirleme Katsayısı
T	: Mutlak Sıcaklık (Kelvin)
t	: Zaman
V	: Volt
α	: Elektron Transfer Katsayısı Sabiti
ν	: Tarama Hızı

Kısaltmalar

ADSV	: Adsorptif Sıyırma
CV	: Dönüşümlü Voltametri
CD-4	: Beyaz Kan Hücresi
CPE	: Karbon Pasta Elektrot
DKE	: Doygun Kalomel Elektrot
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
ETV	: Entekavir
EDASP	: Etilendiamin Sülfonamid Polimer Reçinesi
EDS	: Enerji Dağıtıcı X Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FDA	: Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
GO/GCE	: Grafen Oksit Yüzey Modifikasyonu
Gr	: Grafen
HIV	: İnsan İmmün Yetmezlik Virüsü
HMDE	: Asılı Cıva Damla Elektrotu
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
ISE	: İyon Seçici Elektrot
LAM	: Lamivudin
LOD	: Tayin Sınırı
LOQ	: Kantitatif Tayin Sınırı
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
MIP	: Moleküler Baskılanmış Polimer
NIP	: Baskılanmış Polimer

NPV	: Normal Puls Voltametrisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	: Ekran Baskılı Elektrot
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
TDF	: Tenofovir Disoproksil Fumarat
TNF	: Tenofovir
p-ABSA	: Para-aminobenzen-sülfonik Asit
PGE	: Kalem Grafit Elektrot
PVC	: Polivinil Klorür
XRD	: X-Işını Kırınım Deseni
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

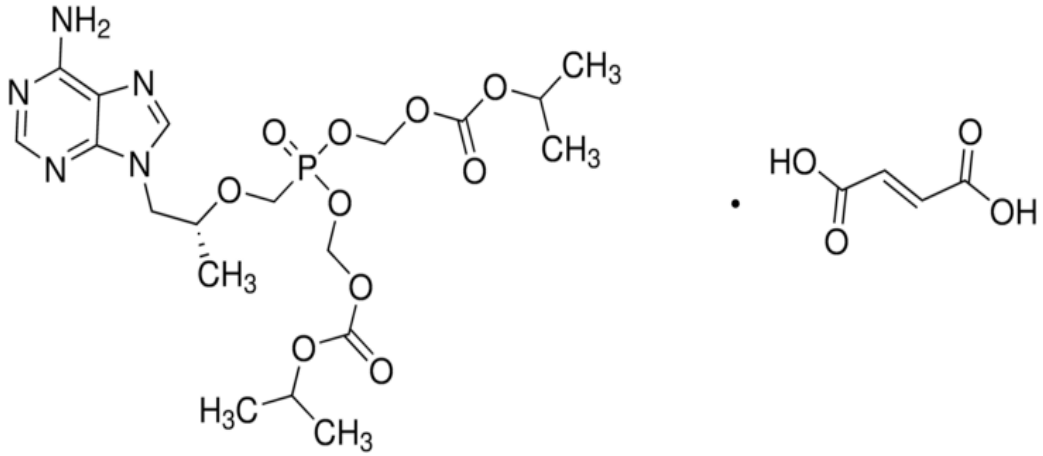


1. GİRİŞ

Zararlı mikroorganizmalar yüzyıllar boyunca çeşitli enfeksiyon hastalıklarına yol açmış ve salgınlara sebep olmuştur. Yirminci yüzyılda tıp alanında yaşanan gelişmeler bu küçük canlıları daha yakından tanıma ve salgınları önleme konusunda yardımcı olmuştur.

İmmün yetmezlik virüsü olan HIV (Human Immunodeficiency Virus), Retroviridae ailesinin Orthoretrovirinae alt sınıfındaki Lentivirus cinsine aittir (Aslan ve Altındış, 2017). T-lenfosit ve alt grubunda bulunan CD-4 hücrelerine saldırarak vücudun korunmasında görev alan akyuvarların sayısının azalmasına neden olan bir enfeksiyondur (Kurt vd., 2015). Günümüzde HIV virüsünün tam bir tedavisi olmamakla birlikte antiretroviral ilaçlarla virüsün kontrol altına alınabileceği görülmektedir (Gökengin, 2018; WHO, 2025).

Yapılan araştırmada HIV virüsü tedavisinde kullanılan Tenofovir disoproksil fumarat (TDF) ilaç etken maddesi incelenmiştir. TDF'nin açık yapısı Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 Tenofovir disoproksil fumarat (TDF)

TDF'nin ilk keşfi Antonin Holy tarafından 1976 yılında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta temel enfeksiyonların tedavisinde kullanılsa da 1993 yılında yapılan bir araştırmada HIV'e karşı etkili olduğu tespit edilmiştir. 2001 yılında Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından HIV tedavisi için onaylanmıştır. TDF aynı zamanda Hepatit-B virüsünün kontrol altına alınmasında ve etkilerinin azaltılmasında FDA tarafından onaylanan ilaçlar arasında yer almaktadır (Budak, 2025). TDF, HIV-1 ve HIV-2 retrovirüslerine karşı kullanılan, düşük oral biyoyararlanım ve zayıf membran

geçirgenliğine sahip ve nükleotid analogu olan tenofovirin bir ön ilacıdır (Sever vd., 2024). TDF alındıktan sonra bağırsak ve plazmadaki esteraz enzimi sayesinde hızla tenofovire dönüştürülür. Oluşan tenofovir hücreye alınmasıyla tenofovir difosfata (TDF-DP) dönüşmekte ve böylece HIV-1'in ters transkriptazı için iyi bir inhibitör görevi görerek virüsün çoğalmasını durdurmaktadır (Kavuma vd., 2023).

Birçok ilaç etken maddesinin elektroaktif olmasından dolayı voltametrik teknikler özellikle ilaç tespiti gibi alanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Bozal vd., 2011). Voltametrik tekniklerin avantajları düşük konsantrasyonlardaki ilaç etken maddelerini yüksek hassasiyetle belirleyebilmesi, diğer analitik yöntemlere göre daha hızlı, düşük maliyetli ve daha karmaşık matrislerde bile yüksek seçicilik göstermesi, reaksiyon kinetiği ve mekanizması hakkında bilgiler sunmasıdır. Ancak, voltametrizde kullanılan elektrot çeşitlerinin sınırlı olması, yüzeylerinde meydana gelebilecek değişikliklere açık olmaları ve karmaşık örneklerde girişim riski tekniğin dezavantajlarından. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde elektrot yüzeylerinin yarı iletken polimerlerle kaplanarak elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi ve istenmeyen özelliklerinin azaltılması veya ortadan kaldırılmasının araştırıldığı görülmektedir.

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, TDF ilaç etken maddesinin camsı karbon elektrot (GCE) ve modifiye edilmiş GCE kullanılarak asetat tamponu, fosfat tamponu ve BR tamponu ortamlarında farklı pH değerlerinde dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) teknikleri ile pik akımı ve pik potansiyellerindeki değişimler incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine ve elektrik enerjisinin de kimyasal enerjiye dönüşümünü inceleyen kimyanın bir alt disiplini.

18.yy'da Luigi Galvani'nin kurbağa deneyinde elektrik akımını keşfetmesi sonucu kimyanın alt bilim dalı olarak görülmeye başlamıştır. Alessandro Volta'nın elektriğin cansız maddeler üzerinde de ilerleyebileceğini fark etmesiyle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşebileceği anlaşılmıştır. Aynı yıllarda William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle suya elektrik akımını vererek elektrik enerjisinden kimyasal enerji elde etmiştir.

19.yy'ın ilk yarısında İngiliz bilim insanı M. Faraday elektroliz sözcüğünü türetmiş ve elektroliz olayını nicel açıdan incelemiştir (Zeren, 1999; Sarıkaya, 2006).

2.1.1 Faraday yasaları

Elektroliz işleminde devreden geçen yük miktarı ile elektrotlardan ayrılan maddenin miktarının orantılı olacağını söyleyen M. Faraday bulduğu sonuçları iki yasa ile açıklamıştır.

1. Faraday Yasası: Devreden geçen Q yük miktarı ile elektrotlardan ayrılan m kütlesi doğru orantılıdır.

2. Faraday Yasası: Elektrotlardan ayrılan elementin m kütlesi ile elementin E eşdeğer molar kütlesi doğru orantılıdır. Elementin mol sayısı $n = m/M$ ve eşdeğer gram sayısı $n' = m/E = mz/M = nz$ olarak gösterildiğinde;

$$n' = \frac{m}{E} = \frac{m}{M/z} = \frac{Q}{F} \quad (2.1)$$

(2.1) eşitliği ile ifade edilir (Sarıkaya, 2006).

2.2. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik kimya; analit çözeltilerin elektriksel özelliklerinin ölçülerek, maddede gerçekleşen değişimlerin belirlenmesine dayanan yöntemler bütünüdür. Elektroanalitik yöntemlerin avantajları; kullanılacak olan cihazların genellikle ucuz olması, kullanımının kolay olması, kullanılan kimyasalın düşük derişimlerde tayin

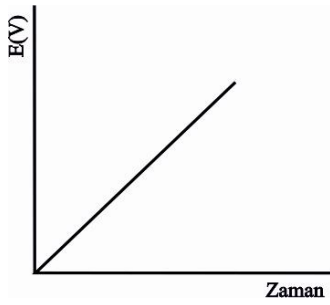
edilebilmesidir. Elektroanalitik yöntemler potansiyometri, kondüktometri, voltametri ve kulometri olmak üzere dört başlık altında incelenir (Gündüz, 2005).

2.2.1. Voltametri

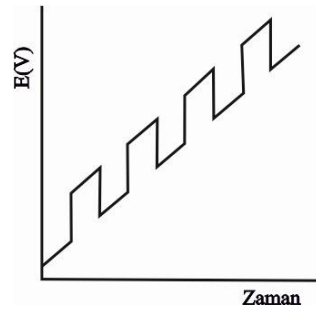
Potansiyelin kontrollü olarak değiştirilmesi sonucu iki elektrot arasında elde edilen akım değişimlerinin incelenmesine *Voltametri* denir. Hücreye uygulanan potansiyel düzenli olarak artırılır ve akım değişimleri kaydedilir. Elde edilen potansiyel-akım grafiklerine *Voltamogram* denir.

İlk kez 1922 yılında Çekoslovak kimyager Prof. Jaroslav Heyrovsky damlayan cıva elektrotu çalışma elektrotu olarak kullanmış ve elde ettiği potansiyel-akım grafiklerine *Polarogram* (*Voltamogram*) adını vermiştir. Voltametrde damlayan cıva elektrotu kullanılması durumunda yöntem *polarografi* denir (Gündüz, 2005).

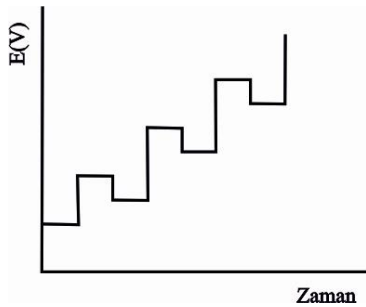
Voltametri; çeşitli ortamlarda gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme olaylarının incelenmesi, elektrot yüzeylerindeki adsorpsiyon olaylarının araştırılması ve yüzeyi modifiye edilmiş elektrotta meydana gelen redoks mekanizmalarının açıklanması gibi çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Uyarma sinyallerinin çeşitliliğine göre voltametrik uygulamalar çeşitlendirilmektedir. Şekil 2.1’de sıklıkla kullanılan uyarma sinyallerinin dalga şekilleri verilmiştir.



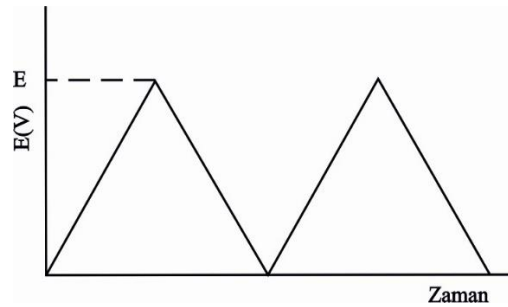
Doğrusal taramalı uyarma sinyali



Doğrusal puls uyarma sinyali



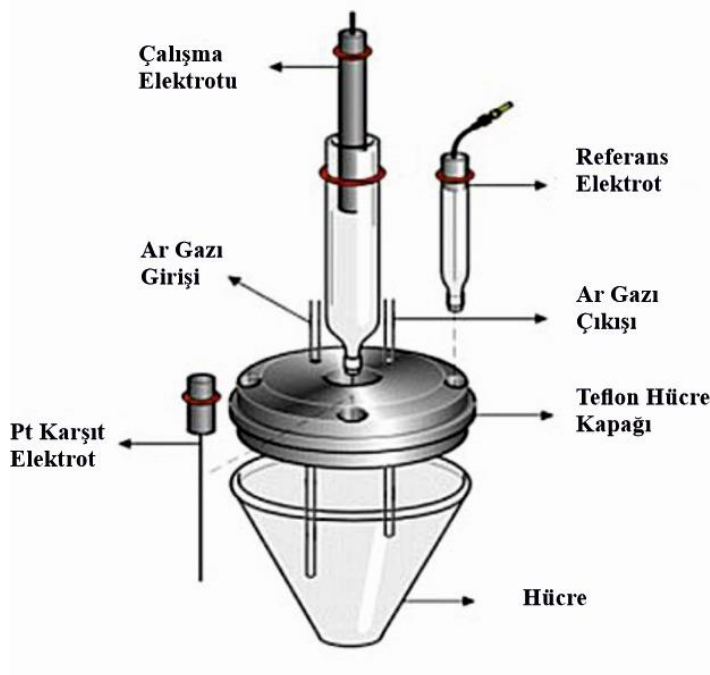
Kare dalga uyarma sinyali



Üçgen uyarma sinyali

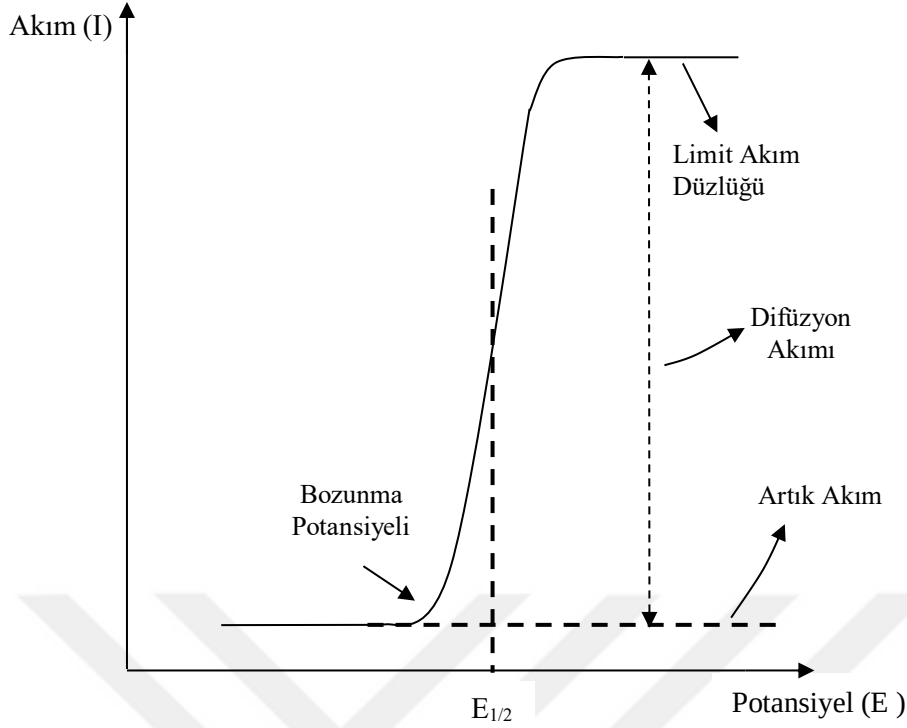
Şekil 2.1 Voltametrde uyarma sinyalleri

Voltametrizde üç elektrotlu sistem kullanılır. Hücre içerisinde analizi yapılacak maddenin dışında reaktif olmayan ve elektrolit özellikte bir çözelti bulunur. Bu çözeltiye *destek elektrolit* denir. Hücrede bulunan üç elektrottan birincisi çalışma elektrotudur. Deney sırasında elektrotun potansiyeli doğrusal bir şekilde değiştirilir. Elektrotun yüzeyi polarize olmasını kolaylaştırmak amacıyla küçük olmalıdır. Bu nedenle çalışma elektrotuna *mikroelektrot* da denebilir. Elektrotların ikincisi deney süresince potansiyeli değişmeyen *referans elektrottur*. Bu elektrot genellikle doymuş kalomel elektrot veya gümüş/gümüş klorür elektrottur. Üçüncü elektrot ise *karşıt elektrottur*. Genellikle yüzey alanı büyük olan ve bazen sarmal şeklinde hazırlanmış platin tel veya küçük bir cıva havuzundan yapılmış elektrottur. Karşıt elektrotun kullanılmasının amacı çözelti ve çalışma elektrotu arasında geçirgenliği sağlamaktır (Gündüz, 2005; Holler ve Crouch, 2013).



Şekil 2.2 Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

Şekil 2.2’de elektrokimyasal hücre elemanları ve Şekil 2.3’te akım-potansiyel değişimini gösteren voltamogramlarla ilgili bazı terimler verilmiştir.



Şekil 2.3 Voltametrde elde edilen akım-potansiyel eğrisi

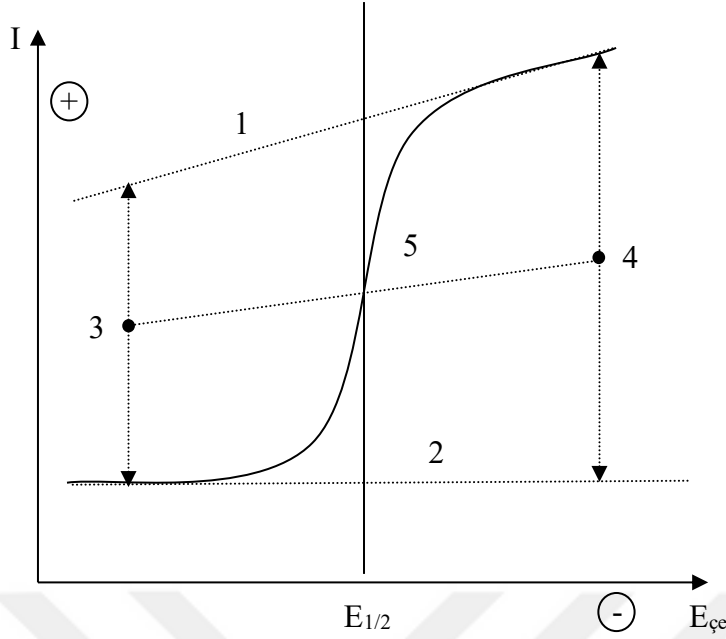
2.2.1.1. Bozunma potansiyeli

Çözelti bileşenlerinin elektroliz ile ayrışmaya başladığı en düşük potansiyeldir. Bu potansiyel, genellikle çözücü veya destek elektrolitin elektrokimyasal olarak kararsız hale geldiği noktayı gösterir.

2.2.1.2. Yarı dalga potansiyeli

Voltametrik dalgaya ait $E_{1/2}$ belirlenirken, voltametrik eğrinin yarı akım değerine karşılık gelen noktadan potansiyel eksenine dik bir doğru çizilir. Bu dik çizginin potansiyel eksenini ile kesiştiği nokta yarı dalga potansiyelini ($E_{1/2}$) verir.

Alternatif bir yöntem olarak, artık akım ve sınır akım bölgesine çizilen doğrular yardımıyla da yarı dalga potansiyeli belirlenebilir. 1 ve 2 doğrularına dik olacak şekilde 3 ve 4 doğruları çizilir. Elde edilen iki dikmenin voltamogram ile kesiştiği noktadan potansiyel eksenine dikme indirilirse, $E_{1/2}$ kolaylıkla belirlenebilir (Karaman, 2009).



Şekil 2.4 $E_{1/2}$ 'nin teğet çizme metoduyla belirlenmesi

2.2.1.3. Limit (Sınır) akım

Voltametrik bir eğride, potansiyel belirli bir değeri aştıktan sonra akımın ulaştığı maksimum ve sabit değere verilen addır. Bu bölgede, uygulanan potansiyel artırılmaya devam etse de, çözüldüden elektrot yüzeyine daha fazla analit taşınmadığı için (indirgenen iyon sayısı değişmeyeceği için) akım daha fazla artmaz.

2.2.1.4. Artık akım

Elektroaktif maddenin yokluğunda (sadece destek elektrolit ve çözücü içeren bir çözeltide) gözlemlenen, ancak bir potansiyel uygulandığında oluşan küçük bir akımdır. Bu akım iki ana bileşenden oluşur:

Kapasitif akım, elektrot yüzeyindeki çift tabaka kapasitesinin yüklenmesi veya boşalmasından kaynaklanır.

Faradaik artık akım, çözücüdeki veya destek elektrolitteki eser safsızlıkların veya elektrot malzemesinin kendisinin çok düşük konsantrasyonlardaki redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Artık akım, yüksek hassasiyetli analizlerde tespit limitini etkileyen önemli bir faktördür ve genellikle arka plan düzeltmesi için kullanılır.

2.2.1.5. Difüzyon akımı

Sınır akım ile artık akım arasındaki farka “difüzyon akımı” denilir. Çözeltiden geçen akım, elektrot yüzeyine difüzyonla taşınan ve burada indirgenen maddenin miktarı ile doğru orantılıdır.

2.2.1.6. Göç akımı

Çözelti içerisindeki yüklü iyonların elektrik alanın etkisiyle elektrot yüzeyine doğru hareket etmesi sonucunda oluşan akımdır. Yüklü bir iyon, potansiyel gradyanı olan bir elektrik alan içinde hareket etme eğilimindedir. Göç akımının etkisi genellikle destek elektrolit eklenerek minimize edilir. Destek elektrolitteki yüksek konsantrasyondaki iyonlar, elektrik alanın büyük bir kısmını taşır ve analit iyonlarının göç yoluyla taşınmasını engeller, böylece difüzyonun tek baskın kütle transfer mekanizması olması sağlanır.

2.2.1.7. Çalışma elektrotu

Voltametrik çalışmalarda, çalışma elektrotunun malzemesi önemlidir. Seçilecek olan çalışma elektrotunun bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlardan en önemlisi analitin redoks davranışı ve artık akımın düşük olmasıdır. Ayrıca elektrot yüzeyinin kolay temizlenmesi, kimyasal olarak tepkimeye girmemesi, ölçüm için gerekli olan potansiyel aralığı, elektriksel iletkenliği, düşük maliyet ve bulunabilirlik özelliklerine sahip olması beklenmektedir (McCreery, 2008). Tablo 2.1’de voltametri de kullanılan bazı elektrotların farklı çözeltilerdeki potansiyel aralıkları verilmiştir.

Tablo 2.1 Cıva, karbon ve platin elektrotun su ve diğer çözücülerdeki potansiyel aralığı

Elektrot	Çözücü	Destek Elektrolit	Potansiyel (V, DKE'ya karşı)							
			+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	
Hg	Su	1 M H ₂ SO ₄								
		1 M KCl								
		1 M NaOH								
		0,1 M Et ₄ NOH								
C	Su	1M HClO ₄								
		1 M KCl								
Pt	Su	1 M H ₂ SO ₄								
		Tampon pH 7,0								
		1 M NaOH								
	Asetonitril	0,1 M TBABF ₄								
	Benzonitril	0,1 M TBABF ₄								
	PC	0,1 M TEAP								
	THF	0,1 M TBAP								

Damlayan cıva elektrot, geniş bir potansiyel aralığına sahip olması (0,4 ile -2,6 V) ve kolayca yenilenebilen pürüzsüz bir yüzeye sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. Dezavantajı ise sınırlı anodik pik potansiyeline sahip olmasından dolayı oksitlenebilir bileşiklerin izlenmesinde kullanılamamasıdır.

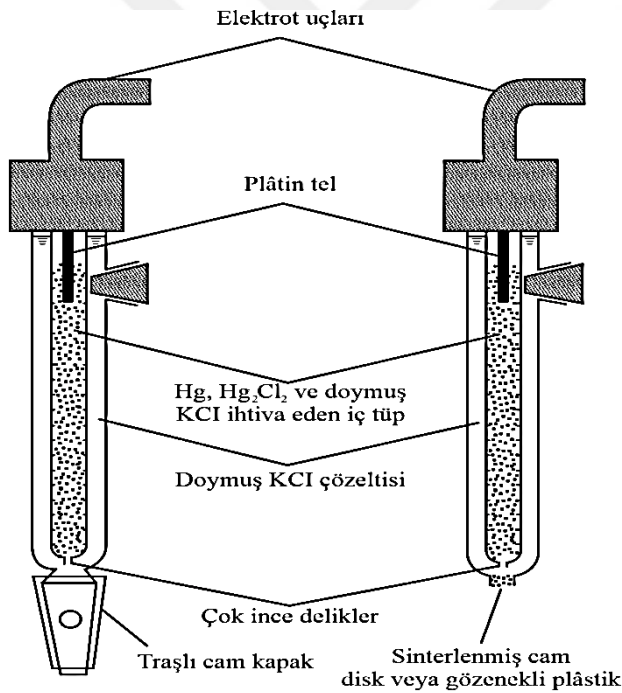
Katı elektrotlar, en sık kullanılan çeşitleri platin, altın, karbondur (karbon pasta elektrot, karbon fiber elektrot, camsı karbon, elmas, karbon nanotüpler). Damlayan cıva elektrotunun anodik taramalarda kullanımının sınırlı olması katı elektrotları cazip hale getirmektedir. Ancak tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için katı elektrotların yüzeyi, her analizden önce ön işlem ve parlatma gerektirmektedir. Bazı katı elektrotların yüzeyinin temizlenmesinde çeşitli kimyasallar, elektrokimyasal veya termal yüzey prosedürleri kullanılmalıdır (Özçelikay vd., 2017).

Dip Not: Et₄NOH: Tetraetilamonyum hidroksit, HClO₄: Perklorik asit, H₂SO₄: Sülfirik asit, NaOH: Sodyum Hidroksit, TBABF₄: Tetra-n-bütilamonyum floroborat, TEAP: Tetra-n-etilamonyum perklorat, TBAP: Tetra-n-bütilamonyum perklorat, PC: Propilen karbonat, THF: Tetrahidrofuran

2.2.1.8. Referans elektrot

Destek elektrolitin derişiminden hiç etkilenmeyen ve sabit bir potansiyele sahip olan elektrotlara denir. Referans elektrotların tersinir özellikte olması, düşük miktarda akımdan sonra tekrar eski haline dönebilmesi, sıcaklık değişimlerine duyarlılıkta gecikme süresinin düşük olması ve kolay hazırlanması beklenmektedir (Gündüz, 2005). Voltametrik çalışmalarda iki çeşit referans elektrot sıklıkla kullanılır.

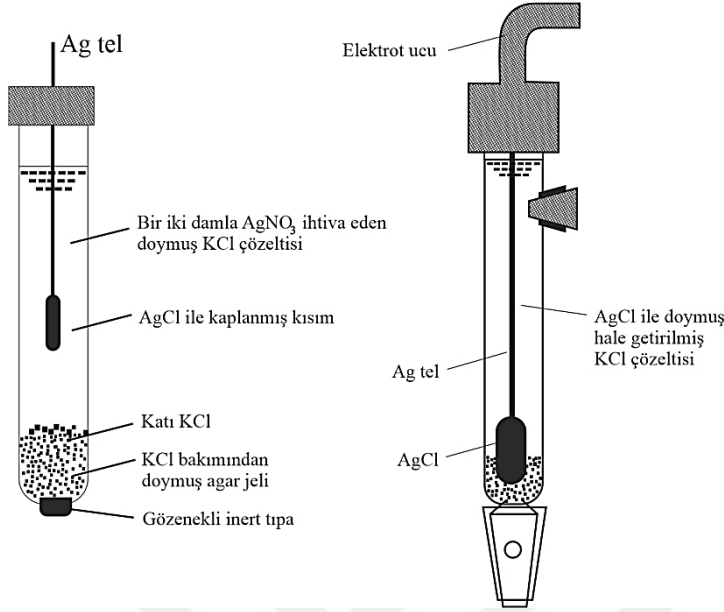
Kalomel referans elektrot, laboratuvar da sıklıkla kullanılan ve hazırlanması diğer elektrotlara nazaran daha kolay olan elektrot çeşididir (Gündüz, 2005; Skoog vd., 2011). Kalomel elektrotun dezavantajı sıcaklığa bağlı olarak denge durumuna geğme süresinin uzun olmasıdır. Düşük konsantrasyonlarda kalomel elektrotlar hazırlanmasıyla güvenilirliği daha yüksek sonuçlar alınmaktadır. Şekil 2.5'te doygun kalomel referans elektrotun yapısı verilmiştir.



Şekil 2.5 Doygun kalomel referans elektrot çeşitleri

Gümüş/Gümüş klorür referans elektrotu, laboratuvar da en çok kullanılan referans elektrotlardandır. Kalomel elektrotun hazırlanmasına benzer şekilde; gümüş elektrotun, doygun AgCl ve doygun KCl çözeltilerine daldırılmasıyla oluşturulur (Gündüz, 2005; Skoog vd., 2017). Gümüş/Gümüş klorür elektrotun sıcaklığa bağımlılığı, kalomel elektrota göre daha düşüktür. Bu nedenle 60 °C üzerindeki sıcaklıklarda bile kullanılabilir. Ancak, çözelti içerisindeki bazı iyonlarla gümüş iyonlarının

kolaylıkla etkileşime girip elektrot yüzeyini kaplaması durumunda elektrot kullanılamaz hale gelebilir. Şekil 2.6’da Ag /AgCl referans elektrotun yapısı verilmiştir.



Şekil 2.6 Ag /AgCl referans elektrot çeşitleri

2.2.1.9. Yardımcı elektrot

Yardımcı elektrot kullanılmasının amacı potansiyostat ile çalışma elektrotu arasındaki elektriksel iletimi sağlamaktır. Genellikle yüzey alanı büyük olan ve bazen sarmal şeklinde hazırlanmış platin tel veya küçük bir cıva havuzundan yapılmış elektrottur (Gündüz, 2005; Skoog vd., 2017).

2.2.1.10. Destek elektrolit

Tüm elektrokimyasal olaylar, genellikle çözünmüş iyonlar içeren bir çözücü ortamında meydana gelir. Destek elektrolitin temel amacı analit iyonlarının elektrot yüzeyine taşınmasını sağlamaktır. Elektrolit çözelti, iletkenliği artırmak ve göç akımını minimize etmek için yüksek konsantrasyonda olmalıdır. Genellikle düşük reaktiviteye sahip bir tuz çözeltisidir. Yaygın olarak KCl, HCl, KOH, KNO₃ ve LiClO₄ gibi tuz veya tampon çözeltileri destek elektrolit olarak kullanılır.

2.2.1.11. Azot gazı

Oksijen elektroaktif bir madde olduğu için çözelti ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir. 25 °C’de suda çözünmüş oksijen elektrot üzerinde indirgenir. Oksijen

sulu ortamda iki basamaklı indirgenme reaksiyonu (2.2), (2.3), (2.4) ve (2.5) eşitlikleri ile vermektedir.

Asidik ortamda,



Bazik ve nötral ortamda,



indirgenme reaksiyonları verir. Çözelti içindeki çözünmüş oksijen, elektrot reaksiyonlarına karışarak parazit akımlar oluşturabilir, analit ile tepkimeye girebilir veya voltamogramı maskeleyebilir. Bu nedenle ölçüm öncesi çözelti ortamından genellikle azot gazı 5-10 dakika süreyle geçirilerek oksijen gazı uzaklaştırılır. Böylece daha doğru ve temiz ölçümler elde edilir.

2.2.1.12. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık, voltametrik ölçümlerde akım değerlerini etkileyen önemli bir parametredir. Hücre sıcaklığının değişmesi elektroaktif maddenin difüzyon katsayısında değişime sebep olmaktadır. Bu nedenle, kontrollü termostat sistemleri kullanılarak sıcaklığın sabit tutulması, ölçümlerin tekrarlanabilirliği açısından kritik öneme sahiptir.

2.2.2. Cottrell ve Ilkovic denklemi

Hücreye potansiyel uygulandığında elektrokimyasal reaksiyonun başlamasıyla elektrotun yüzeyi ve çözelti arasında konsantrasyon farkı oluşur. Oluşan fark sonucu elektrot yüzeyinden çözeltiye doğru bir difüzyon gerçekleşir. Ilkovic, difüzyon akımını etkileyen faktörler ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Ilkovic denkleminin türetilmesi üç kanuna dayanılarak yapılır (Karaman, 2009).

1. Faraday Kanunu
2. Fick'in I. Kanunu
3. Fick'in II. Kanunu

Faraday Kanunu,

$$I = nF\left(\frac{dN}{dt}\right) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. (2.6) eşitliğinde I, elektroliz işlemi süresince uygulanan elektrik akımı temsil eder. n, elektrokimyasal reaksiyonda alınan veya verilen elektron sayısını belirtirken, (dN/dt) ise, birim zamanda elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif maddenin mol cinsinden miktarını ifade etmektedir.

Fick'in I. kanununa göre, yüzey alanı S olan elektrota potansiyel uygulandığında dN, x uzaklığından elektrot yüzeyine difüzyonla taşınan maddenin mol cinsinden miktarı, D difüzyon katsayısı (m²/s) ve dC/dx ise konsantrasyondaki değişim olarak alınırsa aşağıdaki (2.7) eşitliği elde edilir.

$$dN = DS\left(\frac{dC}{dx}\right)dt \quad (2.7)$$

Difüzyon akımı, eşitlik (2.6) ve eşitlik (2.7) kullanılarak, elektrot yüzeyinde zamanla meydana gelen konsantrasyon değişimine bağlı olarak aşağıda verilen (2.8) eşitliği ile ifade edilir.

$$I = nFSD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (2.8)$$

Fick'in II. Kanunu ise, birim zamanda birim hacimde konsantrasyondaki net değişim,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \quad (2.9)$$

(2.9) eşitliği ile verilir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu C_{çöz}, elektrot yüzeyindeki konsantrasyon C₀ olarak alındığında, (C_{çöz}-C₀) difüzyon tabakası boyunca konsantrasyondaki azalmayı ifade eder. Yukarıdaki denklemlerin birlikte değerlendirilmesiyle,

$$I = nFSD \frac{(C_{\text{çöz}} - C_0)}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2.10)$$

(2.10) eşitliği elde edilir. Elektrot üzerine uygulanan potansiyel arttıkça elektroaktif maddenin elektrota difüzyon hızı artar. Elektron transfer hızının, difüzyon hızına eşit olduğu duruma kararlı hal denir. Kararlı halde elektrot yüzeyindeki madde indirgenir ve elektrot yüzeyindeki konsantrasyon, çözelti içerisindekinden daha küçük olur. Bu

durumda C_0 hesaplamaya katılmayabilir. Son durumda elde edilen akım, difüzyon akımı veya sınır akım olarak ifade edilir ve (2.11) eşitliği ile verilir (Özkaya, 1990).

$$I_1 = nFSD \frac{C_{\text{çöz}}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2.11)$$

Bu denklem Cottrell eşitliği olarak bilinmektedir. Fick'in ikinci yasası, uygun koordinatlar dikkate alındığında, küresel bir elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin difüzyonu ile elde edilen difüzyon akımı (2.12) eşitliği ile belirlenir.

$$I_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.12)$$

Bu bağlamda, ortalama difüzyon akımı ise aşağıdaki (2.13) eşitliği ile tanımlanır;

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.13)$$

Burada,

C: Derişim (mol/m^3), m: Cıvanın akış hızı (kg/s), t: Cıva damla ömrü (s) ve D: Difüzyon katsayısı (m^2/s)'dir.

Bulunan son eşitlikler "Ilkovic Denklemi" adıyla bilinmektedir (Menek, 1994; Karaman, 2009).

2.2.3. Voltametrde kullanılan akım türleri

Elektrokimyasal hücredeki akım türleri farklı fizikokimyasal süreçlere bağlı olarak ortaya çıkar. Elde edilen akım türleri elektrokimyasal süreçler hakkında farklı bilgiler sağlayarak, analitik çalışmalarda kullanılır. Voltametrde bulunan başlıca akım türleri aşağıda listelenmiştir.

2.2.3.1. Faradaik akım

Çalışma elektrotu yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elektron transferinden kaynaklanan akımdır. Analitik ölçümlerde analitin miktarı ve aktifliği hakkında bilgi verdiği için genellikle faradaik akım kullanılır. Faraday yasalarına uyar ve analitin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Bard ve Faulkner, 2022).

2.2.3.2. Difüzyon akımı

Elektroaktif maddenin çözelti içerisinde elektrot yüzeyine difüzyonuyla oluşan akım türüdür. Difüzyon akım, genellikle limit akımı bölgesine ulaşır ve tamamen analitin

elektrota difüzyon hızı tarafından kontrol edilir. Sabit potansiyel uygulandığında zamanla azalır (Cottrell denklemi).

Difüzyon akımı,

$$I_1 = nFSD \frac{C_{\text{çöz}}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2.14)$$

(2.14) eşitliği ile verilir.

2.2.3.3. Göç akımı

Çözelti içerisindeki iyonların elektriksel çekim etkisiyle elektrot yüzeyine hareket etmesinden kaynaklanan akım türüdür. Voltametrde gerçekleşen kütle transferinin difüzyon akımı kaynaklı olması istenir. Hücre ortamına destek elektrolitin aşırısı eklenerek (analit iyonlarından daha fazla olması sağlanarak), göç akımının etkisi azaltılır ve akımın difüzyon kontrollü olması sağlanır. Böylece daha doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilir.

2.2.3.4. Kinetik akım

Elektrokimyasal reaksiyondan önce veya sonra meydana gelen kimyasal reaksiyonların hızına bağlı olan akımdır. Başlangıçta var olmayan elektroaktif madde çözelti içerisinde veya elektrot yüzeyinde bir kimyasal reaksiyon sonucunda oluşuyorsa ve elektron transferi hızlı gerçekleşiyor ise oluşan akım kimyasal tepkimenin hızı ile kontrol edilir. Bu tür akıma kinetik akım denilir.

O, elektroaktif madde ve Y elektroaktif olmayan madde arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon (2.15) eşitliğindeki gibi,



olduğu kabul edilirse, elektrokimyasal reaksiyon ikinci kademedede,



eşitlik (2.16) şeklinde yazılabilir. Yukarıda verilen tepkimede Y'nin O'ya dönüşme hızı yavaş ise (k_i küçük ise) oluşan akım sadece kinetik kontrollüdür. Kinetik akım genellikle karmaşık reaksiyon mekanizmalarını ve ara ürün stabilitesini anlamak için önemlidir (Bard ve Faulkner, 2022).

2.2.3.5. Katalitik akım

Elektrokimyasal olarak aktif bir türün bir kimyasal reaksiyonu katalizlemesi sonucu ürünün tekrar başlangıçtaki elektroaktif formuna dönmesi durumunda gözlenen akımdır.



İndirgenme ve ürünün başlangıç formuna dönmesini ifade eden reaksiyonlar (2.17) ve (2.18) eşitliklerindeki gibi yazılabilir. Bu döngüsel süreç, reaktifin derişimi çok düşük olsa bile yüksek ve sürekli bir akımın oluşmasına neden olur. Katalitik akımlar, özellikle çok düşük derişimlerde analit tespiti için analitik duyarlılığı artırmada kullanılır.

2.2.3.6. Adsorpsiyon akımı

Elektrot yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon (yüzeye tutunma) olayları sonucu oluşan akımdır. İki şekilde gerçekleşebilir.

1. Elektroaktif türler veya elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürünler, elektrot yüzeyine tutunarak adsorplanabilir. Genellikle keskin ve simetrik bir adsorpsiyon dalgası oluşur. İndirgenme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün elektrot yüzeyine adsorplanması ile ön dalga, elektroaktif maddenin indirgenmeye uğramadan elektrot yüzeyine adsorplanmasıyla ise son dalga oluşur. Oluşan dalgalar, sınır akım bölgesinde düzensizliklere neden olabilir.
2. Çözelti içerisindeki türler elektrot yüzeyine adsorplanabilir. Bu durum klasik difüzyon kontrollü akımdan sapmalar gösterir (Bard ve Faulkner, 2022). Adsorpsiyon akımı çözelti derişiminden çok yüzey konsantrasyonuna bağlıdır. Yüksek pik akımı, güçlü adsorpsiyona işaret eder.

2.2.3.7. Kapasitif akım

Elektrot ile elektrolit arasında iyonların dizilimiyle oluşan elektrokimyasal çift tabaka oluşur. Kapasitör gibi davranan çift tabakanın potansiyel değışimiyle yüklenmesi ve boşalması sonucu oluşan akıma kapasitif akım denir. Faradaik olmayan yani elektrokimyasal reaksiyon içermeyen bir süreçtir. Kapasitif akım, tarama hızıyla doğru orantılıdır (Wang, 2006).

2.2.4. Elektrolit ortamı

Elektrolit ortamının temel görevi hücre içerisinde akımın oluşması için elektriksel iletkenliği sağlamaktır. Yüksek konsantrasyona sahip elektrolit ortamı akımın türünün belirlenmesinde oldukça etkilidir.

Organik bileşiklerin çoğu indirgenme reaksiyonu verir. Elektrolit çözeltisi, ortama proton vererek veya alarak elektrot yüzeyinde meydana gelecek indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını etkileyebilir. Bu nedenle çoğunlukla tampon çözeltiler kullanılır.

Seçilecek çözeltinin elektroaktif olmamasına ve potansiyel aralığının analitinki ile uyumlu olmasına dikkat edilmelidir. Aynı zamanda çözelti içerisindeki safsızlıkların girişimini önleyebilmek için safsızlık konsantrasyonunun analitin konsantrasyonundan (%1'inden) çok küçük olması gerekir.

2.2.4.1. pH etkisi

Birçok ilacın etken maddesi organik bileşik olmasından dolayı genellikle reaksiyonlarına hidrojen iyonları (H^+) eşlik eder. Hidrojen katılımlı bir indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir,



Eşitlik (2.19)'da indirgenme reaksiyonuna eşlik eden hidrojen iyonlarının konsantrasyonunun Nernst eşitliğinde yazılması gerekir. Bu durumda eşitlik (2.20)'de Nernst eşitliği,

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^{yük} c_{H^+}^p}{c^{ind}} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlikten görüleceği gibi, bir indirgenme reaksiyonunda hidrojenlerin tüketilmesiyle pH artacak ve indirgenme potansiyeli negatif değerlere kayacaktır. Nernst denklemi sadece tersinir reaksiyonlara uygulanabilirken eşitlik (2.20) hidrojen iyonunu içeren tüm redoks tepkimelerine uygulanabilir. Bu durum yarı dalga potansiyelinin hidrojen iyonlarına bağımlı bir şekilde değiştiğini göstermektedir. Yarı dalga potansiyeli (2.21) eşitliğindeki gibi,

$$E_{1/2} = E_{sabit} - \frac{2,303pRT}{nF} pH \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Tersinmez sistemler için değeri 0-1 arasında değişen elektron transfer katsayısı sabitinin, α , eşitliğe eklenmesiyle aşağıdaki (2.22) eşitliği elde edilir.

$$E_{1/2} = E_{\text{sabit}} - \frac{2,303pRT}{\alpha nF} \text{pH} \quad (2.22)$$

Elde edilen eşitlik (2.22) yarı dalga potansiyelinin pH değerinin artmasıyla daha negatif değerlere kayacağını ve indirgenme olayının zorlaşacağını ifade eder. Benzer şekilde bir yükseltgenme olayında pH'ın artmasıyla yarı dalga potansiyeli daha negatif değerlere kayarken yükseltgenme olayı daha kolay gerçekleşecektir.

pH değişiklikleri mekanizmalı reaksiyonlarda pik şeklini ve büyüklüğünü etkileyebilmektedir. Bu nedenle tampon çözelti kullanılarak elektrot yüzeyindeki pH sabit tutulur ve reaksiyonun pH'a bağıllığı azaltılabilir.

2.2.4.2. Çözücü etkisi

Voltametrik çalışmalarda analitin homojen bir şekilde çözünmesini sağlamak için uygun çözücü seçimi önemlidir. Laboratuvarında en yaygın kullanılan çözücü sudur. Suyun yükseltgenmeden veya indirgenmeden kalabileceği potansiyel aralığı sınırlıdır. Daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde çalışılacağı zaman organik çözücüler tercih edilebilir. Dimetilformamid, dimetil sülfoksit, asetonitril, metanol ve etanol yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdir.

İletkenliği artırmak için yüksek konsantrasyonlarda hazırlanan destek elektrolitin hazırlanmasında kullanılacak çözücünün bu elektroliti iyi çözmesi gerekmektedir. Organik çözücülerde genellikle destek elektrolit olarak organik türevli tetraalkilamonyum kullanılır (Riley ve Watson, 2008).

2.2.4.3. Organik bileşiklerin voltametrik analizi

Organik bileşiklerin çoğunun elektroaktif özellikte oluşu hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonu verebilmeleri ve karmaşık yapılarından dolayı voltametrik çalışmalar yaparken aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır (Riley ve Watson, 2008).

1. Kullanılacak çalışma elektrotu analitin potansiyel aralığına uygun seçilmelidir.
2. Birçok organik bileşiğin suda çözünürlüklerinin az olmasından dolayı organik çözücü tercih edilmelidir.

3. Analitin moleköl yapısı incelenmeli ve pH bağımlılığını azaltmak için tampon çözelti kullanılmalıdır.
4. Tampon çözeltisinin pH'ı hem numune hem de standart çözeltiler için aynı olmalıdır.
5. Voltametrik analiz yapılırken pK_a değerinde çalışmaktan kaçınılmalıdır.

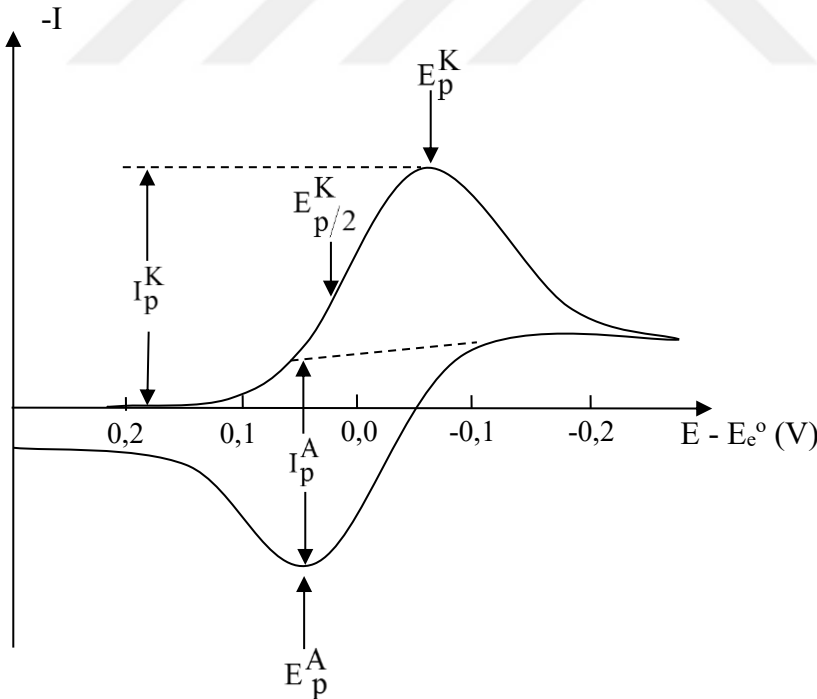
2.2.5. Tersinir reaksiyonlar

Çözelti içerisinde elektron aktarımı olmasını istediğimiz analit dışında başka bir maddenin olmadığı,



(2.23) eşitliğindeki gibi gerçekleşen indirgenme reaksiyonu için elektrota çok yavaş lineer bir potansiyel taraması uygulanırsa, voltamogram kararlı haldeki I-E eğrisi gibi olacaktır. Tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artacaktır (Greef ve ark., 1985).

Düşük tarama hızları için, geri yönde tarama yapıldığında ortamda bulunan indirgenme ürünü başlangıç potansiyeline kadar yükseltgenerek anodik pik oluşturacaktır. Şekil 2.7'de görüleceği gibi katodik pik akımı anodik pik akımına benzerdir.

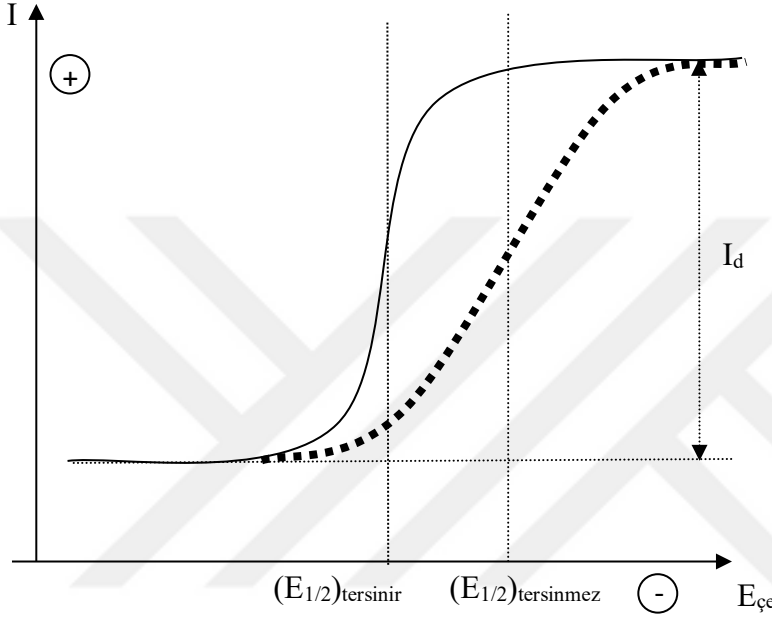


Şekil 2.7 Tersinir bir reaksiyon için CV voltamogramı (Greef vd., 1985)

Ancak, yüksek tarama hızları için, geriye doğru potansiyel taraması yapıldığı zaman, elektrot yakınında önemli derişimde indirgenmiş tür vardır ve potansiyel tekrar E_c^0 değerine ulaşıncaya kadar, ters taramada indirgenmiş tür oluşmaya devam eder. Bununla

birlikte, potansiyel E_e^0 değerine yaklaştığında, elektrot yakınındaki indirgenmiş tür, yükseltgenmiş türü oluşturmak için tekrar yükseltgenir ve ters bir akım akar.

Şekil 2.8’de verilen tersinir ve tersinmez özellikteki reaksiyonlar için akımın potansiyel ile değişimini gösteren voltametrik dalgalar incelendiğinde, her iki tipteki reaksiyon için difüzyon akımı aynı olmasına rağmen, yarı dalga potansiyellerinin değiştiği görülmektedir.



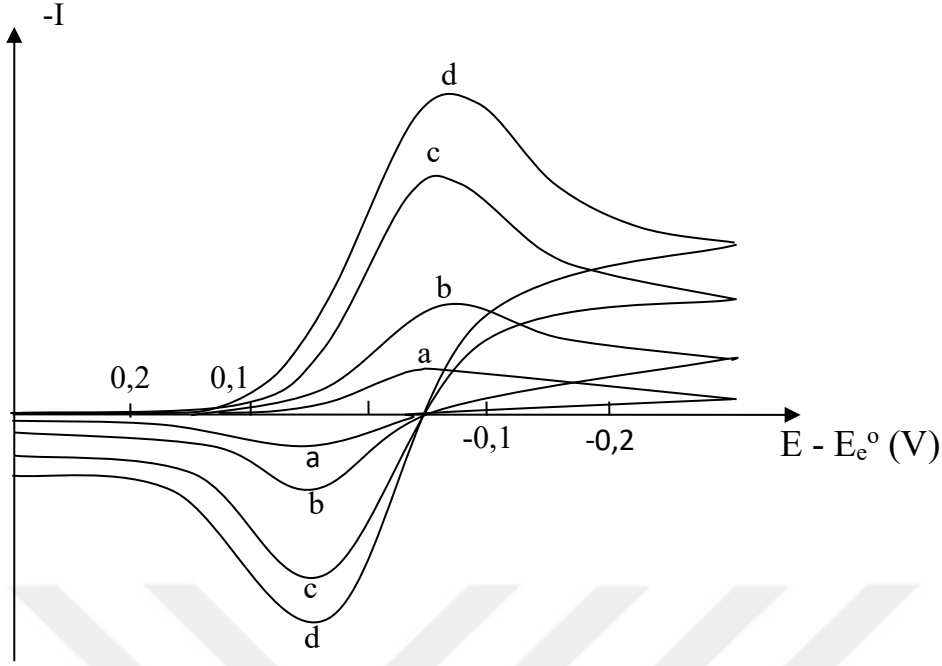
Şekil 2.8 (—) tersinir ve (....) tersinmez reaksiyonlar için voltametrik dalgalar

Başlangıçta çözeltide sadece yükseltgenmiş tür olduğunda $D_{yük} = D_{ind} = D$ kabul edilerek Fick’in ikinci kanunundan türetilen Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$I_p = -0,4463nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_{yük} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.24)$$

Burada, I_p pik akım yoğunluğu (A/cm^2), $C_{yük}$ çözeltideki elektroaktif madde derişimi (mol/cm^3), D difüzyon katsayısı (cm^2/s) ve v tarama hızı (V/s) olarak alınmıştır. (2.24) eşitliğinde görüleceği gibi pik akımı, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

Şekil 2.9’da farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları verilmiştir.



Şekil 2.9 Farklı tarama hızlarında tersinir bir tepkime için CV voltamogramları a) v, b) 10v, c) 50v ve d) 100v (v, tarama hızı), (Greef vd., 1985)

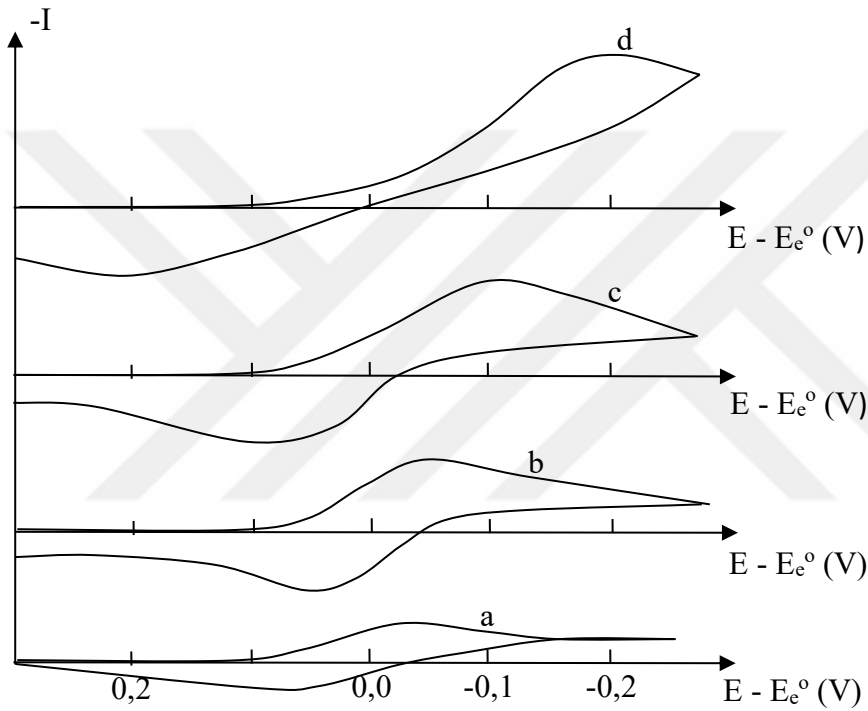
CV ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak sistemin tersinirliği $I_p-v^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olma durumuna ve doğrunun orijinden geçip geçmediğine bakılarak belirlenebilir. Ayrıca bir sistemin tersinir olması için aşağıda belirtilen kriterlerin hepsini sağlaması gerekmektedir.

1. $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = \frac{59}{n} \text{ mV}$
2. $|E_p - E_{p/2}| = \frac{59}{n} \text{ mV}$
3. $|I_p^a / I_p^k| = 1$
4. $I_p \propto v^{1/2}$
5. E_p , tarama hızı v'den bağımsızdır.
6. E_p 'nin dışındaki potansiyellerde $I^{-2} \propto t$ olmalıdır.

Bir sistem yukarıda belirtilen kriterlerin bir veya daha fazlasını karşılamıyorsa tersinmez tepkime veya daha kompleks bir mekanizmaya sahip tepkime olarak kabul edilir.

2.2.6. Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinmez sistemlerde elektron transfer hızı, kütle transfer hızından büyük olmadığı için Nernst dengesi korunmaz yani Nernst eşitliği geçerli olmaz. Çok düşük tarama hızı ile çalışıldığında elektron transfer hızı, kütle transfer hızından çok daha büyük olacağından sistem tersinir gibi görünebilir ancak tarama hızı artırıldığında kütle transfer hızı da artacağından elektron transfer hızına eşitlenir. Bu durumda katodik pik ile anodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşır (Greef vd., 1985). Şekil 2.10'da tersinmez bir tepkime için farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları verilmiştir.



Şekil 2.10 Geri döndürülemez (tersinmez) bir tepkime için farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, (c) 4 V/s, d) 13 V/s (Greef vd., 1985)

Tersinmez bir sistemin 25 °C'de pik akım yoğunluğu;

$$I_p = -2,99 \cdot 10^5 n(\alpha_k n_a)^{1/2} C_{y\ddot{u}k} D_{y\ddot{u}k}^{1/2} v^{1/2} \quad (2.25)$$

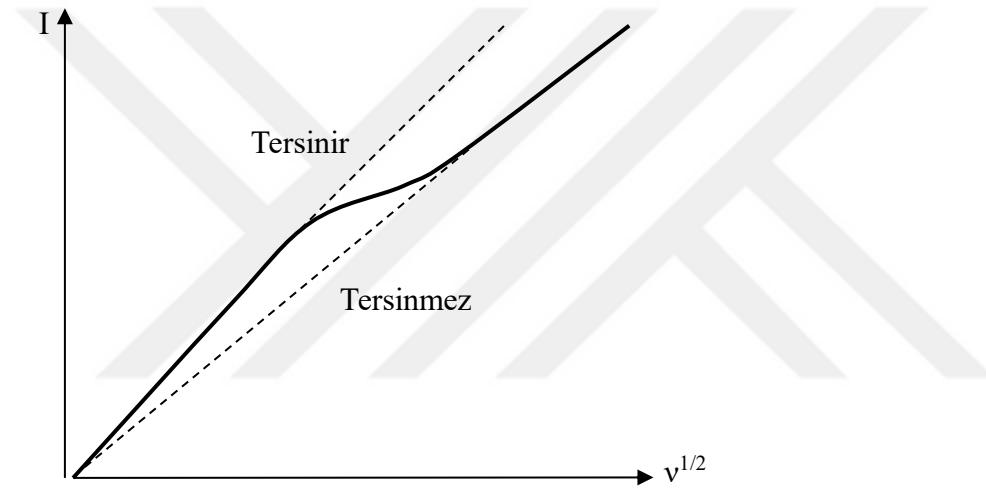
eşitliği ile bulunur. (2.25) eşitliğinde, tersinir tepkimelerde olduğu gibi pik akımının yoğunluğu tarama hızının karekökü ve konsantrasyon ile orantılıdır.

Tersinmez bir sistemin en belirgin özelliği ters taramada anodik pikin gözlenmemesidir. Ancak pikin gözlenmemesi tepkimenin tersinmez olduğunu kanıtlamaz. Tepkimenin elektron transfer adımını takip eden ve çok hızlı gerçekleşen bir kimyasal reaksiyonda

elektroaktif madde başka bir maddeye dönüşeceğinden geri taramada anodik pik gözlenmemiş olabilir. Sistemin tersinmez olduğunu belirlemek için aşağıda verilen kriterlerin hepsini sağlaması gerekmektedir.

1. Anodik pik gözlenmez.
2. $I_p^k \propto v^{1/2}$
3. Tarama hızındaki 10 birimlik artışta E_p^k kayması $30 / \alpha_k n \alpha$ mV'dur.
4. $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_k n \alpha)$ mV'dur.

Akım, hem elektron aktarım hızı hem de kütle transferi ile oluşuyor ise sistem yarı tersinirdir. Şekil 2.11'de tersinir, tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonların pik akımının tarama hızının karekökü ile ilişkisi gösterilmektedir.



Şekil 2.11 Pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi (Greef vd., 1985)

Yarı tersinir sistemler için kriterler aşağıda verilmiştir.

1. $|I_p|$, $v^{1/2}$ ile orantılı olmayan şekilde artar.
2. $|I_p^a / I_p^k| = 1$ ($\alpha_a = \alpha_k = 0,5$ şartıyla)
3. ΔE_p , $\frac{59}{n}$ mV'den büyüktür ve v ile orantılıdır.
4. E_p^k , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

2.3. Voltametrik Teknikler

Elektrokimyasal sistemlerde, elektrot yüzeyine uygulanan potansiyel sonucu oluşan akım değişimini inceleyen elektroanalitik yöntemlere voltametri denir. Voltametrik teknikler, bir analitin indirgenme-yükseltgenme davranışının belirlenmesinde kullanılır.

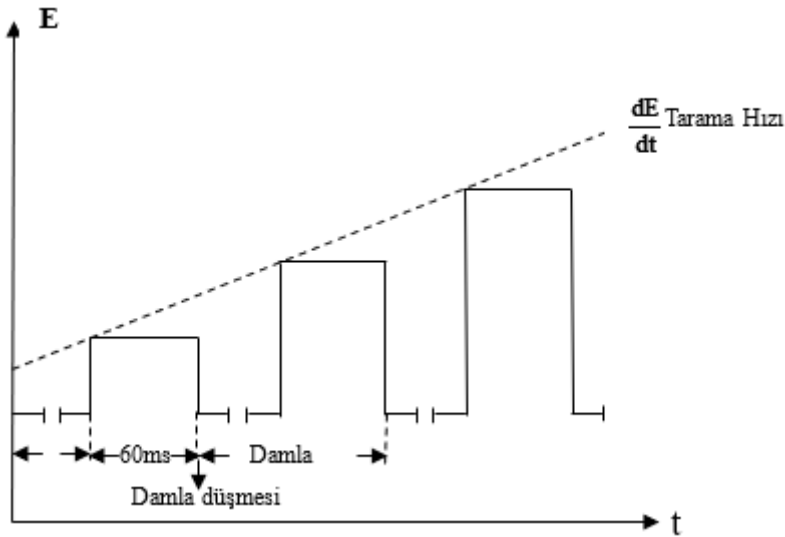
Sadece analitik kimyada değil birçok hibrit uygulama ile bilimsel problemlerin aydınlatılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu teknikler uygulanan potansiyel ve ölçülen akım türüne göre sınıflandırılmaktadır.

2.3.1. Puls voltametrik teknikler

Elektroanalitik kimyada yaygın olarak kullanılan puls voltametrik teknikler, potansiyelin kısa süreli pulslar halinde uygulanması ve akabinde akımın ölçülmesi prensibine dayanır. En önemli avantajlarından biri kapasitif akımı baskılamasıdır. Bu sayede analitin düşük konsantrasyonlarında tespitinde ve reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında yaygın şekilde kullanılır.

2.3.1.1. Normal puls voltametrisi (NPV)

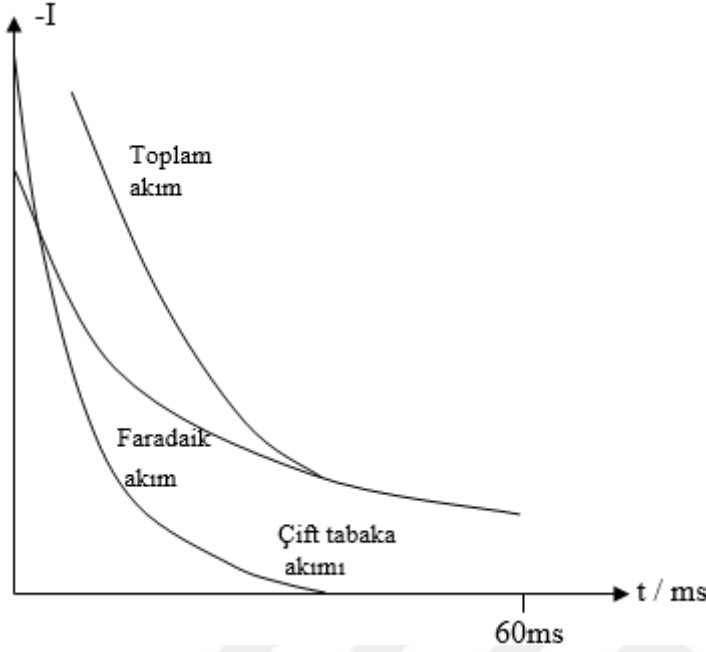
Elektrota herhangi bir redoks tepkimesinin gerçekleşmediği bir potansiyel uygulanır. Sabit tutulan potansiyelden başlanarak her bir ölçümde artan genlikte kısa süreli (60 ms) potansiyel pulsları uygulanır. Uygulanan her puls sonunda akım ölçülür. Akım puls uygulandıktan sonra ölçüldüğü için faradaik akım baskın hale gelirken kapasitif akım minimize edilmiş olur. Şekil 2.12’de Normal puls voltametrisinde elde edilen puls şekli verilmiştir.



Şekil 2.12 Normal puls voltametrisinde puls şekli (Greef vd., 1985)

NPV, difüzyon katsayılarının belirlenmesi için iyi bir tekniktir. Tek bir taramada geniş bir potansiyel aralığı taranabilir. NPV’nin en önemli avantajı, akım pulsun sonuna doğru ölçüldüğü için kapasitif akımın baskılanarak yerini faradaik akıma bırakmasıdır. Bu sayede düşük konsantrasyondaki analitin tespitinde yüksek hassasiyet ve keskin pikler

elde edilebilmektedir. Ancak diğer puls tekniklerinin daha yüksek hassasiyet ve daha belirgin pikler sağlamasından dolayı akademik çalışmalarda daha az tercih edilmektedir. Şekil 2.13'te NPV'de elde edilen akım türlerinin zamana göre değişimi verilmiştir.

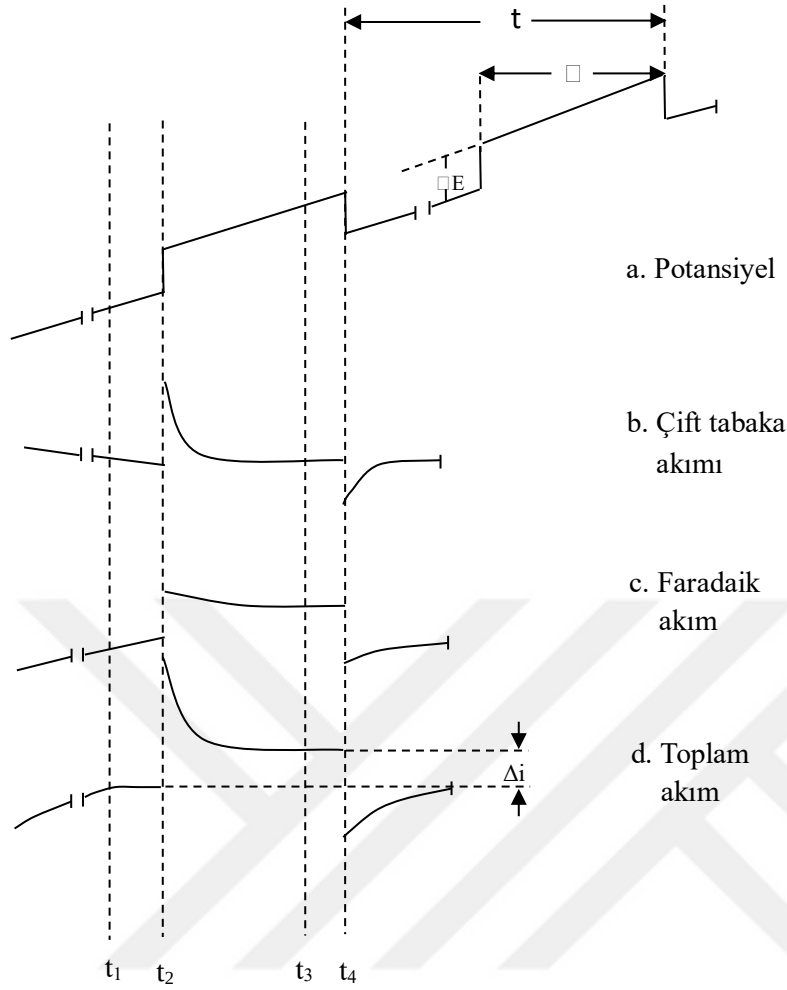


Şekil 2.13 Akım-zaman grafikleri (Greef vd., 1985)

2.3.1.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Diferansiyel Puls voltametrisini, NPV tekniğinden ayıran en önemli unsur potansiyel pulsu uygulandıktan sonra başlangıç değerine dönülmemesidir. Doğrusal olarak artan bir potansiyel üzerine değişmeyen genlikli (10-100 mV) pulslar bindirilir. Akım, puls uygulanmadan hemen önce (I_i) ve pulsun sonuna doğru (I_s) ölçülür. Bu iki akım değeri arasındaki fark alınarak ($I_s - I_i$) son akım değeri hesaplanır. Son akımda reaksiyonun gerçekleştiği potansiyelde belirgin bir pik gözlemlenir. Elde edilen pik analitin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Abed ve Al-Ameri, 2023).

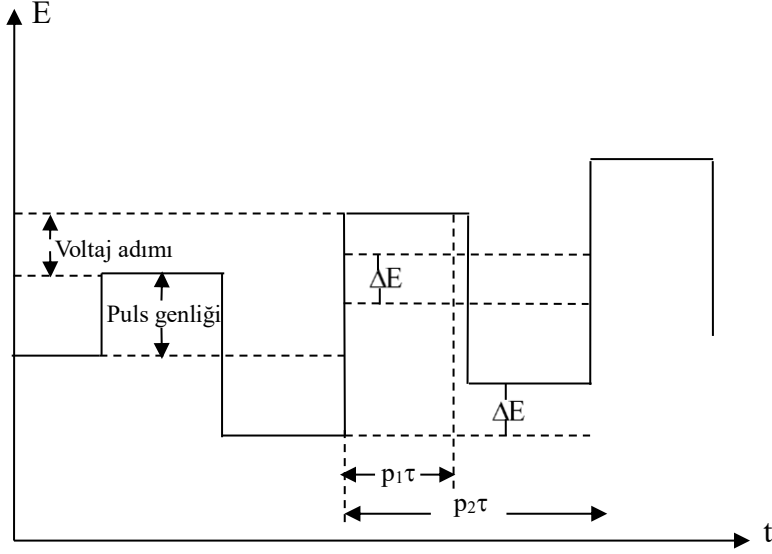
Puls öncesi ve sonuna doğru ölçülen akım faradaik olmayan akımı minimize ederek düşük tayin sınırında belirgin pikler oluşmasını sağlar. Bu nedenle günümüzde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Şekil 2.14'te DPV tekniğinde uygulanan potansiyelin ve elde edilen akım türlerinin zamanla değişimleri verilmiştir.



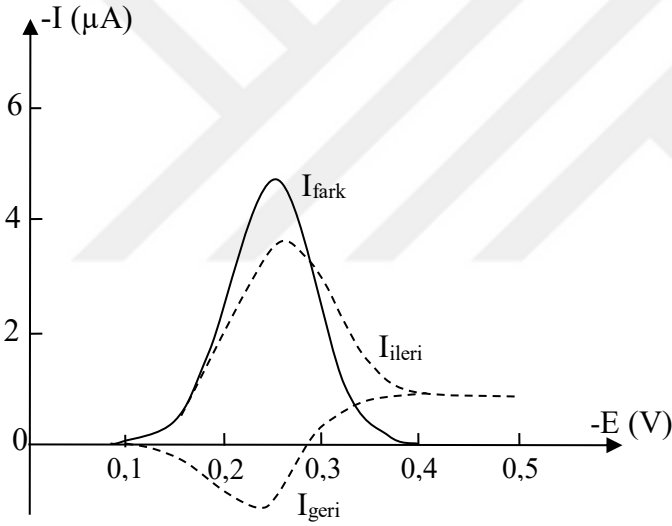
Şekil 2.14 a) DPV potansiyel-zaman b) Çift tabaka akımı-zaman c) Faradaik akım-zaman d) Toplam akım-zaman ilişkileri (Greef vd., 1985)

2.3.1.3. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Elektrokimyasal analizde hızlı tarama ve yüksek duyarlılık özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Kare dalga voltametrisinde, elektrota küçük genlikli kare dalgalar şeklinde potansiyel uygulanır. Şekil 2.15'te görüleceği gibi $p_1\tau$ zamanında ileri yönde ve $p_2\tau$ zamanında geri yönde bir puls uygulanarak, ileri yöndeki pulsun sonunda (I_{ileri}) ve geri yöndeki pulsun sonunda (I_{geri}) olmak üzere akımlar ölçülür. Her bir kare dalga için ileri ve geri yöndeki akımların farkı alınarak ($\Delta I = I_{\text{ileri}} - I_{\text{geri}}$) potansiyelin fonksiyonu olarak grafiği elde edilir. Puls genliği genellikle 5 ile 100 mV arasında ayarlanırken, tarama hızı 30 mV'dan başlayarak birkaç yüz volta kadar çıkabilir.

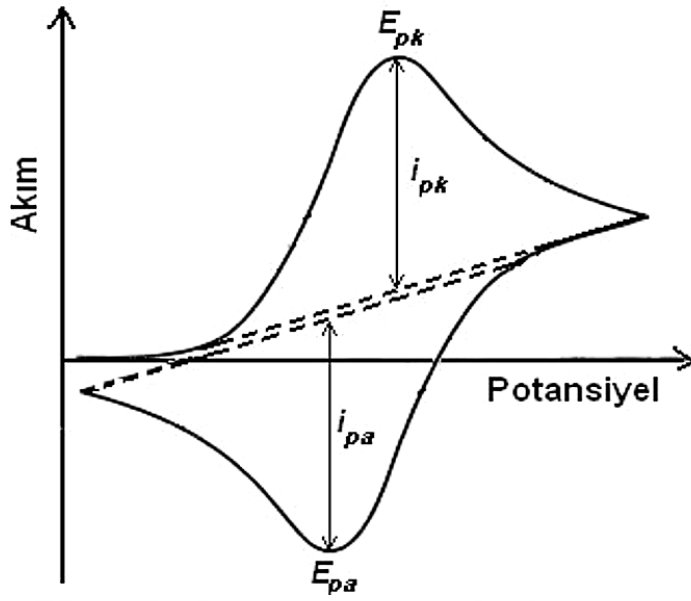


Şekil 2.15 SWV için potansiyel-zaman değişimi (Greef vd., 1985)



Şekil 2.16 SWV voltamogramı (Greef vd., 1985)

Şekil 2.16’da görüleceği gibi SWV’de kapasitif akım çok küçük olduğundan dolayı (ileri ve geri yöndeki akımlar arasındaki fark alındığı için) en keskin ve yüksek pikler bu teknikle elde edilir. Ayrıca uygulanma süresi diğer tekniklere nazaran çok daha kısadır. SWV, ilaç etken maddelerinin tayini, çok düşük konsantrasyonlu madde tayini ve kinetik çalışmalar için son derece uygun bir tekniktir.



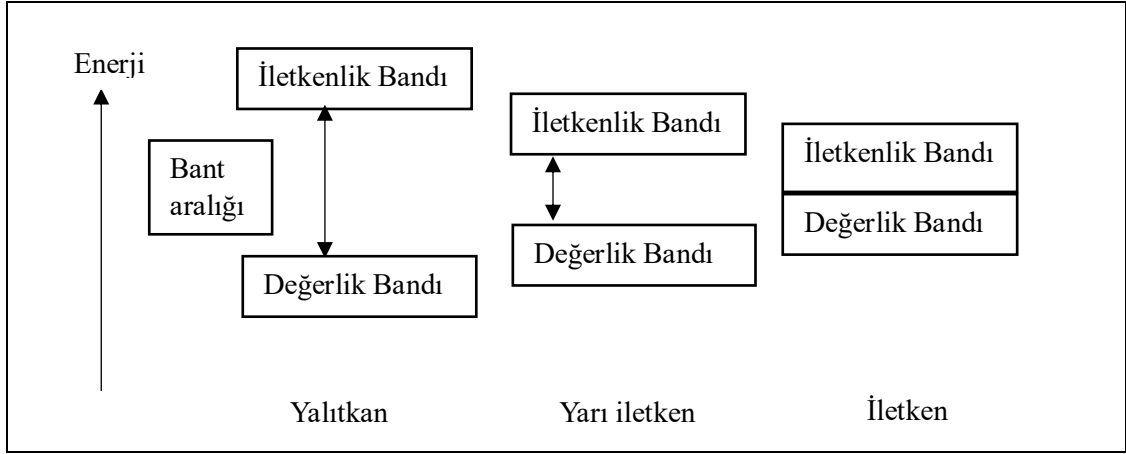
Şekil 2.18 Tersinir bir tepkime için CV voltamogramı

2.4. İletken Polimerler

Polimerlerin iletken özelliklerinin keşfedilmesi ile bu alanda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Uzun yıllar boyunca polimerlerin yalıtkan özellikte olduğu düşünülürken, 1960'lı yıllarda piro, tiyofen ve furanın elektriksel iletken oldukları keşfedildi ve piro için elektropolimerizasyon tanımı yapıldı. 2000 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa iletken polimerlerin keşfi ve gelişimi ile ilgili yaptıkları çalışmalarlarıyla Nobel ödülü aldılar (Wallace vd., 2009). Polianilinler, polipiroller ve politiyofenler literatürde en çok araştırma yapılan iletken polimerlerdir (Chandrasekhar, 1999).

Genel olarak maddeler iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılır. Katı bir maddedeki atomun değerlik elektronlarının üst üste çakışması sonucu değerlik bandı oluşur. Bu bandın yukarıdaki elektronik seviyelerin birleşmesi ile iletkenlik bandı oluşur. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkına band aralığı denir. Band aralığı 5,0 eV'dan fazla ise elektronları iletkenlik bandına uyarmak zor olacağından madde yalıtandır. Band aralığı 0,5-5,0 eV arasında ise yani küçükse madde yarı iletken özelliktedir. Eğer değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında boşluk yoksa bandlar birbirleriyle çakışırlar. Bu durumda madde iletken olarak sınıflandırılır (Le vd., 2017).

Şekil 2.19'da maddelerin bant teorisine göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 2.19 İletkenliğin maddelerin enerji bantlarına göre sınıflandırması (Freund ve Deore 2007)

İletken polimerlerin iletkenlik özelliklerini artırmak amacıyla katkılama işlemleri yapılarak polimerler modifiye edilebilir. Katkılama işlemi konjuge π bağına sahip iletken polimerin p-Tipi katkılama (yükseltgenmesi) ve n-tipi katkılama (indirgenmesi) ile gerçekleşir (MacDiarmid vd.,1985). İletken polimerin yükseltgenmesi, değerlik bandındaki elektronların uzaklaştırılarak pozitif yüklerin oluşmasına (polaron) ve çözelti içerisindeki anyonların polimere doğru hareket etmesiyle sonuçlanır. İletken polimerlerin indirgenmesinde ise iletkenlik bandına elektron eklenmesi ile negatif yüklerin oluşması ve bu yüklerin çözeltiye doğru hareketiyle akım oluşturmalarıyla olur. Bu işlemler sayesinde polimerin yapısında yeni yük taşıyıcılar (ara enerji düzeyleri) oluşur ve elektrik iletimi daha hızlı gerçekleşir. Katkılama işlemi polimerin iletkenlik özelliğini artırmakla birlikte polimerin işlenebilirlik, katalitik, optik ve redoks özelliklerinin gelişmesini de sağlayabilir (Zeybek, 2010).

2.4.1. İletken Polimerlerde Sentez Yöntemi

İletken polimerler kimyasal yöntem veya elektrokimyasal yöntem ile sentezlenirler.

Kimyasal yöntem; çözeltideki monomerlerin uygun bir yükseltgeyici ile (amonyum peroksidisülfat, demir (III) klorür, permanganat) yükseltgenerek katyon radikalleri oluşturması ve oluşan radikallerin diğer monomerleri yükseltgeyerek zincir reaksiyonu sonucu polimerin oluşması amaçlanır. Bu yöntemle istenilen büyüklükte ve miktarda polimer üretilir. Ancak yükseltgenmenin kontrol edilememesi, katkılama dolaylı polimerin saflık derecesinin, molekül kütlesinin ve iletkenliğinin değişmesi dezavantajlarındandır.

Elektrokimyasal yöntem; potansiyel uygulandığında monomerin elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası halinde yükseltgenerek polimerleşmesidir. Polimerleşme sürecinde potansiyel ve akım isteğe bağlı ayarlanarak elektrot yüzeyinde oluşan polimerin kalınlığının ve iletkenliğinin kontrol edilebilmesi önemli avantajlarından (Sağlıköglü ve Yılmaz, 2014).

2.4.2. İletken polimerlerin kullanım alanı

İletken polimerler, sahip olduğu kimyasal, termal, elektriksel, optik ve biyolojik açıdan birçok özelliği ile geniş bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin, pil ve enerji üreten cihazlar, kapasitör ve bataryalar, tıbbi uygulamalar, tekstil, korozyon, sensör ve biyosensör üretimi alanlarında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Kumar ve Chen, 2007).

2.4.2.1. Modifiye elektrotlar

Elektrokimyasal sistemlerde kullanılan elektrotların sayısının belirli olmasından dolayı elektrot yüzeyinin fiziksel veya kimyasal olarak değiştirilmesi ile elde edilen elektrotlara modifiye elektrotlar denir. Böylece elektrotun özelliklerinin geliştirilmesi sağlanır. Elektrotlar uygun materyallerle modifiye edilerek kimyasal kararlılık, tekrarlanabilirlik, geniş potansiyel aralığı, duyarlılık, mekanik dayanıklılık, seçicilik, katalizörlük ve daha iyi iletkenlik gibi özellikler kazandırılır (Can vd., 2015). Modifiye elektrot kullanmanın dezavantajı, kaplanan yüzeyin bozularak yeni bir yüzey oluşturulmasıdır. Bu durumda sağlıklı bir elektrik iletimi olamayacağından ölçümlerde pik potansiyeli ve pikin şekli değişecektir. Çalışmalarda tekrarlanabilirlik sağlamak için elektrot yüzeyinin tam olarak temizlenmesi gerekmektedir. Yüzeyin temizlenmesinde elektrokimyasal işlem, ultrasonik banyo veya mekanik işlem uygulanabilir. En çok tercih edilen yöntemler özel parlatma bezleri ve aşındırıcı elmas/alümina tozudur.

Bir ilacın tedavide başarılı olabilmesi için etki alanı ve gücü, diğer ilaçlarla etkileşimi, toksik etkileri gibi birçok kriter vardır. Kriterlerin araştırılıp geliştirilmesinde ilaç etken maddesinin özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. İlaç etken maddelerinin elektrokimyasal davranışı araştırılarak ilacın fiziksel ve kimyasal özellikleri, saflık derecesi, kararlılığı, mekanizması gibi birçok özelliği belirlenebilir. Bu noktada maliyeti düşük, hassas, seçici ve hızlı ilaç analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Han vd., 2018). Son yıllarda yapılan literatür araştırmalarında elektrot yüzeylerinin çeşitli yöntem ve materyaller ile modifiye edilmesi ile ilaç etken maddelerinin araştırıldığı

görülmektedir (Kissinger ve Heineman, 1996). Modifikasyon işleminde polimerler, enzimler ve biyomoleküller, nanomateryaller ve metaller gibi birçok materyallerden yararlanılmaktadır.

Biyosensörler, elektrot yüzeyinin biyokimyasal bir element (enzim, nükleik asit, membran kesitleri, hücreler vb.) kullanılarak modifiye edilmesiyle elde edilen küçük algılayıcı yapılardır. Bu sensörler hedef analiti (genellikle biyolojik tepkimelerde) tespit ederek, analitin kalitatif ve kantitatif tayini için kullanılır. Biyosensör, biyokimyasal bileşen ve fizikokimyasal sinyal dönüştürücü olmak üzere iki kısımdan oluşur. İletken polimer temiz bir elektrot yüzeyine film tabakası olarak kaplanır. Oluşan film tabakası üzerine biyokimyasal bileşen (biyoreseptör) çeşitli yöntemlerle sabitlenir. Elde edilen biyosensör, çözelti içerisindeki analitin elektrokimyasal reaksiyonunu algılar ve sinyale dönüştürür. Elektriksel sinyal ile analit konsantrasyonu orantılıdır (Özcan, 2008). İletken polimerler kullanılarak elde edilen biyosensörlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Tıbbi tanı uygulamaları, klinik analizler, gıda güvenliği, su ve hava kalitesi analizleri, Ar-Ge çalışmaları, ilaç analizleri ve kalite kontrolü uygulama alanlarından bazılarıdır. Genellikle biyosensör üretiminde enzim kullanımı oldukça yaygındır (Bhardwaj, 2015).

Moleküler baskılama, temizlenmiş elektrot yüzeyi baskılanacak molekül varlığında çapraz bağlı iletken polimerlerin senteziyle kaplanır. Elde edilen polimerden baskılayıcı moleküllerin uzaklaştırılmasıyla tanımlayıcı boşluklar oluşur. Elde edilen sensör, baskılanan molekül veya benzer bileşikler için bağlayıcı madde olarak kullanılabilir. Yüksek seçicilik ve hassasiyet özellikleri kazanan moleküler baskılı elektrotlar daha karmaşık yapılı ve düşük konsantrasyonlardaki analitlerin tespitinde kullanılabilir. Ayrıca hazırlama kolaylığı, düşük maliyetli olması, geniş uygulama alanı sayesinde son yıllarda tercih edilmektedir (Blanco-López vd., 2003).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Tenofovir Disoproksil Fumarat ile Yapılan Elektrokimyasal Çalışmalar

Budak vd., (2025) tarafından yapılan çalışmada, Asiklovir, Valasiklovir, Gansiklovir, Valgansiklovir, Pensiklovir, Famsiklovir, Entekavir ve Tenofovir gibi antiviral ilaçların virüslerin neden olduğu viral bulaşıcı hastalıkları tedavi etmek için yaygın olarak kullanıldığı açıklanmıştır. Bulaşıcı hastalıkların insan sağlığı üzerindeki ciddi olumsuz etkilerinin antiviral ilaçların kullanımında hızlı bir artışa yol açtığı görülmektedir. Bu ilaçlar virüslerin semptomlarını azaltmak, yayılmalarını önlemek ve hastalığı en kısa sürede tedavi edilmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Bu nedenle, biyolojik örneklerin hızlı, seçici, güvenilir ve doğru analiz edilmesini sağlayacak yöntemler tasarlamak ve geliştirmek önemlidir. Antiviral ilaçları analiz etmede en çok kullanılan yöntemlerden biri elektroanalitik yöntemlerdir. Elektroanalitik yöntemler, geleneksel yöntemlere kıyasla esnek, hızlı, basit, oldukça hassas, ucuz ve hazırlanması kolay olması gibi birçok avantajı nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, son yıllarda biyolojik örneklerde elektrokimyasal sensörlerle yapılan araştırmalar ve antiviral ilaçların ilaç dozaj formları incelenmiş ve ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ek olarak, sensörlerin yapıları ve kullanılan yöntemler, antiviral ilaçların analizi için süreçlerin nasıl ilerlediği ve son gelişmeler üzerinde durulmaktadır. Son olarak, bu çalışma antiviral ilaçlar için geliştirilecek gelecekteki yöntemler ve analizlere de ışık tutacaktır.

Asfoor vd., (2024) tarafından yapılan çalışmada, Entekavir (ETV) ve Tenofovir (TEV) kombinasyonu, nükleoz(t)id analogları (NUC'ler), uygun güvenlik profili, düşük yan etki oranı ve yüksek genetik bariyer nedeniyle çoklu ilaca dirençli hepatit B hastalığından muzdarip kişiler için birinci basamak tedavi olarak önerilmektedir. Bu çalışma, DPV ile toplu ve dozaj formunda anti-HBV ilaçları ETV ve TEV'nin eş zamanlı olarak belirlenmesi için yeni bir çapraz bağlı etilendiamin sülfonamid polimer reçinesi (EDASP) ve grafen (Gr) modifiye karbon pasta elektrotlarının (CPE) üretimini bildirmektedir. Elektrotlar CV, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ile belirlenmiştir ve analitik parametreler optimize edilmiştir. Bulgular, her iki ilacın da BR tamponunda sırasıyla pH 4,5 ve pH 4,0'de Gr-CPE ve EDASP-CPE elektrotlarında net yükseltgenme piklerine sahip olduğunu göstermektedir. Hem modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş elektrotlar geriye doğru taramada bir pik göstermemiştir ve ETV ve TEV'nin tersinmez bir yükseltgenmeye uğradığını

göstermektedir. ETV ve TEV'nin doğrusal çalışma aralığı, her iki çalışma elektrotunda DPV ile 1 µM ile 250 µM arasında belirlenmiştir. ETV için Gr-CPE'de tayin sınırı (LOD) 0,2 µM ve kantitatif tayin sınırı (LOQ) 0,6 µM'dir. TEV için LOD 0,2 µM ve LOQ 0,7 µM'dir. Yeni EDASP-CPE, sırasıyla 0,2 µM ve 0,5 µM'lık LOD ve LOQ değerleri ile ETV ilacı için gelişmiş bir duyarlılık sergilemiştir. TEV için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla EDASP CPE'de 0,2 µM ve 0,7 µM olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem, ticari bir tablet dozaj formunda ETV ve TEV'nin eş zamanlı olarak belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır ve iyi bir doğruluk ve hassasiyet göstermiştir.

CV ve DPV teknikleri, ideal elektrolit çözeltisini belirlemek ve pH'ın ETV ve TEV ilaçlarının tayini için elektrokimyasal yükseltgenmeyi nasıl etkilediğini değerlendirmek amacıyla geniş bir pH değeri aralığını araştırmak için kullanılmıştır. Ön deneyler 0,2 mM ETV ve 0,2 mM TEV içeren 0,04 M BR tamponunda pH 2,0 ile 6,0 aralığında 0-1,6 V potansiyel taraması ile Gr-CPE çalışma elektrotunda CV tekniği kullanılarak yapılmıştır. pH'a karşı I_p grafiği incelendiğinde, pH değeri 4,5'e kadar artırıldığında, pik akımının arttığı ancak pH değeri artmaya devam ettikçe yükseltgenme pik akımının azaldığı gözlenmiştir. pH 6,0'nın üzerindeki değerlerde ise, pik akımı ETV ve TEV'nin elektron taşınımındaki azalma nedeniyle tespit edilemeyecek kadar zayıf hale gelmiştir. En yüksek pik akımlarının hafif asidik bir ortamda elde edilmesinden dolayı, farklı destek elektrolit ortamları (fosfat, amonyum asetat ve sodyum asetat) test edilmiştir. 0,04 M BR tamponu (pH 4,5) en yüksek pik akımını vermesinden dolayı optimum ortam olarak tercih edilmiştir (Asfoor vd., (2024)).

ETV ve TEV'nin Gr-CPE elektrotu üzerindeki elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla, pH 4,5 olan BR tamponu ortamında 0,2 mM ilaç içeren çözeltilerde 0.0 V ile +1,6 V potansiyel aralığında 5-400 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlara ait ölçümler alınmıştır. Pik akımları ve pik potansiyelleri okunarak analiz edilmiştir. Tarama hızı arttıkça, ETV ve TEV'nin yükseltgenme pik akımı değerinin sürekli arttığı ve potansiyelin pozitif bir değere doğru kaydığı gözlenmiştir, bu durum da elektrot üzerindeki reaksiyonun tersinmez olduğunu göstermektedir. Pik akımının logaritması ($\log I_p$) tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı grafiğe geçirildiğinde aşağıda verildiği gibi doğrusal bir ilişki görülmektedir.

$$\text{ETV için, } \log I_p (\mu A) = 0,4315 \log v (Vs^{-1}) + 1,6594, R = 0,9967$$

$$\text{TEV için, } \log I_p (\mu A) = 0,4597 \log v (Vs^{-1}) + 1,8303, R = 0,9923$$

ETV ve TEV için eğim değerlerinin sırasıyla 0,4 ve 0,5 olması, difüzyon kontrollü bir reaksiyon için olması gereken 0,5 eğim değerine oldukça yakındır. Hem ETV hem de TEV için $I_p-v^{1/2}$ eğrilerinin doğrusal olması (sırasıyla $R^2 = 0,99281$ ve $R^2 = 0,9983$), elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Asfoor vd., (2024).

Draz vd., (2024) tarafından yapılan çalışmada, HIV/HBV virüslerinin ortak enfeksiyonlarını tedavi etmek için antiviral bir ilaç olan Tenofovir (TFV) kullanılmıştır. TFV, ilaç seviyelerinin doğru bir şekilde izlenmesi, hasta uyumunu değerlendirmek, dozajı optimize etmek ve tedavi etkinliğini değerlendirmek için önemlidir. TFV maddesini tayin etmek için çalışma elektrotu olarak yaklaşık 0,50 mm çapında ve 50 mm uzunluğunda olan kalem grafit elektrot (PGE) kullanılmıştır.

Elektrot modifikasyonu yapılırken, PGE'nin nanopartiküllerle modifiye edilmesinden önce, yüzey 0,1 M sülfürik asit çözeltisiyle elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Bu amaçla, toz ve diğer safsızlıkları gidermek için, potansiyel aralıkları -1,5 V ile 1,0 V olan CV taramaları gerçekleştirilmiştir. Elektrotu modifiye etmek için, 1 mgmL^{-1} BaTiO₃'ün ultrasonik gri-beyaz sulu çözeltisi kullanılmıştır. Çıplak, temizlenmiş elektrot, oda sıcaklığında 45 dakika boyunca hazırlanan 7,5 mL BaTiO₃ çözeltisine daldırılmıştır. Elektrot tamamen kuruduğunda, 15 dakika boyunca 10 mL'lik bir alkalin fosfataz (ALP) enzimi çözeltisine daldırılmıştır. Kurutulduktan sonra, modifiye edilmiş elektrot, 2,5 mL dietanol-amin (DEA) tamponunda (pH 9,5) 20 mL p-nitrofenil fosfat PNPP substratı kullanılarak, 50 mVs^{-1} tarama hızı ve 0,0-1,4 V'luk bir potansiyel aralığında elektrokimyasal analiz için başarıyla kullanılmıştır. Nanopartiküller ve enzimlerle yüklenen elektrot, ilaç yanıtını test etmek için 30 dakika boyunca 10 mL'lik bir TFV ilacı çözeltisine daldırılmadan önce iyice kurutulmuştur (Draz vd., 2024).

Elektrokimyasal açıdan yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, tüm ölçümler bir Ag/AgCl referans elektrot, bir platin tel karşıt elektrot ve çalışma elektrotu olarak bir PGE'den oluşan üç elektrotlu bir sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal tayin mekanizmasına ilişkin önemli ayrıntılar CV ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) uygulamasıyla elde edilmiştir. PGE elektrot için yükseltgenme (I_{pa}) ve indirgenme pik akımları (I_{pc}) sırasıyla 201,9 μA ve 209,0 μA olmasına karşın, BaTiO₃/PGE ile modifiye edilmiş elektrot ile elde edilen I_{pa} ve I_{pc} değerlerinin sırasıyla 334,2 μA ve 274,2 μA olması iletkenliğin ve katalitik aktivitenin

arttığını göstermektedir. BaTiO₃/ALP/PGE üzerinde ölçülen pik akımı değerleri I_{pa} ve I_{pc} sırasıyla 133,8 μA ve 119,3 μA olarak verilmiştir. Diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında, BaTiO₃/ALP/TFV/PGE sırasıyla 111,1 μA ve 111,6 μA 'lık I_{pa} ve I_{pc} değerleriyle en düşük redoks piklerini göstermiştir. Bu durum, modifiye edilmiş BaTiO₃/ALP elektrotu ile TFV ilacı arasındaki olası bir etkileşimin sonucu olabilmektedir. Modifiye edilmiş elektrotun yüzeyine ek bir ilacın bağlanması elektrotun elektroaktif yüzey alanını azalttığı ve bunun sonucunda da pik akımında bir azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Aktif yüzey alanı açısından, çıplak PGE, BaTiO₃/PGE, BaTiO₃/ALP/PGE ve BaTiO₃/ALP/TFV/PGE için hesaplanan değerler sırasıyla 0,0121 cm², 0,0202 cm², 0,00826 cm² ve 0,0068 cm²'dir. Bu sonuç, BaTiO₃/ALP'nin bir PGE'nin aktif yüzey alanını önemli ölçüde artırdığını ve TFV ilacının sonraki araştırmaları için oldukça faydalı olduğunu açıkça desteklemektedir. Sonuç olarak, bu çalışma TFV ilacının spesifik ve hassas tespiti için yeni, basit ve nispeten daha verimli bir elektrokimyasal biyosensör gelişimini gerçekleştirmiştir. Geliştirilen biyosensör, 1–3200 nM'lık doğrusal dinamik çalışma aralığında 0,09 nM'lık son derece düşük bir LOD göstermiştir (Draz vd., 2024).

Soliman vd., (2024) tarafından yapılan çalışmada, antiviral ilaç TDF'yi belirlemek için katı temaslı potansiyometrik bir sensörün üretimi açıklanmıştır. Ekran baskılı karbon elektrotlar, tek kullanımlık bir alt tabaka malzemesi olarak seçilmiştir. İyon algılama membranı, Gibbs serbest transfer enerjisini azaltarak ilgi duyulan ilacın numune fazından membran fazına aktarılmasını kolaylaştırmak için bir iyonofor olan kaliks-aren ile doyurulmuş polivinil klorür (PVC) polimerine dayanmaktadır. Katı temaslı potansiyometrik sensörlerde yaygın olarak karşılaşılan potansiyel kaymasını aşmak için karbon substrat ile polimerik membran arasına bir grafen nanokompozit ara katman uygulanmıştır. Sonuç olarak, grafen nanokompozit katman sensör performansını artırmıştır ve kontrol sensörüne kıyasla potansiyel sinyalini stabilize etmiştir. Referans elektrotla bağlantılı bir iyon seçici elektrot (ISE) TDF (10,0 nM – 10,0 mM) çözeltisine daldırılmış ve potansiyel ölçümleri için kullanılan bir potansiyometre ile bağlanmıştır. Sabit potansiyel okuması elde edilene kadar karıştırılarak dengelenmeye bırakılmıştır. Sıfır akım koşulu altında, ISE potansiyeli referans elektrota karşı ölçülerek bu potansiyel elektromotor kuvveti (emf) olarak tanımlanmıştır. Elektromotor kuvvetleri (emf) ± 1 mV aralığında ölçülmüştür. Elektrot potansiyel kalibrasyon eğrileri TDF'nin negatif logaritmik molar konsantrasyonlarına göre çizilmiştir. Elektrot

performanslarının doğrulanması Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (IUPAC) önerilerine göre yapılmıştır. 1,0 mM'lık karışan katyonlar (dozaj formundaki yaygın iyonlar) için ölçümler belirlenmiştir.

Sensör performans özellikleri IUPAC önerilerine göre incelenmiştir ve doğrusal aralık 0,01 M-10 μ M, LOD değeri ise 7,3 μ M olarak hesaplanmıştır. Sensör, herhangi bir ayırma veya numune ön işlem adımı olmaksızın tablet farmasötik formülasyonundan TDF salınımının sıralı belirlenmesi için kullanılmıştır. Tenofovir pH 1,0–3,5'te pozitif yüklüdür ve tasarlanmış potansiyometrik sensörle ölçülebilir. Tasarlanan sensörün seçiciliği araştırılmıştır ve sensör dozaj formunda bulunan katyonların varlığında Tenofovir'e karşı seçici olmuştur. Hem iyonoforun hem de grafen nanokompozit tabakasının dahil edilmesi, dozaj formunda Tenofovir'i tespit edebilen ve literatürde bildirilen diğer yöntemlerle istatistiksel olarak karşılaştırılabilir olan oldukça kararlı sinyale sahip seçici bir sensörle sonuçlanmıştır (Soliman vd., 2024).

Alake vd., (2023) tarafından yapılan çalışma, adenzin 5'-monofosfatın bir nükleotid analogu olan ve kronik HIV/hepatit B koenfeksiyonu için birinci basamak tedavide kullanılmakta olan Tenofovir'i (TNF) tespit etmek için oldukça hassas, hızlı ve uygun maliyetli kalite kontrol tekniklerinin araştırılmasına yöneliktir. Nikel sülfür@poli(akrilik asit) kaplı çok duvarlı karbon nanotüpler (NiS@PAA-MWCNT) kompoziti, tek adımlı solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Kompozit, UV-gör spektroskopisi, FTIR, SEM, transmisyon elektron mikroskopu (TEM), SEM ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile karakterize edilmiştir. Morfolojik analiz, poli(akrilik asit) kaplı çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT) yüzeyinde polidispers NiS göstermiştir.

Tenofovir'e karşı modifiye elektrotun elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, pH çalışmalarından, NiS@PAA-MWCNT/GCE ile Tenofovir arasındaki etkileşim için optimum pH'ın 8,0 olduğu bulunmuştur. Diğer tüm ölçümler 0,1 M fosfat tamponu pH 8,0'de gerçekleştirilmiştir. Daha sonra konsantrasyonun etkisi, fosfat tamponunda (pH 8,0) farklı konsantrasyonlarda (20 ile 80 μ M) Tenofovir'in kullanılmasıyla incelenmiştir. Lamivudin, askorbik asit, ürik asit ve inorganik iyonların (Mg^{2+} , SO_4^{2-}) karışımları, NiS@PAA-MWCNT/GCE'nin TNF için seçiciliğini incelemek amacıyla girişimci ajanlar olarak kullanılmıştır. Ayrıca, modifiye edilmiş GCE'nin tekrarlanabilirliğini değerlendirmek için 3 farklı ölçüm, 3 özdeş üretilmiş NiS @ PAA-MWCNT/GCE ile gerçekleştirilmiştir. TNF, NiS@PAA-MWCNT modifiye edilmiş

GCE kullanılarak DPV ile insan idrarında elektrokimyasal olarak tespit edilmiştir. Doğrusal aralığın 20 ile 80 μM olduğu ve fosfat tamponunda ve insan idrarında sırasıyla $5,83 \times 10^{-12}$ M ve $5,12 \times 10^{-12}$ M tayin sınırına sahip olduğu bulunmuştur. Modifiye edilmiş elektrotun pratik uygulanabilirliği insan idrarında ve farklı girişimci ajanların varlığında değerlendirildiğinde, elektrot iyi tekrarlanabilirlik, seçicilik ve duyarlılık göstermiştir. Bu nedenle, NiS@PAA-MWCNT nanokompozitin kalite kontrol amaçları için elektrokimyasal sensörlerde kullanılabileceği ortaya konulmuştur (Alake vd., 2023).

TNF'yi başlangıçta 0,1 M fosfat tamponunda pH 7,0'de tespit etmek için DPV tekniği kullanılmıştır. 1,0-1,8 V potansiyel aralığında, GCE yüzeyinde 0,1 mM TNF herhangi bir pik göstermezken, nikel sülfür nanopartikülleriyle modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde ise, $7,725 \times 10^{-6}$ A pik akımına sahip 1,5 V'ta tek bir yükseltgenme piki göstermiştir. GCE'nin MWCNT'lerle modifikasyonu, $E_p = 1,504$ V'ta yüksek bir pik akımına sahip bir yükseltgenme piki ($i_p = 1,602 \times 10^{-5}$ A) gösterirken, NiS@PAA-MWCNT/GCE ise, $E_p = 1,508$ V'ta daha yüksek bir pik akımına sahip bir yükseltgenme piki ($i_p = 3,271 \times 10^{-5}$ A) oluşturmaktadır. Nikel sülfür ve karbon nanotüpleri, ultra yüksek yüzey alanı, katalitik etki sağlama ve elektron transferini teşvik etme yetenekleriyle bilinirler. Bu özellikleri onları elektrokimyasal sensörlerin hassasiyet ve seçiciliğini iyileştirmek için kullanılmaya uygun hale getirmektedir (Alake vd., 2023).

pH etkisi incelendiğinde, pH'ın çoğu malzemenin elektrokimyasal aktivitesini etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle, modifiye edilmiş elektrotta (NiS@PAAMWCNT/GCE) 0,1 mM TNF'nin elektrokimyasal davranışı üzerine pH etkisini incelemek amacıyla, 0,1 M fosfat tamponu pH 3,0'ten pH 10,0'a kadar farklı pH'larda çalışılmıştır. DPV tekniği ile 1,0 ila 1,8 V'luk bir potansiyel aralığında tarama yapılmıştır. pH 3,0'ten 5,0'e kadar herhangi bir pik gözlenmezken pH 6,0'dan pH 8,0'e doğru değiştirildiğinde pik akımında artış meydana gelmiştir. pH 8,0'den 10,0'a doğru değiştirildiğinde ise, pik akımında azalma oluşmaktadır. Önceki çalışmalar, nikel bazlı nanomalzemelerin alkali ortamda pH'a bağlı ve redoks aktif olduğunu doğrulamaktadır; bu nedenle, alkali pH nikel bazlı nanomalzemelerin tayini için uygundur. Ayrıca, artan pH ile potansiyel (E_p) daha az pozitif bir potansiyele doğru kaymıştır. Potansiyelin daha negatif bir potansiyele kayması, proton-eşlenmiş bir elektron transfer reaksiyonunun varlığının göstergesidir (Alake vd., 2023).

Tarama hızının etkisi incelemek için, -0,4 ile 0,6 V'luk bir potansiyel aralığı ve 0,01 V/s ile 0,5 V/s'lik bir tarama hızı kullanılarak ölçümler alınmıştır. Akımın tarama hızının kareköküne karşı grafiği çizilmiştir. Doğrusal grafiğin eğimi GCE için $8,1 \times 10^{-5}$, NiS/GCE için $1,62 \times 10^{-4}$, MWCNT/GCE için $2,12 \times 10^{-4}$ ve NiS@PAA-MWCNT/GCE için ise $2,65 \times 10^{-4}$ olarak bulunmuştur. Eğim değerleri daha sonra elektrotun yüzey alanını hesaplamak için kullanılmıştır. Hesaplanan yüzey alanı değerleri GCE, NiS/GCE, MWCNT/GCE ve NiS@PAA-MWCNT/GCE için sırasıyla 0,046, 0,094, 0,117 ve 0,142 olarak bulunmuştur (Alake vd., 2023).

Mehmandoust vd., (2023) tarafından yapılan çalışmada, fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), grafit karbon nitrür ($g-C_3N_4$) ve platin nanopartikülleri (Pt NP) ile modifiye edilmiş ekran baskılı elektrot (SPE) üzerine moleküler baskılanmış polimer (MIP) bazlı TNF tayini için yeni bir elektrokimyasal nanosensör (MIP-Pt@ $g-C_3N_4$ /FMWCNT/SPE), elektro-polimerizasyon yaklaşımıyla oluşturulmuştur. Moleküler baskılanmış polimerler, şablon molekül olarak TNF ve fonksiyonel monomer olarak 2-aminofenol (2-AP) ile elektrot yüzeyinde hazırlanmıştır. Ayrıca, sensör tepkisini etkileyen faktörler optimize edilmiştir.

MIP'nin elektrokimyasal davranışını değerlendirmek için 0,5 M TNF varlığında, geliştirilmiş farklı elektrotlarda elde edilen DPV voltamogramları incelendiğinde, yeniden bağlanmadan sonra NIP/SPE ve MIP/SPE düşük yükseltgenme pik maksimumları gösterirken buna karşın çeşitli tipteki Pt@ $g-C_3N_4$ /F-MWCNT/SPE, dikkate değer bir pik göstermiştir. Diğer taraftan, antiviral ajan TNF'nin yükseltgenme pik akımı elektrotların modifiye edilmesiyle iyileştirilmiştir. Geliştirilen elektrotun (MIP-Pt@ $g-C_3N_4$ /FMWCNT/SPE) yükseltgenme pik akımlarının önemli ölçüde artması (4,14–11,2 μA), MIP'nin TNF'ye karşı daha yüksek adsorpsiyona sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca DPV voltamogramları SPE yüzeylerinin Pt@ $g-C_3N_4$ /F-MWCNT/SPE ile modifikasyonunun, geniş yüzey alanları ve Pt NP'ler, $g-C_3N_4$ ve F-MWCNT'ler arasındaki sinerjik etkiler nedeniyle çıplak SPE'ye kıyasla mükemmel bir elektrokatalitik aktivite (yani 1232'den 1208 mV'a) ile TNF'ye karşı hassasiyeti önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. NIP tabanlı elektrotla karşılaştırıldığında, MIP tabanlı elektrot, çıkarıldıktan sonra, iyi bir pik akımı cevabı ve yükseltgenme potansiyelinde bir değişiklik göstererek, moleküler olarak baskılanmış membranda var olan etkili aktif noktaları doğrulamaktadır (Mehmandoust vd., 2023).

Tampon pH'nın TNF'nin yükseltgenme potansiyeli ve akımı üzerindeki etkisi, BR tamponu kullanılarak MIP-Pt@g-C₃N₄/F-MWCNT/SPE üzerinde DPV tekniği ile pH 3,0 ile 9,0 aralığında araştırılmıştır. TNF'nin yükseltgenme pik potansiyeli pH'daki artışla negatif değerlere kaymıştır ve bu da TNF'nin elektroyükseltgenmesinin proton değişimine göre olduğunu ve TNF'nin mevcut yükseltgenme pik akımı ve pik potansiyelinin pH değerine bağlı olduğunu doğrulamaktadır. En yüksek yükseltgenme pik akımı pH 5,0'te belirlenmiştir. Bu nedenle pH 5,0 optimum pH değeri olarak seçilmiştir. TNF'nin yükseltgenme pik potansiyeli ile pH grafiğine ait eşitlik $E_{pa} = -0,05 \text{ pH} + 1,51$ ($R^2 = 0,984$) olarak verilmektedir. Eşitliğe ait eğim değerinin ($0,05 E_{pa}/\text{pH}$) teorik değere ($0,059 E_{pa}/\text{pH}$) yakın olması TNF'nin elektroyükseltgenmesinde proton ve elektron sayısının eşit olduğunu göstermektedir. Sonuçlara göre, TNF yükseltgenmesi iki elektron ve iki proton değişimi ile adenin kısmını 2-okso-adenine yükseltgemektedir. Tarama hızının etkileri 0,1 M BR tamponunda pH 5,0'de 1,0 μM TNF varlığında MIP-Pt@g-C₃N₄/F-MWCNT/SPE üzerinde 10,0–500,0 mV/s aralığında incelenmiştir. Tarama hızının artmasıyla birlikte pik akımlarının şiddetleri de artmıştır. Anodik pik akımının (I_{pa}) tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı değişiminin 10,0–500,0 mVs⁻¹ aralığında doğrusal olduğu gözlemlenmiştir ($I_{pa} = 0,711v^{1/2} - 2,28$, ($R^2 = 0,991$)), bu da geliştirilen elektrottaki TNF elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tarama hızı arttıkça katalitik yükseltgenme pik potansiyelinin önemli ölçüde pozitif değere doğru kayması da modifiye edilmiş elektrotun yükseltgenme bölgesi ile analit arasındaki etkileşimde kinetik bir kısıtlama olduğunu ve TNF'nin MIP-Pt@g-C₃N₄/F-MWCNT/SPE üzerindeki elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir (Mehmandoust vd., 2023).

Yapılan çalışma analitik performans açısından değerlendirildiğinde, optimum koşullar altında, yükseltgenme pik akımı TNF konsantrasyonuyla doğrusal bir ilişkiye sahiptir ve 0,005 ile 0,69 μM arasında değişen, 0,0030 μM 'lık LOD'ye sahiptir ($S/N = 3$). Sonuçlar, tasarlanan MIP sensörünün TNF tayinine yönelik kabul edilebilir hassasiyete, tekrarlanabilirliğe ve yeniden üretilebilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Dahası, geliştirilen sensör TNF'yi belirlemek için biyolojik ve su örneklerine uygulandığında %95,6-104,8'lik bir geri kazanım sonuçları elde edilmiştir (%10,0'dan az RSD). Sentezlenen nanokompozit Pt@g-C₃N₄/F-MWCNT'yi MIP ile birleştirmenin MIP tabanlı nanosensörlerin sınırlamalarını iyileştirdiği doğrulanmıştır. Önerilen elektrot

ayrıca taşınabilir potansiyostatlarla da uyumludur, bu sayede yerinde ölçümlere olanak tanır ve bakım noktasında (POC) tanı platformu olarak büyük bir potansiyele sahiptir (Mehmandoust vd., 2023).

Festinger vd., (2022) antiviral ilaç Tenofovir'in (TFV) elektrokimyasal davranışını ve elektroanalitik belirlemeye olası uygulanabilirliğini, SWV tekniği kullanarak tartışmışlardır. Yükseltgenme süreçleri GCE ile grafen oksit yüzey modifikasyonu (GO/GCE) kullanılarak araştırılırken, çalışılan analitle ilgili indirgenme süreçleri yenilenebilir bir gümüş amalgam elektrotta (Hg(Ag)FE) analiz edilmiştir. GCE ve GO/GCE yüzeylerinin morfolojisindeki farklılıkları göstermek için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntülemesi, GO'nun elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde biriktirildiğini doğrulamıştır. GCE'nin GO ile elde edilen modifikasyonu, GCE'ye kıyasla elektroaktif yüzey alanını %50 oranında artırmıştır. Elektroanalitik ölçümler, modifiye edilmiş elektrotun GCE ile karşılaştırıldığında çok daha büyük elektroaktif yüzey sergilediğini ortaya koymuştur. Analitik çalışmalar için Hg(Ag)FE ve GO/GCE seçilmiştir. TFV, gümüş amalgam film elektrotunda yaklaşık -1,2 V'ta düzgün bir indirgenme piki oluştururken, GO ile modifiye edilmiş GCE'de yaklaşık 1,5 V'ta bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Hem gümüş amalgam film elektrotu hem de GO ile modifiye edilmiş GCE, TFV'nin kantitatif tespiti için başarıyla kullanılmıştır. GO/GCE ve Hg(Ag)FE'de TFV tayini için doğrusal konsantrasyon aralığının sırasıyla 0,3–30,0 molL⁻¹ ve 0,5–7,0 molL⁻¹ olduğu ve GO/GCE elektrotu için en düşük LOD değeri ise 48,6 nmolL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen prosedür, farmasötik formülasyonlarda ve hasta idrar örneklerinde TFV'yi tespit etmek için kullanılmış olup HPLC (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi) çalışmalarında da kullanımı referans alınmıştır.

Tenofovir'in elektrokimyasal davranışı değerlendirildiğinde, ön deneysel çalışmalar GO/GCE'de, BR tamponu ortamında pH 1,6–8,0 aralığında SWV tekniği ile yapılmıştır. En yüksek pik akımları güçlü asidik pH'da kaydedildiğinden, sonraki çalışmalarda destek elektrolit olarak sitrat-fosfat ve klorür tamponları kullanılmış olup, ancak iyi sonuçlar gözlemlenmemiştir. Bundan dolayı, daha ileri çalışmalar için pH'ı 2,0 olan BR tamponu seçilmiştir. BR tamponu ayrıca Hg(Ag)FE üzerinde yapılan ön çalışmalarda da kullanılmıştır. TFV analizi için pH 2,0-6,0 aralığında çalışılırken, en yüksek pik akımı ise pH 2,5'te elde edilmiştir. Sitrat tamponu (pH 1,5-3,5) ve sitrat-fosfat tamponu (pH 2,0-3,5) gibi farklı tampon çözeltilerinde de çalışılmış ve en iyi sonuçlar sitrat fosfat

tamponlarında elde edilmiştir. Bundan dolayı sonraki çalışmalar için pH'ı 2,5 olan sitrat-fosfat tamponu seçilmiştir (Festinger vd., 2022).

Tarama hızı etkisi incelendiğinde, TFV elektrot reaksiyonunun doğasını karakterize etmek için CV tekniği ile farklı tarama hızlarında ($10-400 \text{ mVs}^{-1}$) Hg(Ag)FE üzerinde çalışılmıştır. Tarama hızı ile TFV pik akımı arasında doğrusal bir değişim vardır, tarama hızı arttıkça TFV pik potansiyellerinin negatif değerlere kayması ise, tersinmez katodik prosesler için beklenen bir durumdur. Daha sonra, elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığını araştırmak için $\log v$ 'ye karşı $\log I_p$ grafiği çizilerek eğim değeri 1,05 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer adsorpsiyon kontrollü reaksiyonlar için geçerli olan teorik 1,00 değerine yakın olması adsorpsiyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. GO/GCE üzerinde yapılan çalışmalarda da tarama hızı arttıkça ($10-400 \text{ mVs}^{-1}$) anodik pik potansiyellerinin pozitif değerlere kayması ise, elektrot reaksiyonunun tersinmezliğini doğrulamaktadır (Festinger vd., 2022).

Xiao vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada fosforik asit gruplarına karşı belirli bir seçiciliğe sahip olan zirkonyum oksit (ZrO_2), öncül olarak zirkonil klorür oktahidrat ile hidrotermal bir yöntemle sentezlenmiştir. Zirkonyum oksit-kitosan-çok duvarlı karbon nanotüpler ($\text{ZrO}_2\text{-CS-MWCNT/GCE}$) için kompozit modifiye camı karbon elektrot, TDF'yi tespit etmek için ilk kez kullanılmıştır ve alt mikron içerikli bir tayin sınırıyla TDF'nin hızlı ve hassas bir şekilde analiz edilmesi sağlanmıştır. $\text{ZrO}_2\text{-CS-MWCNT}$ kompoziti, XRD, SEM ve CV teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal analiz, DPV tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal analizler için çalışma elektrotu olarak $\text{ZrO}_2\text{-CS-MWCNT/GCE}$, yardımcı elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak da DKE kullanılmıştır. Sonuçlar, optimum deneysel koşullar altında, $\text{ZrO}_2\text{-CS-MWCNT}$ kompozitlerinin TDF tayini için iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. $0.3 \mu\text{M} \sim 30 \mu\text{M}$ ve $0.3 \mu\text{M} \sim 100 \mu\text{M}$ aralıkları TDF'nin yükseltgenme akımı ile iyi bir doğrusal korelasyon göstermiş olup, tayin sınırı $0,0625 \mu\text{M}$ 'a ulaşmıştır. Ek olarak, $\text{ZrO}_2\text{-CS-MWCNT/GCE}$ 'nin TDF için iyi bir seçiciliğe, tekrarlanabilirliğe, yeniden üretilebilirliğe ve kararlılığa sahip olduğu, sensörün, serum ve idrarda TDF tayininde iyi bir geri kazanımla kullanılabileceği ve TDF tespiti için basit ve hızlı bir yöntem olduğu bulunmuştur.

Zeng vd., (2022) tarafından yapılan çalışmada kompozit modifiye edilmiş bir elektrot ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$) hazırlanarak TFV'nin elektrokimyasal tespiti için kullanılmıştır. Malzemeler XRD, SEM ve EDS ile karakterize edilmiştir. Sensörün performansı, CV, EIS ve DPV ile araştırılmıştır. Optimum koşullar altında, 0,7–100,0 μM aralığında önerilen elektrokimyasal yöntem, 0,219 μM 'lık bir tayin sınırıyla iyi bir doğrusal aralığa sahiptir. Sensörün duyarlılığı, tekrarlanabilirliği ve seçiciliği tatmin edici sonuçlar vermiş olup, biyolojik numunelerde TFV tayininde de tatmin edici sonuçlarla uygulanmıştır.

TFV'nin farklı elektrotlardaki elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, çalışma elektrotu olarak $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. GCE (a), $\text{ZrO}_2\text{/GCE}$ (b), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{/GCE}$ (c) MWCNT/GCE (d), $\text{ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ (e) ve $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ 'nin (f) elektrokimyasal davranışı $1,0 \times 10^{-4}$ M TFV çözeltisinde (asetat tampon çözeltisi-pH 4,5) DPV tekniği ile araştırılmıştır. TFV pik akımının $\text{ZrO}_2\text{/GCE}$ 'de ($I_p = 3.300 \mu\text{A}$) $E_p = 1,300$ V'ta daha küçük olduğu görülmüştür. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{/GCE}$ 'deki pik akımı ($I_p = 3,695 \mu\text{A}$), katkısız $\text{ZrO}_2\text{/GCE}$ 'den biraz daha yüksektir ve pik potansiyeli 1,300 V'tur, ancak 1,272 V'taki GCE'nin pik akımından ($I_p = 5.058 \mu\text{A}$) daha düşüktür; bu da $\text{ZrO}_2\text{/GCE}$ 'deki TFV'nin elektrokimyasal cevabının zayıf olduğunu ve bunun elektrot üzerindeki zirkonyum oksit birikimiyle ilişkili olduğunu göstermiştir. MWCNT/GCE'de, TFV yükseltgenme pik akımı 1,220 V'ta 27,83 μA 'e yükselmiştir ve bu, MWCNT'lerin mükemmel elektriksel iletkenliğiyle artırılmıştır. ZrO_2 ve $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ içeren MWCNT kompozitiyle hazırlanan elektrotların pik akımlarının, her ikisi de $E_p = 1,220$ V'ta gözlenmiştir. $\text{ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ 'de elde edilen pik akımı 36,33 μA iken, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ 'de elde edilen pik akımı ise, GCE'nin yaklaşık 8 katı olan 40,88 μA 'lık maksimum değere ulaşmıştır. Bu, MWCNT'lerin büyük özgül yüzey alanı ve iyi iletkenliğinden kaynaklanıyor olabilir; bu da elektrot yüzeyindeki elektron transferini hızlandırmıştır. Bu arada, lantan katkılı ZrO_2 , pozitif yükün elektrostatik etkileşimle negatif yüklü fosfonik asit grubuna adsorbe edilebildiği mükemmel iletkenliğe sahiptir. Elektrokatalitik etki, TFV'nin akım sinyalini artıran bu sinerjik etkiyle güçlendirilmiştir (Zeng vd., 2022).

Tarama hızı etkisi incelendiğinde, aynı koşullar altında, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ üzerindeki $1,0 \times 10^{-4}$ M TFV'nin yükseltgenme pik akımı ve yükseltgenme pik potansiyeli, tarama hızı değiştirilerek CV tekniği ile ölçülmüştür. 0,03-0,24 V/s tarama

hızı aralığında elde edilen CV voltamogramlarından TFV'nin $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ üzerindeki reaksiyonunun tersinmez bir yükseltgenme reaksiyonu olduğu görülmüştür. Tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile pik akımı arasındaki doğrusal ilişki $I_p (\mu\text{A}) = 278,6v^{1/2} (\text{V/s}) - 22,32$ ($R^2 = 0,9986$) eşitliği ile verilebilir. Doğrusal ilişki, TFV'nin $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ 'deki yükseltgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. TFV'nin $\ln v$ 'ye karşı pik potansiyeli grafiği, doğrusal olup $E_p (\text{V}) = 0,02738 \ln v (\text{V/s}) + 1,344$ ($R^2 = 0,9804$) eşitliği ile verilmektedir. Tamamen tersinmez bir elektrot işlemi için, α değeri 0,5'tir. n (elektron sayısı) = 1,882 değerinin yaklaşık olarak 2'ye eşit olması, TFV'nin $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MWCNT/GCE}$ üzerindeki elektrokimyasal yükseltgenmesinin iki elektron transferi ile gerçekleştiğini göstermektedir (Zeng vd., 2022).

Chihava vd., (2020) tarafından TDF ve Lamivudin (LAM) eş zamanlı olarak elektrokimyasal davranışı yeni bir nanokompozit, nikel-kobalt sülfürle elde edilmiş grafen kuantum noktaları, (Ni-CoS/GQD) ile modifiye edilmiş GCE üzerinde araştırılmıştır. Modifikasyonlar için kullanılan farklı bileşenlerin karakterizasyonu UV-gör ve TEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TDF ve LAM'nin modifiye edilmiş elektrottaki elektrokimyasal davranışı CV, doğrusal tarama voltametri (LSV), kronoamperometri, DPV ve EIS kullanılarak incelenmiştir. Ni-CoS ve GQD'ler arasındaki sinerji nedeniyle 0,1 M fosfat tamponunda (pH 8,0) yükseltgenme reaksiyonuna ait potansiyelde önemli bir (+39 mV TDF, +20 mV LAM) azalma elde edilmiştir. Optimize edilmiş voltametrik parametreler ve pH kullanılarak, TDF ve LAM için 5-18 μM aralığında DPV tekniğine ait doğrusal bir kalibrasyon grafiği bulunmuştur. Tayin sınırları $2,42 \times 10^{-8}$ mM (LAM) ve $1,21 \times 10^{-8}$ mM (TDF) olarak hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerjisi için tahmini değerler, TDF ve LAM'nin Ni-CoS/GQD/GCE üzerine kendiliğinden ve istemli bir şekilde adsorbe olduğunu ortaya koymuştur. Voltametrik yöntem, %99,65 ortalama geri kazanım sağlayan bir farmasötik formülasyonda LAM ve TDF'nin belirlenmesi için uygulanmıştır.

Tarama hızı etkisi incelendiğinde, bileşiklerin elektro-oksidasyonunu etkileyen önemli bir faktör tarama hızıdır. Tarama hızı 30 mVs^{-1} 'den 160 mVs^{-1} değerine artırıldığında, anodik pik akımının her iki ilaç için de doğrusal olarak artması adsorpsiyonla ilişkilidir. $\log v$ 'ye karşı $\log I_{pa}$ grafiğinin eğiminin LAM için 0,55 ve TDF için 0,70 olması hem adsorpsiyon hem de difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu göstermektedir (Chihava vd., 2020).

Chihava vd., (2018) tarafından yapılan çalışmada LAM ve TDF tayini için modifiye edilmiş GCE kullanılarak bir impedimetrik sensör üretilmiştir. GCE nikel-kobalt sülfürle kaplanmış grafen kuantum noktaları (Ni-CoS-GQD) ile modifiye edilmiştir. Üretilen sensörün karakterizasyonu UV-gör, EIS, CV ve DPV teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En düşük LOD değerleri LAM için 56,18 µg/ml ve TDF için 56,13 µg/ml ve ortalama geri kazanım aralığı ise, %98,85 olarak hesaplanmıştır.

Dönüşümlü voltametri ile kantitatif analiz yapılırken, LAM ve TDF yükseltgenmesi, GQD/Ni-CoS/GCE ile fosfat tamponu çözeltisi pH 8,0'de meydana gelmiştir. 210 mV'ta (LAM) ve 611 mV'ta (TDF) için iki düzgün yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde LAM ve TDF'nin yükseltgenmesinin tersinmez olduğu görülmüştür. Bu, LAM ve TDF'nin iki elektronlu yükseltgenme reaksiyonuna karşılık gelmektedir (Chihava vd., 2018).

Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, hem LAM hem de TDF ilaçları için, tarama hızı arttıkça anodik pik akımı (I_{pa}) artarken anodik pik potansiyelinde de (E_{pa}) pozitif yönde bir kayma gözlenmiştir. Her iki ilaç için de tarama hızı 100 mV/s'den 400 mV/s'ye arttıkça anodik pik akımının doğrusal olarak artması adsorpsiyonla ilgili süreçleri göstermektedir (Chihava vd., 2018).

LAM ve TDF'nin DPV ile eşit konsantrasyonlarının eş zamanlı olarak belirlenmesi de araştırılmıştır. LAM ve TDF'nin artan konsantrasyonları eklendikçe iyi ayırt edilebilen voltametrik pikler gözlemlenmiştir. I_{pa} 'nın LAM veya TDF konsantrasyonlarına karşı grafiği sırasıyla 0,997 ve 0,998 korelasyon katsayılarıyla doğrusal olarak artmaktadır. LAM için en düşük LOD değeri 56,18 µg/mL ve TDF için LOD değeri ise 56,13 µg/mL olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal sensör, matrislerdeki LAM ve TDF'nin belirli koşulların optimize edilmesinden sonra aynı anda tespit edilebileceğini göstermiştir (Chihava vd., 2018).

Morawska vd., (2018) tarafından yapılan çalışmada antiviral ilaç TNF bor katkılı elmas elektrot (BDDE) üzerindeki elektrokimyasal davranışı SWV kullanılarak incelenmiştir. Destek elektrolit bileşimi ve SWV parametreleri gibi deneysel şartlar optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında $5,0 \times 10^{-6}$ ile $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında TNF tayini için basit ve hassas bir SWV prosedürü geliştirilmiştir. LOD ve LOQ sırasıyla $5,6 \times 10^{-7}$ M ve $1,9 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin biyolojik önemi, Viread ve Tenofovir disoproksil Teva'nın farmasötik

formülasyonlarının kantitatif analizi ile gösterilmiştir. Ayrıca, TNF ile DNA arasındaki etkileşimi incelemek için hem voltametrik hem de spektroskopik teknikler kullanılmıştır. Kısa analiz süresi, düşük maliyeti ve basitlik, sunulan voltametrik prosedürün ana avantajlarıdır. Ayrıca geliştirilen yöntem, referans olarak kullanılan spektrofotometrik yöntemle göre daha iyi analitik özellikler (daha düşük LOD ve daha geniş doğrusal aralık) sergilemiştir. DNA varlığında TDF'nin elektrokimyasal ve spektroskopik davranışındaki değişiklikler, oluşan komplekslerin bağlanma sabitlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Gibbs serbest enerjisinin tahmini değerleri, ilaç-DNA komplekslerinin oluşumunun kendiliğinden ve istemli bir süreç olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, serbest ve bağlı TNF için heterojen hız sabiti, elektron transfer katsayısı ve difüzyon katsayısı gibi kinetik parametreler belirlenmiştir.

Özçelikay vd., (2018) tarafından yapılan çalışmada antiviral bir ilaç olan TNF'nin son derece hassas tayini için basit bir voltametrik nanosensör tanımlanmıştır. Benzalkonyum klorür ve gümüş nanopartiküller GCE üzerinde bir nanosensör oluşturmak için birleştirilmiştir. Yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Voltametrik ölçümler CV, adsorptif sıyırma (ADSV), DPV ve adsorptif sıyırma kare dalga voltametrisi (AdSSWV) kullanılarak pH 1,0 ile 10,0 arasında gerçekleştirilmiştir. Pik akımının tarama hızının kareköküne doğrusal bağımlılığı ve eğim değeri (0,770), TNF'nin pH 5,7 asetat tamponu ortamında yükseltgenmesinin difüzyon-adsorpsiyon kontrollü bir süreç olduğunu göstermiştir. Doğrusallık aralığı $6,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur. Nanosensör, kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile $2,39 \times 10^{-9}$ M'lık bir tayin sınırı göstermiştir. Geliştirilen nanosensör, TNF'nin farmasötik dozaj formunda tayini için başarıyla uygulanmıştır. TNF'nin voltametrik yükseltgenme mekanizması, bazı olası model bileşiklerle (Adenin ve Adefovir) karşılaştırılarak çıplak camı karbon elektrotta da araştırılmıştır.

Özçelikay vd., (2017) tarafından GCE'de TDF'nin elektrokimyasal yükseltgenme davranışı araştırılmıştır. TDF'nin elektrooksidatif davranışını daha detaylı incelemek için, CV, DPV, SWV, adsorptif sıyırma diferansiyel puls voltametrisi (AdSDPV) ve AdSSWV gibi voltametrik tekniklerden yararlanılmıştır. TDF'nin camı karbon elektrottaki elektrokimyasal yükseltgenmesinden yararlanarak dozaj formlarından belirlenmesi için tam olarak doğrulanmış, basit, güvenilir ve hızlı voltametrik teknikler geliştirilmiştir.

TDF'nin GCE yüzeyinde pik akımı üzerine pH etkisini incelemek amacıyla CV, SWV ve DPV teknikleri için sırasıyla pH 1,0 ile 9,0, pH 0,7 ile 11,0 ve pH 0,7 ile 12,0 aralığında çalışmalar yapılmıştır. SWV tekniği ile elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, TDF'nin pH 3,0-8,0 aralığında belirgin bir anodik pik oluşturduğu gözlenmiştir. pH 8,0'den sonra ise, GCE yüzeyinde herhangi bir anodik pik görülmemiştir. En keskin pik ve en iyi cevap pH 4,7 asetat tamponunda elde edildiği için bundan sonraki analitik çalışmalar için pH 4,7 asetat tamponu optimum olarak seçilmiştir. SWV tekniği için pH'ının artmasıyla pik potansiyellerinin daha az pozitif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Pik potansiyeli ile pH arasındaki doğrusal ilişki SWV, CV ve DPV teknikleri için sırasıyla aşağıda verilmiştir:

$$E_p \text{ (mV)} = -49.63 \text{ pH} + 1563,9; r: 0.996 \text{ (SWV, pH 0,7-11,0)}$$

$$E_p \text{ (mV)} = -47.78 \text{ pH} + 1517,8; r: 0.994 \text{ (CV, pH 1,0-9,0)}$$

$$E_p \text{ (mV)} = -49.35 \text{ pH} + 1530,6; r: 0.994 \text{ (DPV, pH 0,7-12,0)}$$

Yukarıda verilen eşitliklerde bulunan eğim değerlerinin 59 mV/pH değerine yakın olması elektrot reaksiyonuna eşit sayıda proton ve elektron katıldığını göstermiştir. TDF'nin pik akımı ve pik potansiyeli ile tarama hızının değişimini incelemek amacıyla pH 5-1000 mV/s aralığında CV tekniği ile tarama hızı çalışmaları yapılmıştır. Tarama hızı 5 mV/s'den 1000 mV/s'ye artırıldığında pik potansiyelinin pozitif değerlere kayması (yaklaşık 69 mV) yükseltgenme prosesinin tersinmezliğini göstermiştir. Yükseltgenme pik akımlarının logaritmasının tarama hızının logaritmasına karşı değişiminin 0,66 değerinde bir eğimle lineer olması, elektrot reaksiyonunun hem adsorpsiyon hem de difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Özçelikay vd., 2017).

Jain ve Sharma, (2013) tarafından yapılan çalışmada, antiretroviral ilaç olan TNF'nin elektrokimyasal indirgenmesi, BR tamponunda asılı cıva damla elektrotunda (HMDE) incelenmiştir. Yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl elektrot kullanılmıştır. TNF, imidazol halkasının C=N bağının indirgenmesi nedeniyle -1,2 ile -1,4 V (Ag/AgCl'ye karşı) potansiyel aralığında belirgin bir indirgenme piki göstermiştir. Kare dalga katodik adsorptif sıyırma voltametrisine (SWCAdSV) dayalı bir yöntem, insan plazmasında ve bir tablet formülasyonunda TNF'nin analizi için optimize edilip doğrulanmıştır. Plazmanın örnek hazırlanması, asetonitril ile protein çökelmesini içermektedir. Yöntem, hem standart çözeltilerde hem de plazmada 0,5-5,0 µg/mL konsantrasyon aralığında doğrusaldır ve sırasıyla 0,39 ve 0,76 µg/mL'lik alt kantitatif tayin sınırları (LLOQ) hesaplanmıştır. Doğruluk, %100 ±

%20 olan LLOQ hariç, teorik değerin 100 ± 15 'i olan kabul kriterleri içinde yer almaktadır. Kesinlik, tüm konsantrasyon seviyelerinde %15 kriteri içinde yer almaktadır. Önerilen yöntem, insan plazmasında ve bir tablet formülasyonunda TNF'nin belirlenmesine başarıyla uygulanmıştır.



4. MATERYAL VE METOT

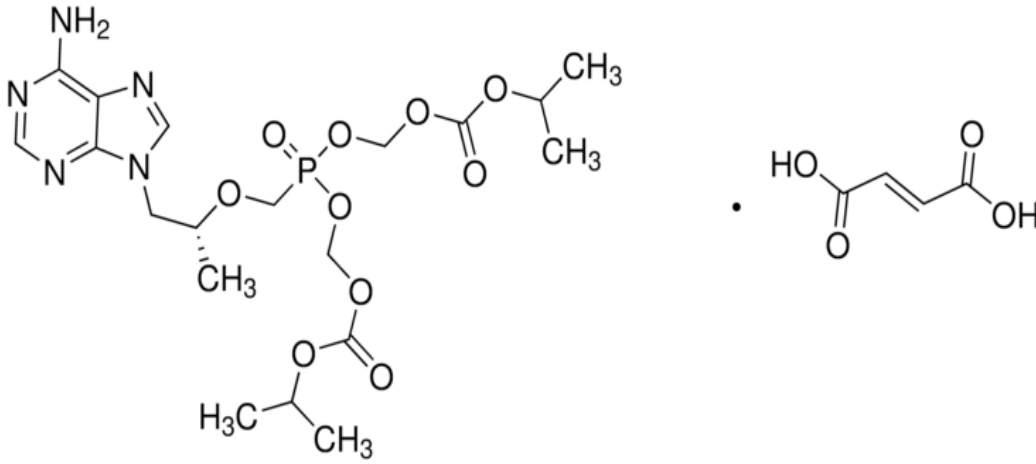
4.1. Çalışmada Kullanılan İlaç Etken Maddesi

Deneysel çalışmada ilaç etken maddesi olarak kullanılan Tenofovir disoproksil fumarat (TDF) ticari olarak satın alınmıştır. TDF'nin molekül formülü: $C_{19}H_{30}N_5O_{10}P \cdot C_4H_4O_4$ ve molekül kütlesi $635,51 \text{ g mol}^{-1}$ dir.

IUPAC Adı: Bis{[(İzopropoksikarbonil)oksi]metil} ([(2R)-1-(6-amino-9H-purin-9-il)-2-propanil]oksi}metil)fosfonat fumarat.

Eş adları: Bis(POC)PMPA fumarat, tenofovir disoproksil fumarat.

TDF ilaç etken maddesinin açık yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Tenofovir disoproksil fumarat'ın (TDF) yapısı

4.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışmada, literatür taramaları incelenerek ilaç etken maddesini kolayca çözebilecek uygun pH aralıklarında düşük akım elde edilebilecek destek elektrolitler seçilmiştir. Gerekli çözeltileri hazırlamak için, asetik asit (Sigma-Aldrich), fosforik asit (Sigma-Aldrich), borik asit (Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich), para-aminobenzenesülfonik asit (Sigma-Aldrich) ve ultra saf su kullanılmıştır.

4.3. Çözelti Ortamı ve Hazırlanması

Asetat tamponu hazırlama; 0,1 M 500 mL asetat tamponu pH değerleri 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 olacak şekilde asetik asit ve derişik NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Asetik asit çözeltisinin pKa değeri 4,76, M_A : 60,05 g/mol, kütlece % derişim: %100 ve d: 1,05 g/mL olarak alınmıştır.

Fosfat tamponu hazırlama; 0,1 M 500 mL fosfat tamponu pH değerleri 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 olacak şekilde fosforik asit ve derişik NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Fosforik asidin pKa₂ değeri 7,199, M_A : 98 g/mol, kütlece % derişim: %85 ve d: 1,685 g/ mL olarak alınmıştır.

Britton-Robinson (BR) tamponu hazırlama; 0,04 M 500 mL BR tamponu pH değerleri 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 ve 11,0 olacak şekilde borik asit, asetik asit, fosforik asit çözeltileri ve derişik NaOH çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Asetik asit için M_A : 60,05 g/mol, fosforik asit için M_A : 98 g/mol ve borik asit için M_A : 61,83 g/mol olarak alınmıştır.

NaOH çözeltisi hazırlama, 1 M 100 mL NaOH çözeltisi hazırlamak için molekül kütlesi 40,05 g/mol olan %98 saflıktaki NaOH'den hesaplanan miktarda tartılan katı madde balon jodede yeterli miktarda ultra saf su ile çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.

p-ABSA çözeltisi hazırlama, molekül kütlesi 173,19 g/mol olan para-aminobenzen-sülfonik asidin 10^{-2} M 100 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

TDF çözeltisi hazırlama, molekül kütlesi 635,51 g/mol olan TDF'nin 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

Tablet çözeltisi hazırlama, TDF içeren tabletlerden 5 adet alınıp ayrı ayrı tartılarak, bir tabletin ortalama kütlesi hesaplanmıştır. Bu tabletler bir havan içerisinde toz haline getirilmiş ve elde edilen homojen karışımdan yeterli miktarda alınarak, 100 mL'lik balon jodede ultra saf suda çözülmüştür. Balon jodedeki hacim ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak tablet çözeltisi hazırlanmıştır (Norouzi vd., 2009).

4.4. Kullanılan Cihazlar

1. Metrohm marka 757 VA Computrace model voltametrik analiz cihazı,
2. Çalışma elektrotu olarak Metrohm marka cam-sı karbon elektrot (GCE), (3 mm)
3. Referans elektrot olarak Metrohm marka Ag/AgCl elektrotu (3M KCl)
4. Karşıt elektrot olarak platin tel (Pt)
5. Hücre ortamındaki oksijeni uzaklaştırmak için azot gazı (N₂)

6. pH metre olarak Bante instruments A120 model pH metre ve isolab marka cam pH elektrotu
7. Tartı olarak, 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan A&D Company (AND) marka GR-200 model elektronik tartı
8. GCE yüzeyini temizlemek amacıyla alümina süspansiyonu ve (Bandelin Sonorex) marka ultrasonik temizleyici banyo kullanıldı.



Şekil 4.2 Metrohm marka 757 VA Computrace model voltametrik analiz cihazı ve voltametrik hücre

Tez çalışmasında kullanılan Metrohm marka 757 VA Computrace model voltametrik analiz cihazı Şekil 4.2’de verilmiştir.

4.5. Kullanılan Yöntemler

1. Dönüşümlü voltametri (CV)
2. Kare dalga voltametrisi (SWV)
3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

4.6. Deneysel Koşullar

Yapılan çalışmaların tamamı oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan voltametrik tekniklerin parametreleri aşağıda verilmiştir.

4.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Tarama hızı	100 mV/s

4.6.2. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Tarama hızı	100 mV/s

4.6.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

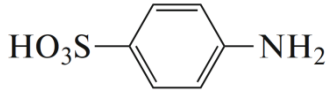
Denge zamanı	5 saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye
Tarama hızı	4 mV/s



5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Poli(p-ABSA)-Modifiye Camsı Karbon Elektrotun Hazırlanması

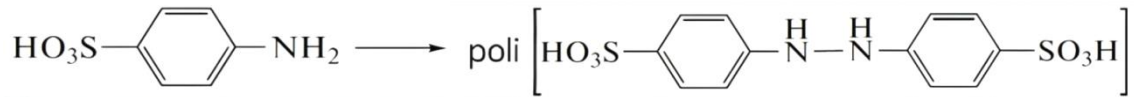
Çalışmada kullanılan, para-aminobenzen-sülfonik asit (p-ABSA)'nın molekül formülü $C_6H_7NO_3S$ ve molekül kütlesi 173,19 g/mol'dür. Tez çalışmasında kullanılan p-ABSA maddesinin açık yapısı Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 para-aminobenzen-sülfonik asit'in (p-ABSA) yapısı

Para-aminobenzen-sülfonik asit, elektron açısından zengin amino (-NH₂), sülfonik asit (-SO₃H) ve konjuge bağlara sahip bir benzen halkası içerir. Bu sayede negatif yük yoğunluğuna sahip olan p-ABSA'nın, elektrot yüzeyine ince bir film tabakası halinde kaplanarak, elektroaktif maddelerin tayininde kullanılabileceği literatürde verilmiştir (Yao vd., 2015).

Şekil 5.2'de gösterilen reaksiyon, p-ABSA'nın GCE yüzeyinde ince bir film halinde polimerleşerek poli(p-ABSA) oluşumunu göstermektedir.



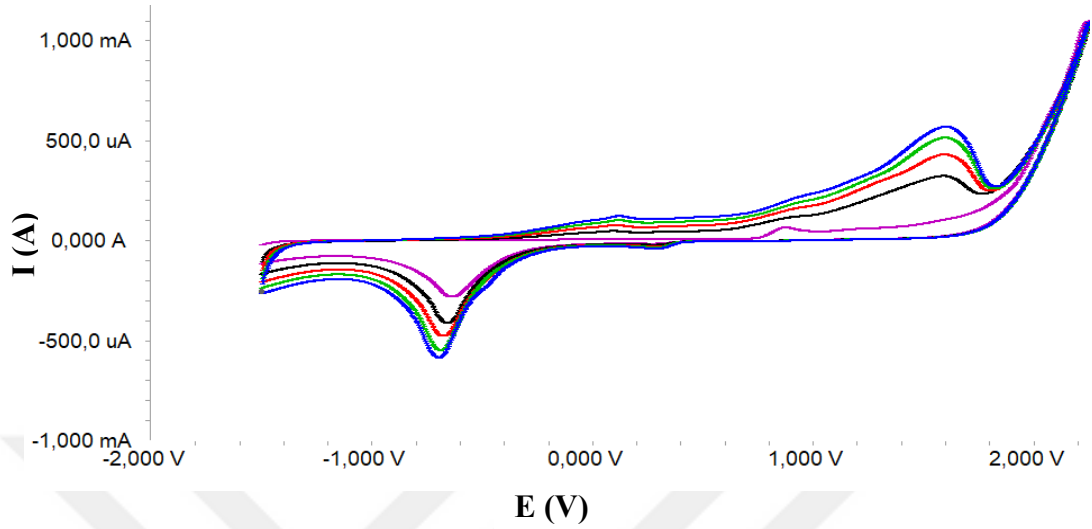
Şekil 5.2 p-ABSA'nın GCE'de önerilen elektrokimyasal polimerizasyonu (Sadıkoğlu, 2016).

Çalışmada poli(p-ABSA) modifikasyonu, sahip olduğu negatif yük yoğunluğu sayesinde, elektrokatalitik etki oluşturarak analitin GCE yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimesini hızlandırmak ve TDF ilaç etken maddesinin yüksek duyarlılık ve seçicilikle saptanmasını sağlamak için kullanılmıştır (Sadıkoğlu, 2016).

Modifikasyon işleminden önce GCE yüzeyi alümina süspansiyonu ve temizleme pedi kullanılarak temizlendi. Elektrot ultra saf su ile yıkandı. GCE modifikasyon işlemi ortam derişimi $2 \cdot 10^{-3}$ M olan p-ABSA ile gerçekleştirildi. İşlem literatürde belirtildiği gibi iki kademedede olacak şekilde yapıldı (Jin vd., 2005; Demirtaş vd., 2015).

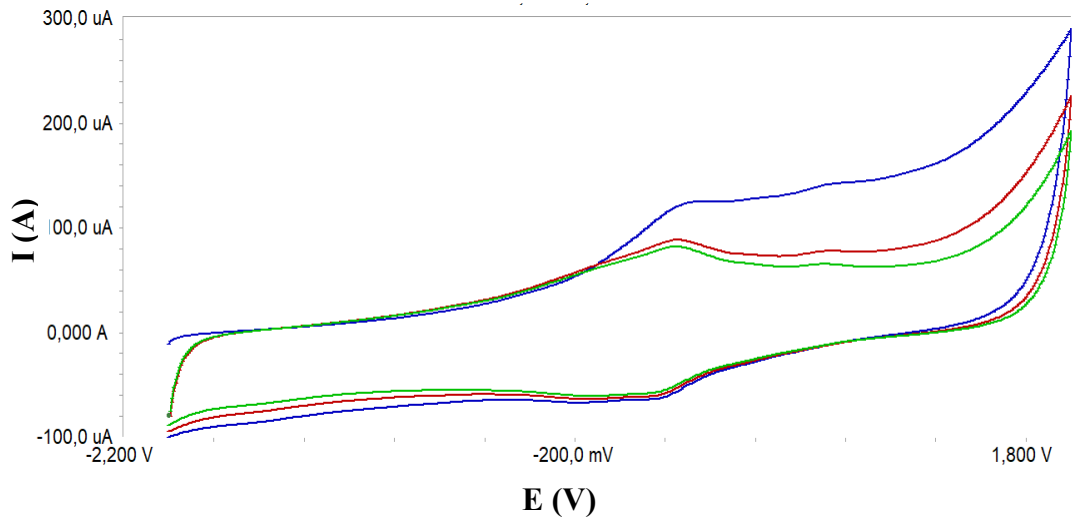
1. işlem olarak hücreye 8 mL 0,1 M pH 7,0 olan fosfat tamponu ve 2 mL 10^{-2} M p-ABSA çözeltisi konularak CV tekniği ile -1,5 V ile +2,5 V potansiyel aralığında 100

mV/s tarama hızında 5 döngü olacak şekilde ölçüm alınarak GCE'nin modifiye olması sağlandı. Şekil 5.3'te p-ABSA'nın GCE üzerine elektropolimerizasyon yöntemi ile kaplanmasına ait voltamogramı verilmiştir.



Şekil 5.3 p-ABSA'nın GCE üzerine elektropolimerizasyonunun CV voltamogramı (5 döngü)

2. işlem olarak elektrot kabı temizlenerek içerisine 0,1 M 10 mL pH 7,0 olan fosfat tamponu çözeltisi konuldu ve CV tekniği ile -1,0 V ile +1,0 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 3 döngü alınarak modifikasyon işlemi tamamlandı (Yanık vd., 2020). Yapılan 2. işleme ait voltamogram Şekil 5.4'te verilmiştir.

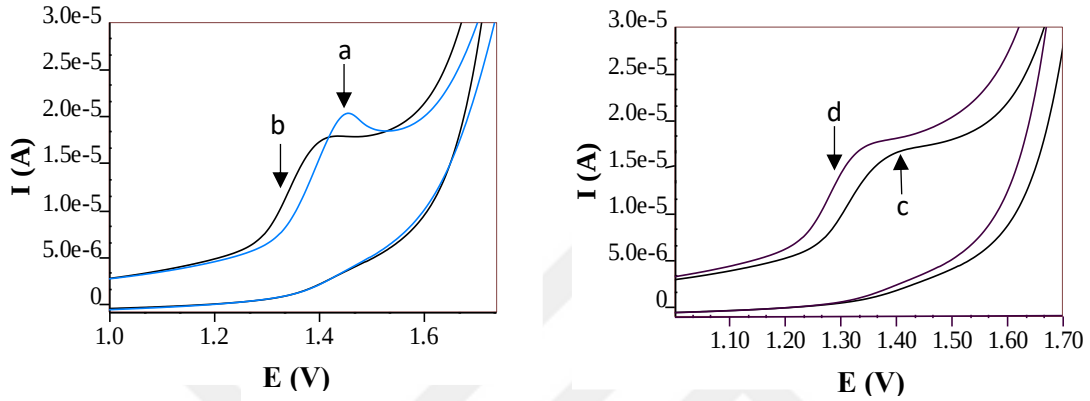


Şekil 5.4 Poli(p-aminobenzenesülfonik asit)-modifiye GCE'ye ait modifikasyon işleminin CV voltamogramı (3 döngü)

5.2. Asetat Tamponu Ortamında Yapılan Çalışmalar

10^{-4} M TDF'nin GCE ve modifiye edilmiş GCE kullanılarak 0,1 M 10 mL asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarındaki voltamogramları CV, SWV ve DPV teknikleri ile kaydedilmiştir. Elde edilen voltamogramlar incelenerek pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri değerlendirilmiştir.

5.2.1. Modifiye edilmemiş GCE ile yapılan çalışmalar



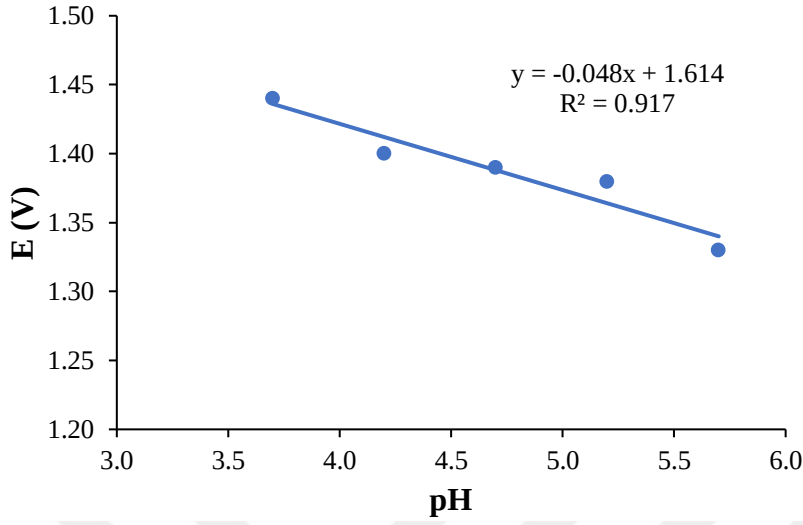
Şekil 5.5 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 5,2 ve d) pH 5,7 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren asetat tamponunda CV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

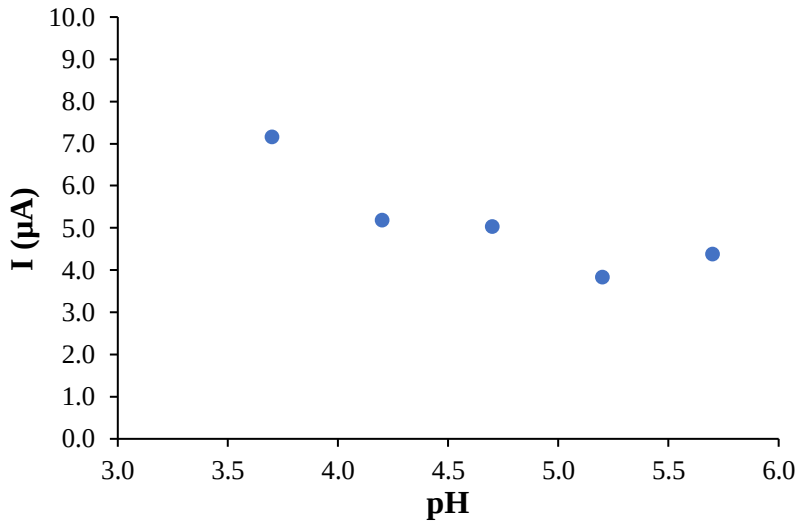
Tablo 5.1 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (Volt)	I (μ A)
3,7	1,44	7,15
4,2	1,40	5,18
4,7	1,39	5,02
5,2	1,38	3,83
5,7	1,33	4,38

Tablo 5.1 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli ve pik akımı değerlerinin pH 3,7 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



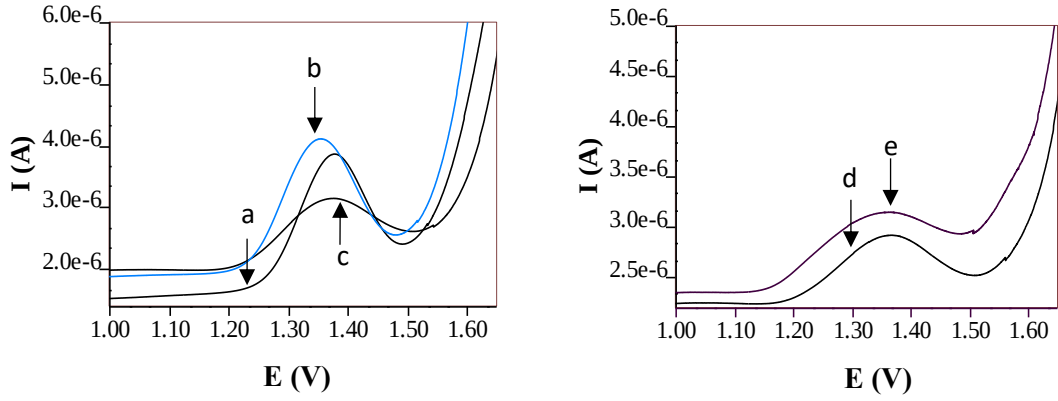
Şekil 5.6 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s, GCE)



Şekil 5.7 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s, GCE)

TDF'nin GCE'de kaydedilen CV voltamogramları incelendiğinde (Şekil 5.5) çalışılan pH aralığında belirgin bir yükseltgenme piki gözlenirken, geri taramada herhangi bir indirgenme piki gözlenmemesi elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir. Şekil 5.6'da verilen E-pH grafiğinden elde edilen R^2 değeri 0,917

olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.7’de verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımında pH 3,7-5,2 aralığında bir azalma görülmektedir.



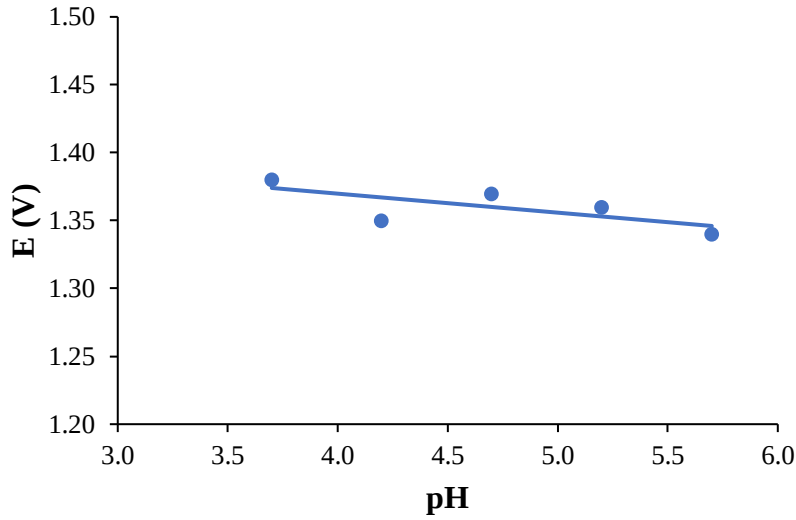
Şekil 5.8 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7, d) pH 5,2 ve e) pH 5,7 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren asetat tamponunda DPV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

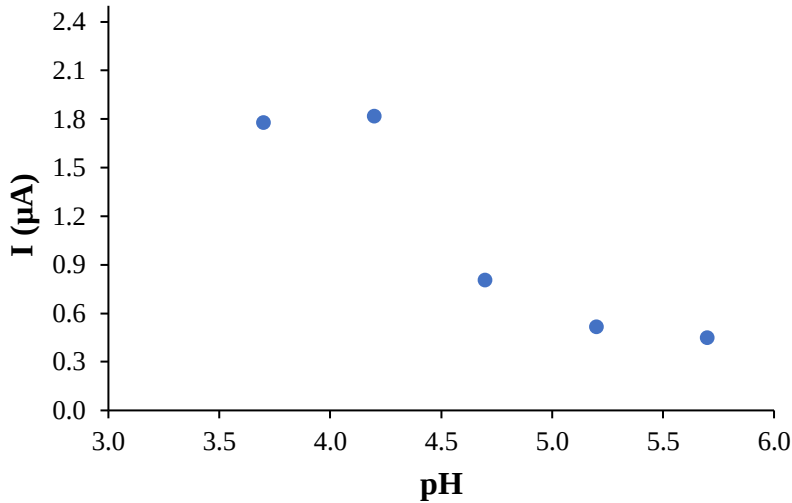
Tablo 5.2 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
3,7	1,38	1,78
4,2	1,35	1,82
4,7	1,37	0,81
5,2	1,36	0,52
5,7	1,34	0,45

Tablo 5.2 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 3,7 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 4,2 ortamında kaydedildiği görülmektedir.

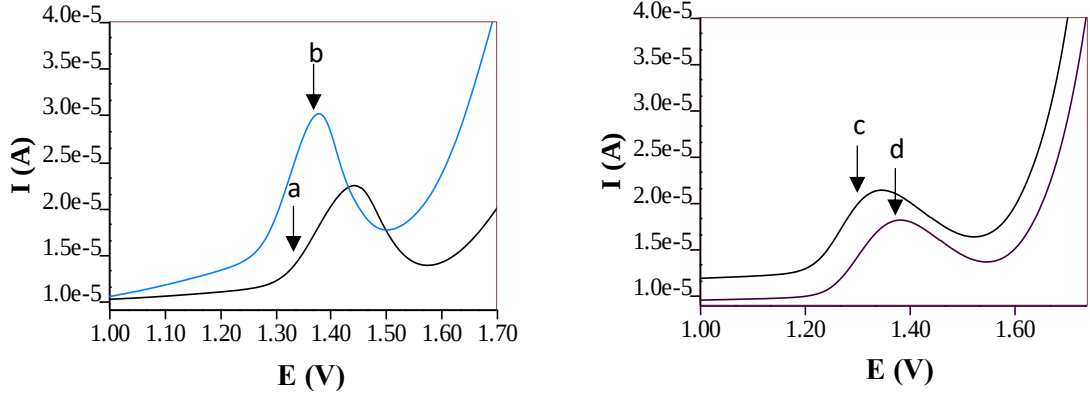


Şekil 5.9 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)



Şekil 5.10 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)

DPV tekniği ile GCE kullanılarak asetat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.8'de yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde, yüksek pH'larda pik şeklinin yayvanlaştığı tespit edilmiştir. Şekil 5.9'da verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pik potansiyelinin pH 4,2 hariç daha az pozitif potansiyele doğru kaydığı gözlenmektedir. Şekil 5.10'da verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımında pH 4,2-5,7 aralığında bir azalma görülmektedir.



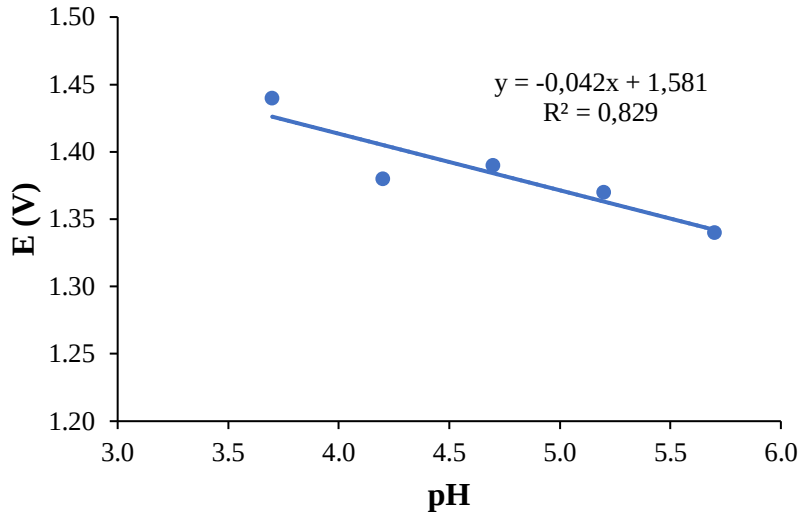
Şekil 5.11 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 5,2 ve d) pH 5,7 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren asetat tamponunda SWV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir.

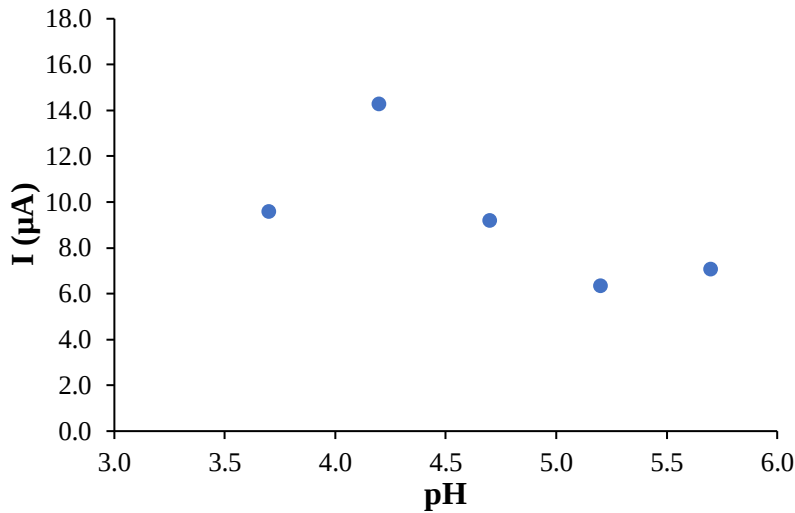
Tablo 5.3 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
3,7	1,44	9,59
4,2	1,38	14,30
4,7	1,39	9,19
5,2	1,37	6,36
5,7	1,34	7,07

Tablo 5.3 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 3,7 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 4,2 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



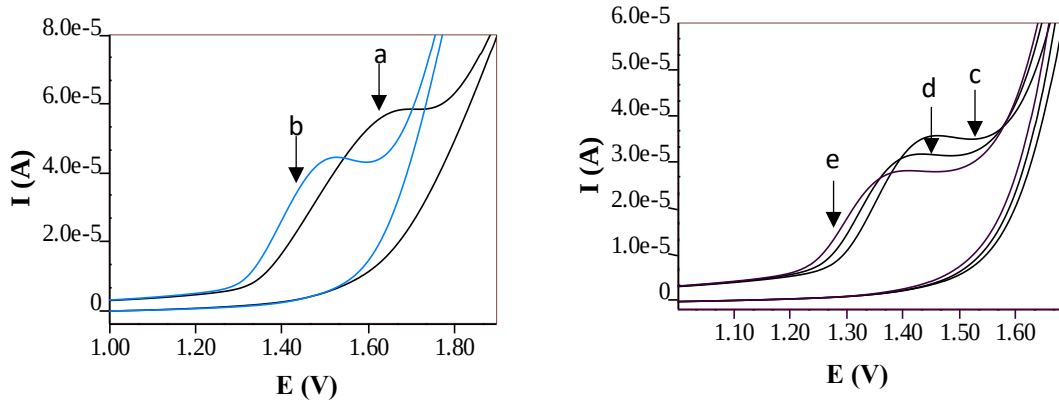
Şekil 5.12 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s, GCE)



Şekil 5.13 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s, GCE)

SWV tekniği ile GCE kullanılarak asetat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.11’de yer almaktadır. Şekil 5.12’de verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pik potansiyelinin pH 4,2 hariç daha az pozitif potansiyele doğru kaydığı gözlenmektedir. Şekil 5.13’te verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımında pH 4,2-5,2 aralığında bir azalma görülmektedir.

5.2.2. Modifiye edilmiş GCE ile yapılan çalışmalar



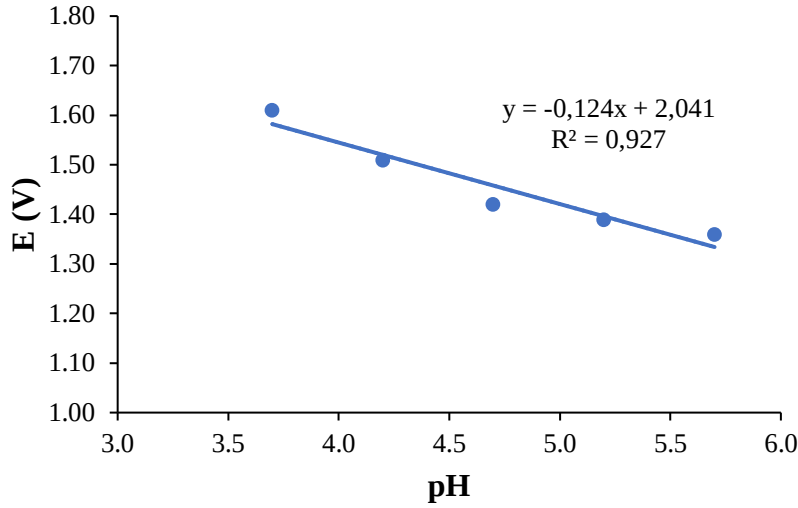
Şekil 5.14 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7, d) pH 5,2 ve e) pH 5,7 değerlerinde modifiye GCE ile elde edilen CV voltamogramları ($v=100$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren asetat tamponunda CV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir.

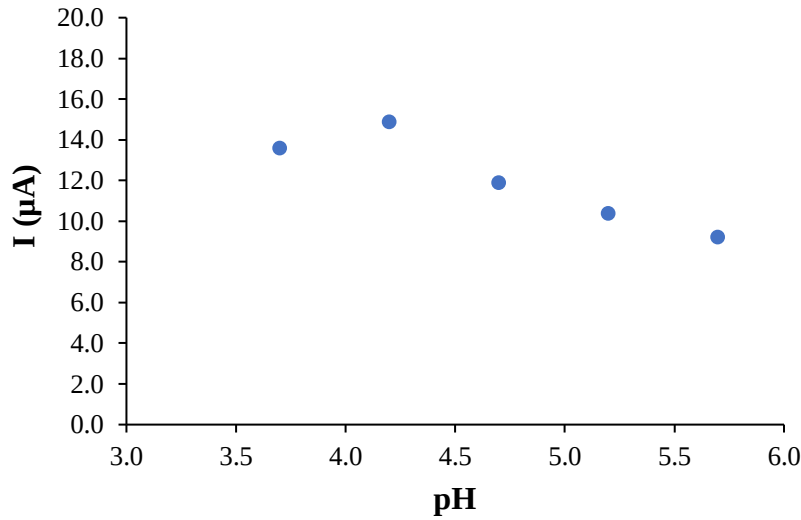
Tablo 5.4 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
3,7	1,61	13,60
4,2	1,51	14,90
4,7	1,42	11,90
5,2	1,39	10,40
5,7	1,36	9,21

Tablo 5.4 incelendiğinde en yüksek pik potansiyelinin pH 3,7 ortamında ve en yüksek pik akımının ise pH 4,2 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



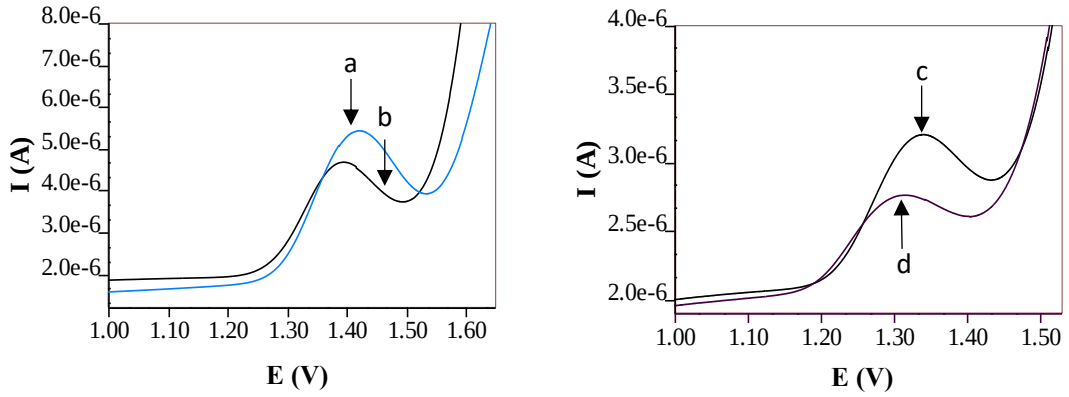
Şekil 5.15 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s)



Şekil 5.16 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s)

CV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.14'te yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde, pik şeklinin yayvanlaştığı ve Şekil 5.15'te verilen E-pH grafiği incelendiğinde ise pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,927 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.16'da

verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımında pH 4,2-5,7 aralığında bir azalma görülmektedir.



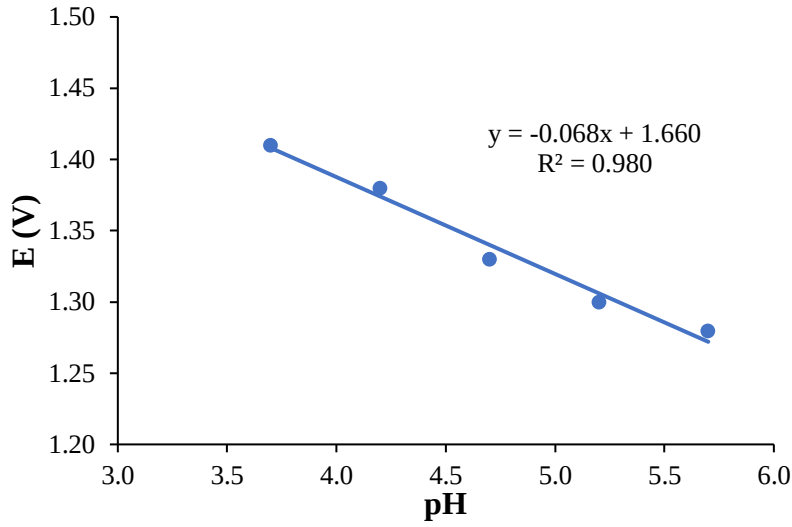
Şekil 5.17 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7 ve d) pH 5,2 değerlerinde modifiye GCE ile elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren asetat tamponunda DPV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.5'te verilmiştir.

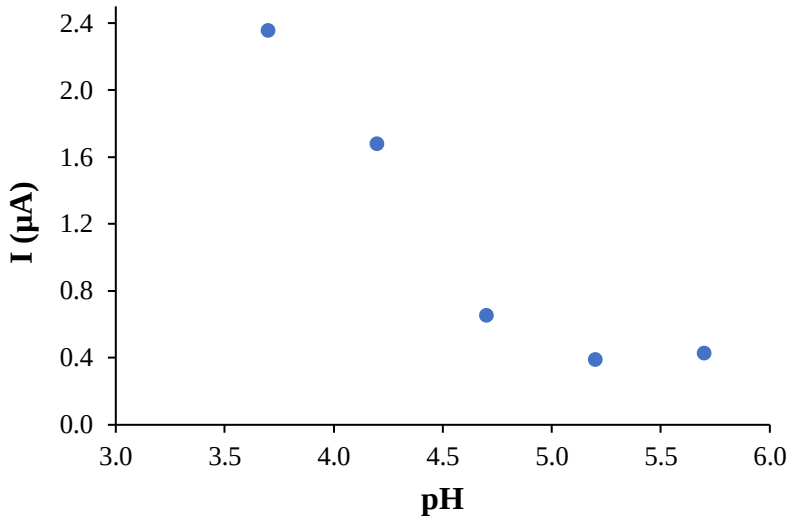
Tablo 5.5 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
3,7	1,41	2,36
4,2	1,38	1,68
4,7	1,33	0,66
5,2	1,30	0,39
5,7	1,28	0,43

Tablo 5.5 incelendiğinde en yüksek pik akımı ve pik potansiyeli değerlerinin pH 3,7 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



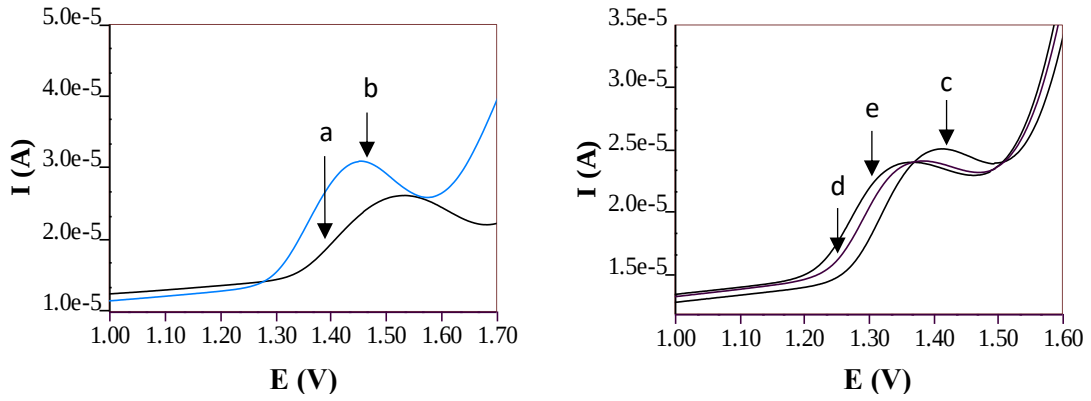
Şekil 5.18 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil 5.19 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)

DPV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.17’de yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde, yüksek pH’larda pik şeklinin yayvanlaştığı ve Şekil 5.18’de verilen E-pH grafiği incelendiğinde ise pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,980 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.19’da verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımında pH 3,7-5,2 aralığında bir azalma görülmektedir.



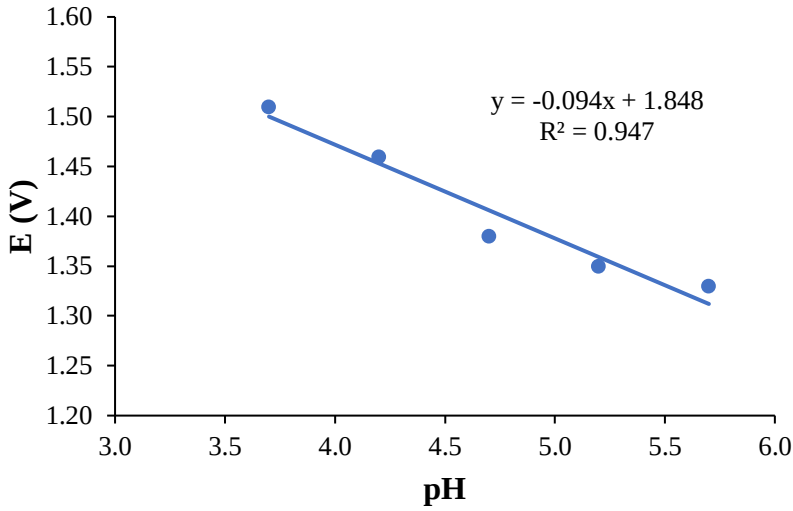
Şekil 5.20 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun a) pH 3,7, b) pH 4,2, c) pH 4,7, d) pH 5,2 ve e) pH 5,7 değerlerinde modifiye GCE ile elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren asetat tamponunda SWV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.6’da verilmiştir.

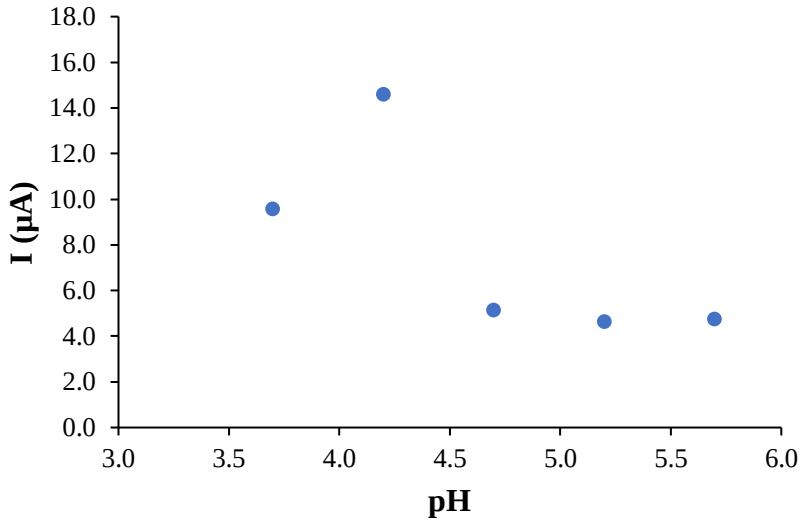
Tablo 5.6 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu pH 3,7, 4,2, 4,7, 5,2 ve 5,7 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
3,7	1,51	7,47
4,2	1,46	14,60
4,7	1,38	5,14
5,2	1,35	4,65
5,7	1,33	4,77

Tablo 5.6 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 3,7 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 4,2 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



Şekil 5.21 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s)



Şekil 5.22 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s)

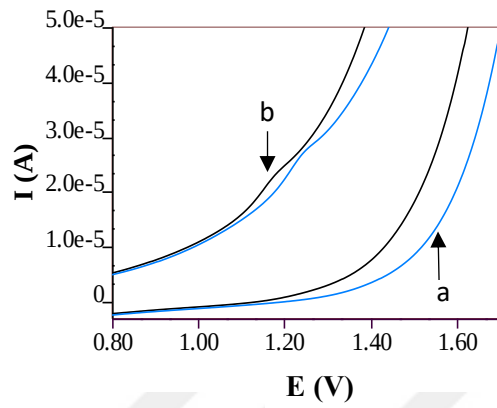
SWV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.20’de yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde, yüksek pH’larda pik şeklinin yayvanlaştığı ve Şekil 5.21’de verilen E-pH grafiği incelendiğinde ise pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,947 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.22’de verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımında pH 4,2-5,2 aralığında bir azalma görülmektedir.

5.3. Fosfat Tamponu Ortamında Yapılan Çalışmalar

10^{-4} M TDF’nin GCE ve modifiye edilmiş GCE kullanılarak 0,1 M 10 mL fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarındaki voltamogramları CV, SWV ve DPV teknikleri ile kaydedilmiştir. Elde edilen voltamogramlar incelenerek pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri değerlendirilmiştir.

5.3.1. Modifiye edilmemiş GCE ile yapılan çalışmalar



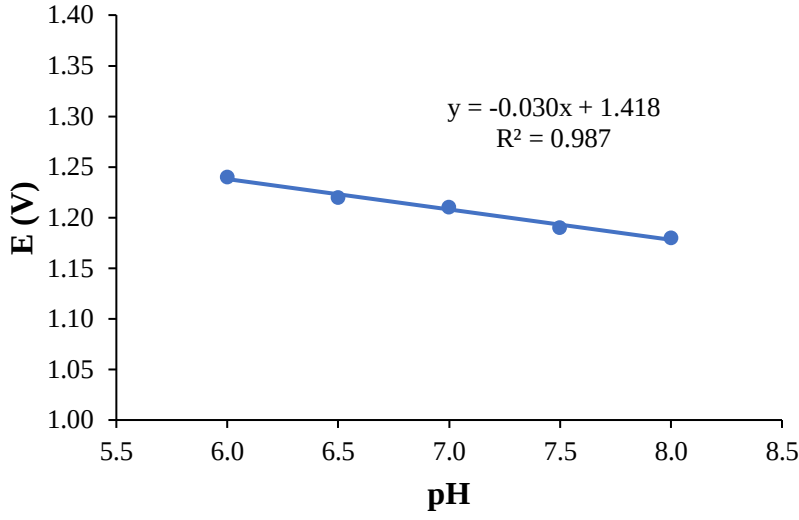
Şekil 5.23 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun a) pH 6,0 ve b) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren fosfat tamponunda CV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.7’de verilmiştir.

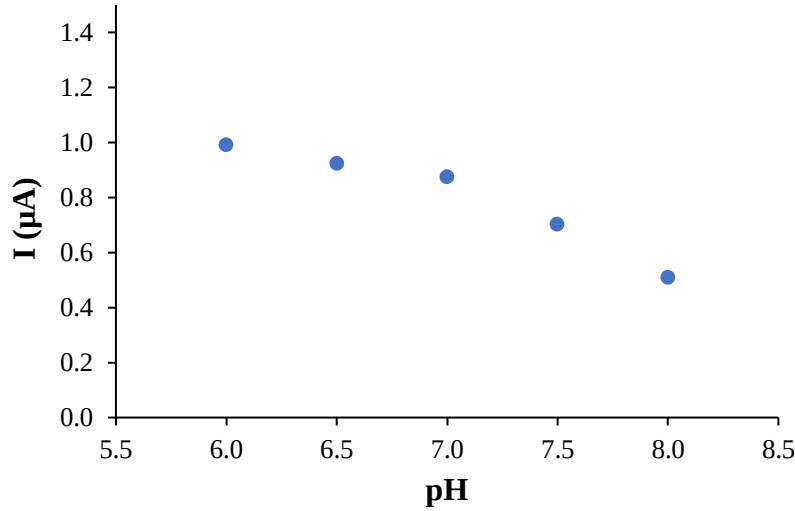
Tablo 5.7 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
6,0	1,24	0,99
6,5	1,22	0,92
7,0	1,21	0,88
7,5	1,19	0,70
8,0	1,18	0,51

Tablo 5.7 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli ve pik akımı değerlerinin pH 6,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



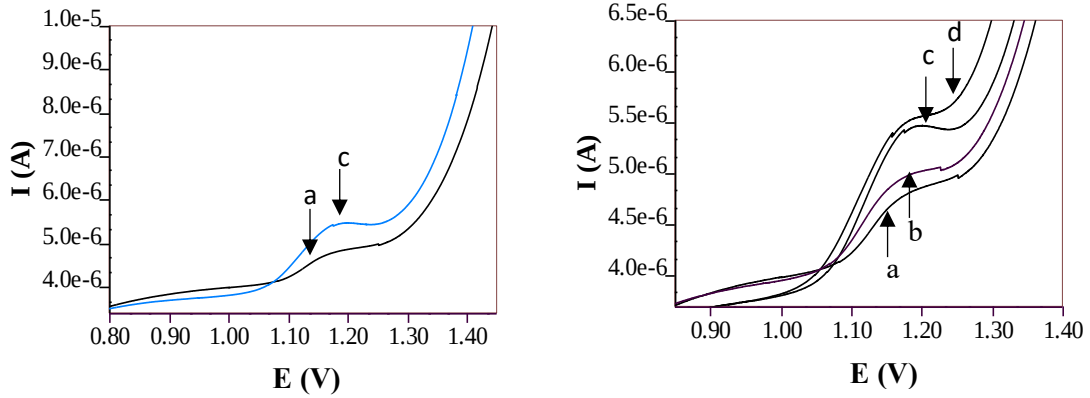
Şekil 5.24 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s, GCE)



Şekil 5.25 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s, GCE)

CV tekniği ile GCE kullanılarak fosfat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.23'te yer almaktadır. Şekil 5.24'te verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,987 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.25'te

verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımının pH arttıkça azaldığı görülmektedir.



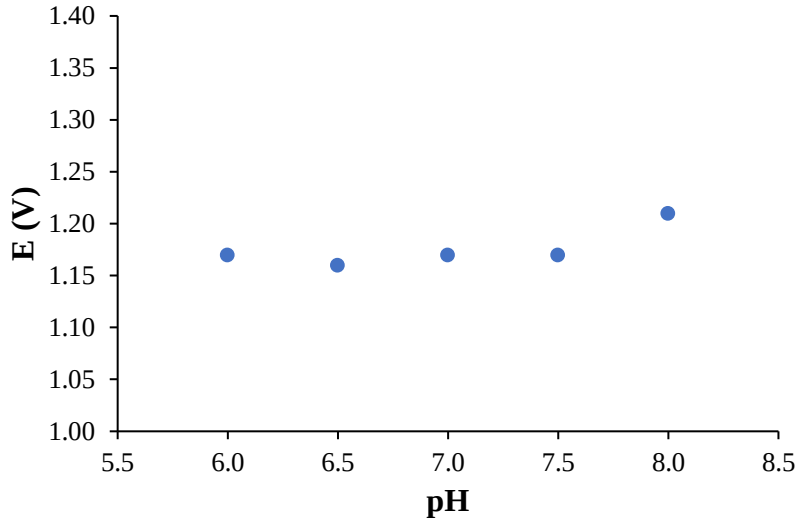
Şekil 5.26 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun a) pH 6,0, b) pH 6,5, c) pH 7,0 ve d) pH 7,5 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v = 4$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren fosfat tamponunda DPV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.8’de verilmiştir.

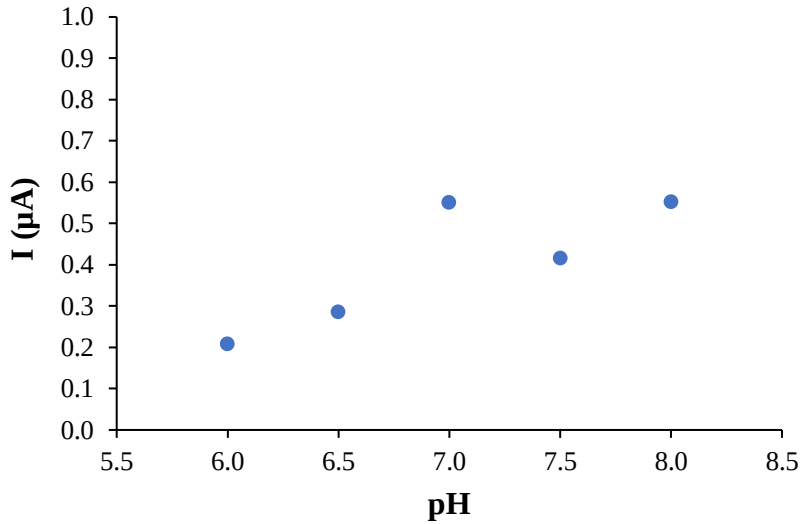
Tablo 5.8 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
6,0	1,17	0,21
6,5	1,16	0,29
7,0	1,17	0,55
7,5	1,17	0,42
8,0	1,21	0,55

Tablo 5.8 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 8,0 ortamında ve en yüksek pik akımı değerlerinin ise pH 7,0 ve 8,0 ortamlarında kaydedildiği görülmektedir.

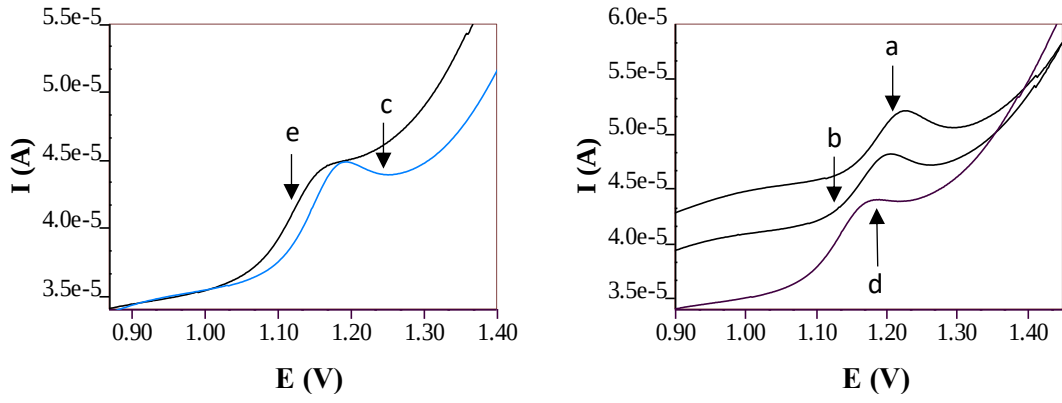


Şekil 5.27 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)



Şekil 5.28 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)

DPV tekniği ile GCE kullanılarak fosfat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.26'da yer almaktadır. Şekil 5.27'de verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH 6,0-7,5 aralığında pik potansiyeli değerlerinin yaklaşık sabit olduğu ve Şekil 5.28'de verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımında pH 6,0-7,0 aralığında bir artış görülmektedir.



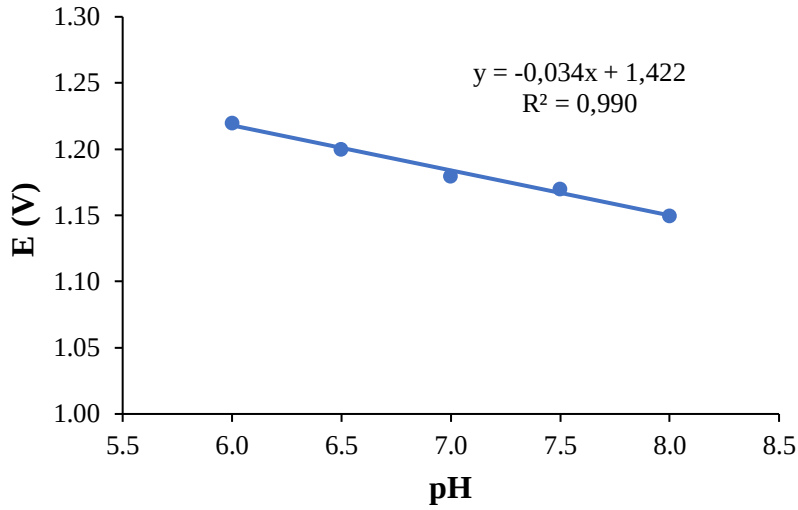
Şekil 5.29 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun a) pH 6,0, b) pH 6,5, c) pH 7,0, d) pH 7,5 ve e) pH 8,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren fosfat tamponunda SWV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.9’da verilmiştir.

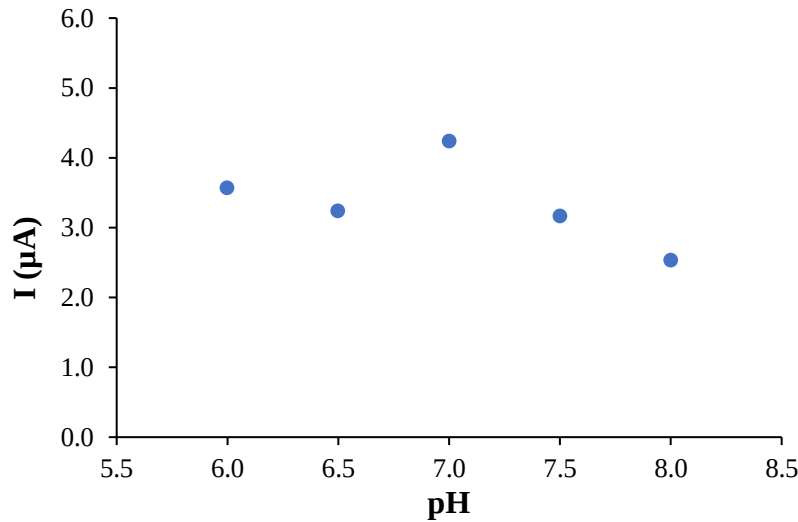
Tablo 5.9 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
6,0	1,22	3,57
6,5	1,20	3,24
7,0	1,18	4,24
7,5	1,17	3,17
8,0	1,15	2,54

Tablo 5.9 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 6,0 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 7,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



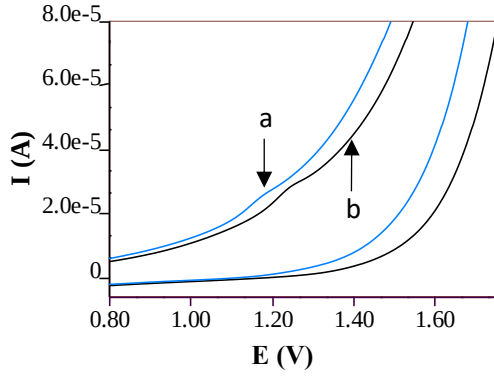
Şekil 5.30 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $\nu = 100$ mV/s, GCE)



Şekil 5.31 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $\nu = 100$ mV/s, GCE)

SWV tekniği ile GCE kullanılarak fosfat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.29’da yer almaktadır. Şekil 5.30’da verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,990 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.31’de verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pik akımının pH 7,0-8,0 aralığında azaldığı görülmektedir.

5.3.2. Modifiye edilmiş GCE ile yapılan çalışmalar



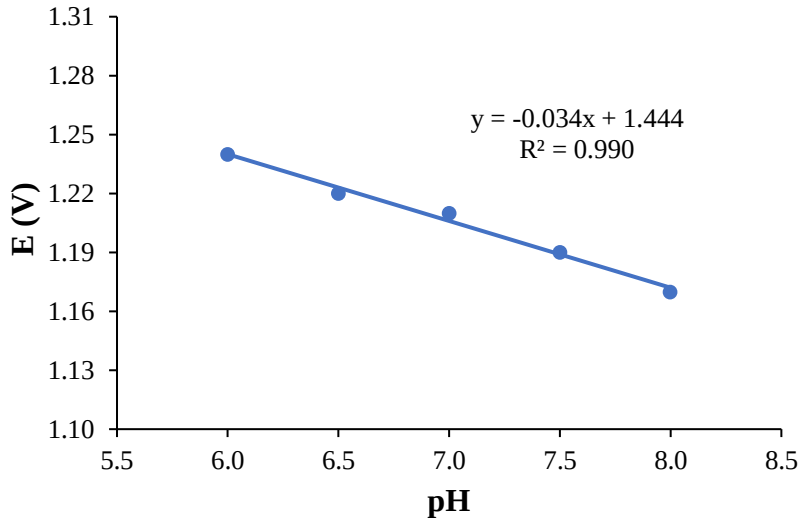
Şekil 5.32 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun modifiye GCE ile a) pH 6,0 ve b) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v=100$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren fosfat tamponunda CV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.10'da verilmiştir.

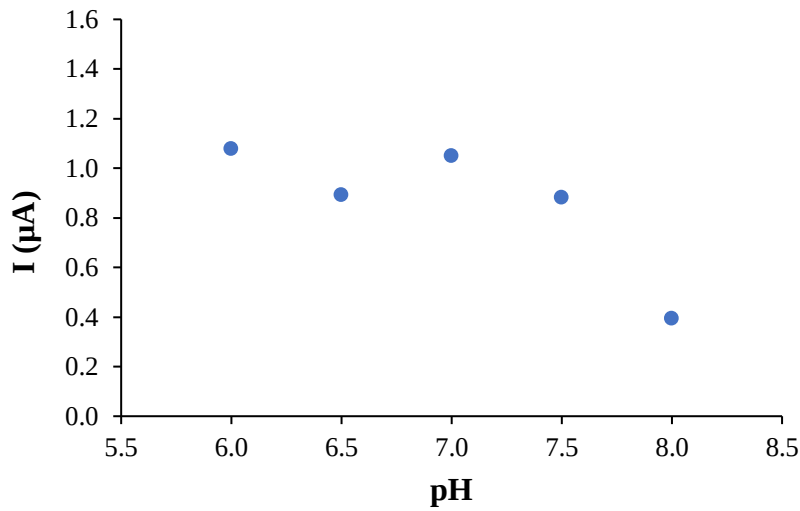
Tablo 5.10 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
6,0	1,24	1,08
6,5	1,22	0,89
7,0	1,21	1,05
7,5	1,19	0,88
8,0	1,17	0,40

Tablo 5.10 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli ve pik akımı değerlerinin pH 6,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.

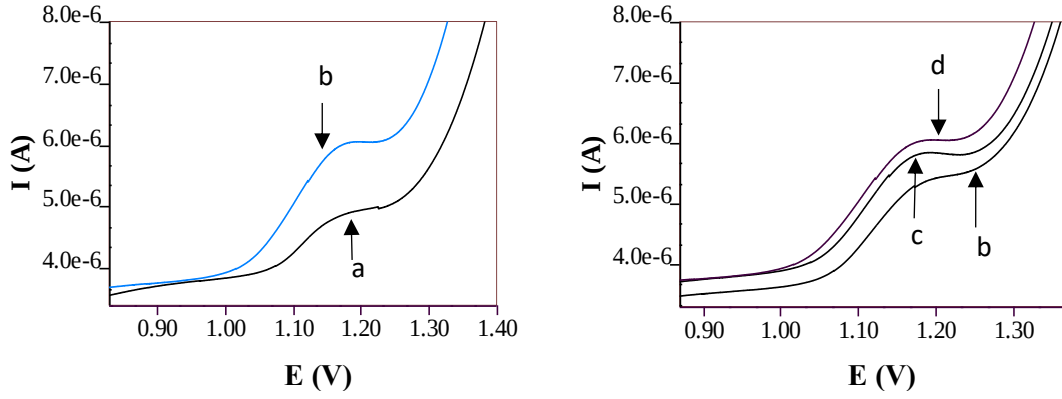


Şekil 5.33 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s)



Şekil 5.34 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s)

CV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak fosfat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.32’de yer almaktadır. Şekil 5.33’te verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,990 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.34’te verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pH 6,5 hariç pik akımının pH artışı ile azaldığı görülmektedir.



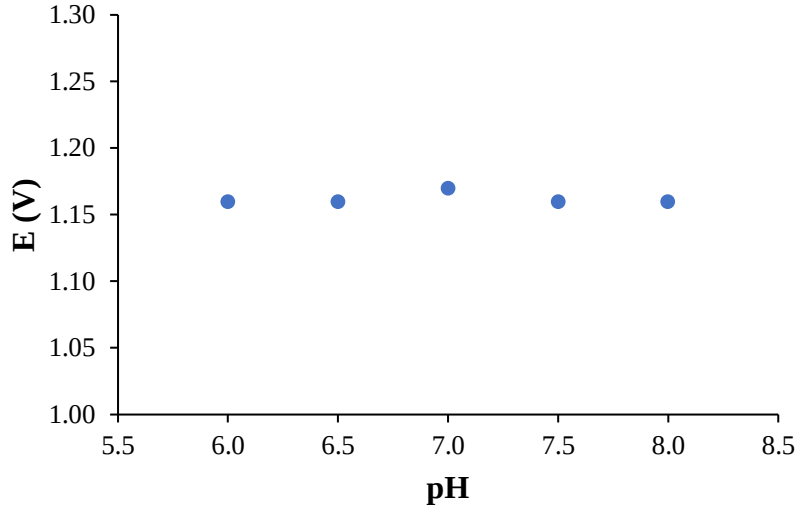
Şekil 5.35 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunda modifiye GCE ile a) pH 6,5, b) pH 7,0, c) pH 7,5 ve d) pH 8,0 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren fosfat tamponunda DPV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.11’de verilmiştir.

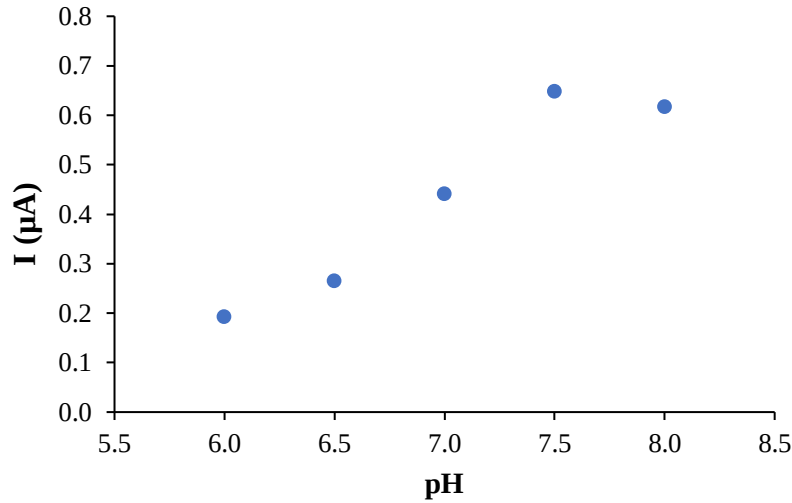
Tablo 5.11 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
6,0	1,16	0,19
6,5	1,16	0,27
7,0	1,17	0,44
7,5	1,16	0,65
8,0	1,16	0,62

Tablo 5.11 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 7,0 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 7,5 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



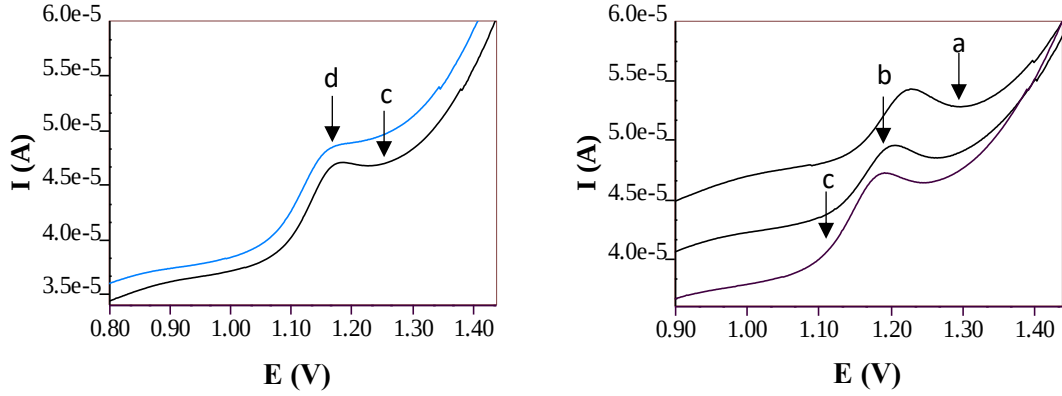
Şekil 5.36 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil 5.37 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)

CV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak fosfat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.35'te yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde, çalışılan pH aralığında yayvan çok belirgin olmayan bir yükseltgenme piki görülürken, Şekil 5.36'da verilen E-pH grafiği incelendiğinde ise çalışılan pH aralığında pik potansiyelinin sabit olduğu gözlenmektedir. Şekil 5.37'de verilen I-pH

değişimi dikkate alındığında ise pH 6,0-7,5 aralığında pik akımında bir artış görülmektedir.



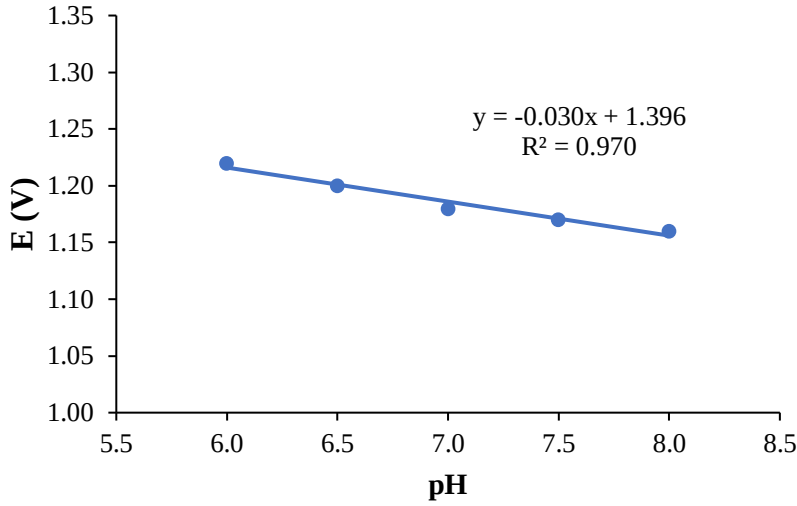
Şekil 5.38 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunda modifiye GCE ile a) pH 6,0, b) pH 6,5, c) pH 7,0 ve d) pH 8,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v=100$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren fosfat tamponunda SWV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.12’de verilmiştir.

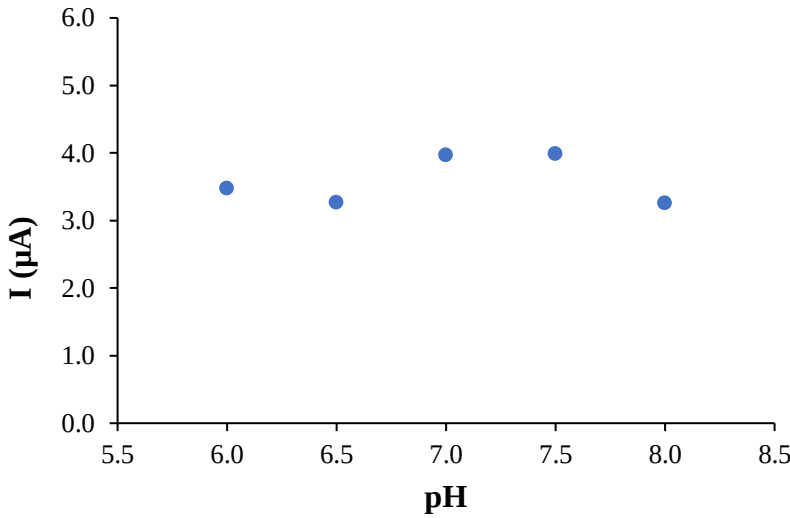
Tablo 5.12 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 ve 8,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
6,0	1,22	3,49
6,5	1,20	3,28
7,0	1,18	3,98
7,5	1,17	4,00
8,0	1,16	3,27

Tablo 5.12 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 6,0 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 7,5 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



Şekil 5.39 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v=100$ mV/s)



Şekil 5.40 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M fosfat tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $v=100$ mV/s)

SWV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak fosfat tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.38’de yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde, çalışılan pH aralığında belirgin bir yükseltgenme piki gözlenirken, en yüksek pik potansiyeli değeri daha asidik bir ortam olan pH 6,0’da kaydedilmiştir.

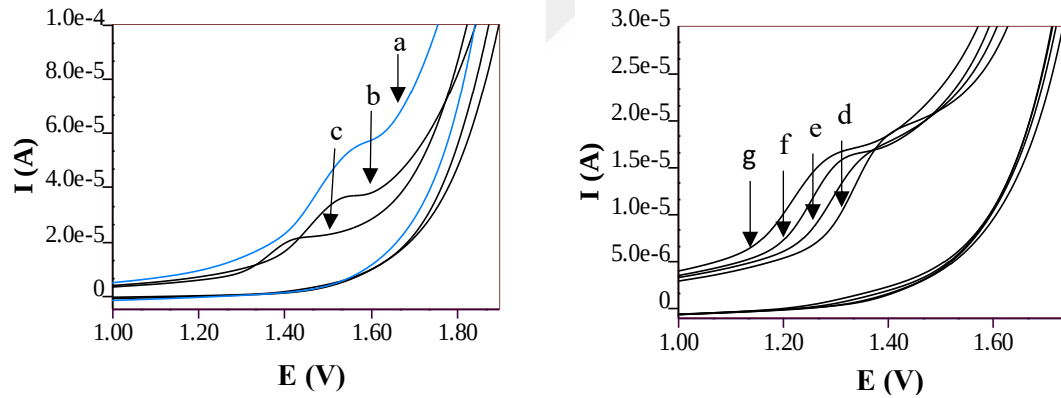
Şekil 5.39’da verilen E-pH grafiği incelendiğinde ise pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı görülmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,970 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.40’da gösterilen modifiye elektrot ile elde edilen I-pH değişimi, Şekil 5.31’te verilen modifiye edilmemiş elektrot kullanılarak elde edilen I-pH değişimiyle, genel olarak paralellik göstermektedir. Bununla birlikte, pH 7,5 ortamında beklenenden farklı bir davranış sergilemektedir ve bu noktada bir azalma yerine bir artış meydana geldiği görülmektedir. Şekil 5.40’da verilen veriler incelendiğinde ise pH 6,5 ve pH 8,0 hariç pik akımının pH artışı ile arttığı görülmektedir.

5.4. BR Tamponu Ortamında Yapılan Çalışmalar

Yapılan deneylerde üç elektrotlu hücreye 0,04 M 10 mL BR tamponu eklenerek pH 2,0-11,0 değerleri için modifiye edilmiş ve edilmemiş GCE kullanılarak CV, SWV ve DPV teknikleri ile ölçümü alınmıştır. Elde edilen voltamogramlar incelenerek pik potansiyelleri ve pik akımlarının pH ile değişimleri değerlendirilmiştir.

5.4.1. Modifiye edilmemiş GCE ile yapılan çalışmalar



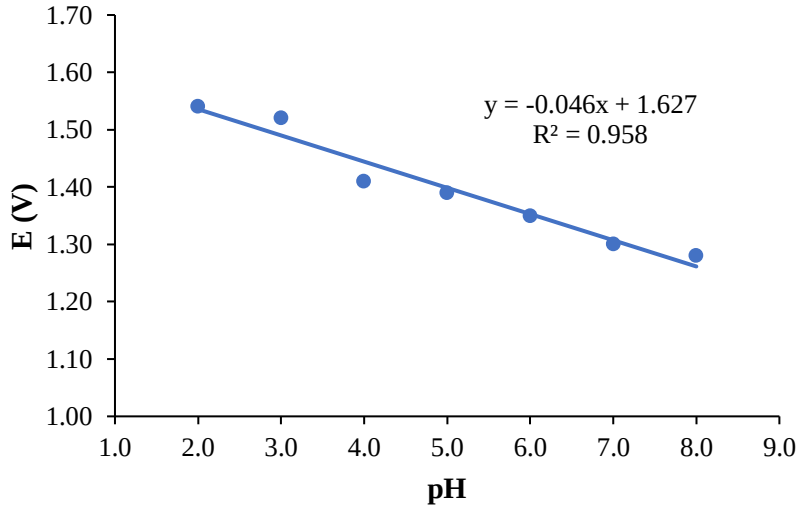
Şekil 5.41 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0, f) pH 7,0 ve g) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren BR tamponunda CV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.13’te verilmiştir.

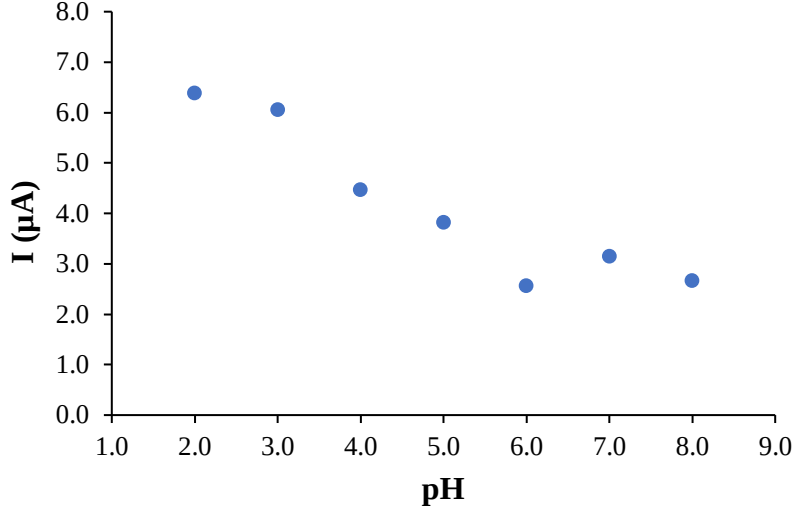
Tablo 5.13 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
2,0	1,54	6,39
3,0	1,52	6,06
4,0	1,41	4,48
5,0	1,39	3,83
6,0	1,35	2,57
7,0	1,30	3,15
8,0	1,28	2,68
9,0	-	-
10,0	-	-
11,0	-	-

Tablo 5.13 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli ve pik akımı değerlerinin pH 2,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.

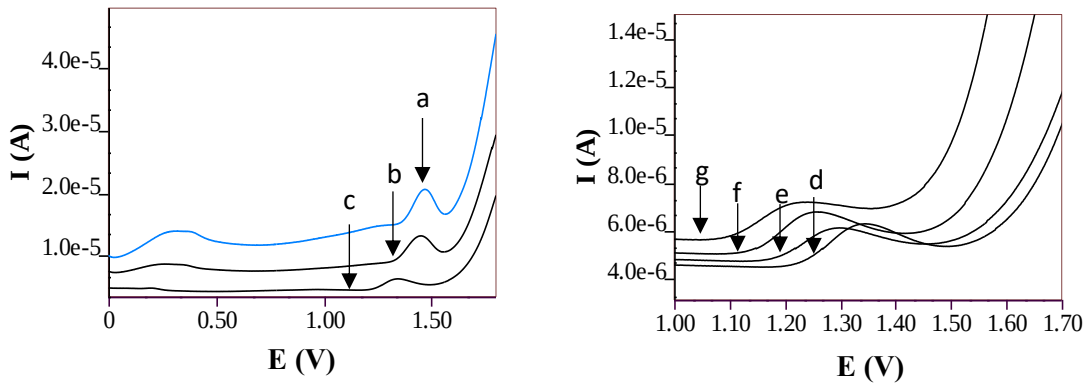


Şekil 5.42 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s, GCE)



Şekil 5.43 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s, GCE)

CV tekniği ile GCE kullanılarak BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.41’de yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde, çalışılan pH aralığında yayvan bir yükseltgenme piki gözlenmektedir. Şekil 5.42’de verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı görülmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,958 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.43’te verilen I-pH değişimi dikkate alındığında pH 2,0-6,0 aralığında pH artışı ile pik akımında bir azalma görülmektedir. Çok yüksek pH’larda ise yükseltgenme piki gözlenebilir değildir.



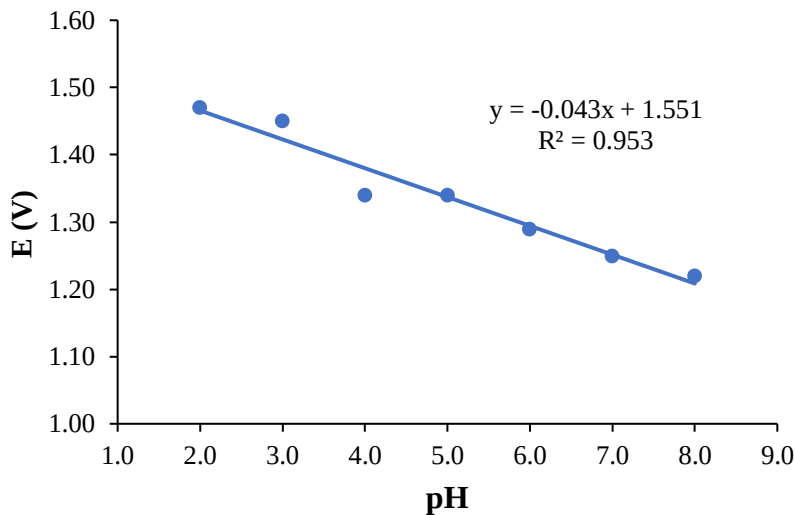
Şekil 5.44 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0, f) pH 7,0 ve g) pH 8,0 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren BR tamponunda DPV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.14'te verilmiştir.

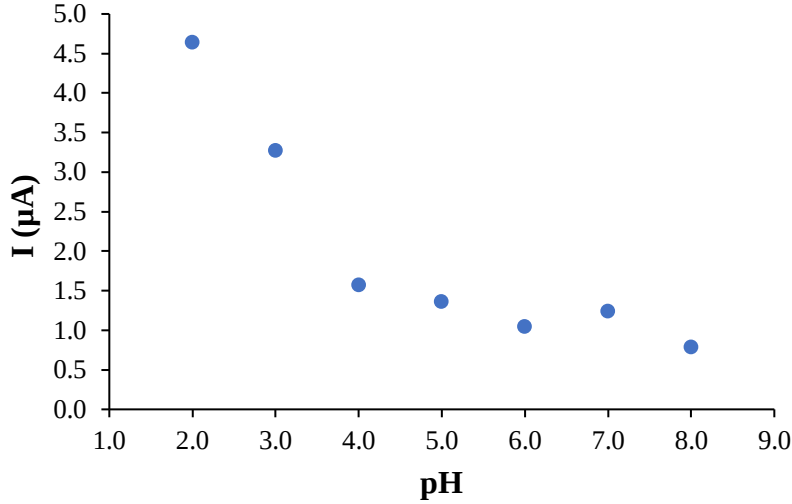
Tablo 5.14 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
2,0	1,47	4,65
3,0	1,45	3,28
4,0	1,34	1,58
5,0	1,34	1,37
6,0	1,29	1,05
7,0	1,25	1,25
8,0	1,22	0,79
9,0	-	-
10,0	-	-
11,0	-	-

Tablo 5.14 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli pik akımı değerlerinin pH 2,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.

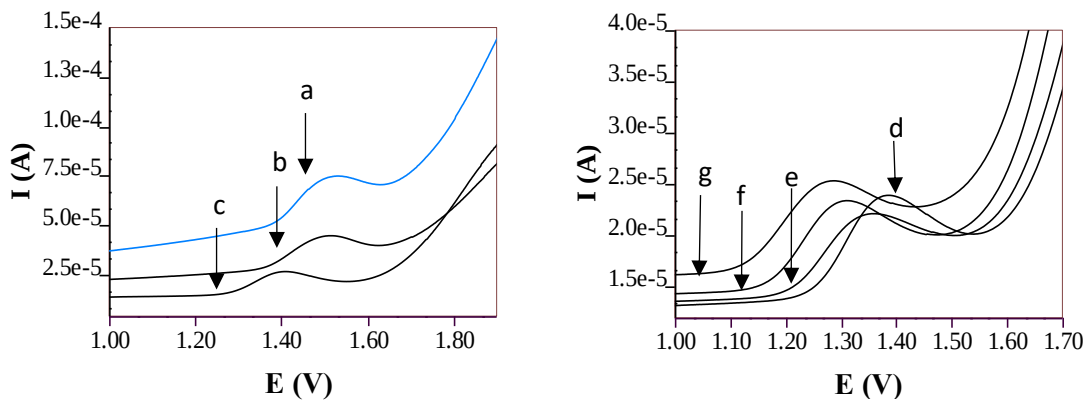


Şekil 5.45 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)



Şekil 5.46 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s, GCE)

DPV tekniği ile GCE kullanılarak BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.44'te yer almaktadır. Şekil 5.45'te verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH arttıkça pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,953 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.46'da verilen I-pH değişimi dikkate alındığında pH 2,0-6,0 aralığında pH artışı ile pik akımında bir azalma görülmektedir. Çok yüksek pH'larda ise yükseltgenme piki gözlenebilir değildir.



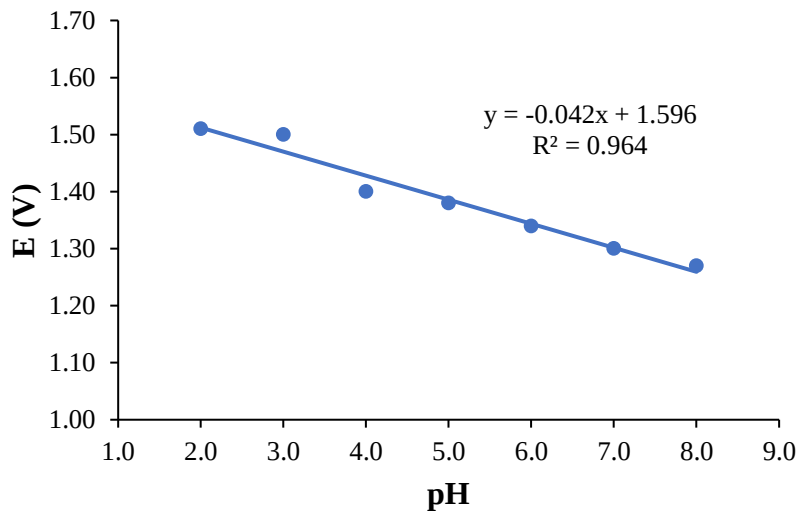
Şekil 5.47 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0, f) pH 7,0 ve g) pH 8,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)

10^{-4} M TDF içeren BR tamponunda SWV tekniği kullanılarak GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.15'te verilmiştir.

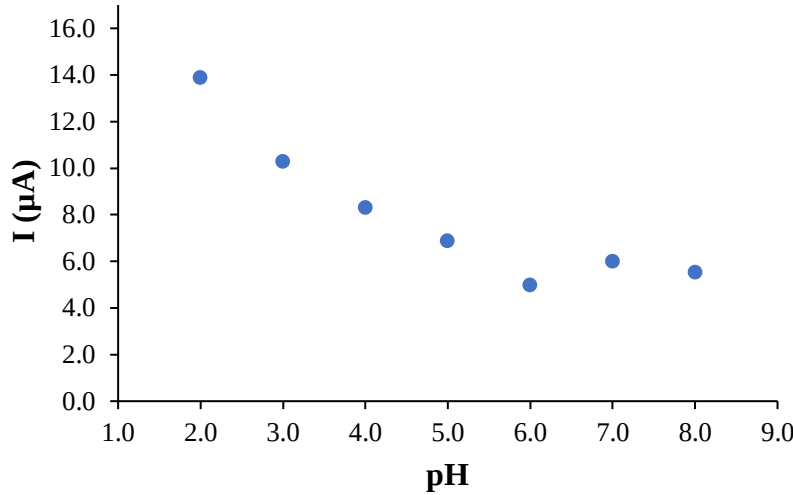
Tablo 5.15 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
2,0	1,51	13,90
3,0	1,50	10,30
4,0	1,40	8,34
5,0	1,38	6,89
6,0	1,34	5,01
7,0	1,30	6,03
8,0	1,27	5,54
9,0	-	-
10,0	-	-
11,0	-	-

Tablo 5.15 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli ve en yüksek pik akımı değerlerinin pH 2,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



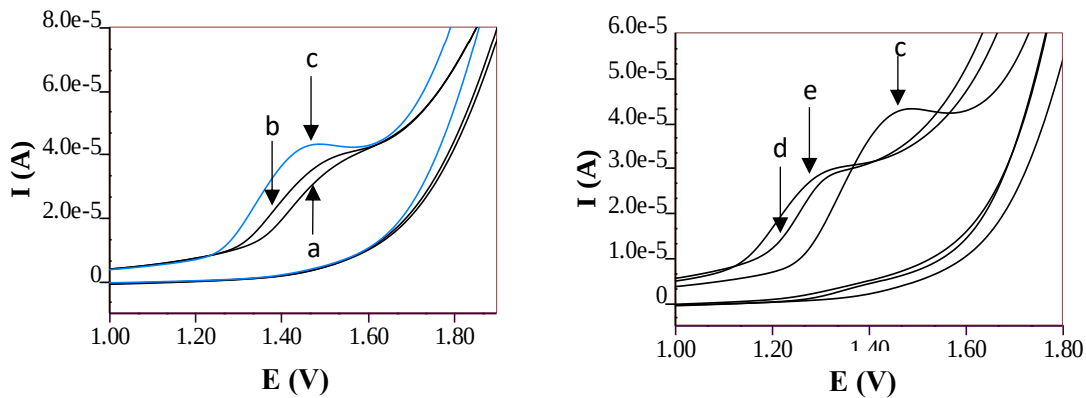
Şekil 5.48 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s, GCE)



Şekil 5.49 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $\nu = 100$ mV/s, GCE)

SWV tekniği ile GCE kullanılarak BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.47’de yer almaktadır. Şekil 5.48’de verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH 2,0-8,0 aralığında pH artışı ile pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,964 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.49’da verilen I-pH değişimi dikkate alındığında ise pH 2,0-6,0 aralığında pH artışı ile pik akımında bir azalma görülmektedir.

5.4.2. Modifiye edilmiş GCE ile yapılan çalışmalar



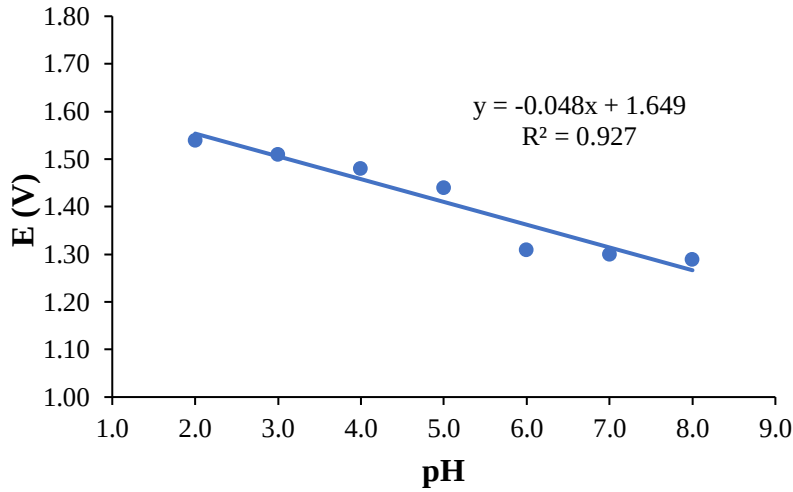
Şekil 5.50 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun modifiye GCE ile a) pH 3,0, b) pH 4,0, c) pH 5,0, d) pH 6,0 ve e) pH 8,0 değerlerinde elde edilen CV voltamogramları ($\nu = 100$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren BR tamponunda CV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.16'da verilmiştir.

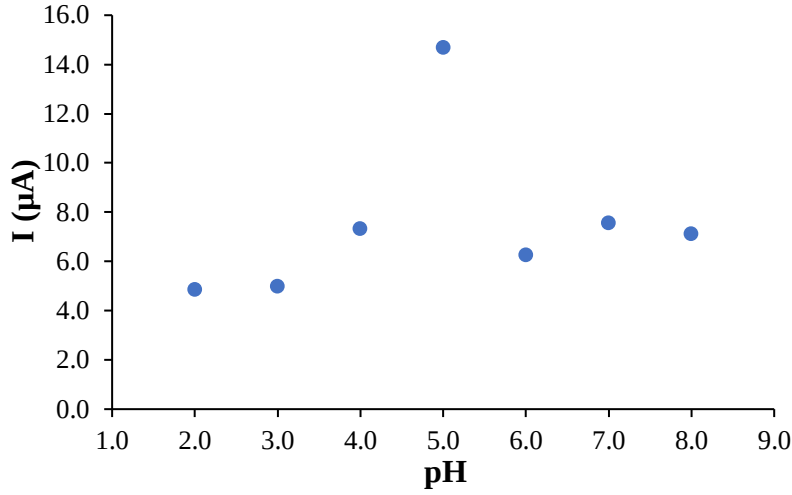
Tablo 5.16 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
2,0	1,54	4,87
3,0	1,51	5,01
4,0	1,48	7,35
5,0	1,44	14,70
6,0	1,31	6,27
7,0	1,30	7,58
8,0	1,29	7,13
9,0	-	-
10,0	-	-
11,0	-	-

Tablo 5.16 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 2,0 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 5,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.

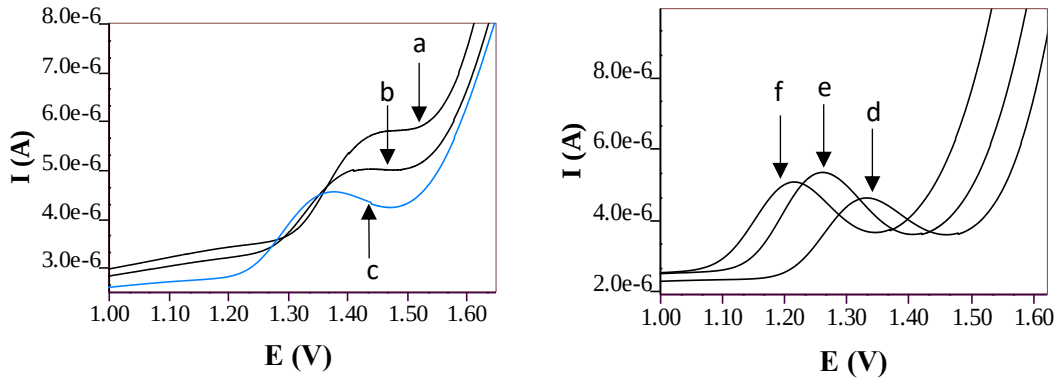


Şekil 5.51 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (CV, $v = 100$ mV/s)



Şekil 5.52 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen CV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s)

CV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.50’de yer almaktadır. Şekil 5.51’de verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH 2,0-8,0 aralığında pH artışı ile pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,927 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.52’de verilen I-pH değişimi dikkate alındığında, pH 2,0-5,0 aralığında pH artışı ile pik akımında bir artma görülmektedir. Çok yüksek pH’larda ise yükseltgenme piki gözlenebilir değildir.



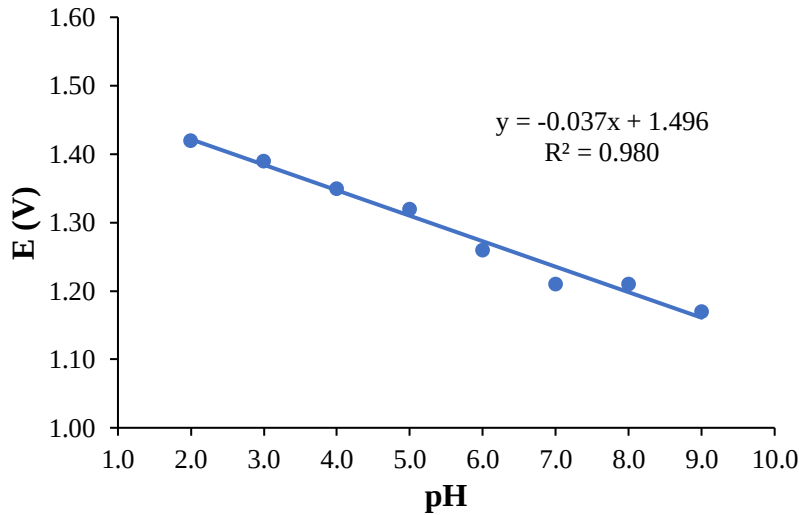
Şekil 5.53 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun modifiye GCE ile a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0 ve f) pH 7,0 değerlerinde elde edilen DPV voltamogramları ($v=100$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren BR tamponunda DPV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.17’de verilmiştir.

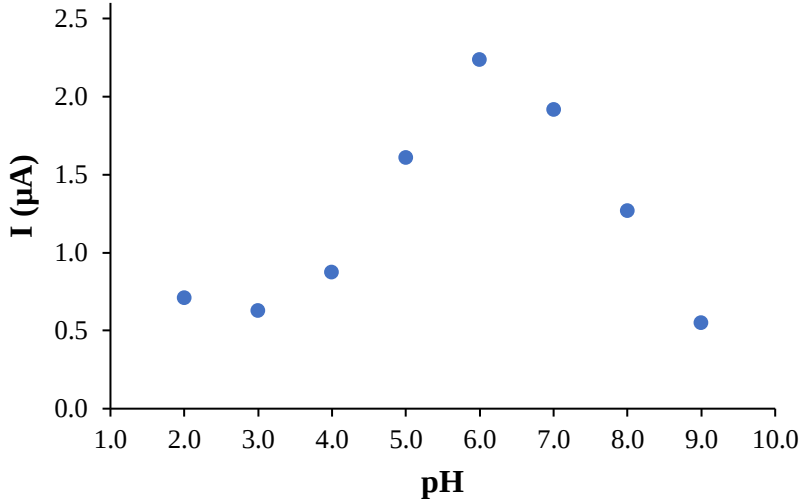
Tablo 5.17 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

pH	E (V)	I (μ A)
2,0	1,42	0,71
3,0	1,39	0,63
4,0	1,35	0,88
5,0	1,32	1,61
6,0	1,26	2,24
7,0	1,21	1,92
8,0	1,21	1,27
9,0	1,17	0,55
10,0	-	-
11,0	-	-

Tablo 5.17 incelendiğinde en yüksek pik potansiyelinin pH 2,0 ve en yüksek pik akımının ise pH 6,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.

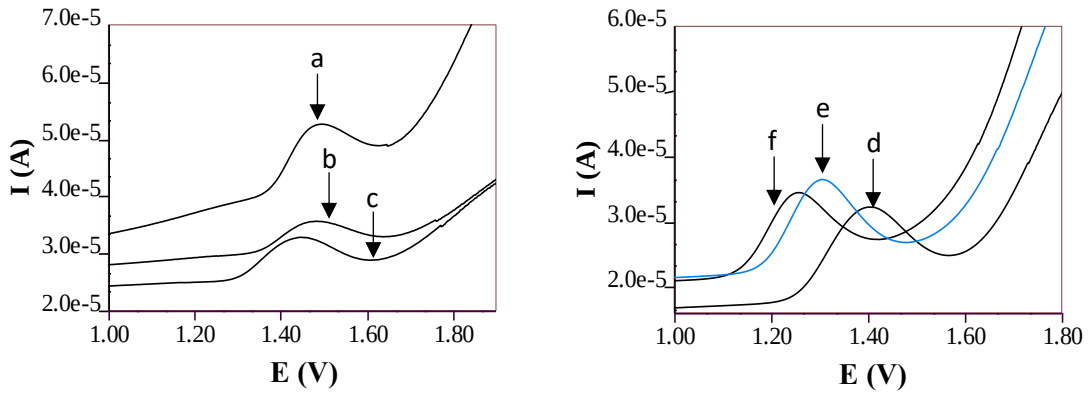


Şekil 5.54 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s)



Şekil 5.55 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen DPV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (DPV, $v = 4$ mV/s)

DPV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.53'te yer almaktadır. Şekil 5.54'te verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH 2,0-7,0 aralığında pH artışı ile pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,980 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.55'te verilen I-pH değişimi dikkate alındığında pH 3,0-6,0 aralığında pH artışı ile pik akımında bir artma görülürken, pH 6,0-9,0 aralığında ise pik akımında bir azalma gözlenmektedir. Çok yüksek pH'larda ise yükseltgenme piki gözlenebilir değildir.



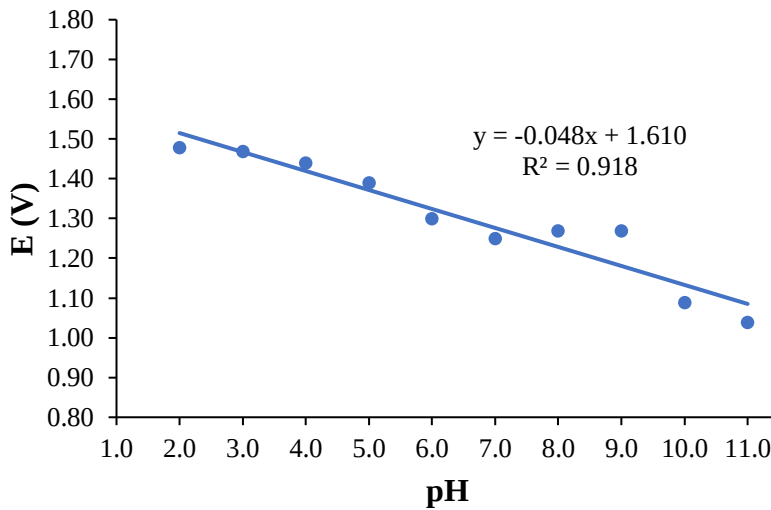
Şekil 5.56 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun modifiye GCE ile a) pH 2,0, b) pH 3,0, c) pH 4,0, d) pH 5,0, e) pH 6,0 ve f) pH 7,0 değerlerinde elde edilen SWV voltamogramları ($v = 100$ mV/s)

10^{-4} M TDF içeren BR tamponunda SWV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile farklı pH değerlerinde elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.18’de verilmiştir.

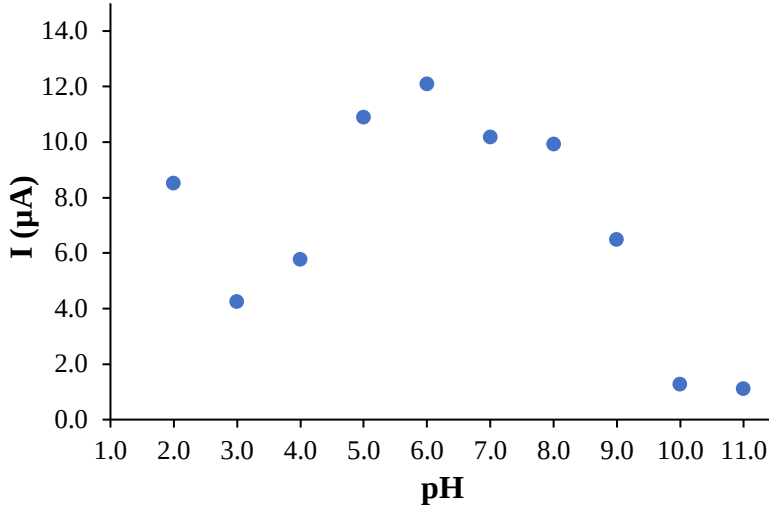
Tablo 5.18 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponu pH 2,0-11,0 ortamlarında modifiye GCE ile ölçümü yapılan SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.

pH	E (V)	I (μ A)
2,0	1,48	8,54
3,0	1,47	4,26
4,0	1,44	5,79
5,0	1,39	10,90
6,0	1,30	12,10
7,0	1,25	10,20
8,0	1,27	9,95
9,0	1,27	6,50
10,0	1,09	1,29
11,0	1,04	1,12

Tablo 5.18 incelendiğinde en yüksek pik potansiyeli değerinin pH 2,0 ve en yüksek pik akımı değerinin ise pH 6,0 ortamında kaydedildiği görülmektedir.



Şekil 5.57 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik potansiyellerinin pH ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s)

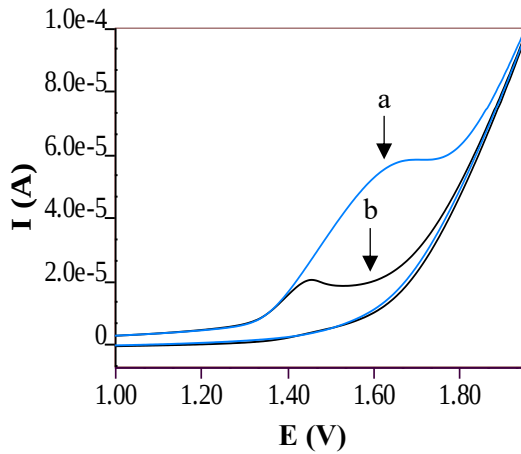


Şekil 5.58 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M BR tamponunun farklı pH değerlerinde modifiye GCE ile kaydedilen SWV voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi (SWV, $\nu = 100$ mV/s)

SWV tekniği ile modifiye GCE kullanılarak BR tamponu ortamında farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar Şekil 5.56'da yer almaktadır. Şekil 5.57'de verilen E-pH grafiği incelendiğinde, pH 2,0-7,0 aralığında pH artışı ile pik potansiyelinin daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir. E-pH grafiğinden R^2 değeri 0,918 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.58'de verilen I-pH değişimi dikkate alındığında, pH 3,0-6,0 aralığında pH artışı ile pik akımında bir artış görülürken, pH 6,0'dan sonra ise pik akımının azaldığı gözlenmektedir.

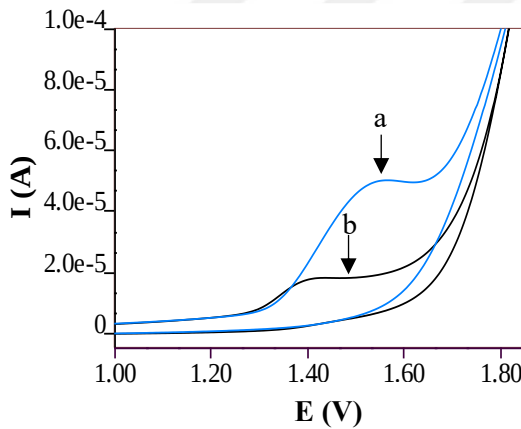
5.5. Optimum Koşulların Belirlenmesi

TDF ilaç etken maddesinin asetat, fosfat ve BR tampon çözeltilerinde GCE ve modifiye GCE kullanılarak farklı pH değerlerinde CV, DPV ve SWV teknikleri ile elde edilen pik potansiyeli, pik akımı değerleri ve pik şekli analitik çalışmalarda en uygun ortamın belirlenmesi için karşılaştırılmıştır.



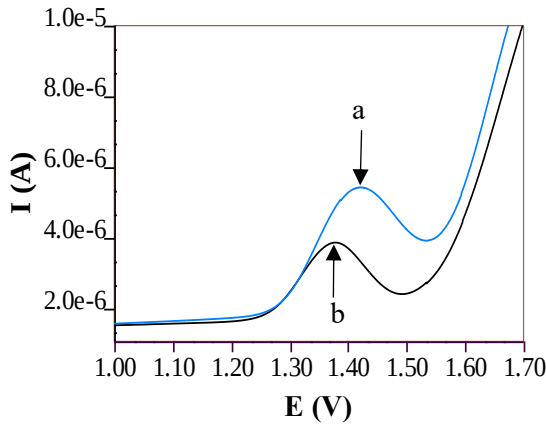
Şekil 5.59 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen CV voltamogramları ($v= 100$ mV/s)

CV tekniği ile GCE ve modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu pH 3,7 ortamında elde edilen voltamogramlar Şekil 5.59'da yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde modifiye GCE kullanıldığında pik şeklinin yayvanlaştığı, pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin ise daha pozitif değere doğru kaydığı görülmektedir.



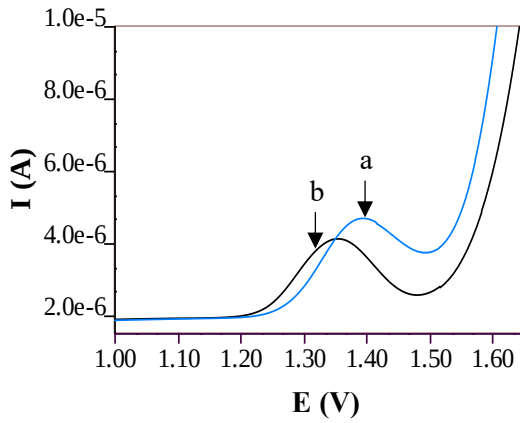
Şekil 5.60 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen CV voltamogramları ($v= 100$ mV/s)

CV tekniği ile GCE ve modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu pH 4,2 ortamında elde edilen voltamogramlar Şekil 5.60'da yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde modifiye GCE kullanıldığında pik şeklinin yayvanlaştığı, pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin ise daha pozitif değere doğru kaydığı görülmektedir.



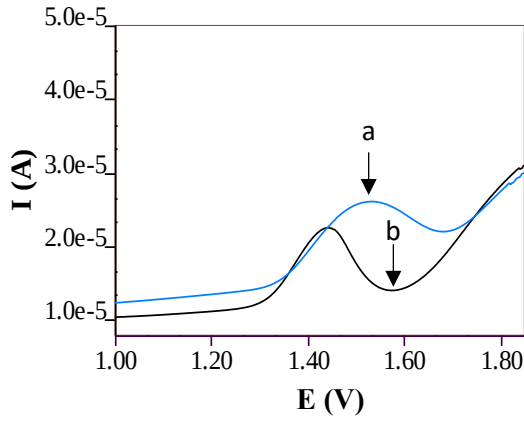
Şekil 5.61 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)

DPV tekniği ile GCE ve modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu pH 3,7 ortamında elde edilen voltamogramlar Şekil 5.61’de yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde modifiye GCE kullanıldığında pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin daha pozitif değere doğru kaydığı görülmektedir.



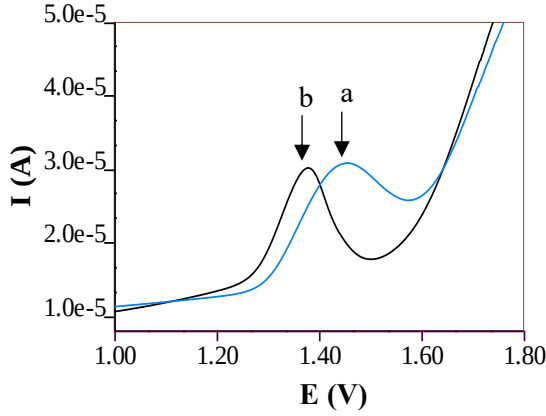
Şekil 5.62 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen DPV voltamogramları ($v=4$ mV/s)

DPV tekniği ile GCE ve modifiye GCE kullanılarak BR tamponu pH 4,2 ortamında elde edilen voltamogramlar Şekil 5.62’de yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde modifiye GCE kullanıldığında pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin daha pozitif değere doğru kaydığı görülmektedir.



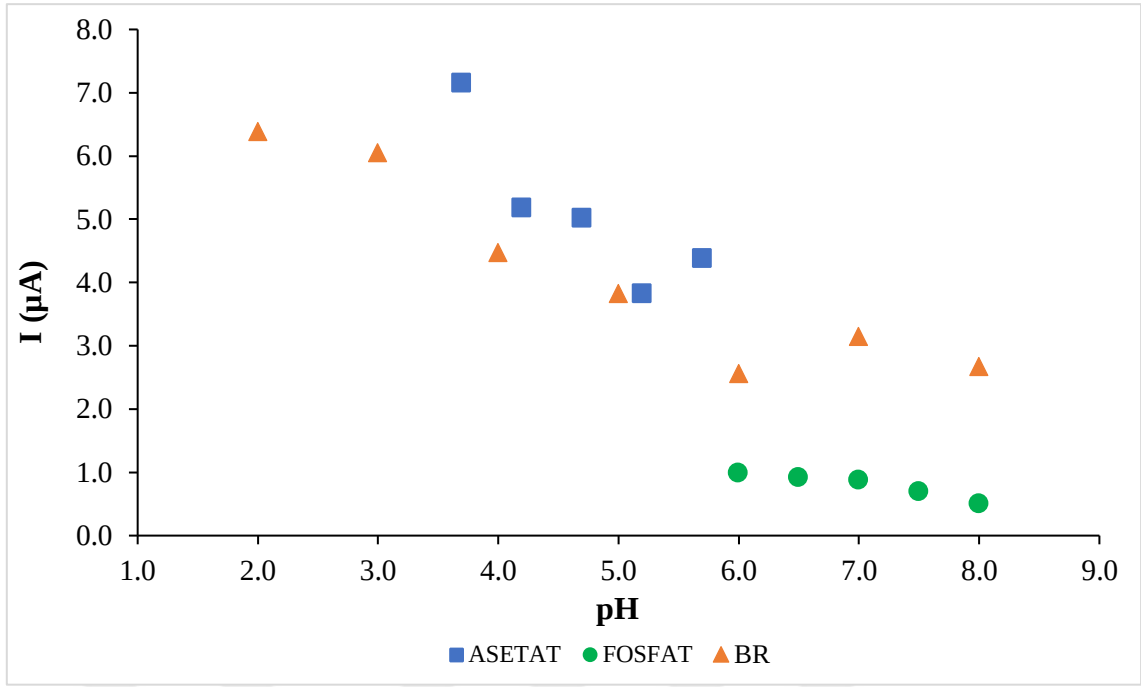
Şekil 5.63 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen SWV voltamogramları ($v = 100$ mV/s)

SWV tekniği ile GCE ve modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu pH 3,7 ortamında elde edilen voltamogramlar Şekil 5.63'te yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde modifiye GCE kullanıldığında pik şeklinin yayvanlaştığı, pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin ise daha pozitif değere doğru kaydığı görülmektedir.

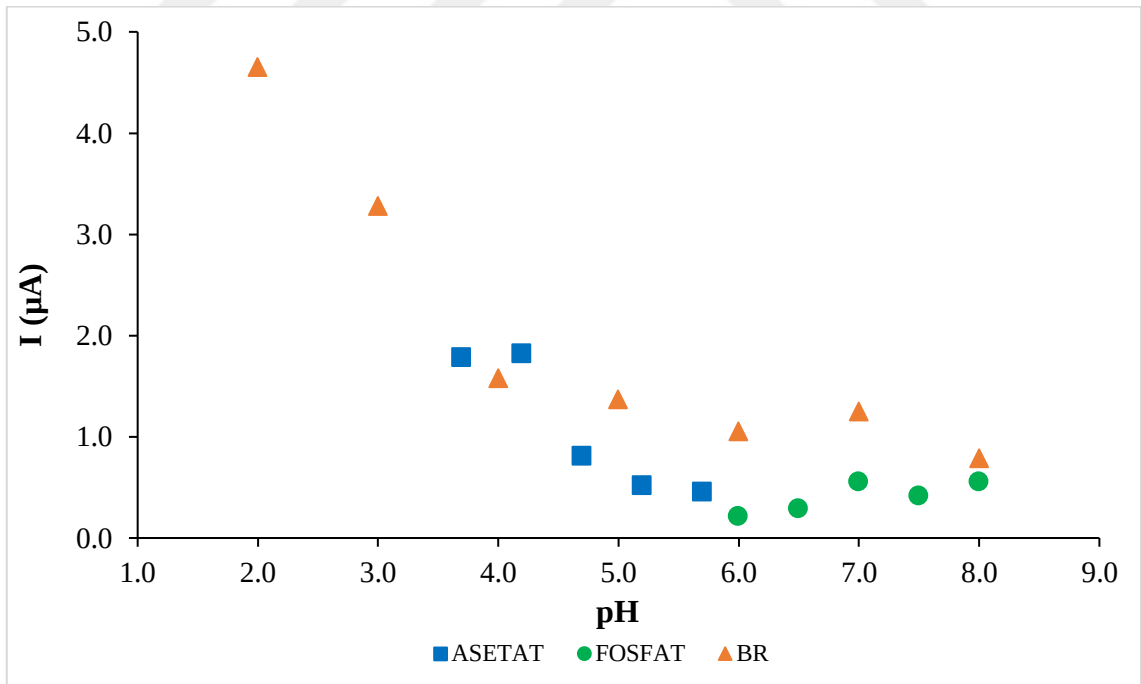


Şekil 5.64 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında a) modifiye GCE, b) GCE kullanılarak elde edilen SWV voltamogramları ($v = 100$ mV/s)

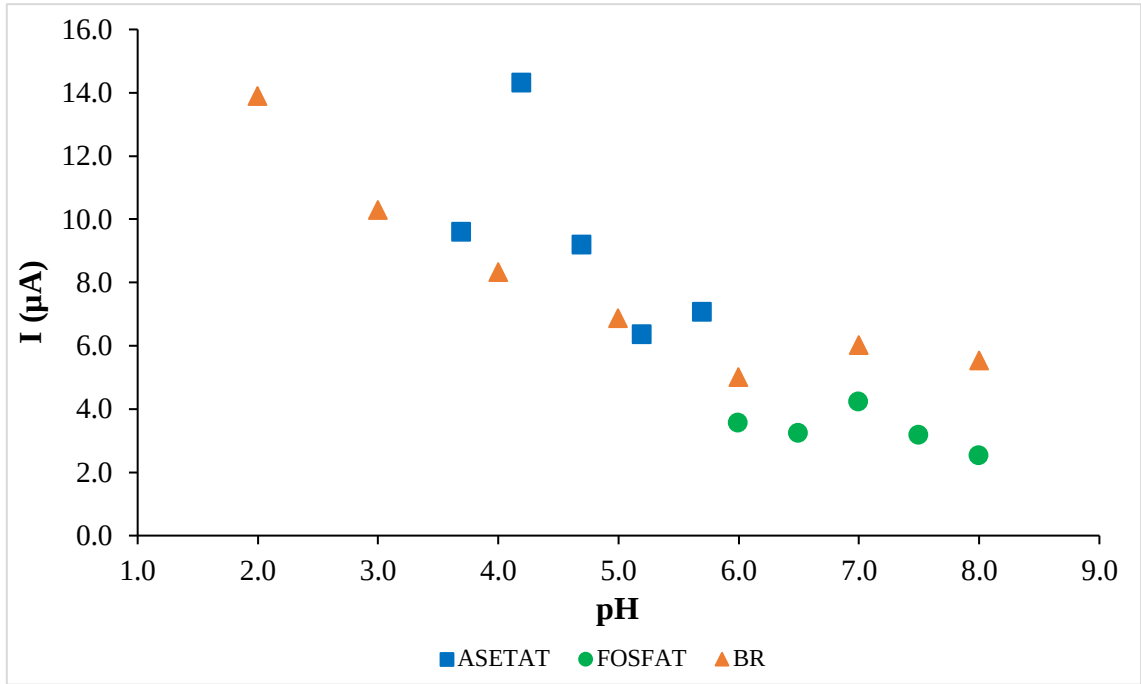
CV tekniği ile GCE ve modifiye GCE kullanılarak asetat tamponu pH 4,2 ortamında elde edilen voltamogramlar Şekil 5.64'te yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde modifiye GCE kullanıldığında pik şeklinin biraz yayvanlaştığı, pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin ise daha pozitif değere doğru kaydığı görülmektedir.



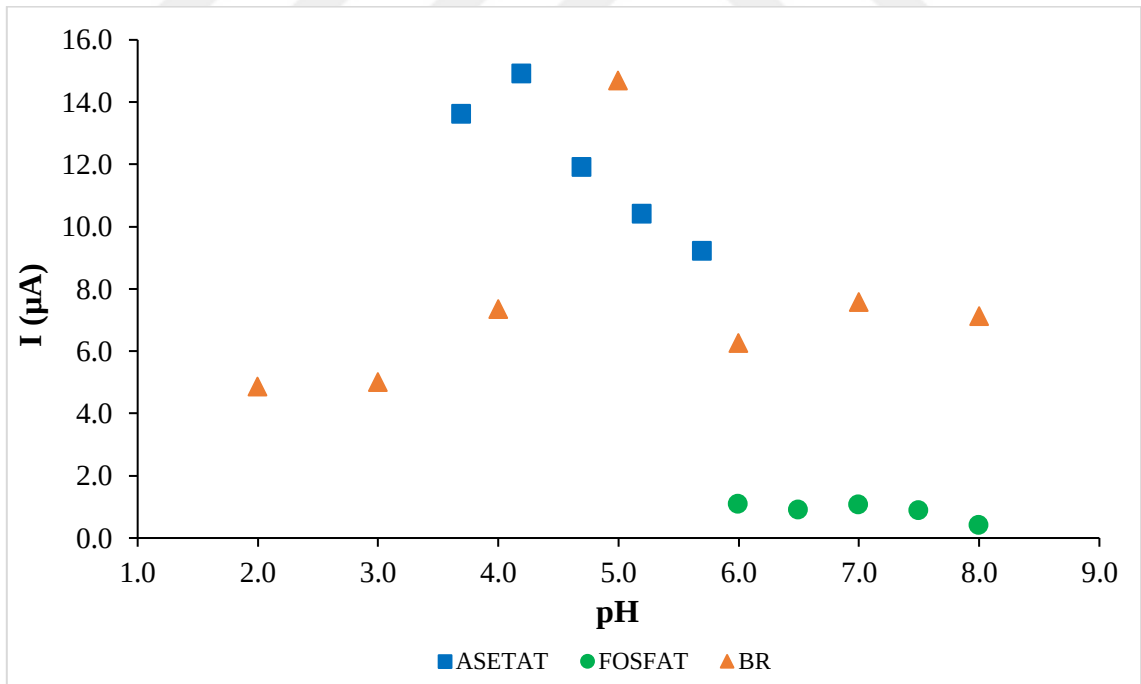
Şekil 5.65 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v = 100$ mV/s)



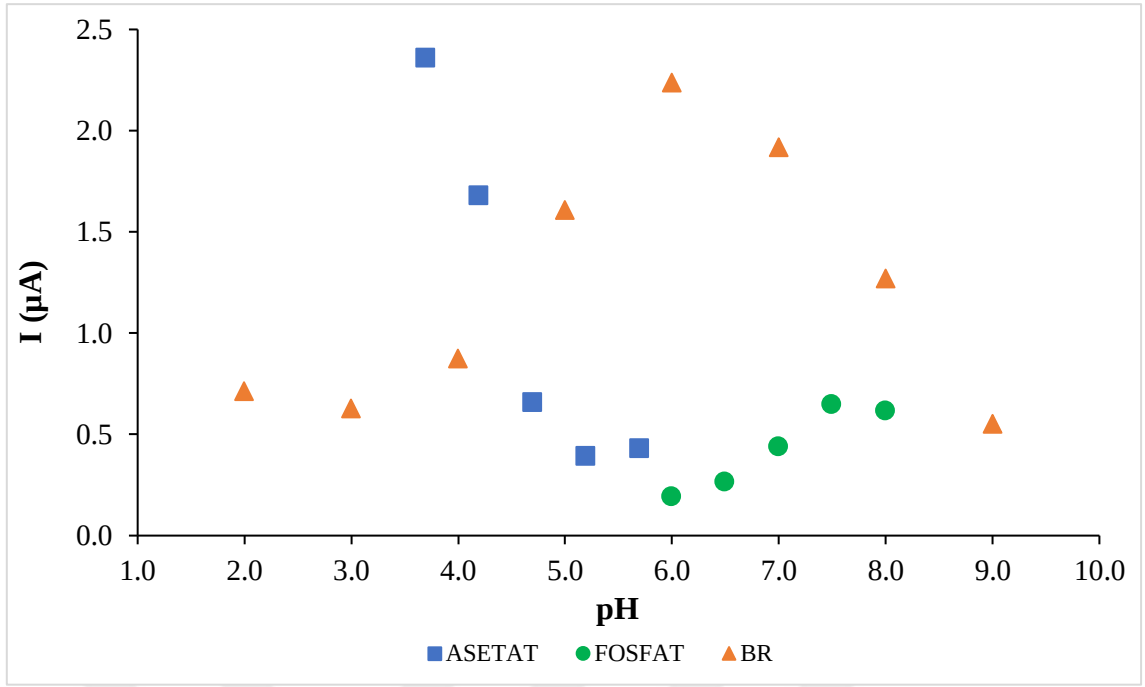
Şekil 5.66 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (DPV, $v = 4$ mV/s)



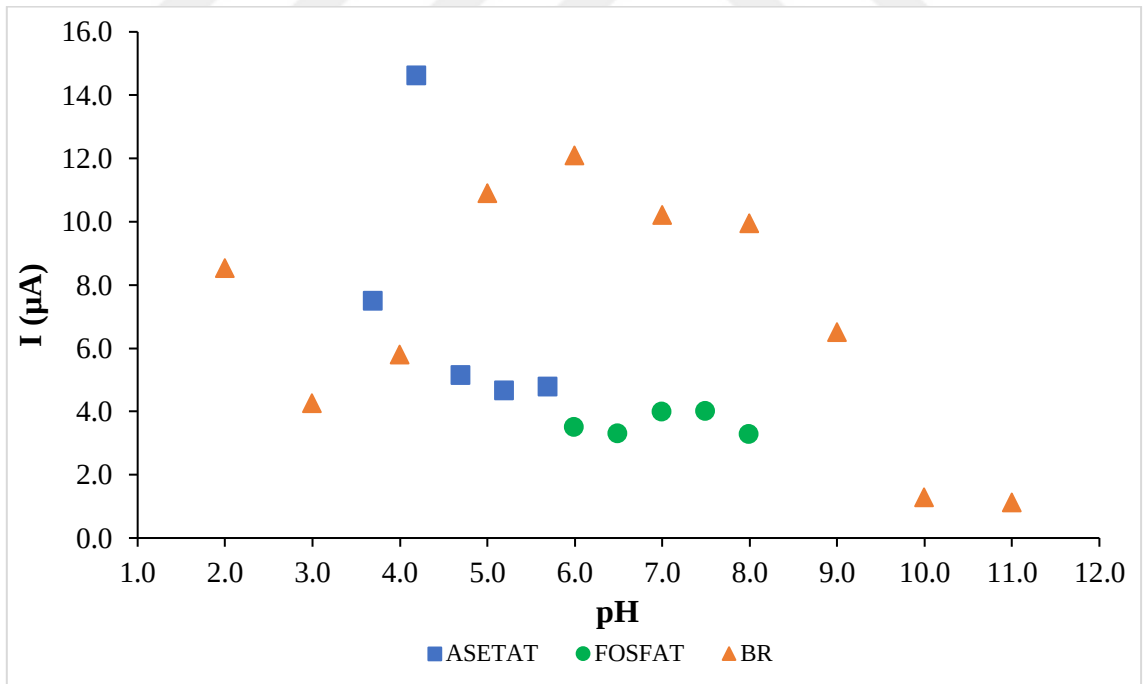
Şekil 5.67 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (SWV, $v = 100$ mV/s)



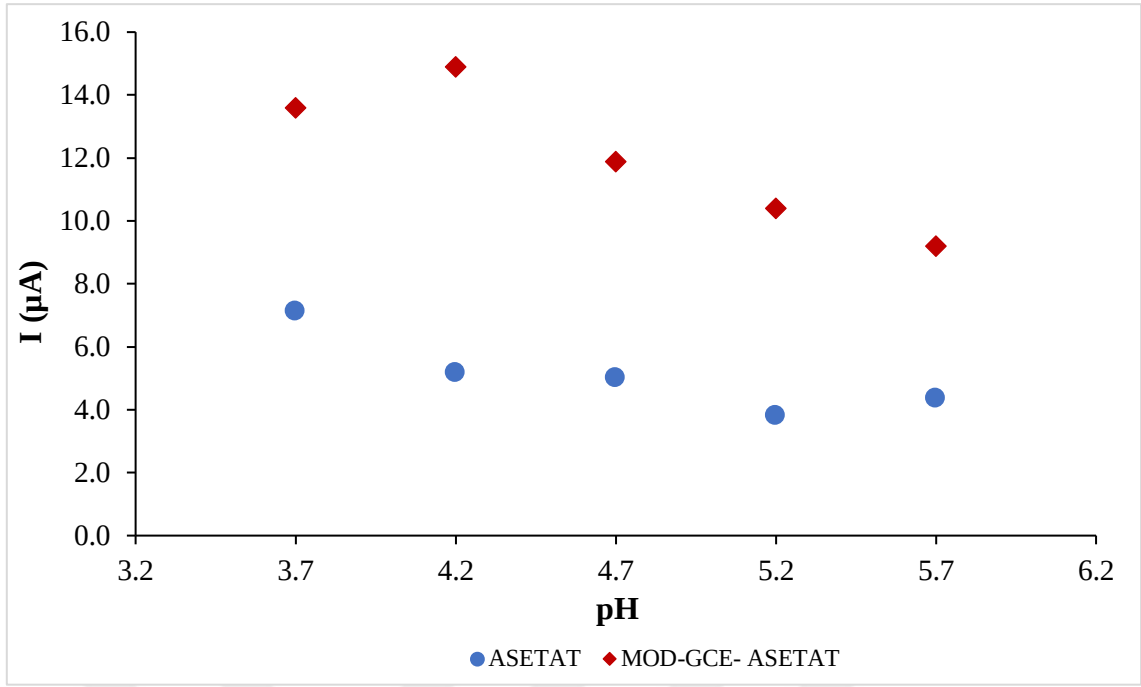
Şekil 5.68 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v = 100$ mV/s)



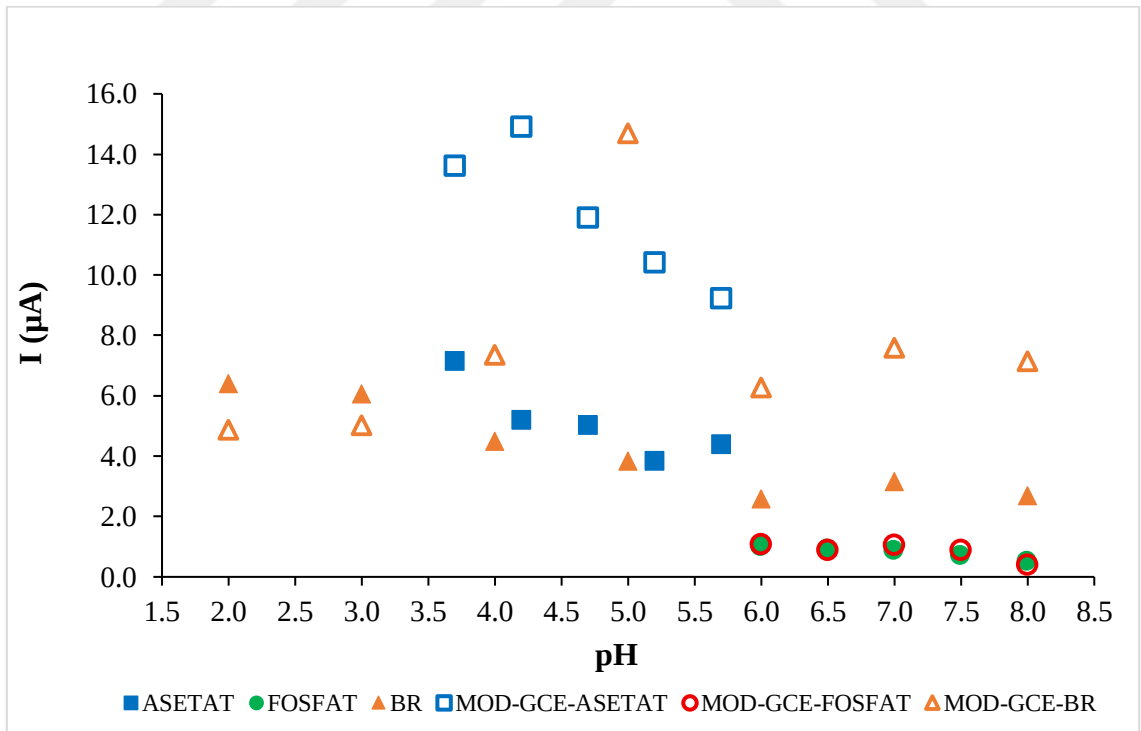
Şekil 5.69 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil 5.70 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponu, 0,1 M fosfat tamponu ve 0,04 M BR tamponu ortamlarında modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (SWV, $v=100$ mV/s)



Şekil 5.71 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun farklı pH değerlerinde GCE ve modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v=100$ mV/s)



Şekil 5.72 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat, 0,1 M fosfat ve 0,04 M BR tamponlarının farklı pH değerlerinde GCE ve modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri (CV, $v=100$ mV/s)

Asetat, fosfat ve BR tamponlarında GCE ve modifiye GCE kullanılarak CV, DPV ve SWV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri incelenmiştir. Şekil 5.65 incelendiğinde, en yüksek pik akımı değerinin, CV tekniğinde GCE kullanılarak asetat tamponu pH 3,7 ortamında elde edildiği, bu değere en yakın ikinci en yüksek pik akımı değerinin ise BR tamponu pH 2,0 ortamında elde edildiği görölmektedir.

Şekil 5.66 incelendiğinde, GCE kullanıldığında DPV tekniği ile BR tamponu pH 2,0'de elde edilen pik akımı değerinin daha yüksek olduğu ve Şekil 5.67'de SWV tekniği kullanıldığında ise en yüksek pik akımı değerinin asetat tamponu pH 4,2'de kaydedildiği görölmüştür. Pik akımlarıyla birlikte pik şekilleri kıyaslandığında TDF'nin elektroanalizi için en uygun çözelti ortamının asetat tamponu pH 3,7 ve pH 4,2 olacağı öngörölmüştür (Yağmur vd., 2018).

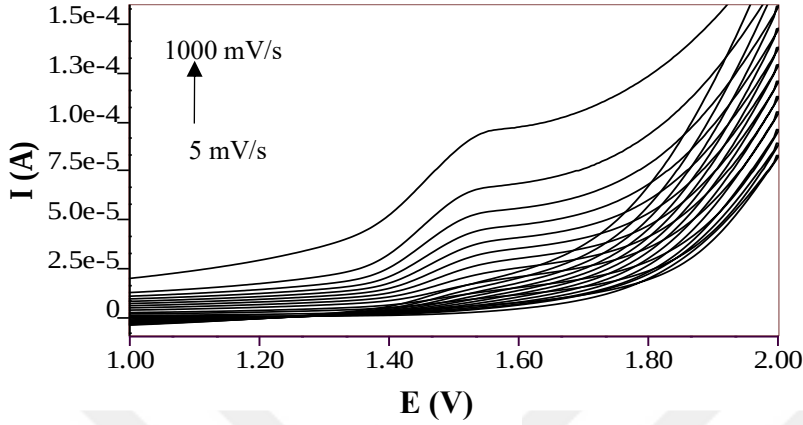
Benzer şekilde modifiye GCE kullanılarak farklı destek elektrolit ortamlarında farklı tekniklerle (CV, DPV ve SWV) elde edilen pik akımı değerlerinin pH ile değişimleri karşılaştırıldığında, Şekil 5.68'de CV tekniği ile elde edilen en yüksek pik akımı değerinin asetat tamponu pH 4,2 ortamında, Şekil 5.69'da DPV tekniği kullanılarak elde edilen en yüksek pik akımı değerinin asetat tamponu pH 3,7 ortamında ve Şekil 5.70'de SWV tekniği kullanılarak elde edilen en yüksek pik akımı değerinin ise asetat tamponu pH 4,2 ortamında kaydedildiği görölmektedir.

Asetat tamponunda farklı pH değerlerinde GCE ve modifiye GCE ile CV tekniği kullanılarak elde edilen I-pH değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 5.71'de verilmiştir. Pik akımları incelendiğinde, modifiye elektrot kullanıldığında zaman pik akımının arttığı ve artış miktarının pH 4,2 ortamında daha fazla olduğu gözlenmektedir.

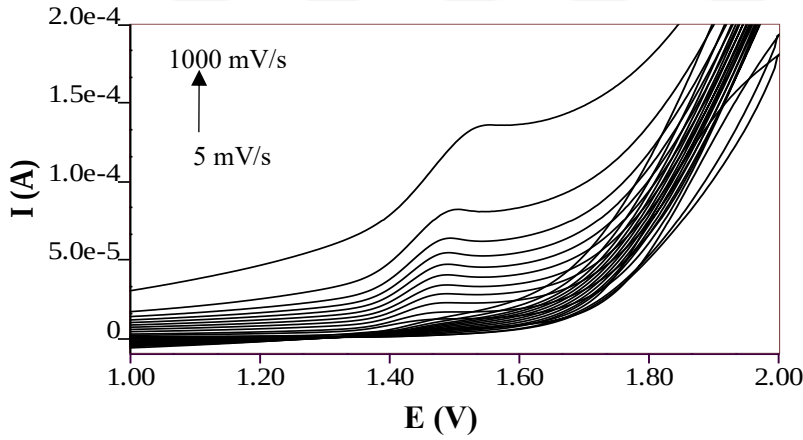
Asetat, fosfat ve BR tamponlarında GCE ve modifiye GCE kullanılarak CV, DPV ve SWV teknikleri ile elde edilen pik akımlarının pH ile değişimleri Şekil 5.72'de incelenmiştir. Asetat tamponu pH 4,2'de modifiye GCE ile elde edilen pik akımı değerinin en yüksek olduğu, ikinci en yüksek pik akımı değerinin ise modifiye GCE ile BR tamponu pH 5,0'te elde edildiği görölmektedir. GCE ve modifiye GCE ile elde edilen pik şekilleri birlikte değerlendirildiğinde daha asidik ortamlarda kaydedilen pik akımı değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Analitik çalışmalar için en uygun çözelti ortamı asetat tamponu pH 4,0 civarı olarak seçilmiştir.

5.6. Tarama Hızı Çalışmaları

10^{-4} M TDF'nin 0,1 M asetat tamponu pH 3,7'de CV tekniği ile farklı tarama hızlarında GCE ve modifiye GCE kullanılarak elde edilen voltamogramları sırasıyla Şekil 5.73 ve Şekil 5.74'te verilmiştir.



Şekil 5.73 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda GCE ile farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) elde edilen CV voltamogramları



Şekil 5.74 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) elde edilen CV voltamogramları

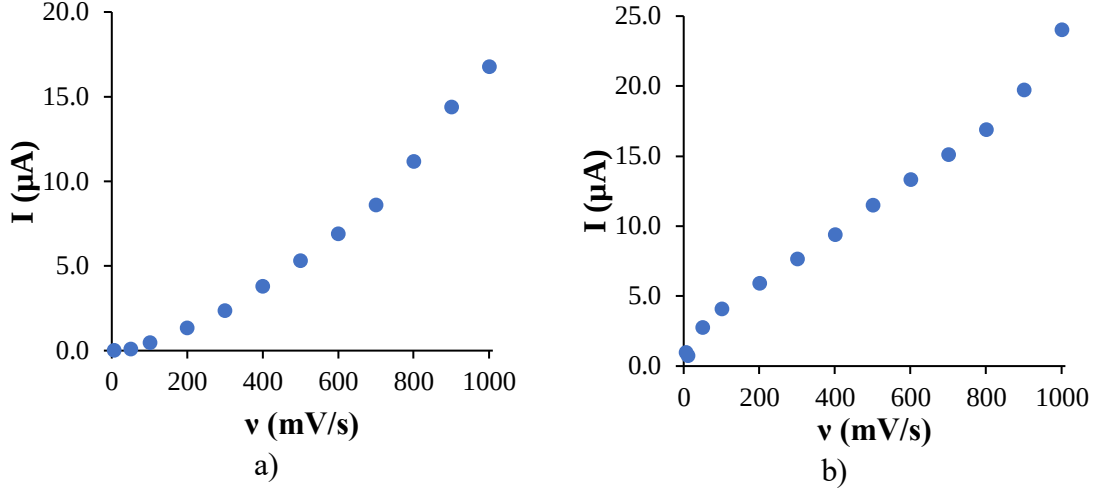
Verilen voltamogramlar incelendiğinde, tarama hızı arttıkça pik akımının da arttığı görülmektedir.

10^{-4} M TDF'nin 0,1 M asetat tamponu pH 3,7'de GCE ve modifiye GCE'de CV tekniği kullanılarak farklı tarama hızlarında kaydedilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.19'da verilmiştir.

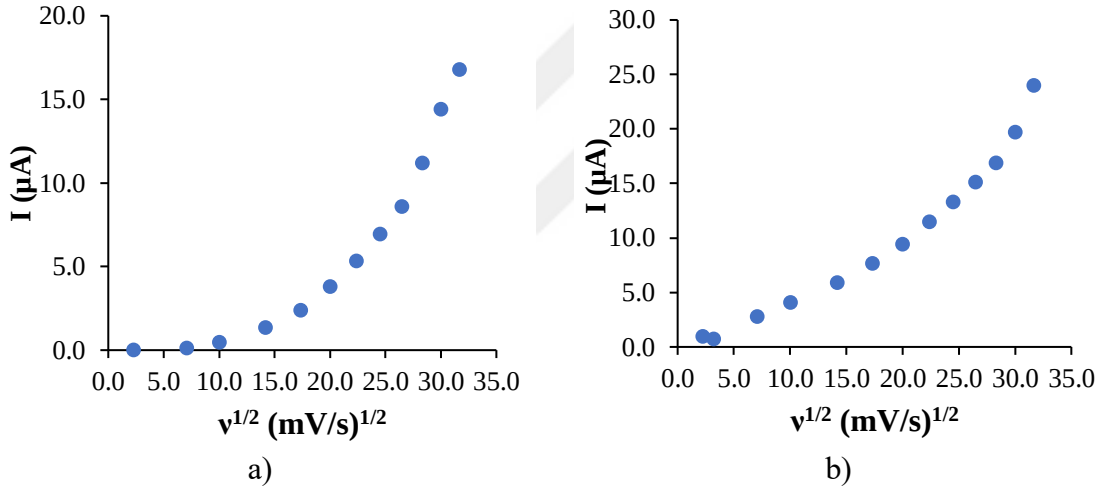
Tablo 5.19 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M asetat tamponunun pH 3,7 ortamında GCE ve modifiye GCE ile farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

GCE			Modifiye GCE	
Tarama hızı (mV/s)	E (V)	I (μ A)	E (V)	I (μ A)
5	1,49	0,01	1,40	0,98
10	-	-	1,44	0,72
50	1,54	0,12	1,46	2,75
100	1,54	0,48	1,46	4,08
200	1,54	1,35	1,47	5,89
300	1,55	2,38	1,47	7,66
400	1,54	3,80	1,48	9,40
500	1,54	5,32	1,48	11,50
600	1,54	6,93	1,48	13,30
700	1,53	8,60	1,48	15,10
800	1,52	11,20	1,48	16,90
900	1,52	14,40	1,49	19,70
1000	1,53	16,80	1,53	24,00

10^{-4} M TDF'nin 0,1 M asetat tamponu pH 3,7'de GCE ve modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri sırasıyla Şekil 5.75 ve Şekil 5.76'da verilmiştir.

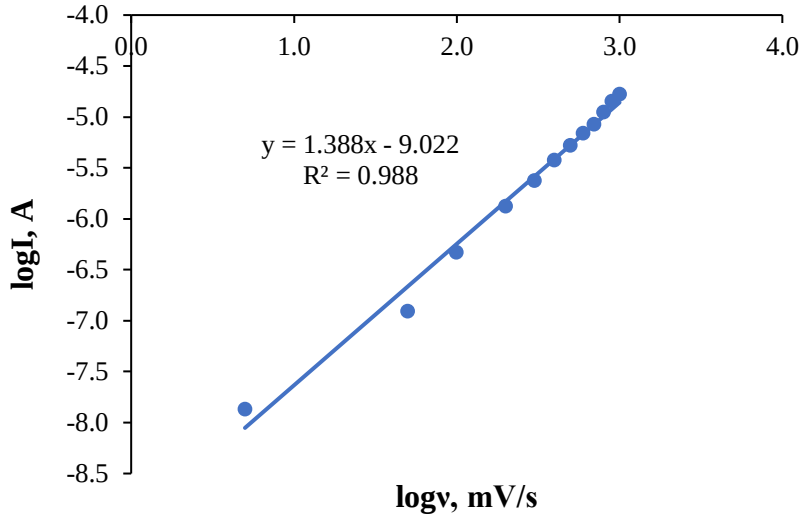


Şekil 5.75 10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) asetat tamponu pH 3,7’de a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızı ile değişimleri

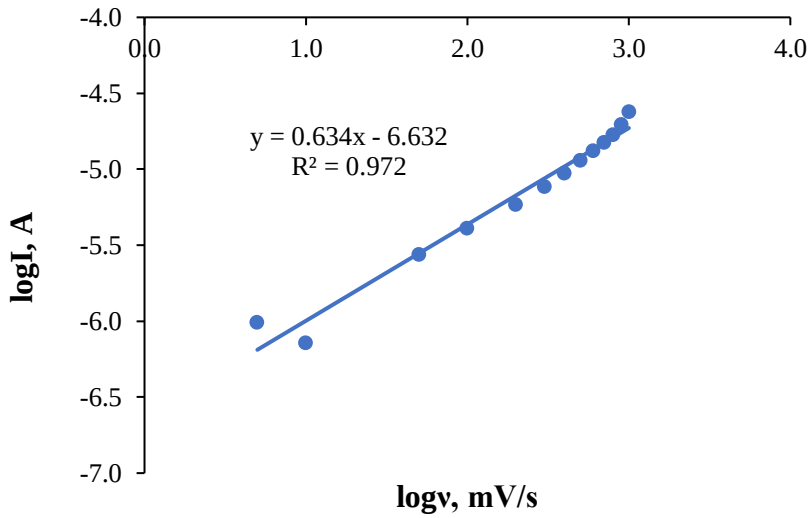


Şekil 5.76 10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) asetat tamponu pH 3,7’de a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimleri

Şekil 5.75 ve Şekil 5.76 incelendiğinde, tarama hızının ve tarama hızının karekökünün artışları ile 10^{-4} M TDF’nin pik akımlarının da orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir.



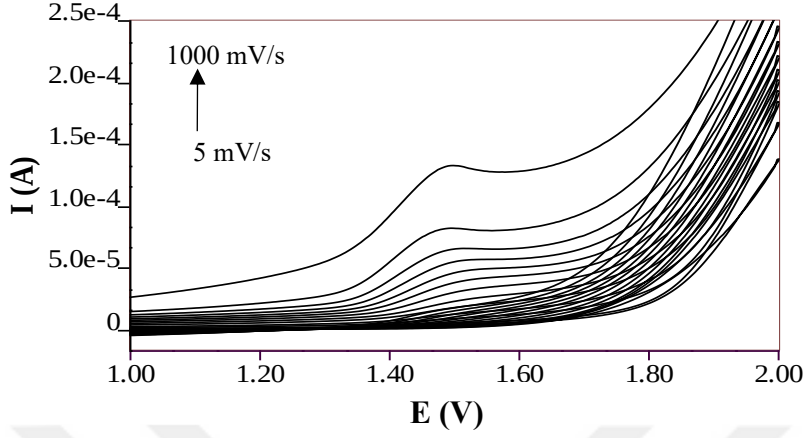
Şekil 5.77 10^{-4} M TDF'nin asetat tamponu pH 3,7'de GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen logv-logI grafiği



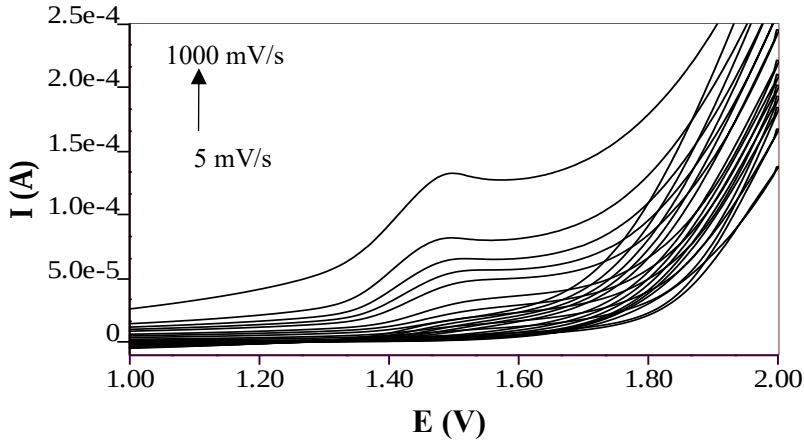
Şekil 5.78 10^{-4} M TDF'nin asetat tamponu pH 3,7'de modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen logv-logI grafiği

Şekil 5.77'de verilen asetat tamponu pH 3,7 ortamında GCE ile CV tekniği kullanılarak elde edilen farklı tarama hızlarına ait logv-logI grafiği incelendiğinde, doğrunun eğiminin 1,0'den büyük olduğu görülmektedir. Şekil 5.78'de ise doğrunun eğiminin 0,634 olduğu ve 0,5 civarında olduğu görülmektedir. Bu durum elektrot reaksiyonunun hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Can vd., 2015; Özçelik vd., 2018).

10^{-4} M TDF'nin 0,1 M asetat tamponu pH 4,2'de CV tekniği ile farklı tarama hızlarında GCE ve modifiye GCE kullanılarak elde edilen voltamogramları sırasıyla Şekil 5.79 ve Şekil 5.80'de verilmiştir.



Şekil 5.79 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 4,2 asetat tamponunda GCE ile farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) elde edilen CV voltamogramları



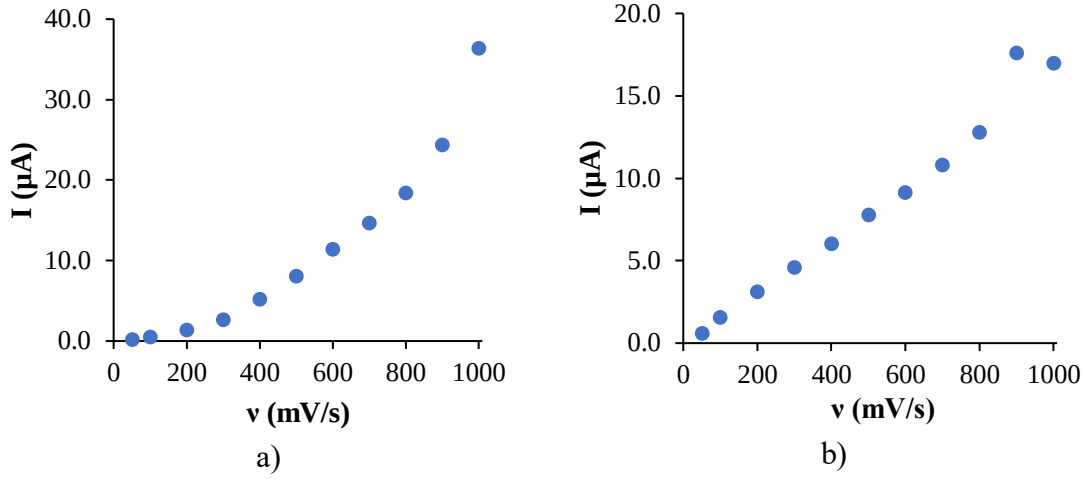
Şekil 5.80 10^{-4} M TDF içeren 0,1 M pH 4,2 asetat tamponunda modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) elde edilen CV voltamogramları

Verilen voltamogramlar incelendiğinde, tarama hızı arttıkça pik akımının da arttığı görülmektedir. 10^{-4} M TDF içeren asetat tamponu pH 4,2'de GCE ve modifiye GCE'de CV tekniği kullanılarak farklı tarama hızlarında kaydedilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri Tablo 5.20'de verilmiştir.

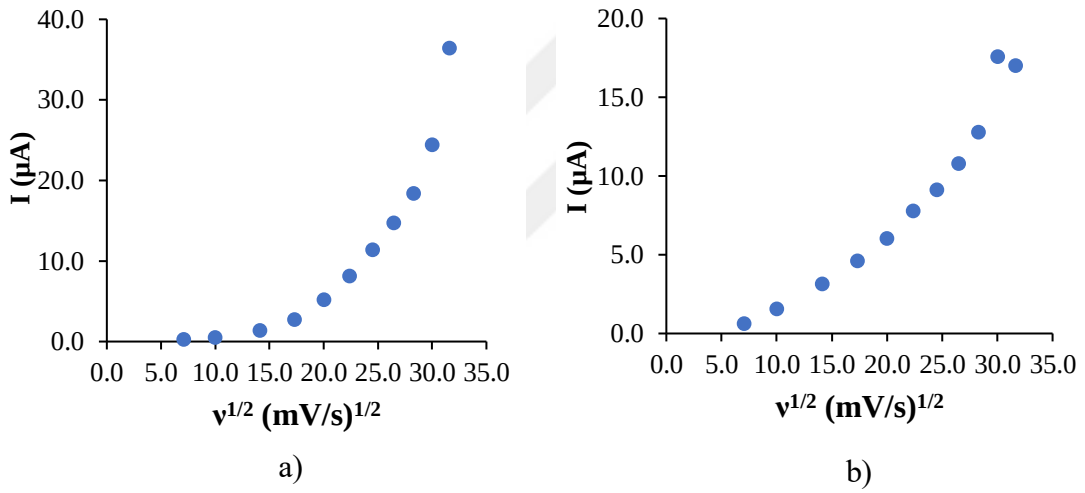
Tablo 5.20 10^{-4} M TDF içeren 0,04 M asetat tamponunun pH 4,2 ortamında GCE ve modifiye GCE ile farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

Tarama hızı (mV/s)	GCE		Modifiye GCE	
	E (V)	I (μ A)	E (V)	I (μ A)
5	-	-	-	-
10	-	-	-	-
50	1,50	0,22	1,44	0,62
100	1,50	0,48	1,44	1,57
200	1,52	1,34	1,45	3,14
300	1,52	2,68	1,45	4,60
400	1,52	5,19	1,45	6,04
500	1,51	8,08	1,44	7,80
600	1,50	11,40	1,44	9,14
700	1,49	14,70	1,44	10,80
800	1,48	18,40	1,44	12,80
900	1,47	24,40	1,44	17,60
1000	1,48	36,40	1,44	17,00

10^{-4} M TDF'nin 0,1 M asetat tamponu pH 4,2'de GCE ve modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile değişimleri sırasıyla Şekil 5.81 ve Şekil 5.82'de verilmiştir.

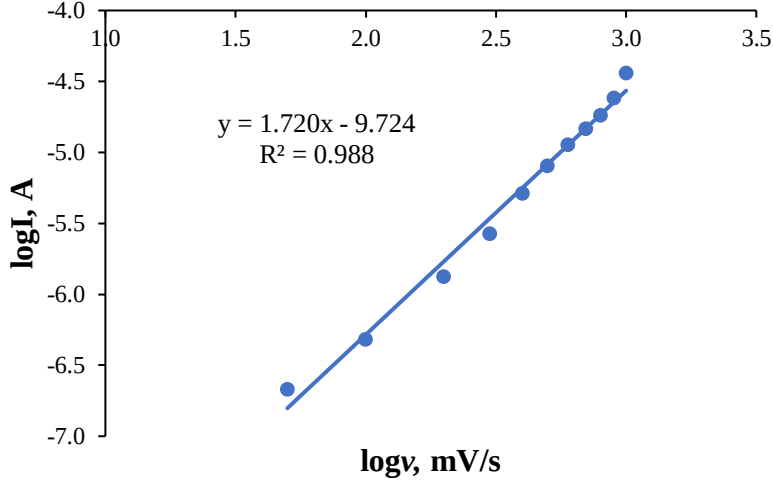


Şekil 5.81 10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) asetat tamponu pH 4,2’de a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızı ile değişimleri

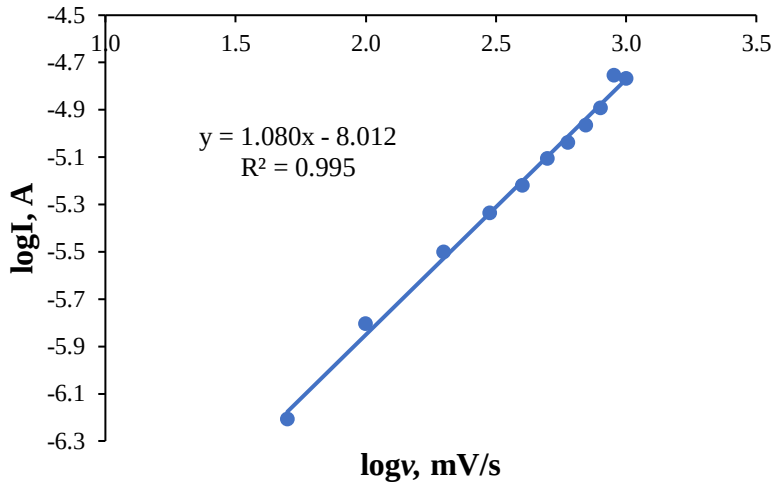


Şekil 5.82 10^{-4} M TDF için farklı tarama hızlarında ($v= 5$ -1000 mV/s) asetat tamponu pH 4,2’de a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimleri

Şekil 5.81 ve Şekil 5.82 incelendiğinde, tarama hızının ve tarama hızının karekökünün artışları ile 10^{-4} M TDF’nin pik akımlarının da orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir.



Şekil 5.83 10^{-4} M TDF'nin asetat tamponu pH 4,2'de GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen logv-logI grafiği

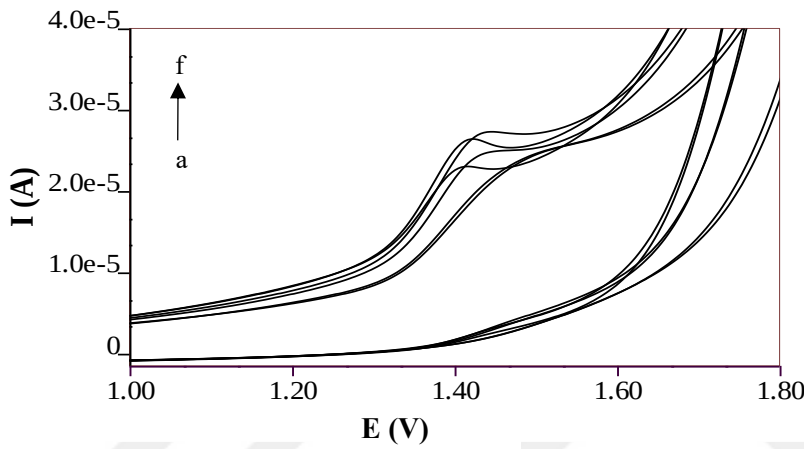


Şekil 5.84 10^{-4} M TDF'nin asetat tamponu pH 4,2'de modifiye GCE ile farklı tarama hızlarında (5-1000 mV/s) CV tekniği ile elde edilen logv-logI grafiği

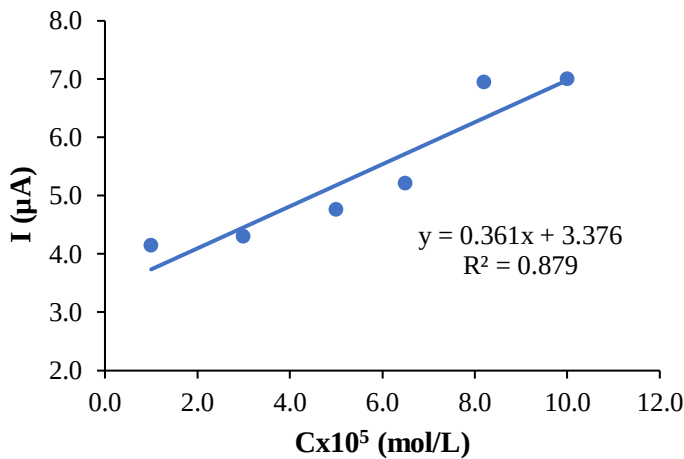
Şekil 5.83'te yer alan 10^{-4} M TDF'nin asetat tamponu pH 4,2 ortamında GCE ile CV tekniği kullanılarak elde edilen farklı tarama hızlarına ait logv-logI grafiği incelendiğinde, eğimin 1,72 olması elektrot yüzeyine TDF tarafından daha kuvvetli bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Şekil 5.84'te verilen, 10^{-4} M TDF'nin asetat tamponu pH 4,2 ortamında modifiye GCE'de farklı tarama hızlarında elde edilen logv-logI grafiği incelendiğinde, doğrunun eğiminin 1,08 olması ise elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Can vd., 2015; Özçelikay vd., 2018).

5.7. TDF'nin Analitik Konsantrasyon Aralığının Belirlenmesi

Belirlenen optimum koşullar dikkate alınarak GCE ve modifiye GCE ile farklı konsantrasyonlarda ($1,0 \cdot 10^{-5}$ M, $3,0 \cdot 10^{-5}$ M, $4,8 \cdot 10^{-5}$ M, $6,5 \cdot 10^{-5}$ M, $8,3 \cdot 10^{-5}$ M ve $1,0 \cdot 10^{-4}$ M) TDF içeren 0,1 M asetat tamponunda CV, DPV ve SWV teknikleri ile kaydedilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri incelenmiştir. Konsantrasyon-pik akımı grafiklerinden korelasyon katsayıları ve eğim değerleri hesaplanmıştır. TDF'nin 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda CV tekniği ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ M- $1,0 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında GCE kullanılarak elde edilen voltamogramları ve kalibrasyon grafiği sırasıyla Şekil 5.85 ve Şekil 5.86'da verilmiştir.



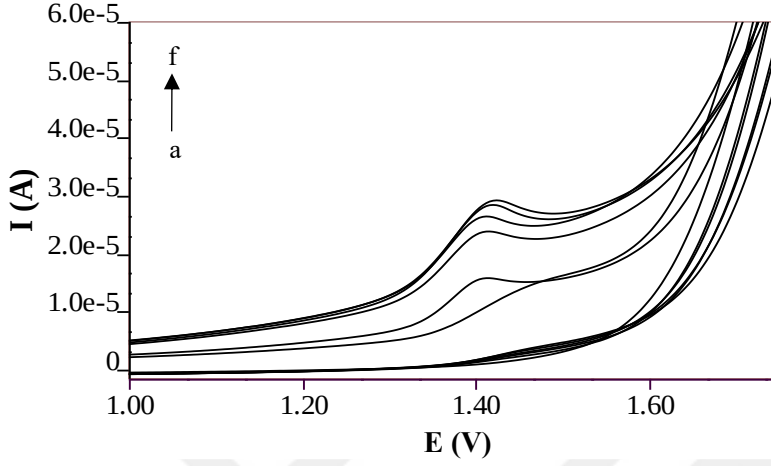
Şekil 5.85 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda farklı TDF konsantrasyonlarında: a) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, b) $3,0 \cdot 10^{-5}$ M, c) $4,8 \cdot 10^{-5}$ M, d) $6,5 \cdot 10^{-5}$ M, e) $8,3 \cdot 10^{-5}$ M ve f) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s, GCE)



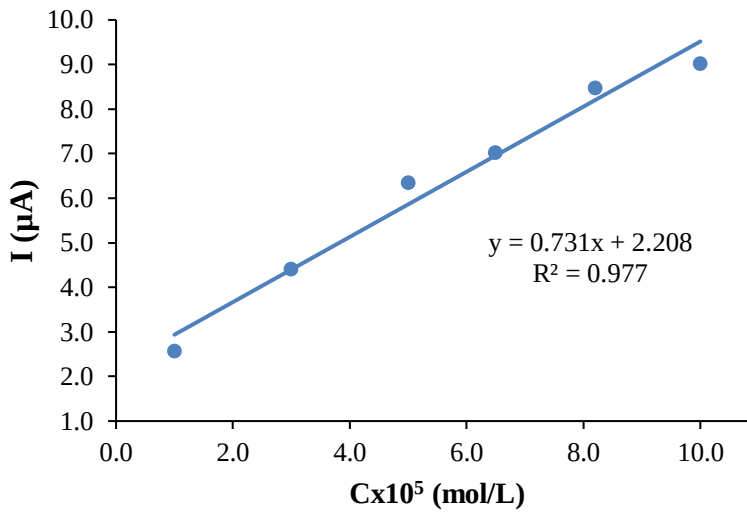
Şekil 5.86 TDF'nin 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda $1,0 \cdot 10^{-5}$ M- $1,0 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında elde edilen kalibrasyon grafiği (CV, $v = 100$ mV/s, GCE)

Şekil 5.85 incelendiğinde, TDF konsantrasyonu arttıkça pik akımlarının da orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir.

TDF'nin 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda CV tekniği ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ M- $1,0 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında modifiye GCE kullanılarak elde edilen voltamogramları ve kalibrasyon grafiği sırasıyla Şekil 5.87 ve Şekil 5.88'de verilmiştir.

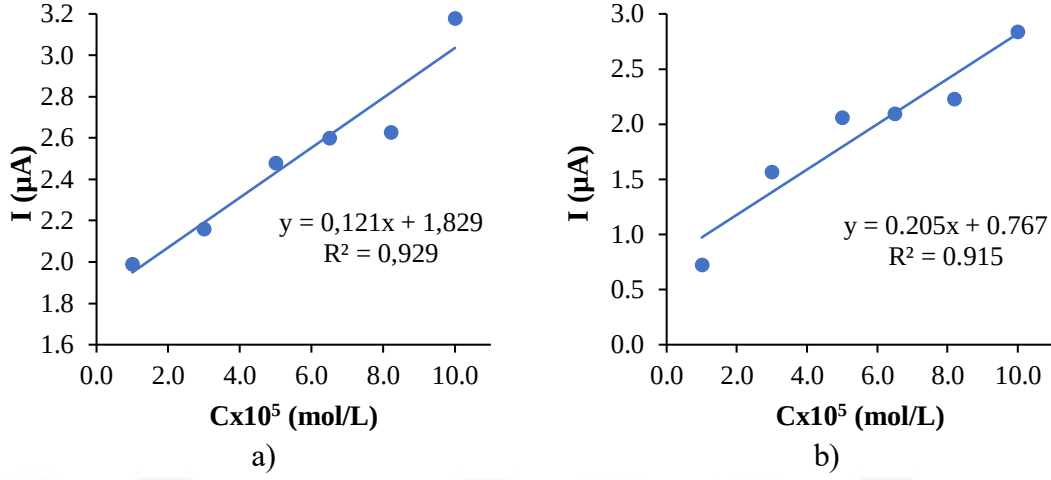


Şekil 5.87 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda modifiye GCE ile farklı TDF konsantrasyonlarında: a) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, b) $3,0 \cdot 10^{-5}$ M, c) $4,8 \cdot 10^{-5}$ M, d) $6,5 \cdot 10^{-5}$ M, e) $8,3 \cdot 10^{-5}$ M ve f) $1,0 \cdot 10^{-4}$ M elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s)

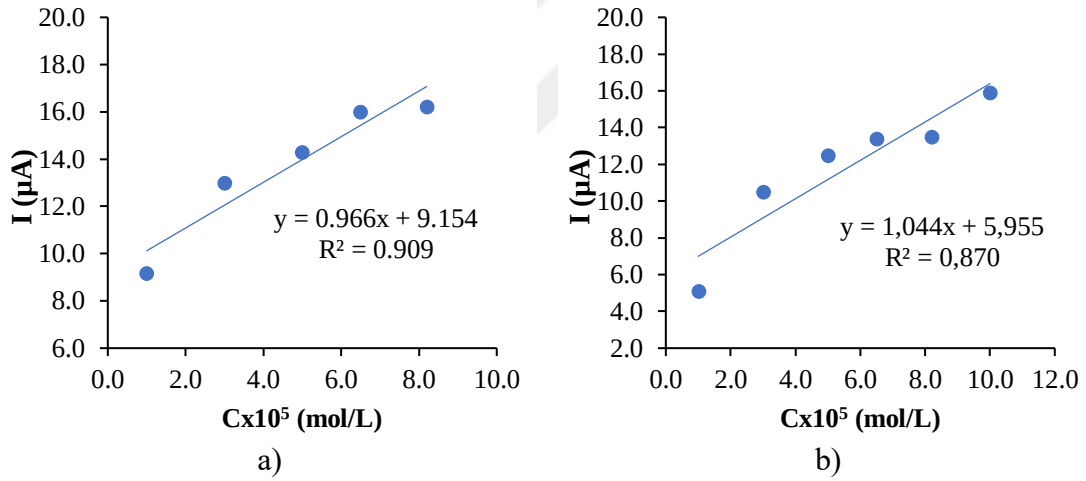


Şekil 5.88 TDF'nin 0,1 M pH 3,7 asetat tamponunda modifiye GCE ile $1 \cdot 10^{-5}$ M- $1 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında elde edilen kalibrasyon grafiği (CV, $v = 100$ mV/s)

Şekil 5.88 incelendiğinde, modifiye GCE kullanıldığında TDF konsantrasyonu arttıkça pik akımın da orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir.



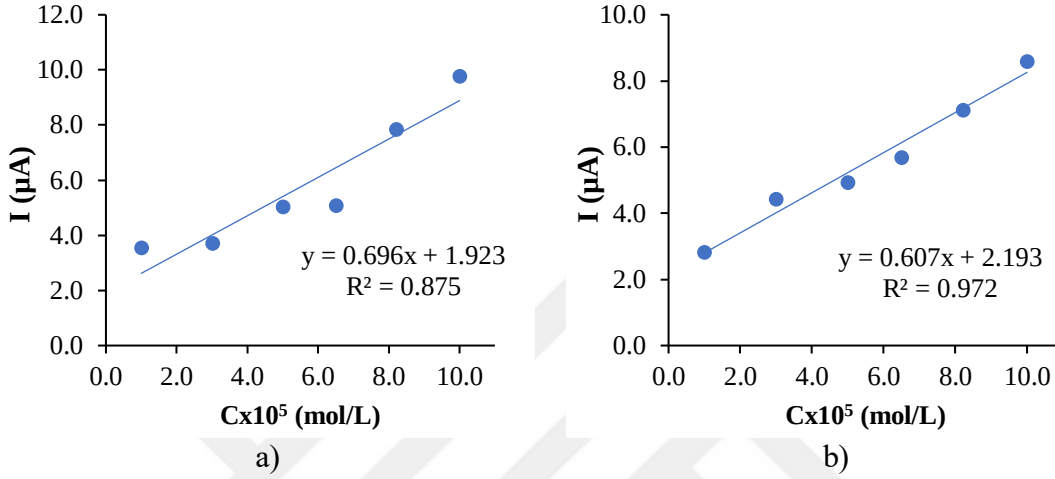
Şekil 5.89 TDF'nin 0,1 M, pH 3,7 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (DPV, $v = 4 \text{ mV/s}$)



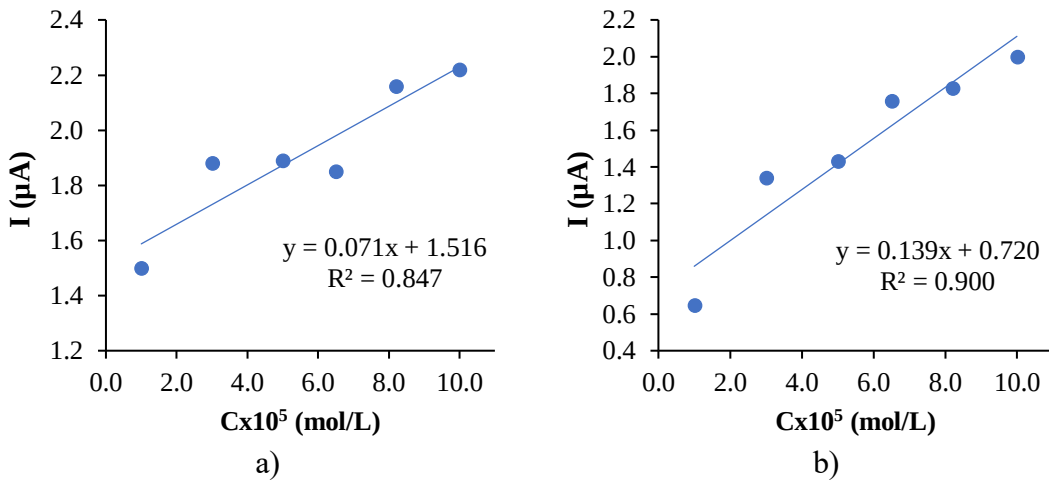
Şekil 5.90 TDF'nin 0,1 M, pH 3,7 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (SWV, $v = 100 \text{ mV/s}$)

TDF'nin asetat tamponu pH 3,7 ortamında GCE ve modifiye GCE kullanılarak DPV tekniği ile elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimleri Şekil 5.89'da verilmiştir. Kalibrasyon grafikleri incelendiğinde, 10^{-5} M - 10^{-4} M konsantrasyon aralığında pik akımları ile konsantrasyon arasında doğrusal bir değişim gözlenmiştir. Şekil 5.89.a'da GCE kullanıldığında R^2 değeri 0,929 ve Şekil 5.89.b'de modifiye GCE kullanıldığında ise R^2 değeri 0,915 olarak hesaplanmıştır.

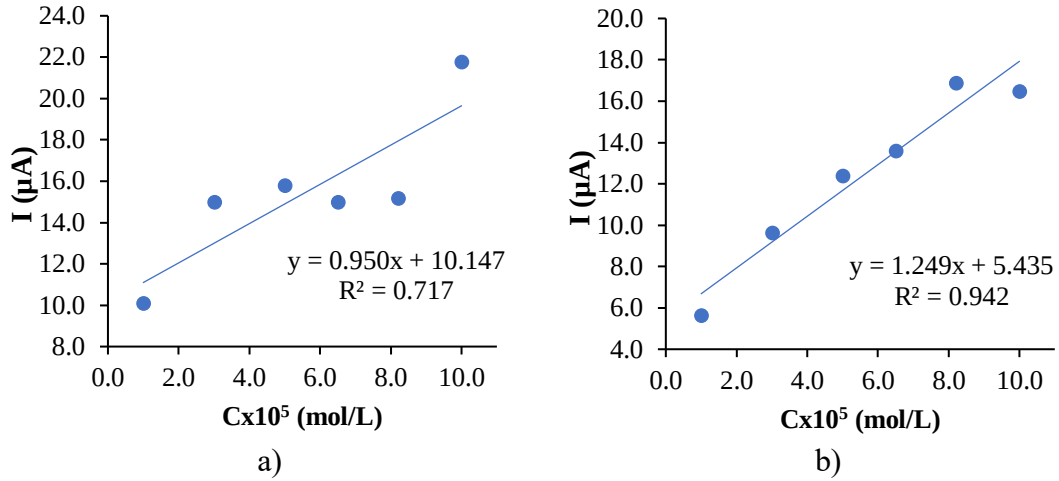
TDF'nin asetat tamponu pH 3,7 ortamında GCE ve modifiye GCE kullanılarak SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimleri Şekil 5.90'da verilmiştir. Kalibrasyon grafikleri incelendiğinde, 10^{-5} M- 10^{-4} M konsantrasyon aralığında pik akımları ile konsantrasyon arasında doğrusal bir değişim gözlenmiştir. Şekil 5.90.a'da GCE kullanıldığında R^2 değeri 0,909 ve Şekil 5.90.b'de modifiye GCE kullanıldığında ise R^2 değeri 0,870 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.91 TDF'nin 0,1 M, pH 4,2 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (CV, $v=100$ mV/s)



Şekil 5.92 TDF'nin 0,1 M, pH 4,2 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (DPV, $v=4$ mV/s)



Şekil 5.93 TDF'nin 0,1 M, pH 4,2 olan asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi (SWV, $v = 100$ mV/s)

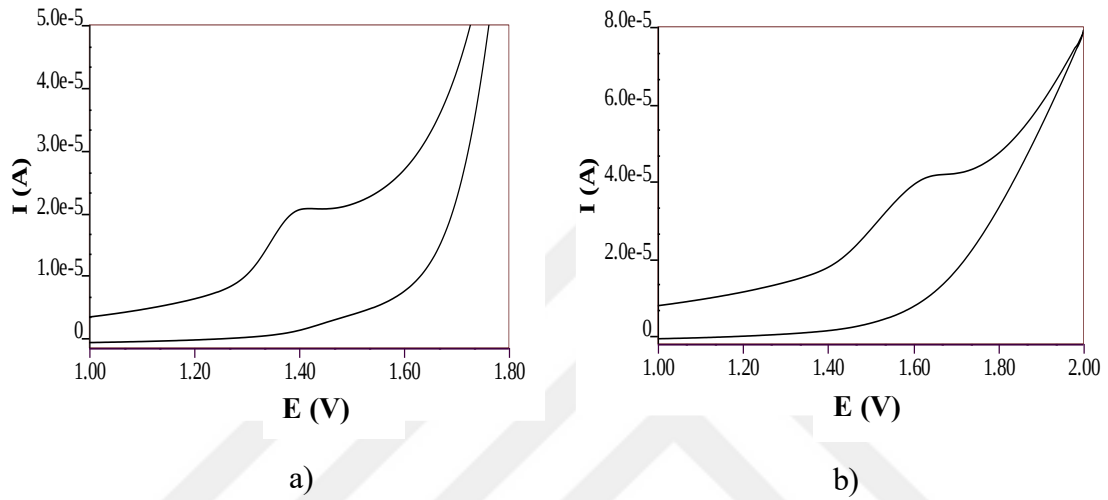
TDF'nin asetat tamponu pH 4,2 ortamında GCE ve modifiye GCE kullanılarak CV tekniği ile elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimleri Şekil 5.91'de verilmiştir. Kalibrasyon grafikleri incelendiğinde, 10^{-5} M- 10^{-4} M konsantrasyon aralığında pik akımları ile konsantrasyon arasında doğrusal bir değişim gözlenmiştir. Şekil 5.91.a'da GCE kullanıldığında R^2 değeri 0,875 ve Şekil 5.91.b'de modifiye GCE kullanıldığında ise R^2 değeri 0,972 olarak hesaplanmıştır.

TDF'nin asetat tamponu pH 4,2 ortamında GCE ve modifiye GCE kullanılarak DPV tekniği ile elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimleri Şekil 5.92'de verilmiştir. Kalibrasyon grafikleri incelendiğinde, 10^{-5} M- 10^{-4} M konsantrasyon aralığında pik akımları ile konsantrasyon arasında doğrusal bir değişim gözlenmiştir. Şekil 5.92.a'da GCE kullanıldığında R^2 değeri 0,847 ve Şekil 5.92.b'de modifiye GCE kullanıldığında ise R^2 değeri 0,900 olarak hesaplanmıştır.

TDF'nin asetat tamponu pH 4,2 ortamında GCE ve modifiye GCE kullanılarak SWV tekniği ile elde edilen pik akımlarının konsantrasyon ile değişimleri Şekil 5.93'te verilmiştir. Kalibrasyon grafikleri incelendiğinde, 10^{-5} M- 10^{-4} M konsantrasyon aralığında pik akımları ile konsantrasyon arasında doğrusal bir değişim gözlenmiştir. Şekil 5.93.a'da GCE kullanıldığında R^2 değeri 0,717 ve Şekil 5.93.b'de modifiye GCE kullanıldığında ise R^2 değeri 0,942 olarak hesaplanmıştır.

5.8. Analitik Uygulamalar

TDF etken maddesini içeren tabletlerden, Bölüm 4.3'te belirtildiği şekilde hazırlanan TDF stok çözeltisinden uygun hacimde alınarak, 0,1 M pH 4,2 asetat tamponu ortamında farklı konsantrasyonlarda ($3,0 \times 10^{-5}$ M, $4,8 \times 10^{-5}$ M, $6,5 \times 10^{-5}$ M ve $8,3 \times 10^{-5}$ M) GCE ve modifiye GCE'de CV tekniği ile voltamogramlar kaydedilmiştir. Elde edilen pik akımı değerleri kullanılarak kalibrasyon yöntemiyle tabletlerdeki TDF miktarı belirlenmiştir (Yağmur, 2020).



Şekil 5.94 $4,8.10^{-5}$ M TDF içeren 0,1 M pH 4,2 asetat tamponunda a) GCE, b) modifiye GCE kullanılarak elde edilen CV voltamogramları ($v = 100$ mV/s)

Şekil 5.94'te tablet ilaç formundan hazırlanan $4,8.10^{-5}$ M TDF'nin 0,1 M pH 4,2 asetat tamponunda CV tekniği ile GCE ve modifiye GCE kullanılarak elde edilen voltamogramları verilmiştir.

Voltamogramlardan elde edilen pik akımı değerleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu ticari olarak satılan TDF'nin içeriğinde yazan miktarı ile analitik uygulama sonucu elde edilen TDF miktarının % 96-%104 aralığında uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

6. TARTIŞMA

Tez araştırmasında, TDF ilaç etken maddesinin tespitinde elektroanalitik yöntemlerden voltametrik tekniklerle çalışılmıştır. İlaç etken maddesi veya benzer türevleri üzerine literatürde spektroskopik, kromatografik, volümetrik, potansiyometrik birçok tekniğe rastlanılmaktadır (Siddiqui vd., 2017; Morawska vd., 2018). Özellikle son yıllarda ilaç etken maddeleri üzerinde yapılan araştırmalarda voltametrik tekniklerin sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Bu araştırmalar dikkate alındığında polarografik tekniklerin yanında voltametrik tekniklerde (altın, platin, camı karbon elektrot, karbon pasta elektrotu) çeşitli çalışma elektrotlarının kullanıldığı görülmektedir (Budak vd., 2025).

Bu çalışmada TDF'nin özellikle poli(p-ABSA)-modifiye GCE üzerinde farklı tampon çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışları açıklanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla GCE'nin modifiye edilmesinde kullanılan p-ABSA'nın polimerizasyonu Bölüm 5.1'de belirtildiği gibi hazırlanmıştır (Jin vd., 2005; Erdoğan vd., 2019).

Bu çalışmada asetat tamponu, fosfat tamponu ve BR tamponu destek elektrolit olarak seçilmiş GCE ve poli(p-ABSA)-modifiye GCE kullanılarak farklı pH aralıklarında elde edilen pik potansiyeli ve pik akımı değerleri analiz edilmiştir. Çalışmalarda CV, DPV ve SWV tekniklerinden yararlanılmıştır.

Bölüm 5.2'de asetat tamponu için GCE ve modifiye GCE ile elde edilen veriler verilmiştir. Asetat tamponunda GCE'de CV, DPV ve SWV ile elde edilen pik potansiyelleri değerlendirildiğinde (Şekiller 5.6, 5.9 ve 5.12), CV tekniği için pH'ın artmasıyla pik potansiyellerinin daha az pozitif potansiyellere doğru kaydığı, DPV ve SWV teknikleri için ise pH 4,2 hariç pik potansiyellerinin pH artışıyla daha az pozitif değerlere doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Modifiye GCE'de CV, DPV ve SWV ile elde edilen pik potansiyelleri değerlendirildiğinde (Şekiller 5.15, 5.18 ve 5.21) pH'ın artışıyla pik potansiyellerinin daha az pozitif potansiyellere doğru kaydığı görülmüştür. Bu durum kullanılan CV, DPV ve SWV tekniklerinden elde edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Aynı bölümde akım değerlerinin analizi yapıldığında, CV tekniği için (Şekil 5.7) GCE'de pH 3,7 ile 5,2 aralığında, DPV ve SWV teknikleri için ise (Şekil 5.10 ve Şekil 5.13) pH 4,2 ile pH 5,2 aralığında pik akımlarında bir azalma meydana gelmiştir. Modifiye GCE'de elde edilen pik akımı değerleri incelendiğinde ise, CV ve DPV teknikleri için (Şekil 5.16 ve Şekil 5.19) sırasıyla pH 4,2 ile 5,7 ve pH 3,7 ile 5,2 aralıklarında pik akımlarında bir azalma oluşurken, SWV

tekniki için ise (Şekil 5.22) pH 4,2 ile 5,2 aralığında pik akımında bir azalma gözlemlenmiştir. Her üç teknikte de pH 4,2 ile 5,2 aralığında pik akımlarında bir azalma olması teknikler ile edilen sonuçların birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte asetat tamponu için pH 3,7-4,2 aralığının analitik uygulamalar için uygun olduğu gözlemlenmiştir. Eğim değerlerine bakıldığında, modifiye GCE’de elde edilen akım değerlerinin daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durum modifiye GCE ile çalışmalar gerçekleştirildiğinde reaksiyon mekanizmasının farklılaştığı anlamına gelmektedir ve muhtemelen bu durumun katalitik etkiden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Jin vd., 2005). Modifiye GCE ile elde edilen akım değerleri dikkate alındığında ise değişimin GCE ile benzer olduğu ve bununla birlikte akım değerlerinin daha yüksek olduğu Şekil 5.71’de karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Bu nedenle modifiye GCE’nin GCE’ye göre daha uygun bir elektrot olduğu düşünülmektedir. Bu durumun literatür ile yapılan diğer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir (Sağlıkoglu ve Yılmaz, 2015). Modifiye elektrotlarda amaç daha uygun analitik uygulamaların ortaya konulmasıdır. Bu durum burada açıkça görülmektedir.

Bölüm 5.3’te verildiği gibi, fosfat tamponu için potansiyel değerlerinin pH ile değişimleri CV ve SWV teknikleri için karşılaştırıldığında asetat tamponuna benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. DPV tekniği dikkate alındığında ise fosfat tamponunda GCE ve modifiye GCE’de pH’ının artmasıyla pik potansiyellerinin yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Fosfat tamponu için Bölüm 5.3’teki değerlendirmeler dikkate alınarak özellikle pik akımı değerleri asetat tamponu ile karşılaştırıldığında, pik akımlarının daha küçük değerlere doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum analitik uygulamalar için asetat tamponunun daha uygun bir ortam olduğunu göstermiştir.

Geniş bir pH aralığında çalışma imkânı veren BR tamponu dikkate alındığında ise (Bölüm 5.4) GCE ve modifiye GCE üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda yükseltgenme piklerinin pH’ının artışı ile daha küçük potansiyellere doğru kaydığı, başka bir ifadeyle asetat ve fosfat tamponu ile benzer bir değişim sergilediği gözlemlenmiştir. Farklılık pH-E grafiklerine ait doğruların eğim değerlerinde gözlenmektedir. Pik akımı değerleri dikkate alındığında ise yüksek pH’lara gidildikçe piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 5.52’de verilen pik akımının pH ile değişimi grafiğinde de görülmektedir. Özellikle bu durum fosfat tamponuna benzer bir davranış göstermektedir.

Reaksiyon mekanizması değerlendirildiğinde ise asetat tamponu pH 3,7 ve pH 4,2’de GCE ve modifiye GCE’de farklı tarama hızlarında çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda tarama hızının artışı ile pik akımının her iki pH için de arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.75 ve Şekil 5.81). Şekil 5.76 ve Şekil 5.82 dikkate alındığında, pH 3,7 ve 4,2 asetat tamponu ortamlarında GCE ve modifiye GCE kullanılarak kaydedilen $v^{1/2}$ ’ye karşı I_p değişimlerinin doğrusal olmaması, kompleks bir elektrot reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Menek vd., 1996; Karaman ve Menek, 2012). Şekil 5.78 incelendiğinde, pH 3,7 asetat tamponu ortamında modifiye GCE kullanılarak elde edilen logv-logI grafiğinin eğim değerinin yaklaşık 0,63 olduğu görülmektedir. Bu da modifiye GCE üzerinde hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu göstermektedir (Can vd., 2015; Özçelikay vd., 2017; Özçelikay vd., 2018).

Şekil 5.84’de görüldüğü üzere pH 4,2 asetat tamponu ortamında modifiye GCE kullanılarak elde edilen logv-logI grafiğinin eğim değerinin yaklaşık 1,00’a eşit olması, modifiye elektrota TDF ilaç etken maddesi tarafından adsorpsiyonun olduğunu doğrulamaktadır (Can vd., 2015; Özçelikay vd., 2018).

Yukarıdaki tüm bölümler dikkate alındığında asetat, fosfat ve BR tamponlarında pH artışı ile birlikte genellikle akım değerlerinin azaldığı, en yüksek akım değerlerinin ise hem GCE hem de modifiye GCE’de pH 3,7 ile pH 4,2 arasında değiştiği görülmektedir. Bu veriler karşılaştırıldığında analitik uygulamalar için en uygun ortam asetat tamponu pH 4,0 civarı olarak tercih edilmiştir.

Bölüm 5.7’de doğrusal konsantrasyon çalışma aralığını belirlemek için analitik uygulamalar yapılmıştır. Şekil 5.90 ve Şekil 5.93 dikkate alındığında asetat tamponu pH 3,7 ve 4,2 için SWV tekniği kullanılarak modifiye GCE ile elde edilen konsantrasyon-pik akımı doğrularının eğim değerlerinin GCE’ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.90 ve Şekil 5.93 dikkate alındığında SWV tekniği ile elde edilen konsantrasyon-pik akımı doğrularının eğim değerlerinin CV ve DPV teknikleri ile elde edilen eğim değerlerinden (Şekil 5.91 ve Şekil 5.92) daha büyük olması, SWV tekniğinin daha üstün olduğunu göstermektedir. Bu amaçla çalışmaların poli(p-ABSA)-modifiye GCE kullanılarak SWV tekniği ile yapılmasının daha yararlı olacağı kanaatine varılmıştır.

Yukarıdaki veriler dikkate alındığında ticari olarak satılan TDF’nin tablet formları üzerinde de uygulama yapılmıştır. Ticari olarak kullanılan TDF’nin üzerinde yazan

miktar ile analitik uygulamalar sonucu elde edilen TDF miktarının uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum analitik uygulamalar için seçici, hızlı ve herhangi bir ön işlem yapılmaksızın analiz imkanı sağlaması açısından tekniğin en önemli üstünlük derecesi olarak söylenebilir.



7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaygın olarak HIV enfeksiyonları ve Hepatit B hastalıkları tedavisinde kullanılan TDF ilaç etken maddesinin farklı tampon çözeltileri ve farklı teknikler kullanılarak elektrokimyasal davranışı açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen veriler bir bütünlük içerisinde değerlendirildiğinde bütün ortamlar için potansiyelin pH ile değişimlerinin benzer olduğu, pH artışı ile akım değerlerinin genel olarak azaldığı belirlenmiştir. Tarama hızına bağlı olarak modifiye GCE ile yapılan çalışmalar dikkate alındığında ise akımın adsorpsiyon kontrollü olduğu gözlenmiştir. Bu durumun çalışmalarda elektrotun iyi temizlenmesi ve tekrarlanabilirliklerinin karşılaştırılması açısından sorunlar oluşturabileceği kanaatine varılmıştır.

Analitik uygulamalar açısından bakıldığında ise asetat tamponu, fosfat tamponu ve BR tamponu ortamlarındaki akımların pH'a bağımlılığı dikkate alındığında en yüksek pik akımı ve pik şeklinin asetat tamponu pH 3,7-4,2 arasında olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle analitik ortamlar için asetat tamponu pH 4,0 civarının tercih edilmesinin yararlı olduğu karara varılmıştır.

Yukarıdaki tüm değerlendirmeler dikkate alındığında poli-(p-ABSA)-modifiye GCE'nin ilaç etken maddelerinin analiz çalışmalarında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bundan sonra yapılacak çalışmalarda farklı ilaç etken maddelerinin modifiye edilmiş GCE üzerindeki davranışlarının incelemesinin uygun olacağı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abed, M. A., & Al-Ameri, S. A. (2023). Ceftazidime dosage investigation using differential pulse polarography for pharmaceuticals. *Journal Of Kufa For Chemical Sciences*, 3(1), 139-149. <https://doi.org/10.36329/jkcm/2023/v3.i1.11340>
- Alake, J., Nate, Z., Adu, D. K., Ike, B. W., Chauhan, R., Karpoormath, R. (2023). Facile one-step synthesis of nickel sulphide nanoparticles decorated poly (acrylic acid) coated multi-walled carbon nanotube for detection of tenofovir in human urine. *Electrocatalysis*, 14, 232–246. <https://doi.org/10.1007/s12678-022-00784-w>
- Adarakatti, P. S. (2025). Fundamentals of electrochemistry. In agricultural electrochemistry (Pp. 17-46). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2025-1496.ch002>
- Asfoor, A., Aydoğmuş, Z., & Şenkal, B. F., (2024). Fabrication a novel ethylenediamine sulfonamide polymer resin and graphene-modified carbon paste electrodes for simultaneous determination of anti-HBV drugs entecavir and tenofovir in dosage form by differential pulse voltammetry. *Journal of Research in Pharmacy*, vol.28(3), 579-602. <http://dx.doi.org/10.29228/jrp.720>
- Aslan, F. G., & Altındış, M. (2017). Current diagnostic algorithm of HIV and emerging prevention methods. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*. <https://doi.org/10.5222/TMCD.2017.047>
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Bhardwaj, T. (2015). Biyosensör teknolojileri üzerine inceleme. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*, 6 (2), 36-62.
- Blanco-López, M. C., Lobo-Castanon, M. J., Miranda-Ordieres, A. J., & Tuñón-Blanco, P. (2003). Voltammetric sensor for vanillylmandelic acid based on molecularly imprinted polymer-modified electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(4), 353-362. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(02\)00151-3](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(02)00151-3)
- Bozal, B., Uslu, B., & Özkan, S. A. (2011). A review of electroanalytical techniques for determination of anti-HIV drugs. *International Journal Of Electrochemistry*, 2011(1), 343947. <https://doi.org/10.4061/2011/343947>
- Budak, F., Piskin, E., Cetinkaya, A., & Ozkan, S. A. (2025). Elektrokimyasal sensörlerle antiviral ilaçların uygulamaları. *Essential Chem*, 2(1), 1-17. <https://doi.org/10.1080/28378083.2025.2481595>
- Can, S., Yılmaz, S., Sağlıkoglu, G., Sadıkoğlu, M., & Menek, N. (2015). Electrocatalytic oxidation of acyclovir on poly (p-aminobenzene Sulfonic Acid) film modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 27(10), 2431-2438. <https://doi.org/10.1002/elan.201500102>
- Chandrasekhar, P. (2013). Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5245-1>
- Chihava, R., Apath, D., Moyo, M., Shumba, M., Chitsa, V., Tshuma, P. (2020). One-pot synthesized nickel-cobalt sulfide-decorated graphene quantum dot composite for simultaneous electrochemical determination of antiretroviral drugs: lamivudine and tenofovir disoproxil fumarate. *Journal Of Sensors*, 2020, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2020/3124102>
- Chihava, R., Moyo, M., Shumba, M. (2018). Impedimetric determination of antiretroviral drugs on a modified glassy carbon electrode. 2018 IEEE Sensors, New Delhi, India, <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2018.8589692>

- Demirtas, Ç., Yılmaz, S., Sağlıkoglu, G., & Sadıkoğlu, M. (2015). Electrochemical determination of phenazopyridine hydrochloride using poly (p-aminobenzene sulfonic acid) film modified glassy carbon electrode. *International Journal Of Electrochemical Science*, 10(2), 1883-1892. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05119-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05119-2)
- Draz, M. U., Ul Haq, M. Z., Hayat, A., Ajab, H. (2024). An ALP Enzyme-based electrochemical biosensor coated with signal-amplifying batio₃ nanoparticles for the detection of an antiviral drug in human blood serum. *Royal Society Of Chemistry*, 6, 534-547. <https://doi.org/10.1039/D3na00839h>
- Erdoğan, G., Yağci, Ş. Z., & Savan, EK (2019). Metildopan'ın poli (p-aminobenzen sülfonik asit) modifiyeli bir sensördeki voltametrik davranışının araştırılması. *Türk İlaç Bilimleri Dergisi*, 16 (4), 450-456. <https://doi.org/10.4274/tjps.galenos.2018.44711>
- Eser, E. S., & Küçüköğlu, K. (2009). AIDS and drugs in AIDS treatment. *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, 38(1), 47-78. https://doi.org/10.1501/eczfak_00000000516
- Festinger, N., Stanek, K. S., Borowczyk, K., Guziejewski, D. (2022). Highly sensitive determination of tenofovir in pharmaceutical formulations and patients urine comparative electroanalytical studies using different sensing methods. *Molecules*, 27(6), 1992. <https://doi.org/10.3390/molecules27061992>
- Freund, M.S. & Deore, B. (2007). Self-doped conducting polymers. John-Wiley&Sons Ltd, pp. 11-17, 75, 97, 219, Chichester.
- Gökengin, D. (2018). Türkiye'de HIV enfeksiyonu: Hedefe ne kadar yakınız?. *Klinik Dergisi*, 31 (1), 4-10. <https://doi.org/10.5152/kd.2018.04>
- Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., & Robinson, J. (1985). Instrumental methods in electrochemistry. John Wiley & Sons.
- Gündüz, T. (2005). Enstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 1032-1114
- Han, L., Zhao, Y., Chang, C., & Li, F. (2018). A novel electrochemical sensor based on poly (p-aminobenzene sulfonic acid)-reduced graphene oxide composite film for the sensitive and selective detection of levofloxacin in human urine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 81, 141-148. <https://doi.org/10.1016/J.Jelechem.2018.04.008>
- Holler, F., & Crouch, S. (2013). Applications of microsoft excel in analytical chemistry. Nelson Education.
- Jain, R., & Sharma, R. (2013). Cathodic adsorptive stripping voltammetric detection and quantification of the antiretroviral drug tenofovir in human plasma and a tablet formulation. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8), H489. <https://doi.org/10.1149/2.105308>
- Jin, G., Zhang, Y., & Cheng, W. (2005). Poly (p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(2), 528-534. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.018>
- Karaman, Y. (2009). Bazı azo boyar maddelerin farklı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. (Doktora Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun
- Karaman, Y., & Menek, N. (2012). Investigation of electrochemical behavior of 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-[N-propyl-N-(3-sulfopropyl)amino] phenol disodium salt dihydrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(10) H805-H810. <https://doi.org/10.1149/2.031210jes>

- Kawuma, A. N., Wasmann, R. E., Sinxadi, P., Sokhela, S. M., Chandiwana, N., Venter, W. D.F., Wiesner, L., Maartens, G., & Denti, P. (2023). Population pharmacokinetics of tenofovir given as either tenofovir disoproxil fumarate or tenofovir alafenamide in an African population. *CPT: Pharmacometrics & Systems Pharmacology*, 12(6), 821-830. <https://doi.org/10.1002/psp4.12955>
- Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1996). Laboratory techniques in electroanalytical chemistry (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315274263>
- Kumar, S. A., & Chen, S. M. (2007). Electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide at poly (p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrodes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278(1-2), 244-250. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.09.023>
- Kurt, K., Dönbak, L., & Kayraldız, A. (2015). AIDS tedavisinde tenofovir disoproksil fumarat. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 24(1), 119-134. <https://doi.org/10.17827/aktd.32923>. <https://Dergipark.Org.Tr/En/Pub/Aktd/Issue/2236/29513>
- Le, T. H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9(4), 150. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>
- MacDiarmid, A. G., Mammone, R. J., Kaner, R. B., & Porter, L. (1985). The concept of 'doping' of conducting polymers: The role of reduction potentials. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 314(1528), 3-15. <https://doi.org/10.1098/rsta.1985.0004>
- Mccreery, R. L. (2008). Advanced Carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews*, 108(7), 2646-2687.
- Mehmandoust, M., Soylak, M., & Erk, N. (2023). Innovative molecularly imprinted electrochemical sensor for the nanomolar detection of tenofovir as an anti-HIV drug. *Talanta*, 253, 123991. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123991>
- Menek, N. (1994). Bazı azo boyar maddelerin polarografik ve voltammetrik davranışlarının incelenmesi. (Doktora Tezi).
- Menek, N., Çakır, O., Kocaokutgen, H. (1996). Polarographic and voltammetric behaviour of 2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylazobenzene. *Mikrochimica Acta*, 122, 203-207. <https://doi.org/10.1007/BF01245783>
- Morawska, K., Popławski, T., Ciesielski, W., & Smarzewska, S. (2018). Electrochemical and spectroscopic studies of the interaction of antiviral drug tenofovir with single and double stranded DNA. *Bioelectrochemistry*, 123, 227-232. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.06.002>
- Norouzi, P., Daneshgar, P., & Ganjali, M. R. (2009). Electrochemical evaluation of non-electroactive drug erythromycin in trace amount at biological samples by continuous cyclic voltammetry. *Materials Science and Engineering: C*, 29(4), 1281-1287. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.043>
- Özcan, L. (2008). Polipirol iletken polimerinin biyosensör olarak kullanımı. (Yayınlanmış Doktora Tezi), Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- Özçelikay, G., Dogan-Topal, B., & Ozkan, S. A. (2018). An electrochemical sensor based on silver nanoparticles-benzalkonium chloride for the voltammetric determination of antiviral drug tenofovir. *Electroanalysis*, 30(5), 943-954. <https://doi.org/10.1002/elan.201700753>
- Özçelikay, G., Dogan-Topal, B., & Ozkan, S. A. (2017). Electrochemical characteristics of tenofovir and its determination in dosage form by electroanalytical methods. *Revue Roumaine de Chimie*, 62(6-7), 569-578. <https://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2017/6/Art%2017.pdf>

- Özkaya, A. R. (1990). Taç eterli salisilaldiminin Ni (II) ve Co (II) komplekslerinin çeşitli çözücü ortamlardaki polarografik davranışlarının incelenmesi. (Doktora Tezi), Marmara Üniversitesi.
- Riley, T., & Watson, A. (1987). Polarography and other voltammetric methods. (A. M. James, Ed.). John Wiley and sons.
- Sağlıkoglu, G., & Yılmaz, S. (2015). Voltammetric sensitive determination of metronidazole at poly (p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 51, 862-866. <https://doi.org/10.1134/S1023193515090104>
- Sarıkaya, Y. (2006). Fizikokimya (7. Baskı). Gazi Kitabevi.
- Sever, B., Otsuka, M., Fujita, M., & Ciftci, H. (2024). A review of FDA-approved anti-HIV-1 drugs, anti-gag compounds, and potential strategies for HIV-1 eradication. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(7), 3659. <https://doi.org/10.3390/ijms25073659>
- Sadıkoglu, M., Yılmaz, S., Kurt, I., Selvi, B., Sari, H., Erduran, N., Usta, E., & Sağlıkoglu, G., (2016). Electrocatalytic oxidation of hydrazine on poly (4-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 52(6), 539-545. <https://doi.org/10.1134/S1023193516060112>
- Siddiqui, M. R., AlOthman, Z. A., & Rahman, N. (2017). Analytical techniques in pharmaceutical analysis: A review. *Arabian Journal of chemistry*, 10, S1409-S1421. <https://doi.org/10.1016/J.Arabjc.2013.04.016>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles Of Instrumental Analysis (7th Ed.). Cengage Learning.
- Soliman, M. A., Mahmoud, A. M., Elzanfaly, E. S., & Fattah, L. E. A. (2024). Design and application of supramolecular based solid-contact ion-selective electrode for selective green determination of tenofovir disoproxil fumarate. *International Journal of Electrochemical Science*, 19(2), 100477. <https://doi.org/10.1016/J.ijoes.2024.100477>
- Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. (2008). Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9781420067156>
- Wang, J. (2006). Analytical Electrochemistry (3rd Ed.). John Wiley & Sons.
- World Health Organization (2024). HIV ve AİDS. Erişim: 12 Nisan 2025. <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/HIV-AIDS>
- Wenzel, T.J. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, and Stanley R. Crouch: Fundamentals of analytical chemistry, 9th ed., international ed. *Anal Bioanal Chem*, 405, 7903–7904 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7242-1>
- Xiao, J., Shi, S., Yao, L., Feng, J., Zuo, J., & He, Q. (2022). Fast and ultrasensitive electrochemical detection for antiviral drug tenofovir disoproxil fumarate in biological matrices. *Biosensors*, 12 (12), 1123. <https://doi.org/10.3390/Bios12121123>
- Yanık, S., Kurt, S. B., Ari, B., Demirci, S., & Yılmaz, S. (2020). Development of electrochemical sensors for quantitative analysis of methyl dopa at modified-GCE and PGE electrodes by voltammetry. *Journal of Scientific Perspectives*, 4 (4), 223-236. <https://doi.org/10.26900/Jsp.4.019>
- Yağmur, S. (2020). Reduction behavior of olanzapine and its differential pulse voltammetric determination in human urine and pharmaceuticals. *Journal of Advanced Research*

in *Natural and Applied Sciences*, 6(2), 342-352. <https://doi.org/10.28979/Jarnas.845147>

- Yağmur, S., Ture, M., Sağlıkoğlu, G., Sadıkoğlu, M., & Yılmaz, S. (2018). The quantitative detection of phenylephrine in pharmaceutical preparations and spiked human urine by voltammetry. *Russian Journal of Electrochemistry*, 54, 741-746. <https://doi.org/10.1134/S1023193518100063>
- Yao, C., Sun, H., Fu, H. F., & Tan, Z. C. (2015). Sensitive simultaneous determination of nitrophenol isomers at poly (p-aminobenzene sulfonic acid) film modified graphite electrode. *Electrochimica acta*, 156, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.043>
- Zeng, W., Xiao, J., Yao, L., Wei, Y., Zuo, J., Li, W., ... & He, Q. (2022). Lanthanum doped zirconium oxide-nanocomposite as sensitive electrochemical platforms for Tenofovir detection. *Microchemical Journal*, 183, 108053. <https://doi.org/10.1016/J.microc.2022.108053>
- Zeren, M. A. (1999). Elektrokimya: Temel Bilgiler. Birsen Yayınevi.
- Zeybek, B. (2010). Bazı iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi ve uygulamaları. (Doktora Tezi).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seher EYÜBOĞLU
Yabancı Dili : İngilizce
Yüksek Lisans : Sinop Üniversitesi, 2025

Eğitim Durumu

Lise : Etiler Lisesi , 2004
Lisans : Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü,
2009

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Ayancık Atatürk Anadolu Lisesi, Millî Eğitim Bakanlığı, 2015-
2025