





Askorbik asitin MoS₂ esaslı elektrotla elektrokimyasal tayini

Gülden Asan^{1*} , Hüseyin Çelikkan² 

¹Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, 19169, Çorum, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06500, Teknikokullar, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Askorbik asitin hızlı ve ucuz tayini
- Grafen gibi iki boyutlu malzemelerden olan MoS₂ kullanımı
- Günlük hayatta kolay uygulanabilir bir elektrokimyasal sensör yapımı

Makale Bilgileri

Geliş: 11.01.2015

Kabul: 26.02.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.337608

Anahtar Kelimeler:

Askorbik asit,
elektrokimyasal tayin,
molibdensülfür,
grafen

ÖZET

Bu çalışmada, grafen, grafen oksit ve MoS₂ iki boyutlu nanotabakalarına ayrılmak suretiyle 10 farklı kaplama süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan kaplama süspansiyonlarıyla damlatarak-kaplama yöntemi kullanılarak camsi karbon elektrot modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan modifiye elektrotlar ile askorbik asit (AA) tayini için elektrokatalitik duyarlık incelenmiştir. Ölçümler diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotun modifikasyonu yapılarak 2,8 kata kadar duyarlıkta artış sağlanmıştır. MoS₂'ün AA'ya karşı bir katalitik etkinliğinin görüldüğü bu çalışmada, AA'ya karşı duyarlık 7,26 µA mM⁻¹, doğrusal çalışma aralığı 27 µM - 1100 µM aralığında ve gözlenebilme sınırı da 8,1 µM olarak bulunmuştur. Modifiye elektrotla gerçekleştirilen gerçek numune analizinde ortalama % 5,05 bağlı hatayla AA tayini gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan MoS₂'ün tabaka kalınlığı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) cihazıyla ölçülmüş ve modifiye elektrot yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir.

Electrochemical analysis of ascorbic acid with MoS₂ based electrode

H I G H L I G H T S

- Fast and cheap determination of ascorbic acid
- The use of MoS₂ from two dimensional materials such as graphene
- Making an electrochemical sensor easily applicable in everyday life

Article Info

Received: 11.01.2015

Accepted: 26.02.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.337608

Keywords:

Ascorbic acid,
electrochemical
determination,
molybdenum disulphide,
graphene

ABSTRACT

In this work, ten suspensions of graphene, graphene oxide and MoS₂ were prepared by sonically assisted exfoliation. Electrode modification was achieved by dropping-drying method onto glassy carbon (GCE) electrode. Electrocatalytic activity against ascorbic acid (AA) was determined by the use of configured different modified electrodes. Measurements were achieved by differential pulse voltammetry (DPV). Electrode modification provided 2.8-fold increase at the precision. The results showed that catalytically active MoS₂ modified electrode have 7.26 µA mM⁻¹ of precision, 27 µM - 1100 µM of linear working range and 8.1 µM of limit of detection at AA determination. In the real sample analysis, AA determination was achieved with 5.05 % relative error. The thickness of layer and surface characterization of modified electrode were characterized by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: guldenasan@hitit.edu.tr / Tel: +90 364 223 08 00 / 3391

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Elektrokimyasal yöntemlerle ön işleme gerek duyulmadan, yüksek duyarlıkta, kısa sürelerde, basit ve ucuz cihazlarla biyolojik öneme sahip moleküllerin çok düşük derişimlerde tayini mümkündür. Her geçen gün, kullanılan çalışma elektrotlarının modifikasyonu yapılarak duyarlı, seçici ve gözlenebilen sınırları düşük elektrotlar hazırlanmaktadır. Elektrot modifikasyonlarında sıklıkla kullanılan grafen mükemmel elektriksel, kimyasal, termal, mekaniksel ve optik özelliklere sahiptir. Karbon nanotüpe benzer olarak tek veya çok katmanlı yapıda bulunabilirler [1]. Grafen sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının bal peteği şeklinde düzlemsel geometriye sahip iki boyutlu formudur. 2010 Nobel Fizik Ödülü, "iki-boyutlu grafen malzemesine ilişkin çığır açan deneyleri için" Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a verilmiştir. Molibden Sülfür (MoS_2), grafen analoglarından olan iki boyutlu (2D) önemli geçiş metal dikalkojenürlerdendir. MoS_2 grafitte benzer yapısıyla bu grubun en ilgi çekici materyalidir. Bu çalışmada modifiye edilen yeni elektrot yüzeyleri ile askorbik asit (C vitamini) tayininin elektrokimyasal yöntemle yapılması amaçlanmıştır.

Askorbik asit (AA) suda çözünebilir, meyvelerde ve sebzelerde bulunan bir vitamindir. AA iyi bilinen bir antioksidandır ve birçok enzimatik reaksiyonda önemli rol oynar. Bu özelliklerinden dolayı soğuk algınlığı, zihinsel hastalıklar, kısırlık, kanser, AIDS, alzheimer ve epilepsi hastalığı gibi birçok hastalığı önleme ve tedavi amaçlı kullanılır [2;3]. AA tayini çok farklı endüstrilerde (doğal ve hazır gıda, ilaç, fizyolojik sıvılar, meyve suları, meşrubat vs.) çalışılmaktadır [4]. Elektrokimyasal yoldan AA tayininde girişimin önlenmesi bakımından kullanılan elektrodun modifikasyonu önem arz eder. Bu amaçla AA'ya duyarlı ve seçici çok çeşitli materyaller geliştirilmiştir. Örneğin, organik kompleksler [5], çeşitli nanoparçacıklar [6], polimerler [7], karbon nanotüpler [8], grafen [9] gibi birçok madde AA tayininde elektrot modifikasyonu amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmada da iki boyutlu nanotabakalardan olan grafen, grafen oksit ve MoS_2 ile hazırlanan farklı kompozisyonların AA'nın elektrokimyasal yoldan tayini amacıyla GCE'un modifikasyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. AA tayini için yüksek duyarlıkta MoS_2 esaslı bir modifiye elektrot geliştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Kullanılan Malzemeler (Materials)

Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. AA'nın elektrokimyasal tayininde kullanılan hücrenin standıyla birlikte fotoğrafı Şekil 1'de görülmektedir. Hazırlanan modifiye elektrotlar, çalışma elektrodu olarak bağlanmak suretiyle bilgisayar kontrollü CH Instrument Model 660E potansiyostatı yardımıyla test edilmiştir. Standart 3 boyutlu elektrokimyasal hücre (C3)

standının kullanıldığı sistemde ayrıca karşı elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. MoS_2 Özdoğu Madencilik Ltd.Şti.'den tedarik edilmiş, askorbik asit ve diğer kimyasallar ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.



Şekil 1. Voltametrik yöntemde kullanılan hücrenin fotoğrafı

(Photograph of the cell used in the voltametric method)

AA'nın bulunduğu standart çözeltiler, pH=7,0 fosfat tamponunda hazırlanmış ve aynı tampon çözeltide elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan pH=7,0 fosfat tamponu (PBS) için; 5,85 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ve 4,45 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ tartılarak 150 ml saf su ile çözüldükten sonra hacmi 250 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan tampon çözeltinin pH'ı 1,0 M NaOH çözeltisi ile pH=7,0'ye ayarlanmıştır. Deiyonize su Millipore deiyonize su sistemiyle üretilerek, tüm çözelti hazırlama işlemlerinde kullanılmıştır. Suyun iletkenliği 0,055 $\mu S/cm$ civarındadır. Grafen oksit, Hummers yöntemiyle [10] sentetik grafit kullanılarak hazırlanmıştır. Grafen süspansiyonu, grafen oksitten 1 mg/mL olacak şekilde suda süspansiyonu hazırlanarak kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Yöntem (Experimental Method)

2.2.1. Kaplama süspansiyonlarının hazırlanması (Preparation of coating suspensions)

Tablo 1'de verilen kaplama süspansiyonları hazırlanmış ve ultrasonik banyoda 1 saat süreyle bekletilerek homojen bir süspansiyon elde edilmiştir:

8. Kaplama süspansiyonu: 100 mg MoS_2 , 100 mL izo-amilalkol içerisinde ultrasonik banyoda 8 saat bekletilmiştir. Daha sonra 6000 devirde 10 dakika santrifüjlenmiştir. Süzüntüde ki izo-amilalkol ayrıldıktan sonra MoS_2 deiyonize suyla 2 defa yıkanmıştır. Daha sonra 100 mL DI'ya alınmış ve ultrasonik banyoda 1 saat süreyle bekletilerek homojen bir süspansiyon hazırlanmıştır. İyi bir elektrokimyasal

Tablo 1. Kaplama süspansiyonlarının içerikleri (Contents of the coating suspension)

Kaplama Süspansiyonu Numarası	Deiyonize Su (DI) (mL)	Etanol (mL)	*Grafen Süspansiyonu (mL)	Grafen Oksit (GO) (mg)	MoS ₂ (mg)	**CTPB (mg)	Nafyon (d=0,874 g.mL ⁻¹) (mL)
1	5	-	5	-	5	-	-
2	10	-	-	10	5	-	-
3	10	-	-	10	-	-	-
4	10	-	-	10	10	-	-
5	5	5	-	10	10	-	-
6	9	-	1	-	1	-	-
7	10	-	-	-	10	50	-
9	9,9	-	-	-	10	-	0,1
10	9,5	-	-	-	10	-	0,5

* : Grafen Süspansiyonu, GO'ın sulu süspansiyonu 1 mg/mL olacak şekilde hazırlanmıştır.

** : CTPB, (setil piridinyum bromür) yüzey aktif madde

performans, üniform gözenek boyut dağılımı ve büyük yüzey alanı sağlayan elektrot materyalleriyle uyumlu elektrolitlerin kullanımına bağlıdır [11].

2.2.2. Hazırlanan süspansiyonların belirli zaman periyotlarında görüntülenmesi

(Images of prepared suspensions photographed at various periods)

Hazırlanan 10 kaplama süspansiyonunun Şekil 2'de (a) ultrasonik banyodan ilk alındığında, (b) 24 saat, (c) 48 saat ve (d) 72 saat sonraki görüntüleri verilmiştir.

2.2.3. Hazırlanan süspansiyonlarla elektrotların modifikasyonu

(Modification of electrodes by prepared suspensions)

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrot yüzeyinin temizliği çalışmanın doğruluk ve kesinliği açısından çok önemlidir. Yüzey hazırlama, kaplama işlemlerinde gerekli bir aşamadır. Hazırlanan yüzeyler kaplamanın yapısını ve özelliklerini belirler. Yüzey hazırlama sadece yüzeyi temizlemeyi kapsamaz. Bazı durumlarda yüzeyin ya da yüzeye yakın bölgenin kimyasal, morfolojik ya da mekanik özelliklerinin modifikasyonunu da içerir [12]. Çalışma elektrodu olarak modifiye GCE'ler kullanıldığından, bu elektrotlar kaplanmadan önce 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina pasta ile temizlenmiştir. Bu alümina tozlar yüzey temizleme petlerine dökülerek GCE'lerle en az 40 defa sekiz çizecek şekilde dairesel hareketlerle temizlenmiş, sonrasında yüzeyi alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra en az 15 dakika olmak üzere ultra saf su içinde ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Hazırlanan kaplama süspansiyonlarından her kullanım öncesi yeterli miktarda süspansiyon alınarak ultrasonik banyoda 1 saat süreyle bekletilerek homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Bu süspansiyonların her birinden (7, 8, 9 ve 10. kaplama süspansiyonu hariç) GCE yüzeyine 5 µL süspansiyon damlatılarak, elektrotlar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. 7. Kaplama süspansiyonu 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 µL süspansiyon, 8. kaplama süspansiyonu için 5, 10, 15

ve 20 µL süspansiyon, 9 ve 10. kaplama süspansiyonu için de 5 ve 10 µL süspansiyon miktarlarıyla çalışılarak optimizasyon yapılmıştır. 10 µL ve daha fazla hacimdeki süspansiyonların eklenmesinde, 5 µL'lik damlatma yapıldıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra üzerine tekrar aynı miktarda süspansiyon eklenmiştir. GCE'nin yüzeyinde hazırlanmak istenen miktarda kaplama olana kadar bu işleme devam edilmiştir. Kaplamanın yüzeyde kuruması oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.4. Modifiye elektrotların adlandırılması

(Naming modified electrodes)

Modifiye elektrotların adlandırılmasında şöyle bir yöntem izlenmiştir.

(x.y) için: x, hangi ortamın kullanıldığını, y, kaç µL süspansiyon kullanıldığını, göstermektedir.

Örneğin; 1. kaplama süspansiyonu 5 µL'lik biriktirme ile hazırlanan elektrot için (1.5), 7. kaplama süspansiyonu ile 20 µL'lik biriktirme ile hazırlanan elektrot için de (7.20) olarak adlandırılma yapılmıştır.

2.2.5. MoS₂'ün karakterizasyonu ve tabaka kalınlığının belirlenmesi

(characterization of MoS₂ and determination of its layer thickness)

Süspansiyonda bulunan MoS₂'ün tabaka kalınlığı Nanosurf EasyScan2 AFM cihazı kullanılarak temassız yöntemle ölçülmüştür. Bu amaçla süspansiyon, çözeltisiyle aynı miktarda CTPB içeren suyla 1000 kat seyreltilmiş ve önceden temizlenmiş silikon yüzeye damlatılmıştır. Kuruduktan sonra bu yüzeyden kalınlık ölçümleri alınmıştır.

2.2.6. (8.5) Numaralı elektrodun sem görüntüleri

(Sem images of electrode (8.5))

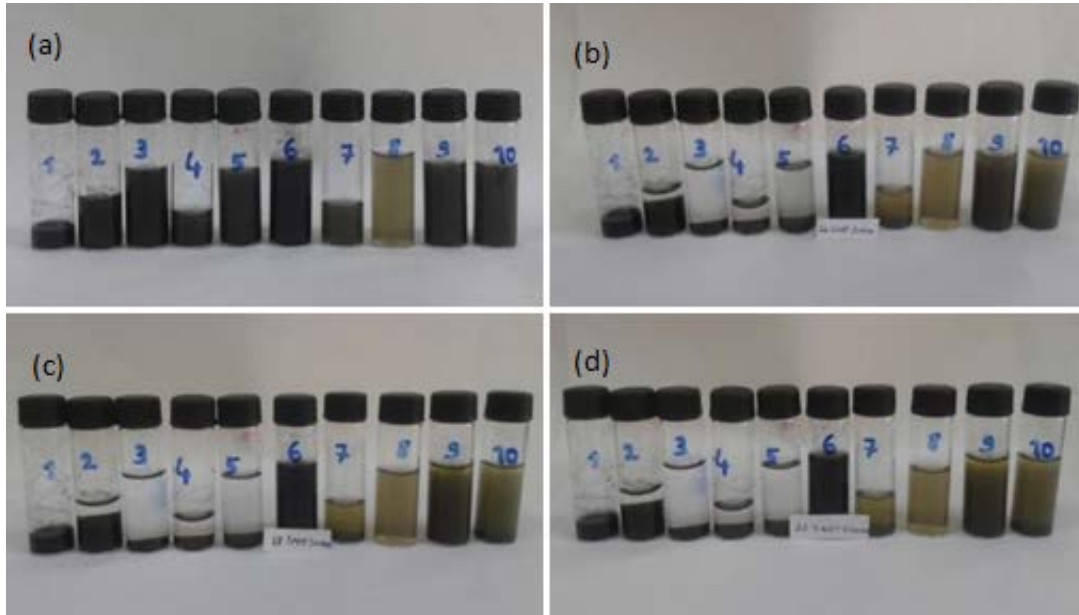
(8.5) Numaralı elektrodun yüzey morfolojisi için SEM'den yararlanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

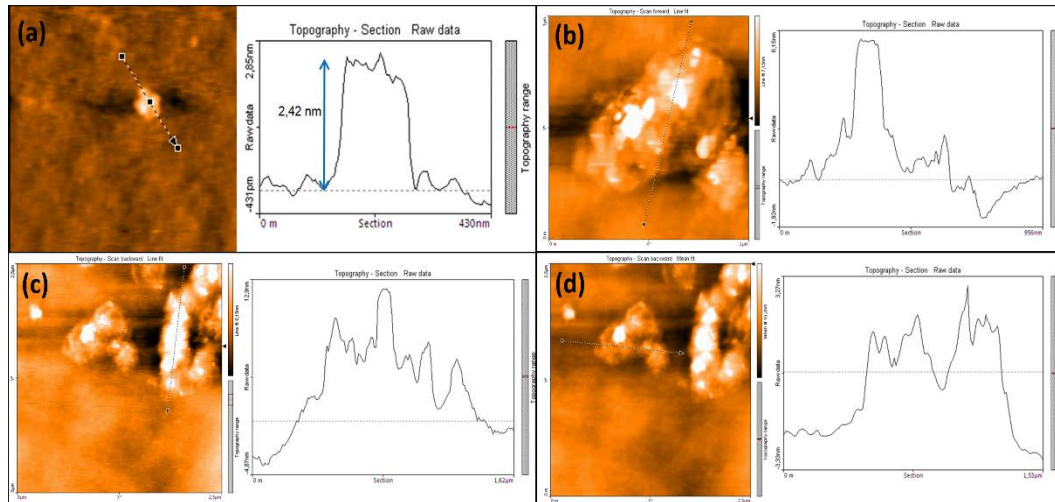
3.1. MoS_2 'ün Karakterizasyonu ve Tabaka Kalınlıklarının Belirlenmesi (Characterization of MoS_2 And Determination of Its Layer Thickness)

7 nolu süspansiyondan 1000 kat seyreltilerek hazırlanan MoS_2 çözeltisinden damlatma ve kurutma yoluyla alınan AFM ölçümleri yükseklik profilleriyle beraber Şekil 3'de verilmiştir. MoS_2 hegzagonal tabaka konfigürasyonuna sahiptir ve tek tabaka kalınlığı 6,5 Å'dur. Tabaka içindeki atomlar kuvvetli kovalent bağlarla, tabakalar ise birbirine grafitte olduğu gibi zayıf kuvvetlerle bağlıdır ve herbir Mo tabakası 2 kükürt tabakası arasında sandivüç formundadır [13]. Şekil 3 incelendiğinde homojen olmayan bir kalınlık ve

genişlikte MoS_2 'ün tabakalarına ayrıldığı görülmüştür. En küçük kalınlık değeri 3,25 nm olarak ölçülmüştür. Bir tabaka MoS_2 'ün kalınlığı 0,65 nm olduğuna göre elde edilen en küçük tabaka sayılı ayrıştırma 5 tabaka olacak şekildedir (Şekil 3 a). Bununla birlikte daha çok sayıda MoS_2 tabakasının bir arada bulunduğu 3, 6 ve 12 nm kalınlığa sahip (Şekil 3 b, c ve d) parçalar da toz haldeki MoS_2 'ün ayrıştırılmasıyla oluştuğu görülmüştür. Açık literatürde tabaka sayısı ile MoS_2 'ün katalitik etkinliği arasındaki ilişkiyi açıklayan herhangi bir çalışma rapor edilmemiştir. Bununla birlikte elektrokimyasal analizde yüzeyin az miktarda MoS_2 ile örtülmesi ve elektrodun iletkenliğini koruması gibi nedenlerden dolayı tabaka sayısının az olması istenen bir durumdur. Şekil 3'den en ince tabakanın genişliği yaklaşık 137 nm olarak ölçülerek, tabaka genişliği / kalınlık oranı yaklaşık 43 olarak bulunmuştur.



Şekil 2. Hazırlanan 10 kaplama süspansiyonunun a) ultrasonik banyodan ilk alındığında b) 24 saat sonra c) 48 saat sonra, d) 72 saat sonraki görüntüleri (Images of ten pieces of prepared solutions for coating (a) initially (b) after 24 h (c) after 48 h (d) after 72 h)



Şekil 3. MoS_2 'ün tabaka kalınlıklarını gösteren farklı bölgeler için AFM sonuçları (AFM results of different regions showing layer thickness of MoS_2)

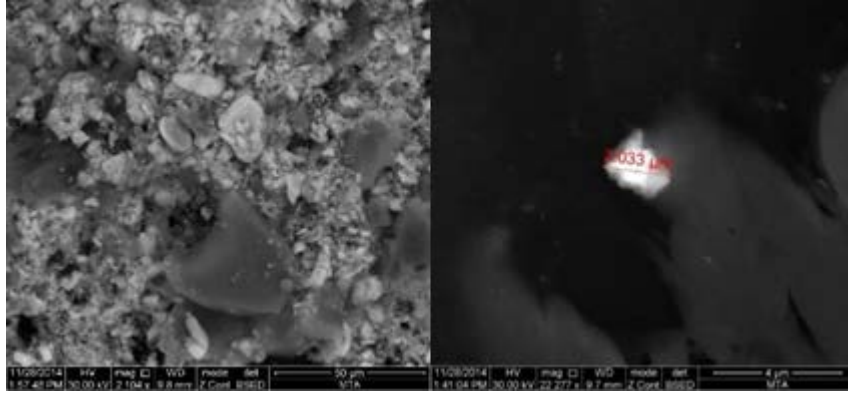
3.2. (8.5) Numaralı Elektrodun SEM Görüntüleri (Sem Images of Electrode (8.5))

Şekil 2. incelendiğinde hazırlanan kaplama süspansiyonlarından en iyi süspansiyon kararlılığı 8. kaplama süspansiyonundan elde edilmiştir. Bazı süspansiyonlarda belirli bir zaman sonra dibe çökme gerçekleşirken, 8. kaplama süspansiyonu uzun süre homojenliğini korumuş veya çok kısa bir karıştırmayla tekrar homojen hale dönmüştür. Damlatarak-kaplama yönteminde kaplama süspansiyonu içindeki aktif maddelerin çok iyi dağılmış ve kararlı durumda olması gerektiğinden, 8 numaralı süspansiyonla hazırlanan modifiye elektrotlar seçilmiştir. (8.5) numaralı elektrot ile gerçek numune analizleri de yapıldığından, bu modifiye elektrodun yüzey

morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Bu amaçla elde edilen görüntü Şekil 4’de sunulmuştur.

3.3. Modifiye Elektrotlarla AA'nın Elektrokimyasal Analizi (Electrochemical Analysis of aa By Modified Electrodes)

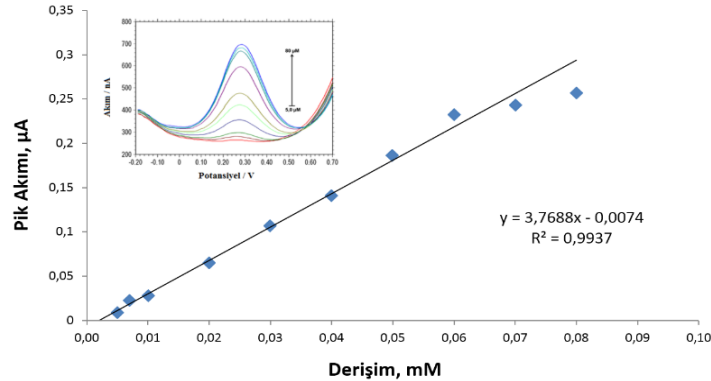
Modifiye elektrotların elektrokimyasal olarak aktivitesinin belirlenmesi amacıyla AA varlığında pH=7,0 fosfat tamponunda DPV'leri alınmıştır. GCE'nin pH=7,0 fosfat tamponunda AA için derişim-pik akımı grafiği Şekil 5’de verilmiştir. Tablo 2.’de ise damlatarak-kaplama yöntemiyle modifiye edilen elektrotların bir kısmının karşılaştırılması sunulmuştur. Tablo 2. incelendiğinde elde edilen sonuçların literatür sonuçlarıyla benzer biçimde elektrokatalitik uygulamalarda karbon esaslı malzemelerle metal veya metal



Şekil 4. (8.5) numaralı elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü
(SEM micrograph of electrode surface of electrode (8.5))

Tablo 2. Damlatarak-kaplama yöntemiyle hazırlanan elektrotların karşılaştırılması
(The comparison of results of electrodes prepared by dropping-drying method)

	Elektrodun Adı						
	GCE	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5
Doğru denklemi ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	$y=3,769x - 0,007$	$y=2,523x + 0,053$	$y=2,095x - 0,018$	$y=4,584x + 0,741$	$y=2,175x - 0,146$	$y=5,560x + 0,460$	$y=7,809x + 0,022$
R^2	0,994	0,994	0,997	0,996	0,995	0,995	0,995
Duyarlık ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	3,769	2,523	2,095	4,584	2,175	5,560	7,809

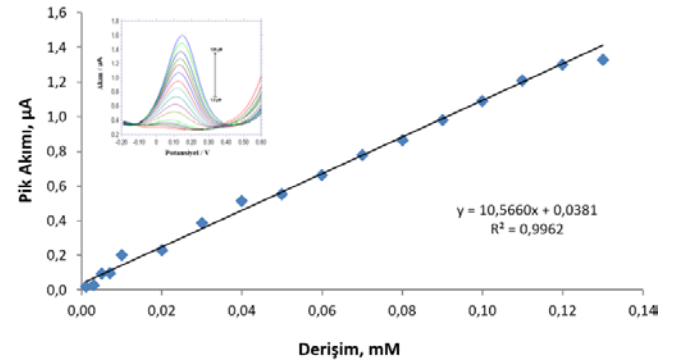


Şekil 5. GCE ile AA için elde edilen derişim-pik akımı grafiği (pH=7,0)
(The plot of concentration – peak current of AA at GCE (pH=7.0))

oksit nanoparçacıklarının sinerjik etki gösterdiği görülmüştür. MoS₂ ile grafen oksit (GO) kullanılarak hazırlanan kompozit modifiye edicilerin elektrokatalitik performansa olumlu etkisi, MoS₂ ve GO tabakaları arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir [14]. GO ve MoS₂ nanokompozit yüzeyleri hazırlamak için gerekli işlemler, yalnızca MoS₂ tabakalarının ayrılmasına göre daha uzun ve zahmetlidir. Hâlbuki son zamanlardaki yapılan çalışmalarda elektrot modifikasyonunun kolay ve kısa sürelerde hazırlanması ayırt edici özellik olarak öne çıkarılmaktadır. Modifikasyondaki her bir adım uygulamada hata getirebileceğinden, daha az sayıda basamağın bulunması hayli tercih edilir olmuştur. Pratik biçimde hazırlanan elektrotlar günlük hayatta daha uygulanabilir bir konumdadır. Fakat GO ve MoS₂ ile kompozit oluşturmadan sadece MoS₂'ün sudaki eksfoliasyonuyla kararlı ve duyarlı bir yüzey hazırlanamamıştır. Ama GO varlığında MoS₂'ün de GCE'ye göre duyarlılıkta bir miktar artışa sebep olduğu gözlenmiştir. 3. kaplama süspansiyonuyla hazırlanan GO/GCE (3.5)'de AA duyarlılığı 2,095 µA/mM iken 4. kaplama süspansiyonuyla hazırlanan GO/MoS₂/GCE (4.5) elektrotunda 4,584 µA/mM olarak bulunmuştur. Herhangi bir kaplamanın yapılmadığı GCE elektrodu için AA'ya karşı duyarlılık ise 3,769 µA/mM değerine sahiptir. Buradan, GO'nun tek başına AA'ya karşı duyarlılıkta bir artışa sebep olmadığı ancak GO/MoS₂ karışımının AA'ya karşı duyarlılıkta yaklaşık olarak 1,2 kat artışa sebep olduğu anlaşılmıştır. GO kimyasal veya termal yöntemlerle grafenden elde edilen bir grafen türevidir. Farklı miktarlarda oksijenli gruplar ihtiva ettiğinden kuvvetli hidrofilik özellikler gösterir. GO, biyomoleküller için tek başına çok etkili olmadığından aktif yönüyle kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirdiğinden elektrokatalitik özelliklerinde sinerjik etki sağlanarak elektrot modifikasyonunda kullanılmaktadır [15]. 1. kaplama süspansiyonunda grafen ve MoS₂ bir arada bulunmaktadır. Bu kaplama süspansiyonuyla hazırlanan (1.5) ile AA'ya karşı herhangi bir elektrokimyasal cevap alınmadığından, aynı süspansiyon deiyonize suyla 5 kat seyreltilerek 6. kaplama süspansiyonu elde edilmiştir. Daha ince bir kaplamanın elde edildiği 6. kaplama süspansiyonuyla hazırlanan modifiye elektrot (6.5) ile AA'ya karşı 5,560 µA/mM gibi bir duyarlılık göstererek, grafen beklendiği gibi GO'ye göre daha iyi bir elektrokimyasal cevap vermiştir. Buna göre Grafen/MoS₂/GCE (6.5)'nin duyarlılığı GCE'ye göre yaklaşık 1,5 kat daha yüksektir. Son zamanlarda grafen modifikasyonları biyosensör olarak kullanılarak duyarlılıkta

artış sağlanmaktadır. Fakat grafen modifiye elektrotlar yüzeylerindeki seyrek yük ve az fonksiyonlu grup içerdiklerinden seçicilikleri oldukça zayıftır [16]. Bundan dolayı girişim etkilerine karşı farklı modifikasyonlarla geliştirilirler. 7. kaplama süspansiyonu, yüzey aktif olarak setil piridinyum bromür (CTPB) içermektedir. Suda MoS₂'ün eksfoliasyonuyla hazırlanan süspansiyonun kararlılığını artırmak ve daha uzun bir süre homojen kalması amacıyla süspansiyona CTPB eklenmiştir. Hazırlanan elektrot, MoS₂/CTPB/GCE (7.5) ile AA'ya karşı 7,809 µA/mM gibi yüksek bir duyarlılık göstermiş ve GCE'ye kıyasla 2,1 kat artış sağlanmıştır.

Tabakalı yapıların en önemli özelliği olan tabakalar arası uzaklık: uzun zincirli, kısa zincirli ve halkalı olmak üzere farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak artırılabilir. Uzun zincirli yapıların tabakalar arasına girmesi tabakaların birbirlerinden uzaklaşarak yapının genişlemesini sağlar [17]. Böylece AA'ya karşı duyarlılıkta artış sağlanmıştır. Bundan sonraki çalışmada katalitik etkinliğin, elektrot yüzeyindeki MoS₂ miktarıyla arasındaki ilişkiyi aydınlatmak üzere tasarlanmış ve bu amaçla yüzeye farklı miktarlarda MoS₂ damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Farklı miktarlarda MoS₂'ün AA'ya karşılık ne gibi bir elektrokimyasal etkinlik göstereceğini tespit etmek üzere DPV kullanılmıştır. 7. Süspansiyonla hazırlanan elektrodun duyarlılığında GCE'ye kıyasla 2,1 kat artış sağlandığından bu elektrotla devam edilmiştir. (7.20) numaralı elektrotla elde edilen derişim – pik akımı grafiği Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. (7.20) numaralı elektrotla AA ortamında derişim-pik akımı grafiği
(The plot of concentration – peak current of AA at electrode (7.20))

Tablo 3'de görüldüğü gibi AA için en yüksek duyarlılık değeri (7.20) numaralı elektrot ile sağlanmıştır. 20 µg'lık MoS₂

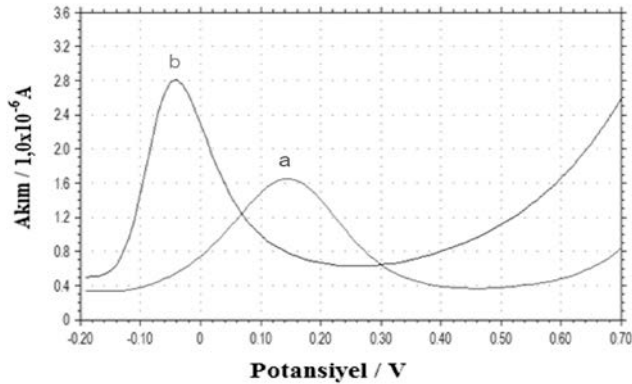
Tablo 3. 7. Süspansiyondan damlatarak-kaplama yöntemiyle farklı miktarlarda MoS₂ biriktirilerek hazırlanan elektrotların AA'ya karşı duyarlılıklarının karşılaştırması

(The comparison of precisions of electrodes prepared by dropping-drying method with different amount of MoS₂)

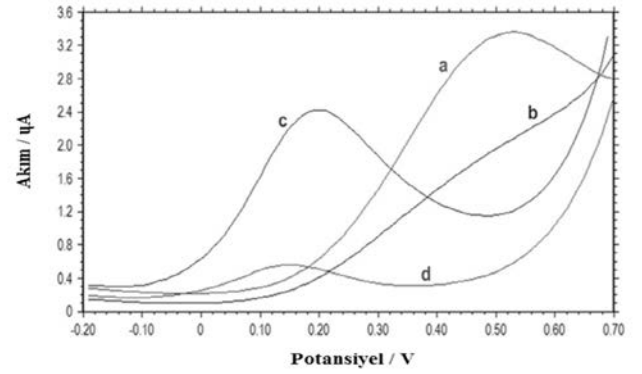
	Elektrodun Adı						
	GCE	7.5	7.10	7.15	7.20	7.25	7.30
Doğru Denklemi (µA/mM)	y=3,769x - 0,007	y=7,809x + 0,022	y=8,219x - 0,0116	y=8,736x - 0,0182	y=10,566x + 0,0381	y=6,519x - 0,0101	y=4,151x - 0,0178
R ²	0,994	0,995	0,993	0,996	0,996	0,995	0,996
Duyarlılık(µA/µm)	3,769	7,809	8,219	8,736	10,566	6,519	4,151

biriktirilmesi optimum değerde alınması gereken MoS_2 miktarı olarak bulunmuştur. Artan MoS_2 miktarıyla birlikte yüzeydeki AA'ya karşılık duyarlılığın azalması, yüzeyin iletkenliğindeki azalmaya bağlanabilir. Bununla birlikte, 20 μg 'dan daha az miktardaki biriktirmelerde yüzeyin katalitik olarak doygunluğa ulaşmadığı düşünülmektedir. Şekil 6. incelendiğinde 130 μM 'a kadar akım artışlarında doğrusallıktan sapma olmadığı görülmektedir. Ayrıca (7.20) numaralı elektrotun AA için duyarlık değeri 10,6 $\mu\text{A}/\text{mM}$ olarak bulunmuştur. GCE'ye göre AA duyarlılığının 2,8 kat daha iyi olduğu görülmüştür.

Voltaj taramaları esnasında elektrot yüzeyinin bozulmuş olabileceği düşünüldüğünden, 20 μL MoS_2 süspansiyonundan damlatma yöntemiyle 2 farklı elektrot hazırlanarak sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Taramanın elektrot yüzeyine olan etkisini belirlemek için birinci elektrottan $1,0 \times 10^{-6}$ M AA'dan $1,3 \times 10^{-4}$ M AA'a kadar 18 adet DPV alınmıştır. Aynı çözeltiye 2. elektrot daldırılarak $1,3 \times 10^{-4}$ M AA'da tek bir DPV alınmıştır. $1,3 \times 10^{-4}$ M AA'da 1. elektrot ile alınan DPV ve 2. elektrot ile alınan DPV grafiği üst üste çakıştırılarak Şekil 7'de verilmiştir. Bu sonuç bize tarama ile elektrot yüzeyinin değiştiğini ve elektrodun AA'ya karşılık etkinliğinin azaldığını göstermiştir. Zira 2. elektrot (yeni) ile hem daha negatif bir potansiyelde hem de daha yüksek bir pik akımı gözlenmiştir. Birbirini takip eden çalışmalar neticesinde yapılan peş peşe voltaj taramalarıyla (tarama sayısının artmasıyla) piklerde de yayvanlaşma gözlenmiştir.



Şekil 7. $1,3 \times 10^{-4}$ M AA'da alınan DPV eğrileri a) 1. Elektrot (eski elek.) b) 2. Elektrot (yeni elek.)
(DPV curves at $1,3 \times 10^{-4}$ M AA (a) 1st electrode (old) b) 2nd electrode (new))



Şekil 8. $1,0 \times 10^{-3}$ M AA derişimindeki DPV'ler a) (9.5) b) (9.10) c) (10.5) d) (10.10)
(DPVs at $1,3 \times 10^{-4}$ M AA (a) (9.5) b) (9.10) c) (10.5) d) (10.10))

(7.5) numaralı elektrotla kararlılığı sağlayamadığımızdan iyonik bir iletken olan nafyon ile 9. ve 10. kaplama süspansiyonları hazırlanmıştır. Ayrıca 7. kaplama süspansiyonu ile yapılan kaplama miktarı tayini bu elektrotlar için de uygulanmıştır. Bu elektrotlarda 2 farklı kaplama miktarı çalışılmıştır. Nafyonlu MoS_2 kaplamaları için 10 μL damlatma uygulandığında, elektrodun elektrokimyasal etkinliğinde azalma olduğundan bu elektrotların hazırlanmasında sadece 5 μL 'lik damlatma yapılmıştır. Elektrokimyasal etkinliğin azaldığını gösteren voltamogramların karşılaştırması, Şekil 8'de sunulmuştur. Şekil 8'de, $1,0 \times 10^{-3}$ M AA derişimindeki çözeltiden 5 μL 'lik ve 10 μL 'lik damlatmalarla elde edilen (9.5) ve (10.5) ile (9.10) ve (10.10) numaralı elektrotlara ait diferansiyel puls voltamogramları verilmiştir. Nafyon katkılı MoS_2 ile kaplanmış elektrotlar için $1,0 \times 10^{-4}$ M AA'dan sonra pikler gözlenmeye başlamıştır. Oysa (7.20) numaralı elektrot ile $1,0 \times 10^{-6}$ M AA derişiminde pikler gözlenerek daha küçük derişimlerde tayin yapılabilmiştir. Nafyonun; grafene katkılı olduğunda pik akımını artırdığı bilinmektedir [18]. Nafyonun grafen üzerindeki bu olumlu etkisi özellikle grafenin sahip olduğu oksijenli fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlanması ve iyonik iletkenliğe katkıda bulunmasıyla sağlanmaktadır. Bu çalışmada, nafyon katkılanmanın MoS_2 üzerinde pik akımını azaltıcı etki yaptığı tespit edilmiştir. MoS_2 'ün grafenden farklı olarak fonksiyonel gruplara sahip olmaması nedeniyle nafyon ile MoS_2 arasında iyonik ve elektrostatik bir etkileşim olmadığından, MoS_2 'nin katalitik etkisinde bir azalma gerçekleşmiştir. Ayrıca, polimerik yapıdaki nafyon MoS_2 yüzeyini örttüğünden, AA'nın yüzeye ulaşması engellenmiş

Tablo 4. 9.ve 10. Süspansiyonlarla hazırlanan elektrotların AA'ya karşı elde edilen duyarlık değerlerinin karşılaştırılması
(The comparison of precisions obtained at electrodes prepared from the 9th and 10th suspensions)

	Elektrodun Adı		
	GCE	9.5	10.5
Doğru Denklemi ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	$y=3,769x - 0,0074$	$y=1,613x-0,160$	$y=1,229x + 0,309$
R^2	0,994	0,997	0,994
Duyarlık ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	3,769	1,613	1,229

Tablo 5. 8. Kaplama süspansiyonu ile hazırlanan elektrotların AA tayininde karşılaştırılması
(The comparison of results obtained at electrode prepared from the 8th suspension)

	Elektrotun Adı				
	GCE	8.5	8.10	8.15	8.20
Doğrusal Çalışma Aralığı (μM)	5-70	27-1 100	50-1 000	50-1 000	30-1 000
Doğru Denklemi ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	$y=3,769x - 0,007$	$y=7,261x - 0,079$	$y=3,785x - 0,216$	$y=3,677x - 0,184$	$y=2,696 - 0,010$
R^2	0,994	0,999	0,999	0,999	0,999
Duyarlık ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	3,769	7,261	3,785	3,677	2,696

Tablo 6. (8.5) numaralı elektrotla gerçek numunelerden ölçülen AA derişimleri ve bağıl hataları
(AA concentrations and relative errors measured at electrode (8.5))

ÖRNEK	Gerçek Değer (μM)	Bulunan Değer (μM)	% Bağıl Hata
1	114	122	7,03
2	114	121	6,31
3	114	116	1,82

ve doğal olarak akımı da düşürmüştür. Tablo 4'de, nafyon katkılamanın AA tayinine etkisi, GCE ile alınan sonuçlarla kıyaslamak suretiyle sunulmaktadır. Görüldüğü gibi, nafyon katkılı elektrotlar için duyarlık değerleri, GCE'nin duyarlık değerinden daha düşüktür. Buraya kadar, sulu ortamda MoS_2 'ün tabakalarına ayrılması ile elde edilen süspansiyonlarla yapılan çalışmalar sunulmuştur. Kararlı bir süspansiyonun, tabakalarına daha iyi ayrılmış MoS_2 anlamına geldiği bilinmektedir. MoS_2 'ün tabakalarına ayrılmasında organik bir ortam olarak izo-amilalkol'ün kullanıldığı ve bu süspansiyondan elektrotların hazırlandığı çalışmalar, (8.x) numaralı elektrot çalışmalarıyla sunulacaktır. 7. Kaplama süspansiyonunda olduğu gibi kaplama miktarı ile pik akımlarında artış olup olmayacağını belirlemek için 10 μL , 15 μL ve 20 μL 'lik 3 ayrı elektrot daha hazırlanarak, artan AA derişimlerinde diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve kaplama kalınlığının AA tayinindeki duyarlık ve çalışma aralığı üzerine etkisi incelenmiştir. (8.5) için duyarlığın GCE'ye göre 1,9 kat daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Farklı kalınlıklarda kaplanan (8.x) numaralı elektrotların, AA tayini için GCE ile karşılaştırıldığı sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. Buradan, MoS_2 modifikasyonunun AA tayini için avantajlı olduğu bir kez daha kanıtlanmıştır. (8.5) ile yapılan AA tayininden, duyarlılık 7,26 $\mu\text{A}/\text{mM}$, doğrusal çalışma aralığı 27 μM 'dan 1100 μM 'a kadar, gözlenebilme sınırı da 8,1 μM olarak bulunmuştur.

3.4. Gerçek Örnek Analizleri (Real Sample Analysis)

Modifiye edilen (8.5) numaralı elektrot ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini için 10 mL pH=7,0 fosfat tamponuna 2 μL ilaç çözeltisinden ilave edilerek DPV'si alınmıştır. Bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra pH=7,0 tampon çözeltisinde bilinen derişimlerde AA çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon doğrusu yöntemiyle 3 örnek için derişimler hesaplanmıştır. Tablo 6'da gerçek

numunelerden elde edilen AA değerleri bağıl hatalarıyla verilmiştir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmalarda MoS_2 'ün AA'ya karşılık bir katalitik etkinliğe sahip olduğu ve duyarlığı artırdığı sonucuna varılmıştır. 7. kaplama süspansiyonu ile hazırlanan MoS_2 'ün Damlatarak-Kaplama Yöntemiyle hazırlanan elektroda zayıf biçimde tutunma problemi gözlenmiş ve elektrodun kullanım ömrünü artırmak amacıyla 8, 9 ve 10. kaplama süspansiyonları ile modifiye edilerek ölçümler alınmıştır. 8. kaplama süspansiyonu hazırlanmasındaki amaç; elektrot kararlılığını sağlamaktır. Şekil 2 incelenecek olursa 8. kaplama süspansiyonu kararlılığında zamanla azalma olmadığı görülmektedir. Bu ortam hem süspansiyon kararlılığı açısından, hem de elektrot yüzeyine daha kararlı tutunması açısından 7. kaplama süspansiyonuna göre avantaj sağlamıştır. AA tayininde GCE ile duyarlığı 3,77 $\mu\text{A}/\text{mM}$ olarak tesbit edilmiştir. AA tayininde GCE'ye göre (8.5) numaralı elektrodun 1,9 kat ve (7.20) numaralı elektrodun ise 2,8 kat duyarlık artışı sağladığı belirlenmiştir. Elektrot hazırlanması Damlatarak-Kaplama Yönteminde çok kolay ve kısa zamanda gerçekleştirildiğinden yüksek duyarlık istendiğinde (7.20) numaralı elektrot ile 10 taramaya kadar akım değeri düşmeden doğru sonuçlar alınmaktadır. 10. Taramadan sonra ölçümlerde belirsizlikler olmaktadır. Kaplama miktarının AA duyarlığına etkisi 7,8,9 ve 10. kaplama süspansiyonları ile çalışılmıştır. 7. kaplama süspansiyonu için 20 μg , 8,9 ve 10. kaplama süspansiyonları için ise 5 μg 'lık MoS_2 biriktirmesi optimum değerde alınması gereken MoS_2 miktarını vermiştir. (8.5) numaralı elektrot ile AA'ya karşılık duyarlık 7,26 $\mu\text{A}/\text{mM}$, doğrusal çalışma aralığı 27 μM 'dan 1100 μM 'a kadar ve gözlenebilme sınırı 8,1 μM olarak bulunmuştur. Modifiye edilen (8.5) numaralı elektrot ile Redoks-C adlı ticari bir ilaçta AA tayini başarı ile gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Demir Ç., Akgöz B., Erdiñ M.C., Mercan K., Civalek Ö., Free vibration analysis of graphene sheets on elastic matrix, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32 (2), 551-562, 2017.
2. Yuan R.Y., Wu M., Hu S., Antioxidant status in patients with parkinson's disease, *Nutrition Research*, 20 (5), 647-652, 2000.
3. Du J., Cullen J.J., Buettner G.R., Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1826, 443-457, 2012.
4. Malinauskas A., Garjonyte R., Mazeikiene R., Jureviciute I., Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review, *Talanta*, 64, 121-129, 2004.
5. Raof J.B., Ojani R., Kiani A., Carbon paste electrode spiked with ferrocene carboxylic acid and its application to the electrocatalytic determination of ascorbic acid, *J.Electroanal.Chem.*, 515,45-51, 2001.
6. Luo X.L., Xu J.J., Zhao W., Chen H.Y., Ascorbic acid sensor based on ion-sensitive field-effect transistor modified with MnO₂ nanoparticles, *Anal.Chim.Acta.*, 512,57-61, 2004.
7. Qian L., Gao Q., Song Y., Li Z., Yang X., Layer by layer assembled multilayer films of redox polymers for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid, *Sensors Actuators B: Chem.*, 107, 303-310, 2005.
8. Sha Y., Qian L., Ma Y., Bai H., Yang X., Multilayer films of carbon nanotubes and redox polymer on screen printed carbon electrodes for electrocatalysis of ascorbic acid, *Talanta*, 70, 556-560, 2006.
9. Ping J., Wu J., Ying Y., Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 34 (1), 70-76, 2012.
10. Hummers W.S., Offeman R.E., Preparation of graphitic oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (6), 1339-1339, 1958.
11. Balbaş M., Şahin A., Symmetrical Supercapacitor Application with Low Activated Carbon Content, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (4), 683-692, 2015.
12. Gençer G.M., Karadeniz S., Yurt Lambrecht F., Havıçoğlu H., Özkal S., Baskın H., The effects of plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) process voltages on the morphology, phase formation and E. coli adhesion of Ag coatings obtained on the surface of Ti₆Al₄V orthopedic implant material in nitrogen plasma, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32 (1), 231-241, 2017.
13. Huang K.J., Wang L., Liu Y.J., Gan T., Liu Y.M., Wang L.L., Fan Y., Synthesis and electrochemical performances of layered tungsten sulfide-graphene nanocomposite as a sensing platform for catechol, resorcinol and hydroquinone, *Electrochimica Acta*, 107, 379-387, 2013.
14. Huang K.J., Wang L., Li J., Liu Y., Electrochemical sensing based on layered MoS₂-graphene composites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 671-677, 2013.
15. Wang X., Zhang F., Xia J., Wang Z., Bi S., Xia L., Li Y., Xia Y., Xia L., Modification of electrode surface with covalently functionalized graphene oxide by L-tyrosine for determination of dopamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 738, 203-208, 2015.
16. Si P., Chen H., Kannan P., Kim D.H., Selective and sensitive determination of dopamine by composites of polypyrrole and graphene modified electrodes, *Analyst*, 136, 5134-5138, 2011.
17. Çalımlı A., Nanokil-polimer kompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi BAP kesin raporu, 2080745001, 51-52, 2008.
18. Ni Y., Wang P., Song H., Lin X., Kokot S., Electrochemical detection of benzo(a)pyrene and related DNA damage using DNA/hemin/nafion-graphene biosensor, *Analytica Chimica Acta*, Volume 821, 34-40, 2014.

