

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

268317

**L-ASKORBİK ASİDİN OKSİDASYONUNA FARKLI
ORTAMLARDA BAZI POLİMERLERİN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Kimya Öğretmeni Serkan ANGI

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Filiz İMER (YTÜ)

Filiz İmer
Prof. Dr. Adnan Aydın
Prof. Dr. Abolmehdi E. Bazzaz
A. Sephora

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1 GİRİŞ	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1 Askorbik Asit	2
2.1.1 Tarihçesi ve Özellikleri	2
2.1.2 Fizikokimyasal Özellikleri	3
2.1.2.1 Fiziksel Özellikleri ve Molekül Yapısı	3
2.1.2.2 Kimyasal Özellikleri	4
2.1.3 Farmakolojik Etkisi	8
2.1.4 Doğadaki Besinlerde C Vitamini Oluşumu ve Kararlılığı	9
2.1.5 Antioksidan Özelliği	10
2.1.6 Tanınma ve Miktar Tayini Yöntemleri	13
2.2 Polivinilpirrolidon (PVP)	18
2.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	18
2.2.2 Sağlık ve Güvenlik Faktörleri	19
2.2.3 PVP'nin Uygulamaları	20
2.3 Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi	22
2.3.1 Lambert-Beer Yasası	23
2.4 Birinci Dereceden Reaksiyonlar	25
2.5 Viskozimetrik Yöntemle Polimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini	26
2.6 Daha Önceki Çalışmalar	27
3. DENEYSEL BÖLÜM	33
3.1 Kullanılan Maddeler	33
3.2 Araç ve Gereçler	34
3.3 Çözeltiler	36
3.4 Tampon Çözelti (Asetat Tamponu (pH=3,3-6,0))	36
3.5 Yöntem	37
3.5.1 Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması	37
3.5.2 Örneklerin Hazırlanması	37
3.5.3 Kinetik Ölçümler	38

4.	SONUÇLAR	39
4.1	Spektral Ölçümler	39
4.2	Teorik Yaklaşım.....	39
4.3	PVP Örneklerinin Molekül Ağırlığı.....	40
4.4	Spontane ve Cu(II) İyon Katalizli Oksidasyon.....	41
4.5	Askorbik Asidin Oksidasyon Reaksiyon Hızı Üzerine pH'ın Etkisi.....	41
4.6	Polivinilpirrolidon Etkisi	42
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	81
	KAYNAKLAR	82
	ÖZGEÇMİŞ	85



SİMGE LİSTESİ

$A^{\cdot-}$	Askorbat radikali
c	Konsantrasyon
E_0	Standart elektrot potansiyeli
ϵ	Ekstinksiyon katsayısı
k	Birinci derece reaksiyonun hız sabiti
λ_{maks}	Maksimum absorbans dalga boyu
pK	Asit sabiti



KISALTMA LİSTESİ

2,6-DCPIP	2,6-diklorofenol-indofenol
DHAA	Dehidroaskorbik asit
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
GC	Gaz kromatografisi
H ₂ A	Askorbik asit
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IR	Infrared
$\bar{M}_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı
NBS	N-bromosüksinimid
nm	Nanometre
PVP	Polivinilpirrolidon
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV	Ultraviyole
UV-VIS	Ultraviyole visible

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Askorbik asidin molekül şekli	4
Şekil 2.2 Askorbik asit-dehidroaskorbik asit redoks reaksiyonu.....	6
Şekil 2.3 Askorbik asidin 2,6-diklorofenol-indofenol ile reaksiyonu	15
Şekil 2.4 Polimerizasyon reaksiyonu.....	18
Şekil 2.5 Elektronların geçiş düzeyleri	22
Şekil 2.6 UV spektroskopisinin spektrumve kalibrasyon grafiği	25
Şekil 2.7 Birinci dereceden bir reaksiyonda konsantrasyon-zaman grafiği.....	26
Şekil 2.8 $[HA\ Cu(II)]^-$ kompleks	29
Şekil 2.9 $[HA\ Cu(II)\ O_2]^-$ kompleks	29
Şekil 2.10 Askorbik asidin metal iyonu katalizli oksidasyonu.....	31
Şekil 2.11 Askorbik Asit ile PVP arasındaki kompleksin yapısı	32
Şekil 3.1 Deney düzeneği	35
Şekil 3.2 Viskozimetre düzeneği	35
Şekil 4.1 Askorbik asidin farklı pH'lerde λ_{maks} . değerleri.....	43
Şekil 4.2 $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=3,3 için değişik PVP (K-25) miktarları ile elde edilen kinetik veriler	57
Şekil 4.3 $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=3,3 için değişik PVP (K-25) miktarları ile elde edilen kinetik veriler	57
Şekil 4.4 pH=3,3 için değişik PVP (K-25) miktarları ile elde edilen kinetik veriler.....	58
Şekil 4.5.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	59
Şekil 4.5.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	59
Şekil 4.5.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	60
Şekil 4.5.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	60
Şekil 4.6.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	61
Şekil 4.6.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	61
Şekil 4.6.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	62
Şekil 4.6.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	62
Şekil 4.7.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	63
Şekil 4.7.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	63
Şekil 4.7.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	64
Şekil 4.7.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	64
Şekil 4.8.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu (II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	65
Şekil 4.8.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu (II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	65

Şekil 4.8.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	66
Şekil 4.8.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	66
Şekil 4.9.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	67
Şekil 4.9.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	67
Şekil 4.9.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	68
Şekil 4.9.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	68
Şekil 4.10.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	69
Şekil 4.10.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	69
Şekil 4.10.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	70
Şekil 4.10.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler.....	70
Şekil 4.11.a pH=4,5'da 10 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	71
Şekil 4.11.b pH=4,5'da 20 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	71
Şekil 4.12.a pH=4,5'da 10 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	72
Şekil 4.12.b pH=4,5'da 20 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	72
Şekil 4.13.a pH=4,5'da 10 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	73
Şekil 4.13.b pH=4,5'da 20 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	73
Şekil 4.14.a pH=6,0'da 10 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	74
Şekil 4.14.b pH=6,0'da 20 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	74
Şekil 4.15.a pH=6,0'da 10 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	75
Şekil 4.15.b pH=6,0'da 20 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	75
Şekil 4.16.a pH=6,0'da 10 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	76
Şekil 4.16.b pH=6,0'da 20 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri.....	76

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Askorbik asidin farklı pH'lerde absorbens değerleri.....	43
Çizelge 4.2 pH=3,3 için $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin değişik PVP (K-25) miktarları ilâvesi için absorbenslerin zamana göre değişim değerleri	44
Çizelge 4.3 pH=3,3 için $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin değişik PVP (K-25) miktarları ilâvesi için absorbenslerin zamana göre değişim değerleri	44
Çizelge 4.4 pH=3,3 için yalnız PVP (K-25) varlığında absorbenslerin zamana göre değişim değerleri.....	44
Çizelge 4.5 pH= 4,5'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	45
Çizelge 4.6 pH= 4,5'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	46
Çizelge 4.7 pH= 4,5'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	47
Çizelge 4.8 pH= 4,5'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	48
Çizelge 4.9 pH= 4,5'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	49
Çizelge 4.10 pH= 4,5'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	50
Çizelge 4.11 pH= 6,0'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	51
Çizelge 4.12 pH= 6,0'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	52
Çizelge 4.13 pH= 6,0'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	53
Çizelge 4.14 pH= 6,0'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	54
Çizelge 4.15 pH= 6,0'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	55
Çizelge 4.16 pH= 6,0'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbenslerin zamanla değişim değerleri	56
Çizelge 4.17 Farklı H_2A konsantrasyonları için katalizsiz ve Cu(II) katalizli oksidasyon hız sabitleri (k)	77
Çizelge 4.18 Değişik konsantrasyonlardaki H_2A çözeltilerinde PVP (K-25) için farklı pH'lerde reaksiyon hız sabitleri	78
Çizelge 4.19 Değişik konsantrasyonlardaki H_2A çözeltilerinde PVP (K-30) için farklı pH'lerde reaksiyon hız sabitleri	79
Çizelge 4.20 Değişik konsantrasyonlardaki H_2A çözeltilerinde PVP (K-90) için farklı pH'lerde reaksiyon hız sabitleri	80

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı büyük titizlik ile yöneten, her zaman ve her konuda bilgi ve deneyimleri bana yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Filiz İmer 'e sonsuz minnet ve şükran duygularımı sunarım.

Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'na ve Analitik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerine ve yardımcılarına, Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi laboratuvarında bana çalışma olanağı sağlayan ve Kimya Eğitimi Bölüm Başkanı Prof. Dr. Musa Şahin hocama teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesinde bana yol gösteren ve büyük yardımlarını gördüğüm hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan Kılıç 'a teşekkür ederim.

Ayrıca, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen ve anlayış gösteren aileme, nişanlıma ve arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Askorbik asit, C vitamini, (H_2A) insanların beslenmesinde çok önemli olan suda çözünen vitaminlerden biridir. Yiyecek ve içeceklerde antioksidan görevi görür. Polivinilpirrolidon (PVP) fizyolojik olarak inertliği dolayısıyla besin ve farmasotik endüstrisinde geniş çapta kullanılmaktadır. H_2A 'nın oksidasyonunu $Cu(II)$ iyonları katalizler.

Askorbik asidin, $Cu(II)$ iyonu katalizli ve katalizsiz oksidasyonuna farklı molekül ağırlıktaki (M_v) PVP'nin etkisi pH 3,3 – 6,0 aralığında olan asetat tamponu ile $25^{\circ}C$ 'de incelenmiştir. PVP örneklerinin molekül ağırlıkları viskozimetrik yöntemle tayin edilmiştir.

H_2A konsantrasyonları $2,83 \times 10^{-5}$ ile $11,35 \times 10^{-5}$ M aralığında ve PVP konsantrasyonu ise 0,2 – 0,4 g/100 mL olacak şekilde çalışılmıştır. H_2A konsantrasyonlarındaki değişimler, direkt ultraviyole spektrofotometrik yöntem ile ortamın pH'ına bağlı olarak, 248 – 266 nm dalga boylarında absorbanlardan tayin edilmiştir.

Birinci derece kinetiğini izleyen oksidasyon reaksiyonu hızları

$$d [H_2A] / dt = k [H_2A]$$

şeklinde ifade edilir. Burada $[H_2A]$; askorbik asit konsantrasyonu, t; reaksiyon süresi ve k; birinci derece hız sabitidir. k değerleri lineer regresyonla hesaplanmıştır.

pH'ın ve polimerin yapısının askorbik asidin $Cu(II)$ iyon katalizli ve katalizsiz oksidasyonuna etkisi araştırılmıştır. Oksidasyon hızları PVP içeren her iki katalizli ve katalizsiz reaksiyonlarda pH 4,5'dan 6,0'ya artmıştır. Oysa; PVP'nin aynı pH aralığında $Cu(II)$ iyonu katalizli oksidasyon reaksiyonunu geciktirdiği gözlenmiştir.*

Anahtar kelimeler: Askorbik asit, polivinilpirrolidon, $Cu(II)$ iyon katalizli oksidasyon, kinetik, ultraviyole spektrofotometri.

*Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi; Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne desteklenmiştir.

(Proje No: 92-B-01-02-01)

ABSTRACT

Ascorbic acid (Vitamin C) (H_2A) is one of the most important water-soluble vitamins in human diet. In food and beverages it fulfills the function of antioxidant agent. Polyvinylpyrrolidone (PVP) is widely used in food and pharmaceutical industries due to its physiological inertness. The oxidation of H_2A is catalyzed by $Cu(II)$ ions.

The effects of PVP with the different molecular weights ($\overline{M}_v$) to the $Cu(II)$ ion-catalyzed and uncatalyzed oxidation of ascorbic acid have been investigated at $25^\circ C$ in acetate buffer in the pH range from 3,3 to 6,0. The molecular weights of PVP samples have been determined by viscosimetric method.

The study was carried out for H_2A concentrations range from $2,83 \times 10^{-5}$ to $11,35 \times 10^{-5}$ M and for PVP concentration range from 0,2 g/100 mL to 0,4 g/100 mL. The changes in H_2A concentration were determined from absorbances obtained at the wavelengths of 248-266 nm using direct ultraviolet spectrophotometry depending on the pH.

The reaction followed first-order kinetics and rate can be expressed as;

$$d [H_2A] / dt = k [H_2A]$$

$[H_2A]$ is the concentration of ascorbic acid, t is the reaction time and k is the first-order rate constant. k values were calculated by linear regression analysis. The effects of pH and the nature of the polymer on the $Cu(II)$ ion-catalyzed and uncatalyzed oxidation of ascorbic acid were investigated. The rates of oxidation reaction have been found to increase in both the catalyzed and uncatalyzed reactions containing PVP, in the pH range from 4,5 to 6,0. However, it was observed that PVP has been delayed $Cu(II)$ ion-catalyzed oxidation reaction in the same pH range.*

Keywords: Ascorbic acid, polyvinylpyrrolidone, $Cu(II)$ ion-catalyzed oxidation, kinetics, ultraviolet spectrophotometry.

*This work was supported by the Yıldız Technical University Scientific Coordination Department
(Project Nr: 92-B-01-02-01)

1. GİRİŞ

L-askorbik asit veya C vitamini (H_2A) doğal bir doymamış lakton olup, sulu çözeltilerinde güçlü bir indirgeme özelliği gösterir. Askorbik asit birçok biyokimyasal çalışmalara, elektron transferi araştırma ve redoks çifti reaksiyonlarına konu olmuştur. Son zamanlarda toplanan etkili kanıtlara göre, askorbik asit nörolojik iletim sistemlerinde de rol oynadığı ön görülmektedir. Askorbik asidin diğer etkili fonksiyonlarından biri de oksidasyonun hücre metabolizmasına karşı oluşturduğu zararlı etkileri azaltmaktır. (Packer ve Fuchs, 1997)

H_2A çözeltisi alkali ortamda hızla bozunur, asidik ortam incelemelerde tercih edilir. Yiyecek ve içeceklerde antioksidan görevi görür. Kararlılığı, bu ürünlerin bileşimine ve oksijen içeriğine bağlı olarak geniş ölçüde değişir. (Seib ve Tolbert, 1989)

L-askorbik asidin oksidasyonu L-dehidroaskorbik asit verir. Bakır ve demir H_2A 'nın oksidasyonunda $Fe(III)$ ve $Cu(II)$ iyonları, $Fe(II)$ ve $Cu(I)$ şekillerine indirgenen çok etkin iki geçiş metalidir. $Cu(II)$ iyonu çözeltilerdeki kimyasal reaksiyonda güçlü bir katalizördür. $Cu(II)$ iyonu çeşitli organik ligandlarla kompleksler yapar. Ligandların ve bakır(II) iyonlarının konsantrasyonu ve ligandın yapısına bağlı olarak komplekslerin oluşum derecesi %100'den 0'a kadar değişir. (Ottaway, 1993)

L-askorbik asidin metal iyonlarıyla etkileşmesi canlı hücrelerde önemli rol oynar. H_2A moleküler oksijenle oksidasyonu, geçiş metal iyonları katalizör, H_2A 'nın geçiş metali komplekslerini ara ürün veren karmaşık bir işlemdir. (Ünleroğlu, 2001)

Polivinilpirrolidon (PVP) absorpsiyon, kompleks yeteneği ve fizyolojik inertliği ile tıp ve eczacılıkta çok kullanılan suda çözünen bir polimerdir. Ayrıca içeceklerde renk ve kolloidal kararlılığı sağlar.

Bu çalışmanın amaçları; askorbik asidin oksidasyonu üzerine pH ve polivinilpirrolidon etkisini $Cu(II)$ iyonu katalizörü ve katalizör bulunmayan havalandırılmış ve tamponlanmış çözeltilerde incelemek ve PVP'nin, askorbik asidin kararlılığı üzerine fiziksel ve kimyasal rolünü araştırmaktır.

2. GENEL BÖLÜM

2.1 Askorbik Asit

2.1.1 Tarihçesi ve Özellikleri

Askorbik asit kimyasal olarak tanınmadan önce hastalıkla ilişkisi bilinmekteydi. Askorbik asidin yetersizliğine bağlı skorbüt hastalığını Hipokrates M.Ö. 450 yıllarında diş etlerinin kangreni, diş kaybı ve askerlerinin ayaklarında şiddetli ağrılar gibi belirtilerle tanımlamıştır. Daha sonra İskoçyalı bir doktor olan James Lind 1753'te skorbüte tutulan gemicileri limon suyuyla iyileştirdiğine dair deneme ve gözlemlerini yayınlamıştır.(Baysal,1984)

Askorbik asit üzerinde ilk bilimsel araştırmalar 1907'de Holst ve Frolich tarafından yapılan deneylerle başlamış ve daha sonra araştırmalarını sürdüren Holst ve Frolich birçok besin maddelerinin ve bu arada özellikle yeşil sebze ve meyvelerin skorbüt hastalığını önleyici etkileri olduğunu bulmuşlardır. 1912 yılında C. Funk adlı bir kimyacı skorbüt hastalığının besinlerde bulunan bir faktörün eksikliği sonucu oluştuğu düşüncesini ortaya koymuş ve bu maddeye “antiskorbutik vitamin”adını vermiş ve bundan sonra Drummond 1920'de antiskorbutik vitamin için “Vitamin C” adını kullanmıştır. Zilva ve çalışma arkadaşları (1918-1929) limondan antiskorbutik faktörü yoğunlaştırma üzerinde çalışmışlar ve hemen hemen saf askorbik asit bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek izole edilmiştir. Zilva bu çalışmaları esnasında 2,6-diklorofenol-indofenolün (2,6-DCPIP) vitamin çözeltisi tarafından indirgendüğünü bulmuştur. (Othmer,1955)

Zilva çalışmalarını devam ettirirken 1928 yılında “Szent-Györgyi” adlı bir kimyacı askorbik asidi bitki ve hayvanların böbreküstü bezlerinden ayırmış, ancak 1932 yılına kadar devam ettirdiği bu çalışmalar esnasında bu maddenin antiskorbüt vitamin olduğunu anlayamamış ve daha sonra King yayınında bu maddeye heksuronik asit adını vermiştir.

Bundan sonra birçok bağımsız araştırmacılar özellikle Tillmans, Vedder, Nelson, Harris ve Von Vragha vitaminin kimliğini saptamışlar ve glikozdan sentezini gerçekleştirmişlerdir. (Othmer, 1955)

C vitaminin kimyasal yapısı Hawort ve arkadaşları tarafından 1933'te aydınlatılmıştır, aynı senede Hawort Richest Reichstein tarafından bu vitaminin sentezi yapılarak askorbik asit adı verilmiştir. C vitamini sentezi ve kortizonu buluşları üzerine 1950 yılında kendisine Nobel Tıp ödülü verilmiştir. (Ersöz, 2002)

Maymun, kobay ve insan vücutlarında askorbik asit sentezlenemez. Fakat diğer cinsler, örneğin köpek, tavuk ve fareler vücutlarında askorbik asit sentez edebilirler.

Askorbik asit ve Vitamin C, L-ksilo askorbik asidin günümüzde yaygın kullanılan iki ismidir. Bununla beraber tarihsel gelişimi sırasında çeşitli isimler verilmiştir. (The Merck Index, 1989)

Cevitamik asit

Antiskorbütik vitamin

Heksuronik asit

Skorbü-C

Redoxon

Diğer kimyasal isimleri;

L-askorbik asit

L-3-ketotreohexuronik asit lakton

3-okso-L-gulukofuranolakton (enol şeklinde)

2.1.2 Fizikokimyasal Özellikleri

2.1.2.1 Fiziksel Özellikleri ve Molekül Yapısı

Askorbik asit renksiz, beyaz bir kimyasal madde olup çok hafif ve özel bir kokusu vardır. Ekşi tatta olup, asit reaksiyonu verir. 189-192°C 'de bozunmaya uğrar ve erir.

Askorbik asit molekülünde C-4 ve C-5'de iki asimetric karbon atomu bulunur. Optikçe aktiftir, polarize ışığı sağa çevirir. L-askorbik asit dışında üç tane daha stereoizomer vardır. Bunlar; D-askorbik asit, D-izoaskorbik asit, L-izoaskorbik asittir. Bu üç izomerin antiskorbütik aktiviteleri yoktur.

Çevirme açısı;

Sulu çözeltileri için $[\alpha]^{25}_D = +20,5^\circ - +21,5^\circ (c=1)$

Metanoldeki çözeltileri için $[\alpha]^{23}_D = +48^\circ (c=1)$ (The Merck Index, 1989)

Sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Bir gram askorbik asit 3mL suda, 30 mL alkolde, 50

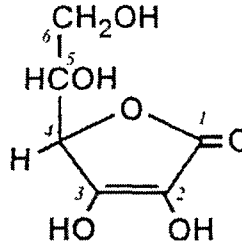
mL mutlak alkolde ve 100 mL gliserinde çözünür. Eter, kloroform, benzen, petrol eteri, yağlar ve yağ çözücülerinde çözünmez.

Askorbik asit bir monosakkarit türevi olup yapıca glikoza ve diğer altı karbonlu monosakkaritlere benzer. Kapalı formül $C_6H_8O_6$ şeklinde olup;

% 40,91 Karbon (C)

% 4,48 Hidrojen (H)

% 54,5 Oksijen (O) içerir.



Şekil 2.1 Askorbik asidin molekül şekli

Şekil 2.1’de molekül şekli gösterilen L-askorbik asit 5 üyeli heterosiklik halka içinde bir endiol grubu bulunan dibazik asittir. n elektronlarının konjüge olmuş karbonil ve endiol sistemi üzerinden delokalizasyonu ile stabilleşir. Bu yapı asit-baz gibi davranıp 3. hidroksil iyonu ilk olarak iyonlaşır. (Davies, 1992)

Lakton halkası genellikle planar kâbul edilir. Askorbik asidin kimyasal ve fiziksel özellikleri bu yapı ile bağlıdır. Askorbik asidin oksidasyon ürünü olan dehidroaskorbik asit x-ışını analizi ile dimer olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal incelemeler askorbik⁻ asit ve dehidroaskorbik asidin bir redoks çift oluşturduğunu göstermiştir. (Packer ve Fuchs, 1997)

2.1.2.2 Kimyasal Özellikleri

L(+) askorbik asit oldukça kuvvetli bir asittir, %1 derişimdeki çözeltisinin pH’ı 2,8, %10’luk çözeltisinin ki yaklaşık 2’dir. Asit niteliği 3. karbondaki enol hidroksilinden ileri gelir.

L(+) askorbik asit karbonat ve bikarbonatlardan karbondioksidi açığa çıkarır, bir çok metal katyonları, örneğin sodyum ve kalsiyum iyonları ile nötral, suda çözünen kristalsi monometal tuzları verir ve bu tuzlarda da lakton halkası bozulmamıştır. (Keskin,1987)

	Kapalı formülü	Molekül ağırlığı
Askorbik asit	$C_6H_8O_6$	$176,13 \text{ g.mol}^{-1}$
Sodyum tuzu	$C_6H_7O_6Na$	$198,10 \text{ g.mol}^{-1}$
Kalsiyum tuzu	$C_{12}H_{14}CaO_{12}.2H_2O$	$426,35 \text{ g.mol}^{-1}$

Sodyum askorbat, $C_6H_7O_6Na$ ve kalsiyum askorbat, $(C_6H_7O_6)_2Ca$, askorbik asit gibi terapötik amaçla kullanılmaktadır. Askorbik asidin diğer önemli bir türeği ise askorbil palmitat, $C_{22}H_{38}O_7$, askorbik asidin 6. karbon atomundaki hidroksil grubunun palmitik asitle esterleşmesi sonucu oluşur. Bu da diğer tuzlarda olduğu gibi askorbik asit yetmezliği durumunda kullanılır.

Askorbik asit güçlü bir indirgendir ve reversibl olarak dehidroaskorbik aside oksitlenir. Biyolojik sistemlerin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında da etkilidir. Askorbik asit ile dehidroaskorbik asidin her ikisi de antiskorbutik aktiviteye ve vitaminin diğer fizyolojik etkilerine de sahiptir. Askorbik asidin aerobik oksidasyon hızı pH'ye bağlıdır, pH 5 ila 11,5 arasında maksimum hız gösterir. Alkali çözeltilerde reaksiyon daha hızlı olup, bozunmada daha da etkindir. Anaerobik koşullarda ise bozunma yavaştır. Aerobik veya anaerobik koşullardaki askorbik asidin sulu çözeltisinin, ultraviyole, x veya γ -radyasyon ışınlarına maruz kalması fotokimyasal oksidasyonuna sebep olur. (Seib ve Tolbert, 1989; Packer ve Fuchs, 1997)

Sulu çözeltide bulunan askorbik asidin dehidroaskorbik aside oksidasyonu iki elektronlu bir redoks reaksiyonudur. Askorbik asit birinci H^+ iyonunu kaybettiğinde kısmen zayıf asittir, ($pK_1 = 4,25$) ve ikinci H^+ iyonunu kaybettiğinde çok zayıf asittir. ($pK_2 = 11,79$). Bir elektronun verilmesiyle oluşan ara ürün, mineral asitlerle karşılaştırıldığında kuvvetli bir asittir. ($pK_a = -0,45$) Askorbat radikalinin UV spektrumu, pH'ı $-0,3$ ile 11 aralığında ölçüldüğünde bu aralıkta tek ürün olduğu ve bu ürünün çiftleşmemiş elektron yoğunluğunun üç karbonil grubu üzerine yayıldığı belirtilmiştir. (Packer ve Fuchs, 1997)

11,2 mg askorbik asit 1,0 mg O_2 ile yükseltgenebilir. Eser miktarda ortamda varolan ağır metaller, askorbik asidin bozunmasında, oksidasyonunda katalizör olarak etkili olmaktadır. Askorbik asidin bozunması pH'ye bağlıdır ve maksimum bozunma pH 4'te yüksektir. Aynı zamanda bozunma buzlu ortamda, sulu ortama göre daha fazladır. (Ottaway, 1993)

2. ve 3. karbon atomlarındaki endiol grupları oksidasyona uğrar, 2 H atomunu vererek diketo haline dönüşüp dehidroaskorbik aside yükseltgenir ve dehidroaskorbik asit de askorbik aside indirgenebilir. Buna göre dehidroaskorbik asit ile askorbik asit bir redoks sistemi oluşturur. Dehidroaskorbik asit kolayca askorbik aside çevrildiğinden C vitamini gibi etki eder. Dehidroaskorbik asit alkali çözeltilerde dayanıksız olup lakton halkasının açılmasıyla hidrolize uğrar ve biyolojik olarak etkisiz olan 2,3-diokso-L-gulonik asit oluşur. Vücutta bu tekrar laktona dönüştürülemez, parçalanmasıyla oksalik asit meydana gelir.

Askorbik asidin dehidroaskorbik aside veya dehidroaskorbik asidin 2,3-diketogulonik aside ve diğer oksidasyon ürünlerine oksidasyonu metal iyonlarıyla artırılır, burada Cu(II) iyonu çok etkilidir. Askorbik asidin Cu(II) iyonu ile oksidasyonundan oluşan bir ara kompleks spektrofotometrik olarak kanıtlanmıştır. Reaksiyon için uygun bir mekanizma askorbik asit, bakır ve oksijen arasındaki üçlü bir kompleksin oluşumudur. Askorbik asidin oksidasyon hızı;

askorbik aside, moleküler oksijene ve metal iyonuna göre birinci derecedendir. Askorbik asidin geçiş metali ve kompleksleriyle birinci oksidasyon adımı, askorbat radikalini oluşturur. Bu askorbat serbest radikali, diğer metal iyonuyla gerekli stokiyometrik karakteri vermek için reaksiyona girebilir. İşlem esnasında; geçiş metal iyonu hızla kendi kendine indirgenir. (Packer ve Fuchs, 1997)

Askorbik asidin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu birçok bozunma ürünü oluşmasına sebep olur. Askorbik asidin bozunma hızı; askorbik asit konsantrasyonu, sıcaklık, pH, ışık ve metal iyonları varlığına bağlıdır. Askorbik asidin sulu çözeltisi ısıtıldığı zaman oluşan başlıca ürünler; dehidroaskorbik asit, 2,3-diketogulonik asit, threonic asit ve oksalik asittir. (Packer ve Fuchs, 1997)

Metal iyonlarıyla etkileşimi: Askorbik asit, metal iyonları ve metal kompleksler tarafından oksitlenir ve metal iyonları indirgenir. (Seib ve Tolbert, 1989) Örneğin; Cu(II), Cu(I)'e, Fe (III), Fe(II)'e indirgenir. Cr(VI) askorbik asitle; Cr(V), Cr(IV) ve karbona dayanan radikal ürünler verir.

Askorbik asit 2- ve 3- hidroksil gruplarının iki oksijen atomları koordinasyonu ile kompleksler oluşturabilir.

Askorbik asit indirgenebilen birçok metal iyonları ile, örneğin Cu(II) ve Fe(III) gibi, kompleksler oluşturur. Metal ve askorbik asit molekülleri arasındaki bağlar, benzer şelat ligandlarıyla karşılaştırıldığında, beklenilenden daha zayıftır.

Bazı askorbik asit komplekslerinin kristalleri tamamen anaerobik koşullarda elde edilmiş, fakat bu komplekslerin yapıları tam olarak bilinmemektedir.

Absorpsiyon alanı: Ultraviyole absorpsiyonu pH ve çözücüye bağlıdır. Kuvvetli asit çözeltide askorbik asit, UV ışıktaki yaklaşık 245 nm.'de ($\epsilon = 11000$) absorpsiyon gösterir. Bu değer nötral çözeltide 265 nm'ye ($\epsilon = 17000$) kayar ve pH = 14'te yaklaşık 300 nm'dir. (Fung ve Luk, 1985)

Metanolde 244 nm, etanolde 245 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir.

IR spektrumu (KBr disk ile) : 3510, 3405, 3306 cm^{-1} alt bandı; 1755, 1670 cm^{-1} 'de C = O; 110,1025 cm^{-1} 'de C – O – C bandları görülür.

Oksidoredüksiyon potansiyeli; pH = 5 'te $E_0 = 0,127$ voltur. (The Merck Index, 1989)

2.1.3 Farmakolojik Etkisi

Besinlerdeki askorbik asit vücuda alındıktan birkaç saat sonra ince bağırsaktan kana emilir. 100 mg. ve daha az vitamin alındığında bunun %80-90'ının emildiği belirtilmiştir. Kandaki düzeyi kısa süre içinde artmaktadır kan dolaşımı ile dokulara taşınır ve fazlası idrar ile dışarı atılır. Gereğinden fazla alınan askorbik asidin fazlası monosakkaritlerde olduğu gibi karbondioksit ve suya okside olur. (Baysal, 1984)

Lökositlerin askorbik asit içeriğinin ölçülmesi, bu vitamin eksikliğinin teşhisi ve izlenmesi için test yöntemi olarak kullanılır. Kanda %0,01 kadar askorbik asit bulunur. Fazlasının toksik etkisi yoktur, ancak gastroentestinal sistem şikayetleri olanlarda mide ekşimesi ve benzeri sakıncaları olabilir. Vücuttan atılan vitaminin büyük bir kısmı askorbik asit şeklinde, az bir kısmı ise oksalata çevrilerek atılır. Daha az kısmı ise dehidroaskorbik asit şeklindedir. İhtiyaç fazlası C vitamini alındığında böbreklerden oksalat şeklinde atılırken Ca-oksalat tuzlarının teşekkülüne yol açabilir. Ayrıca bu vitaminin fazla alınması bazı ilaçların ve B₁₂ vitamininin absorpsiyonunu bozabilir. (Kayaalp, 1989)

Askorbik asidin vücutta bazı biyokimyasal işlevleri vardır. Askorbik asidin işlevleri olduğu düşünülen bazı reaksiyonlar aşağıda sıralanmıştır. (Ottaway, 1993)

- Hidrojen / elektron transferi – redoks sistemi olarak
- Kollajen sentezinde pirolin ve lizinin hidroksilasyonu
- Karnitin biyosentezi
- L-tirosin ve katekolamin oluşumu metabolizması
- İmmünolojik ve antibakteriyel aktivite
- Demir metabolizması, özellikle demir absorpsiyonu
- Prostaglandin sentezinin modifikasyonu
- Histamin birikiminin önlenmesi
- Serbest radikal zararına karşı koruma

Askorbik asidin bağ dokularından olan kollajen sentezinde görev aldığı bulunmuştur. Askorbik asit eksikliğinde, hücreler arasında kollajen iplikçiklerinin kaybolması, kanamalar ve kemik hasarı ile kendini gösteren skorbüt hastalığı görülür. Yaraların iyileşmesi gecikir, hastalıklara karşı direnç kırılır. Anemi gelişebilir. Skorbüt tedavi edilmediği takdirde ölüme kadar gidebilir. (Baysal,1984)

Askorbik asidin kan damarlarının kuvvetlenmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Vitamin yetersizliğinde kan damarlarının gücü azalmakta ve hafif darbelerde kanamalar

görülmektedir.

Enfeksiyonlar vücut doku ve sıvılarındaki askorbik asit miktarını azaltmaktadır. Enfeksiyonlarda beyaz kan hücrelerinde askorbid asit düzeyi düştüğünde bağışıklığın zayıfladığı sanılmaktadır. Normal askorbik asit gereksiniminin karşılanması ile dokulardaki miktarın yeterli düzeyde tutulabildiği rapor edilmiştir. Şiddetli enfeksiyon ve bakteri zehirlenmelerinde askorbik asit miktarının artırılması gerektiği düşünülmektedir. (Pauling, 1971)

Askorbik asidin steroid hormonlarının sentezinde de görev aldığı bildirilmiştir. Askorbik asit yetersizliğinde, adrenalin bezi büyüme göstermektedir. Askorbik asidin epinefrin ile yara ve iltihaplanmaya karşı etkinlik gösteren steroidlerin sentezinde rolü olduğu bildirilmiştir. (Baysal, 1984)

Askorbik asit diğer bazı besin öğelerinin vücutta kullanılması için de yardımcıdır. Demir, kalsiyum, B vitaminlerinden tiamin, riboflavin, folik asit, pantotenik asit, A ve E vitaminlerinin vücutta daha elverişli olarak kullanılmalarında etkili olduğu rapor edilmiştir. Bunun yanında askorbik asit alımının bağırsaklarda asiditeyi artırarak B₁₂ vitamininin emilimini azalttığı da bildirilmiştir. Askorbik asidin bu alandaki görevi oksidasyon redüksiyon olaylarındaki etkinliğindedir. Folik asidin etkin şekli olan tetrahidrofolik aside dönüşümü askorbik asidin yardımı ile olmaktadır. (Baysal, 1984)

Birleşmiş Milletler, FAO ve WHO teşkilatlarının ortak komisyonunun günlük C vitamini miktar olarak tavsiyeleri şöyledir:

- 12 yaşından küçükler 20 mg
- 12 yaş ve daha büyükler 30 mg
- Hamile kadınlar 50 mg
- Emziren kadınlar 50 mg

2.1.4 Doğadaki Besinlerde C Vitamini Oluşumu ve Kararlılığı

Askorbik asidin ilk olarak yiyecekte kullanılması önce bira için olmuştur, daha sonra ette koruyucu olarak kullanılmıştır. 1950'li yılların sonlarına yaklaşırken ekmek üretimi için kullanılan unlarda, hafif içkilerde ve şaraplarda kullanılmıştır. Ayrıca, özellikle meşrubatlarda antioksidan özelliğinden yararlanarak koruyucu olarak kullanılmıştır.

Besinlerde L-askorbik asit kolayca dehidro-L-askorbik aside yükseltgenir ve bu iki yapı besinlerde muhtemelen denge halinde bulunur. Taze gıdalarda indirgenmiş hali daha fazladır,

fakat pişirme, işleme ve depolama dehidro şeklinin oranını artırır. C vitamini doğada yaygın olarak bulunur. Sebzelerde, meyvelerde ve hayvanların karaciğer ve böbrek gibi organlarında önemli miktarlarda meydana gelir. Sütte ve diğer et çeşitlerinde çok az miktarda bulunur. Bitkiler L-askorbik asidi karbonhidratlardan hızlı bir şekilde sentezlerler. Bitkilerde C vitamini miktarı, bitkinin cinsine, olgunluğuna, yetiştiği yere, iklime, depolama ve taşıma koşullarına bağlı olarak değişir. Bol sulu meyveler önemli C vitamini kaynağı olup, en çok frenk üzümü, portakal, limon ve çilekte, bundan sonra diğer tüm meyvelerde bulunursa da elma, ananas, muz, kiraz ve erikte az bulunur. Karpuz C vitaminince fakirdir. (Ottaway, 1993)

Askorbik asit yaygın olarak alkolsüz içeceklerde, meyve suyunda, özellikle turunçgil sularında, üretim sırasında meydana gelen kayıpları gidermek için kullanılır.

Yiyecek endüstrisinde kullanılan toplam C vitamininin yaklaşık yarısı sentetik olarak üretilmektedir. Bunun yanında karşılaştırılamayacak kadar küçük olarak vitamin olarak ta kullanılır.

Yiyeceklerin işlenmesi ya da pişirilmesi sırasında C vitamini kaybı oldukça önemlidir. Sebze ve meyvelerin pişirilmesinden sonra veya sıcak olarak saklanması sırasında da büyük C vitamini kayıpları görülmüştür.

Sebzelerin işlenmesi sırasındaki C vitamini kayıpları uygulanan fiziksel işlemlere, oksijen etkisi altında kalan ürünün yüzey alanına bağlıdır.

2.1.5 Antioksidan Özelliği

Besin bileşenlerinin bir grubu olan vitaminler bekletildikleri zaman kantitatif olarak bozunmaya başlar. Vitamin içeriğindeki azalma aşağıda belirtilen çeşitli faktörlerden etkilenir.

1. Sıcaklık
2. Nem
3. Oksijen
4. Işık
5. pH
6. Oksitleyici ve redükleyici maddeler

7. Metal iyonları ile birlikte bulunması (örneğin demir, bakır)
8. Diğer vitaminlerle birlikteliği
9. Kükürt dioksit gibi diğer besin bileşenleri

Bu faktörlerden ilk dördü en önemlileridir.

Kayıplar, besin ve katkılarının hazırlanmasındaki işlemler, özellikle ısısal işlemler sırasında oluşabilmektedir. Vitaminlerin bozunmasını etkileyen faktörler ya vitaminlerin doğada oluşumu sırasında, ya da besinlere ilave edilen sentetik kaynaklardan meydana gelmektedir.

Vitaminler, besin maddelerinin üretim, depolama ve hazırlanması sırasında çok sayıda fiziksel ve kimyasal etkenlere maruz kalırlar.

C vitamininin dış etkenlere karşı duyarlılığı şöyledir; (Ottaway, 1993)

Isı	Oksijen	Işık	pH		
Kararsız	Kararsız	Kararsız	<7	7	>7
			Kararlı	Kararsız	Kararsız

Askorbik asidin özelliklerinden birisi ve en önemlisi de antioksidan olmasıdır. Antioksidan madde aktivasyon enerjisini kabul eder, fakat bu enerjiyi başka moleküllere aktarmazlar. Bu şekilde bir antioksidan molekülünün araya girmesiyle otokside olabilen maddenin bir çok molekülleri yükseltgenmekten kurtulurlar, yani yükseltgenme yavaşlamış olur.

Antioksidanların kendileri de genellikle yükseltgenebilen maddeler olup, zincirleme reaksiyonu koparmaları sırasında kendileri yükseltgenerek bozunurlar. Onun için antioksidanlar yalnız sınırlı bir zaman için yükseltgenebilen maddeyi bu olaydan koruyabilir ve tüm antioksidan molekülleri kaybolunca madde de hiç antioksidan yokmuş gibi yükseltgenmeye devam eder.

Antioksidanların etki mekanizması hakkında bu zincirleme reaksiyon teorisinden başka “seçimli yükseltgenme” teorisi vardır. Buna göre katılan maddeler, korumak istediği maddeden önce oksijeni tutarak onu bundan koruyabilir.

Askorbik asit ayrıca redoks özelliği olan bir maddedir.



Askorbat indirgen bir reaktif iken onun serbest radikali reaksiyona girmez, askorbik asit ve dehidroaskorbik aside dönüşür.



Askorbik asidin serbest radikallere karşı biyolojik koruma özelliği, radikallerle reaksiyona girmesi ve kendisinin oluşturduğu radikalın kararlı oluşundan kaynaklanmaktadır. Askorbik asit radikallerle çok hızlı bir şekilde reaksiyona girerek kendisi kararlı bir radikal oluşturur ve oluşan radikaller kendi ile reaksiyona girerler. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki, askorbat serbest radikali redoks tepkimeleri sonucunda tek üründür. Çalışmalar sonucunda askorbatın iyi bir redüktan olduğu ve onun serbest radikallerinin çok kararlı olduğu ve aynı zamanda toksik olmadığı anlaşılmıştır. Bu özelliği de antioksidan olmasını sağlamıştır.

Vitamin C antioksidan fonksiyonu nedeni ile bazı hormonların (adrenalin) oksidatif olarak bozunmalarına engel olur. Vücuttaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan veya dışarıdan sigara, alkol veya kirli hava vs. ile alınan zararlı maddeleri (serbest radikalleri) nötralize eder (etkisiz hale getirir). Besinlerin üretimindeki değişik ve yapay işlemler nedeniyle de vücuda serbest radikal alımı artmakta ve bunların reaksiyonu sonucu oluşan toksik (zehirli ve zararlı) maddeler vücutta birikir hale gelmektedir. Vücudumuzda biriken toksinleri atmak ve onların zararlı etkilerinden kurtulmak için antioksidan besinlerin alımını arttırmak gerekir. Böylece serbest radikallerin meydana getirdiği hücre tahribatı engellenmiş olur.

Serbest radikaller vücuttaki hücrelere saldırır ve tahrip eder. İlk saldırıda öncelikli olarak yeni bir serbest radikal oluşur ve kontrol edilemeyen zincirleme bir reaksiyon başlar.

Serbest radikaller, hücre duvarındaki yağlardan birine saldırdığında yağ molekülleri değişime uğrar. Hücre zarının yapısı ve fonksiyonları zarara uğrar, hücre zarı gıdaların oksijenin ve suyun uzun süreli olarak transferini yapamaz, harcanan ürünlerin atılmasını düzenleyemez.

Serbest radikallerin dokulardaki zararının, damar sertliği ve kalp hastalıklarının başlıca nedeni olduğu düşünülmektedir.

Serbest radikaller aynı zamanda hücrelerin genetik kodunu içinde taşıyan; hücrenin üretimini ve büyümesini sağlayan DNA'ya da etki eder. Hücrelerin genetik kodu değiştiğinde ölebilirler. Çünkü ona hücreden gelen mesajı uzun süreli olarak okuyamazlar. Aşırı hücre bölünmesine neden olabilirler. Kanserle sebep olabilir.

Askorbik asit kanseri önlemek için kullanıldığı gibi bu hastalığa yakalanmış hastalar için de tavsiye edilmektedir. 1930'lu yıllarda askorbik asidin bulunması ile bir çok klinik çalışmalar ve deneyler kanserle arasındaki bağlantıyı kurmuştur. Askorbik asidin kanser tedavisinde alınım miktarı için birçok tartışmalar olmuştur.

Kanser ve günlük terapiler ciddi biyokimyasal zararlar, kanserli vücuttaki askorbik asidi yok etmektedir. Kemoterapi esnasında hasta birçok toksik maddelerle karşı karşıyadır. Kanser hastası olan kişilerde günlük 4 g askorbik asidin olumlu etkisi görülmüştür.

1969 yılında, akciğer kanserine sebep olan sigara ve diğer etkenlerin günlük olarak alınan 1,5 g askorbik asit sayesinde önlenebildiği ileri sürülmüştür.

Askorbik asit, korunmuş etlerde ve bazı içme sularında bulunan kansere sebep olan maddeler N-nitrozo bileşiklerinin oluşumunu önlediği bulunmuştur.

Ayrıca kesildikten sonra hava etkisine bırakılan meyve ve sebzelerin normal renklerini bir süre için korumaları bu vitaminin antioksidan etkisinden ileri gelmektedir. C vitamininin bu özelliğinden faydalanılarak birçok maddenin bozunması önlenmiştir. (Ersöz, 2002)

2.1.6 Tanınma ve Miktar Tayini Yöntemleri

C vitamini basit ve karmaşık şekillerde prensip olarak aynı yöntemlerle tanınır. Belirlemede oksidoredüksiyon yöntemi veya karakteristik renklendirilmiş türevlerden yararlanılır. Kimyasal reaksiyonlar bütün endiol gruplarını kapsadığından askorbik aside özgü olmayıp çoğunlukla karbonil endiollerinin analizinde de uygulanır.

Askorbik asit ve dehidroaskorbik asidin yiyeceklerdeki ve biyolojik maddelerdeki tayininde avantajları, dezavantajları olan, değişik konsantrasyon düzeylerinde uygulanan birçok

yöntemler bulunmaktadır.

Askorbik asit içeren meyve sularının, sebzelerin, hayvansal ürünlerin çok kullanılması nedeni ile değişik analitik teknikler askorbik asit tayini için geliştirilmiştir. Bunlar, titrasyon, spektrofotometri (renkli reaktif ilave edilmiş veya edilmemiş), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), çeşitli elektroanalitik teknikler, enzimatik yöntemler ve birkaç tekniğin bir arada kullanıldığı yöntemlerdir. (Fung ve Luk, 1985)

Yöntemler dehidroaskorbik asit, hidroaskorbik asit ya da toplam askorbik asit miktarlarının ölçümüne dayanmaktadır. Analitik tayin yöntemleri vitaminin oksidasyon – redüksiyon özelliğine dayanmaktadır. Burada ya askorbik asidin kendisi ya da askorbik asidin yükseltgenmiş şekli olan dehidroaskorbik asit miktarı saptanır.

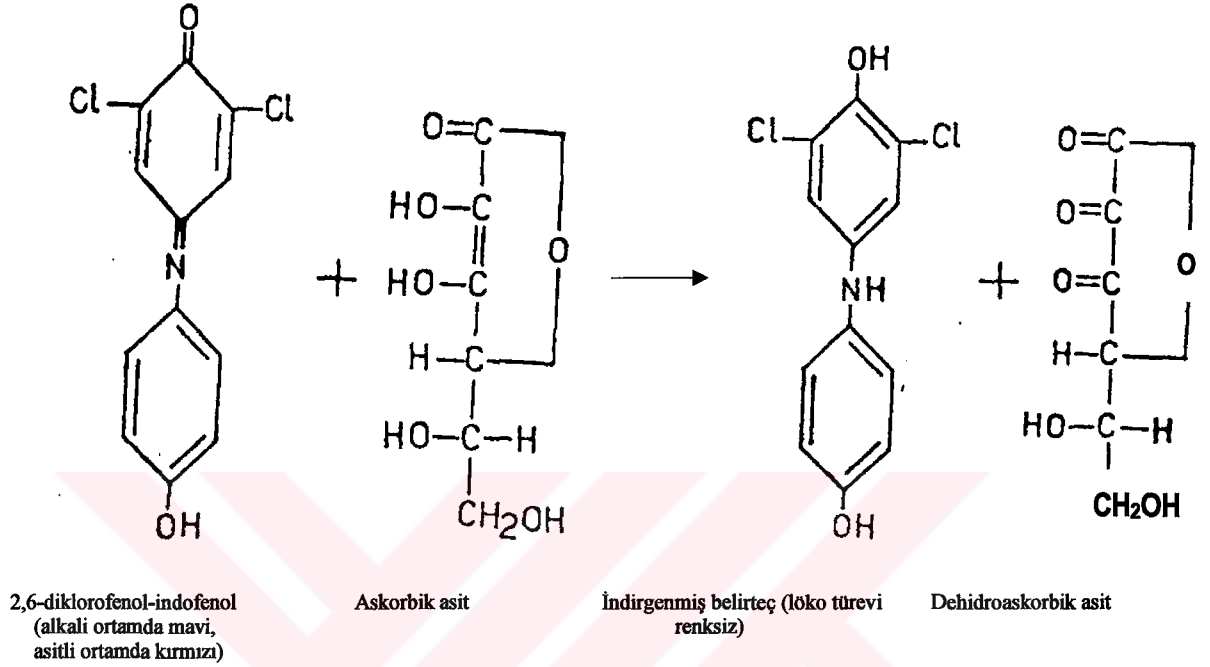
Askorbik asit tayini için düzenlenmiş kimyasal yöntemlerden biri titrasyondur. Titrasyon için kullanılan çeşitli reaktifler bulunmaktadır. Oksidometrik titrasyon da, en çok uygulanan indirgenme özelliğine dayanan 2,6-diklorofenol-indofenol çözeltisidir. Diğer, 2,4 dinitrofenilhidrazin ile kolorimetrik yöntemdir. Bu kolorimetrik yöntemde, askorbik asit dehidroaskorbik aside oksitlendikten sonra, dehidroaskorbik asit 2,4-dinitrofenilhidrazin ile bir hidrazon türevi oluşturur. Bu türev daha sonra, kolorimetrik olarak ölçülür. Diğer, 2,2 – dipiridil kolorimetrik yöntemdir. Bu yöntemin temeli Fe(III)'ü, Fe(II)'e indirgemesidir. Burada, Fe(II) ürünleri, 2,2' dipiridil ile bir kompleks oluşturur ve bu kompleks kolorimetrik olarak ölçülür. (Packer ve Fuchs, 1997)

Besinlerde ve meyve sularında ilk kez tayini 2,6-diklorofenol-indofenol ile titrimetrik olarak yapılmıştır. Yöntemin ilkesi, bir redoks indikatörü olan 2,6-DCPIP'nin indirgenmesi esasına dayanmaktadır. (Malclver, 1998) 2,6-DCPIP nötral ve alkali çözeltide mavi, asit çözeltide kırmızı, indirgenmiş şekli renksizdir. Askorbik asit, ayarlanmış bir 2,6-DCPIP çözeltisi ile asitli ortamda doğrudan doğruya titre edilir. Bu boyar madde aynı zamanda belirteç görevini görür. Bu reaksiyon sırasında 2,6-DCPIP renksiz löko türevine indirgenir, askorbik asit de dehidroaskorbik aside dönüşür. Bitiş noktasında indirgenmemiş boyar madde fazlası asitli çözeltide gül pembe renk verir.

Yöntem bugün için standart analiz yöntemi olmakla beraber bazı güçlüklerle karşılaşılır. Bu güçlükler, renkli örneklerdeki indikatör renginin dönüm noktasında kolay tespit edilememesi ve bazı örneklerde tayini etkileyen başka yükseltgen maddelerin bulunmasıdır. Ancak bu gibi durumlarda gerekli önlemler alınabilmektedir.

Ayrıca, 2,6-DCPIP'nin askorbik asitle verdiği pembe renkli kompleksin görünür bölgede, 520-540 nm'deki absorbansının kolorimetrik ölçümünden yararlanılarak miktar tayini yapılmaktadır.

2,6-DCPIP'nin askorbik asit ile reaksiyonu aşağıda görülmektedir. (Haddad, 1977)



Şekil 2.3 Askorbik asidin 2,6-diklorofenol-indofenol ile reaksiyonu

Askorbik asidin titrimetrik tayininde kullanılan diğer bir reaktif olan N-bromosüksinimid ile titrasyon sırasında askorbik asit, dehidroaskorbik aside yükseltgendikten sonra, bu arada NBS'in fazlasının ortamda bulunan potasyum iyodürden açığa çıkan iyodun nişasta ile mavi renk vermesine dayanır. (Haddad, 1977)

Florimetrik yöntem askorbik asidin floresans kompleks oluşumuyla tayinine dayanan spesifik bir yöntemdir. Askorbik asit kompleksinin floresansı spektrofotometrik olarak ölçülür. (Packer ve Fuchs, 1997)

Toplam C vitamini yani askorbik asit ve dehidroaskorbik asidin birlikte belirlenmesi için geliştirilmiş standart analiz yöntemidir. (Malclver, 1998) Önce askorbik asit uygun bir oksidasyon reaktifi ile dehidroaskorbik aside (DHAA) dönüştürülür. Bu yöntem, o-fenilendiaminin DHAA'daki cis hidroksil gruplarıyla birleşerek floresans kinoksalin türevi oluşturmasına dayanır. Örnekler metafosforik-asetik asit çözeltisiyle ekstrakte edilir, aktif kömür (NORİT) kullanılır ve askorbik asit dehidroaskorbik aside yükseltgenir, daha sonra

o-fenilendiamin katılarak renkli çözeltilerinin florimetrik ölçümü yapılır. Aynı anda aynı şekilde hazırlanan standartlarla karşılaştırılarak C vitamini miktarı belirlenir.

Elektroanalitik tekniklerden polarografik yöntem askorbik asit tayininde kullanılmaktadır. Askorbik asit, asidik ortamda ($\text{pH} = 2,5 - 6,0$) yarıdalga potansiyel aralığı $+170$ ile $+20$ mV arasında değişen sitrat tamponunda iyi tanımlanan anodik akım verir. Bu anodik akımın dalga yüksekliğinden konsantrasyonu bulunur. (Şahbaz ve Somer, 1992) Kolorimetride ve titrimetrik yöntemlere göre, polarografide örnek hazırlama oldukça basit olup, hazırlama ve ölçüm esnasında vitaminin oksidasyonu önlenmiş olur ve birkaç mL örnek yeterlidir. Spektrofotometrik ölçümlerdeki istenmeyen etkiler gösteren renkli ve özellikle suspense olmuş maddelerden etkilenmez.

2,6-DCPIP ile titrasyondaki renk değişimleri renkli çözeltilerde ve hızlı otomatik titrasyonlarda kullanılamaz. Böyle durumlarda standart kalomel elektrod ve platin elektrod kullanılarak 2,6-DCPIP çözeltisiyle potansiyometrik otomatik titrasyon yararlıdır. Önce bir baseline potansiyeli (en düşük mV) tayin edilir. DCPIP çözeltisi 30 s aralıklarla katılarak mV değerleriyle çizilen potansiyometrik eğrinin dönüm noktasından bulunan mL sarfiyattan askorbik asit miktarı bulunur. (Spaeth vd., 1962)

Askorbik asit ayrıca ince tabaka kromatografisi (TLC) ile ayrıldıktan sonra, tabakaların renklendirilmesi ve bunu takiben renkli lekelerin elüe edildikten sonra kolorimetrik olarak kantitatif tayinleri yapılabildiği gibi, doğrudan tabakadaki lekelerin intensitelerinin densitometre ile okunarak da tayinleri yapılabilmektedir. (Stahl, 1969)

UV, elektrokimyasal ve florimetrik dedektörlere ilâveten kütle spektrometresi de kullanılır. Kütle spektrometresi kullanılarak reaksiyon türevi kinetiğinden yararlanarak dehidroaskorbik asit ölçülür. Diğer kütle spektrometre metodu ise, izotop oran tekniğidir. Bu metodda, bilinen bir miktardaki C^{13} örneğe ilâve edilir ve örnekteki askorbik asit miktarı hesaplanır, bu sonuç ve ilâve edilen C^{13} miktarı karşılaştırılır. (Packer ve Fuchs, 1997)

Gelişen analiz yöntemleri ve enstrümental analizin yaygın olarak uygulanmaya başlamasıyla günümüzde yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC) gibi modern cihazlarla bu vitaminin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir. Biyolojik sıvı ve dokuların asit içeriğini ölçmek için elektrokimyasal dedektör uygundur. Bu askorbik asit oksidasyon ve redüksiyon özelliğine dayanarak geliştirilmiştir. Kromatografik sistemlerin çoğu askorbik asit ve dehidroaskorbik asidin olduğu kadar bunların izomer ve türevlerinin de simultane ölçülmesi için dizayn edilmiştir. Dehidroaskorbik asidi ölçmek için önce bir

indirgeme reaktifi ile askorbik aside indirgenir. Kromatografik ayırma ve elektrokimyasal dedektörlerin seçicilik, duyarlılığı nedeniyle bu yöntem UV dedektöründen daha büyük seçicilik ve duyarlılık sağlar. UV dedektör, farmasotik preperatlarda askorbik asit tayini için kullanılabilir. (Packer ve Fuchs, 1997)

Nelson 1973'te askorbik asidi diğer gıda katkı maddelerinden HPLC ile ayırmayı başarmıştır. Bu yöntemle pek çok çalışma yayınlanmıştır. Yayınlanan bazı çalışmalarda sadece askorbik asit belirlenirken, bazılarında ise askorbik asit ve dehidroaskorbik asit birlikte belirlenebilmektedir. Askorbik asidin güçlü bir UV absorbans bandı iyi bir duyarlılıkla kolayca belirlenirken, ancak dehidroaskorbik asidin çok zayıf bir UV absorbans bandı olması nedeniyle HPLC uygulanmadan önce askorbik aside indirgenmesi daha uygundur. (Ottaway, 1993)

Kromatografik yöntem pahalı araç, gereç gerektirmekte ve kullanılan kişi tarafından büyük dikkat istemektedir. Küçük endüstri laboratuvarlarında günde birkaç tane analiz yapıldığı için tercih edilmemektedir.

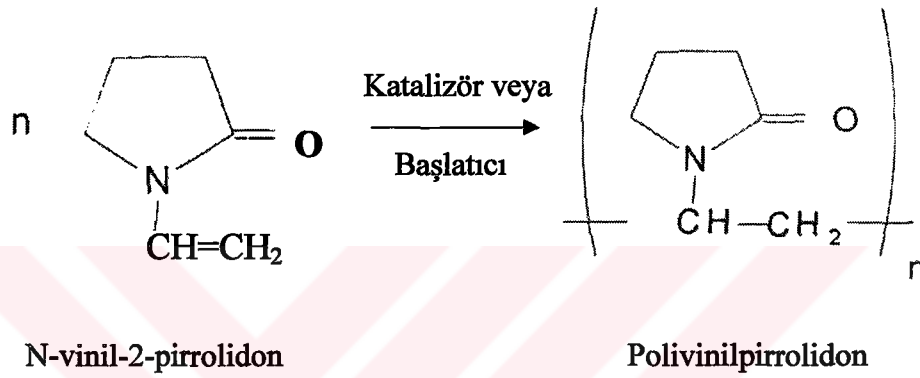
Spektrofotometrik yöntem ise aletsel bir metot olarak endüstri laboratuvarlarında askorbik asidin tayini için tercih edilmektedir. Çeşitli renk veren reaktifler kullanılmaktadır. Bunlar, amonyum molibdat, 2,4 – dinitrofenil – hidrazin, ortofenilendiamin ferrozin. Ortamda başka renkli madde mevcutsa girişim yapabilir ve oluşabilecek girişimleri bertaraf etmek için bir ön işlem gerekebilir. Direkt UV spektrofotometresi askorbik asit tayini için basit ve hızlı bir yöntemdir. (Lau vd., 1987)

2.2 Polivinilpirrolidon (PVP) (Mark ve Gaylord, 1971; Davidson, 1980)

Polivinilpirrolidon (PVP) alışılmadık kompleks ve kolloidal özelliklere sahip olan fizyolojik inert bir poliamiddir. PVP ABD’de çok değişik adlar altında sınıflandırılmış ve satılmaktadır; PVP, Plasdone, AT, Pregel ST, Kollidon ve Albigen A.

PVP ilk olarak 1930’larda Dr. W. Reppe tarafından Almanya’da geliştirildi ve II. Dünya Savaşı esnasında Almanlar tarafından kan plazmasını arttırıcı olarak kullanıldı.

PVP donma noktası $13,8^{\circ}\text{C}$ ve kaynama noktası 96°C olan renksiz bir likid olan N-vinil-2-pirrolidonun polimerizasyonu ile elde edilir. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 Polimerizasyon reaksiyonu

2.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

PVP, beyaz renkte akışkan bir toz veya sulu çözeltisi halinde bulunur. PVP’nin camsı geçiş sıcaklığı 175°C ’dir. Bu sıcaklık değeri az miktarda nem absorblanması ile şiddetle düşer.

PVP suda çözünebilir ve higroskopiktir. Dengedeyken olan su içeriği, nem oranına bağlı olarak yaklaşık relatif nemin üçte birine eşittir. Protein hidrasyonuna benzer şekilde her monomer birimi başına $\frac{1}{2}$ mol su bağlandığı bulunmuştur.

PVP, kimyasal modifikasyonlara karşı nispeten dirençli ve inert bir yapıya sahiptir. Kuru polimer, oda koşullarında saklandığında stabil halde bozunmadan kalır. Küflenmeden korunduğu takdirde, çözeltileri de stabildir. 150°C ’ye ısıtılmasıyla PVP, suda çözünmeyen çapraz bağlı şekline getirilebilir. PVP’nin diazo bileşikleri ya da oksidasyon reaktifleri (dikromatlar gibi) ile ışık etkisine bırakılması polimerin jele dönüşmesine yol açabilir.

PVP birçok madde ile kompleks verir, örneğin iyot ile. Bu kompleks iyodun kloroform ile ekstrakte edilemeyeceği ve iyodun kompleks üzerinde kayda değer bir buhar basıncı

olamayacağı derecede stabildir. Kompleks, iyodun germisidal özelliğini korur, fakat toksisitesini oldukça azaltır. PVP'nin sulu çözeltisine polibazik asitler ilâve edilmesiyle çözünmeyen kompleksler elde edilir. Örnek olarak, poliakrilik asit, tannik asit veya metil vinil eterin ve maleik asidin kopolimeri verilebilir. Spektral araştırmalar bunların proteinlerde gözlemlendiği gibi hidrojen bağlı kompleksler olduğunu göstermektedir.

İyot ve poliasitlere ek olarak, fenolik materyaller de PVP ile kompleks yapı oluşturular ve bu kompleksler genellikle suda çözünmezler. Bu tip komplekslerin stabilitesi, fenolik materyalin asitlik kuvvetine bağlıdır. PVP komplekslerinin; toksinlerin, ilaçların ve toksik kimyasalların toksisitesini düşürdüğü saptanmıştır. Bazı boyalar da PVP ile kuvvetli kompleksler verir. PVP'nin boya sökücü ajan olarak kullanılmasını sağlar.

Uyumlulukları: PVP, çözeltide yada film şeklinde çoğu inorganik tuz çözeltileri ile olduğu kadar, birçok doğal ve sentetik reçinelerle de uyumluluk gösterir.

2.2.2 Sağlık ve Güvenlik Faktörleri

Genel olarak, suda çözünen veya çözünmeyen inert büyük polimer molekülleri gibi polivinilpirrolidon da fizyolojik olarak oldukça inerttir. Yüksek molekül ağırlıklı olanları deri ve salgı bezi gibi çoğu vücut membranlarından geçemez. Vücuda dağıldığında istenmeyen vücut reaksiyonlarına girmez.

Akut Toksisitesi: PVP (K-30)'un akut oral lethal dozu, 24 saatte ağızdan bir defa alındığında (LD₀), 100 g/kg üzerinde olarak bildirilmiştir. Cildi ve gözü tahriş edici değildir, cilde hassasiyeti yoktur. Kozmetikte, göz ve cilt preparatlarında kullanılır. Karın boşluğu, kas içi, damar yolları için kullanımı kâbul edilmiştir, damar içi kullanımı plazma hacim artırıcı özelliğine dayanır.

Subakut ve Kronik: Ağız ve diğer yollarla verildiğinde metabolizması ile ilgili bir kanıt yoktur. İlaçlarda kullanımının yanı sıra besin katkısı olarak da kullanılmasında, PVP'nin sindirim sisteminde emilmediği görülmüştür.

Parenteral: 1940'ların başında PVP'nin parenteral etkileri üzerine incelemeler artmıştır. II. Dünya Savaşı sırasında Almanya'da insan plazması hacim genişleticisi olarak orijinal uygulamaları görülmüştür.

İnhalasyon: PVP'nin inhalasyon toksisitesi saç spreylerindeki kullanımından dolayı dikkati çekmiştir. Akciğerde depolandığı fikri düşünülmüş, ama akciğerlerde anormal bir durum gözlenmemiştir. Bunun için, hayvanlarda ve daha başka birçok materyal üzerinde denemeler

yapılmış fakat sonuç olarak net bir bilgi bulunamamıştır.

Polivinilpirrolidon ağızdan sindirimi, solunumu, enjekte edilmesi halinde toksik olmadığı gösterilmiştir. Tahriş edici, deriyi yorucu, duyarlılaştırıcı özelliği yoktur.

2.2.3 PVP'nin Uygulamaları

Film yapma ve yapıştırıcı özelliklerinden dolayı saç sprelerinde, yapıştırıcılarda ve taşbaskısı çözeltilerinde yararlanılmıştır. İlaç ve deterjan formülasyonlarında, kozmetik preperatlarında, polimerizasyon reçetelerinde ve pigmentlerde veya boya dispersiyonlarında koruyucu kolloid olarak kullanılır. Tekstil endüstrisi, bu boya dispers yeteneğini, sentetik fiberlerin boyanabilirliğini arttırmak için kullanır.

PVP iyot ile stabil bir kompleks verir. Suda çözünen kompleksler iyodun toksisitesini azaltırken, antiseptik özelliklerini muhafaza eder. Bu kullanımların çoğu için, PVP'nin fizyolojik olarak inertliği çok önemli bir özelliğidir. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin ışığında, PVP eczacılıkta, kozmetikte ve temizlik maddelerinde, tekstilde, kâğıtta, içeceklerde, deterjan ve sabunlarda, yapıştırıcılarda, polimerizasyon katkılarında v.b. önemli kullanım alanı bulmuştur.

Eczacılıkta kullanımı: Son derece düşük hayvan oral zehri ve çok yüksek parenteral öldürücü doz (LD₅₀) sebebiyle, PVP eczacılık endüstrisinde çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. PVP'nin farmasotikteki başlıca kullanımı eksipient (tabletlere güzel bir tat ve uygun bir şekil vermek için kullanılan madde) olarakır. PVP, Birleşik Devletler Farmakopesinde (XIX) "Povidon" ismi ile yer alır.

Sıkıştırılmış tablet olarak, başta Birleşik Devletlerde olmak üzere popülaritesi artmaya devam etmektedir. Dozaj şekli; dozajın doğruluğu, stabilite, uzun depolama ömrü, eczacı ve hastanın rahatlığı gibi önemli özellikler sunar.

Bir tablet farklı maddelerin harmanı olup, üretimin, paketlemenin, nakliyenin ve dağıtımın kötü şekillerine tahammül edebilecek kadar kuvvetli olmalıdır. Tablet stabil, son kullanıcıya ulaşınca kırılma, çatlama vb. durumlara uğramamış olmalıdır. Öte yandan, mideye girer girmez dağılmalı ve ilaç hızlıca salınmalıdır.

Her tablette anahtar unsur bağlayıcıdır (binder) ve tüm bileşeni bir arada tutar. PVP bu konudaki yararını göstermiştir. (Sıklıkla K-30 kullanılır.)

PVP granül haline getirilme ve tablet yapma şeklinde, 2 yol yardımıyla kullanıma sokulabilir.

Bağlayıcı (binder), tableti mideye ulaşınca kadar onu bir arada tutmalı ve sonra aktif materyalin salınımı için hızlıca çözünmeli ve ayrılıp, dağılmalıdır. PVP suda, alkolde ve birçok organik solventte çözünür.

Tabletin görünüşünü güzelleştirmek için, stabilite katkıda bulunmak ve kaplamak için sıklıkla kullanılır. PVP aynı zamanda ürünün raf ömrüne katkıda bulunur ve dağılım zamanını stabil tutar. Ayrıca, PVP ile çöktürüldüğünde suda çözünmeyen ilaçların çözünürlüğünün arttığı gözlenmiştir.

PVP, oral likid dozaj şekillerinde de özel bir kullanım alanına sahiptir. Bu gibi ürünlerde, PVP'nin mükemmel dağıtıcı özellikleri, üretimin tektip (uniform) olmasını ve stabil ürünlere ulaşmayı mümkün kılmıştır. PVP kristal teşekkülünü yavaşlatmak için de kullanılır, kalorisiz şeker (cyclamate) çözeltileri bunun için iyi bilinen bir örnektir.

PVP renklendirme maddelerinin tektip (uniform) bir dağılıma (dispersiyon) sahip olması ve topaklanmayı (aglomerizasyon) önleyerek veya çözelti şekillendirme ile stabil bir çözelti oluşumu için kullanılır.

Bazı formüllendiriciler PVP'yi uygun bir ağız tadı sağlamak için bir hidrokolloid olarak kullanılırlar. PVP'nin koyulaştırıcı etkisi, formülasyonlara estetiki çekici bir kıvam verir.

Tıpta kullanımı: PVP'nin tıpta ilk kullanımı 2. Dünya Savaşı esnasında kan plazması arttırıcı olarak kullanılmasıydı. İzotonik tuz çözeltisinde %3,5'luk PVP çözeltisinin, şok tedavisinde etkili olduğu bulunmuştur..

K-25 ile K-30 aralığındaki molekül ağırlığında olanlar bu kullanım için tercih edilir, çünkü bu şekilde etki, kolay şekilde elimine olan düşük molekül ağırlıklı olanlardan daha uzun sürer.

Kanın uzun süreli korunması amacıyla yürütülen bir projede (Office of Naval Research) PVP'nin uygun olduğu bulunmuştur. Kan ağırlığının yaklaşık %7'si oranında PVP baz alındığında, sıvı N₂ ile dondurma ve 10 yıla kadar belli olmayan saklama ve eritme sonrasında tüm kan hücrelerinin yaşama kabiliyetlerini %97'ye kadar koruyabildikleri gözlemlenmiştir.

PVP'nin toksisite azaltıcı, yokedicisi etkisi, yanıkların tedavisinde terapatik olarak kullanışlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, tetanoz toksini üzerinde yapılan çalışmalarla şayet, PVP, toksin dozunun 3 saati içinde vücuda verilirse yüksek iyileştirme etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

PVP, genelde suda çözünmeyen maddeleri, suda çözünür veya suda dağılır kıldığı

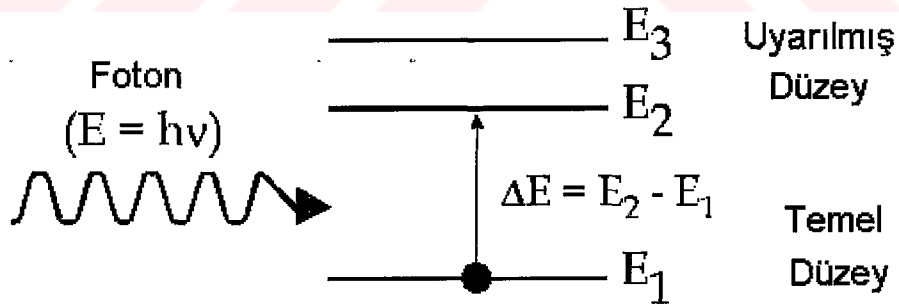
gözenmiştir, farmakolojik olarak aktif fakat suda çözünmeyen maddelerin PVP'nin sayesinde suda çözünürlüklerinin arttığı belirtilmiştir.

PVP'nin kompleksleşme yeteneği, önemli PVP-iyot kombinasyonlarının mikrobisit (dezenfektan, mikroorganizma öldürücü) olarak yararlı olmasını da kapsar, iyot, normal olarak suda çözünmez, kompleks formu çözünür.

İçecekler: PVP bira, şarap, sirke ve birçok sebze ve meyve sularında bulunan tannin olarak bilinen fenolik bileşiklerle, suda çözünmeyen kompleksler verir. Bu özellik biranın kolloidal stabilizasyonu, beyaz ve kırmızı şaraplar ile sirkedeki rengin stabilizasyonu için kullanılır.

2.3 Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi

Mor ötesi ışıması, dalga boyu 10 – 400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda x-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10 – 200 nm bölgesine uzak mor ötesi, 200–400 nm bölgesine mor ötesi (veya yakın mor ötesi) denir. 400 – 800 nm arası görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Uzak mor ötesi bölgesinde hava da soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbondioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışımasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir; bunun için uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi de denir. Diğer taraftan 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200 – 300 nm bölgesine kuvars bölgesi de denir.



Şekil 2.5 Elektronların geçiş düzeyleri

Şekil 2.5'de görüldüğü gibi temel enerji düzeyinden yani E_1 'den E_2 'ye elektronlar ancak moleküller fotonları soğursa ve fotonların enerjisi de $(E_2 - E_1)$ ise gerçekleşir. Yüksek enerjideki bu elektron uyarılmış olur ve bu düzeye de uyarılmış düzey denir. Uyarılmış düzeyde elektronların kalma süreleri çok kısadır. Örneğin 1-10 nanosaniye arasındadır. Çünkü yüksek enerji düzeyi enerji yönünden kararsızdır ve ekstra enerji ışık veya ısı emisyonu ile

kaybedilir. Fakat, her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme yüzeyleri karşılık geldiğinden, elektronik uyarma titreşme ve dönme uyarmasına da yol açar ve sonuçta ince bir mor ötesi soğurma çizgisi (piki) yerine geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir.

Absorpsiyon spektroskopisi, kantitatif analiz için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan birisidir. Spektrofotometrik ve fotometrik yöntemlerin önemli özellikleri şu hususları içerir:

1. Hem organik, hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik
2. 10^{-4} M'dan 10^{-5} M'a kadar değişen tipik duyarlılık değerleri
3. Orta derecede seçicilik
4. İyi bir doğruluk
5. Veri toplama kolaylığı ve elverişliliği

Bir maddenin absorpsiyon spektrumunu etkileyen başlıca değişkenler çözücünün cinsi, çözelti pH'si, sıcaklık, elektrolit derişimi ve bozucu maddelerin varlığıdır. Bu değişkenlerin etkileri bilinmelidir ve analiz koşulları öyle seçilmelidir ki absorbans bunların büyüklüklerindeki ufak ve kontrol edilmeyen değişmelerden ciddi olarak etkilenmesin. (Skoog vd., 1998)

2.3.1 Lambert – Beer Yasası

Işımanın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır.

Beer yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır. Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek ışımının soğurulan miktarı, çözeltinin derişimine ve çözeltide ışıma yolunun uzunluğuna bağlıdır.

$$A = -\log T = \log P_0 / P = \epsilon b c \quad (2.6)$$

P_0 = Gelen ışımının şiddeti

P = Çözeltilen çıkan ışımının şiddeti

A = Soğurganlık, ortamın absorpsansı

C = Çözeltinin molar derişimi (mol L^{-1})

b = Çözeltinin konduğu hücrenin kalınlığı (cm)

ϵ = Molar soğuruculuk, molar absorptivite ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Molar soğuruculuk, ϵ , belli bir bileşik için belli bir dalga boyunda sabittir ve bir soğurma bandında soğurma en yüksek değeri, λ_{maks} 'a karşılık ϵ_{maks} olarak verilir.

Geçirgenlik, T ; fotonlarla ışın absorplayan atom veya moleküller arasındaki etkileşimin sonucu olarak ışının gücü P_0 'dan P 'ye azalır. Ortam tarafından geçirilen ışının oranına geçirgenlik (T) adı verilir.

$$T = P / P_0 \quad (2.7)$$

Geçirgenlik, genellikle % olarak verilir :

$$\% T = (P / P_0) \times \%100 \quad (2.8)$$

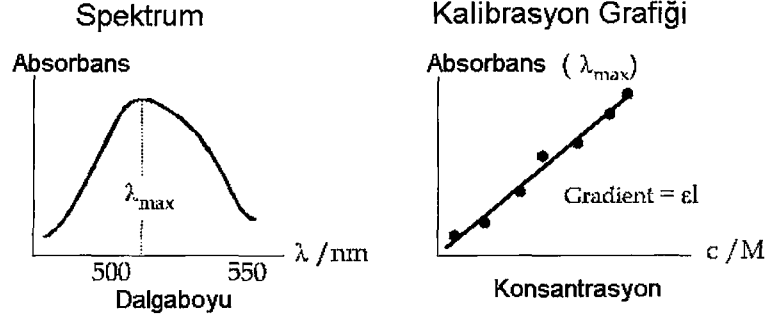
Absorbans A , aşağıdaki denklemle verilir :

$$A = -\log_{10} T = \log (P_0 / P) \quad (2.9)$$

Lambert – Beer yasası, pek çok madde için geniş bir derişim aralığında geçerlidir. Mor ötesi spektroskopisi ile kantitatif analiz yaparken, derişimi bilinmeyen maddenin şüpheli derişim aralığında hazırlanan, derişimi bilinen çözeltileri için çizilen Absorbans – Konsantrasyon (çalışma veya kalibrasyon) eğrisi dar bir derişim aralığında genellikle doğrusaldır. (Erdik, 1993; Skoog vd., 1998)

Nicel ölçümler Lambert-Beer yasası ile absorbans x konsantrasyon kalibrasyon grafiğinin kullanımını içerdiğinden doğrusal bir grafik elde edilmelidir.

En yüksek tepe noktası molar absorptivitenin en yüksek olduğu değeri gösterir ve dolayısıyla bu değerde analizin duyarlılığının bir göstergesidir. (Şekil2.6)



Şekil 2.6 UV Spektroskopinin spektrum ve kalibrasyon grafiği

2.4 Birinci Dereceden Reaksiyonlar

Başlangıç derişimi C_0 ile t anındaki derişimi de C ile gösterirsek 1. derece reaksiyon hızı aşağıdaki gibi yazılır:

$$R.H. = -dC / dt = kc \quad (2.10)$$

İntegre edilirse,

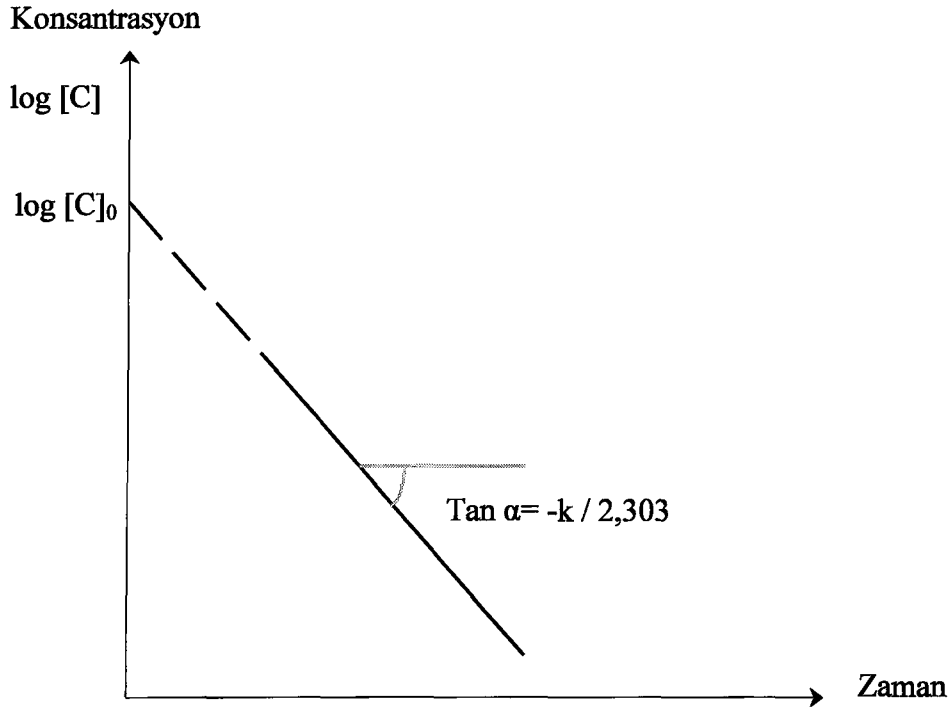
$$-dC / C = k.dt \quad (2.11)$$

$$\ln C = -kt + \text{sabit}$$

$t = 0$ iken $C = C_0$ olduğundan, $\text{sabit} = \ln C_0$ olur ve

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{2,303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad (2.12)$$

$$\log C = \log C_0 - \frac{kt}{2,303} \quad (2.13)$$



Şekil 2.7 Birinci dereceden bir reaksiyonda konsantrasyon – zaman grafiği

k'nın birimi

$$\text{mol.L}^{-1} / \text{zaman} = k \text{ (mol.L}^{-1}) \quad \text{olduğundan}$$

$$k : (\text{mol.L}^{-1}) / \text{zaman (mol.L}^{-1}) = 1 / \text{zaman} = \text{zaman}^{-1}$$

Burada k'nın birimi (zaman^{-1}) dir.

2.5 Viskozimetrik Yöntemle Polimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini

Bir polimer ile herhangi bir bileşik arasındaki en önemli fark, polimerin molekül ağırlığının tam olarak bulunamayışıdır. Polimerler en iyi molekül ağırlığı dağılımı ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı ortalamaları ile tanımlanırlar.

Suyu referans alan tüm çözeltilerin viskoziteleri aşağıdaki formüller yardımı ile bulunur.

$$\frac{\eta_{\text{çözelti}}}{\eta_{\text{su}}} = \frac{d_{\text{çözelti}}}{d_{\text{su}}} \times \frac{t_{\text{çözelti}}}{t_{\text{su}}} \quad (2.14)$$

Buradan yararlanarak her bir çözeltinin spesifik viskozitesi aşağıdaki formül yardımı ile bulunur.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.15)$$

η : Çözeltinin viskozitesi

η_0 : Çözücünün viskozitesi

η_{sp} : spesifik viskozite

Grafiğin ordinatına η_{sp}/C değerlerini, absise de konsantrasyon değerlerini yerleştirilir. Ele geçen doğrunun ordinatı kestiği yer intrinsik viskoziteyi $[\eta]$ verir. Bulunan $[\eta]$ değeri Mark-Hauwink denkleminde yerine koyularak polimerin molekül ağırlığı hesaplanır.

$$[\eta] = K \times M^a \quad \text{Mark – Hauwink denklemi} \quad (2.16)$$

a ve K polimer-çözücü sistemi sabitleridir.

2.6 Daha Önceki Çalışmalar

Eser miktardaki ağır metal iyonları, askorbik asidin bozunmasında katalizör olarak etki eder. Askorbik asidin farmasötik çözeltilerinin stabilitesi üzerinde yapılan çalışmalar metal iyonlarının etkinlik sırasının $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ şeklinde olduğunu göstermiştir. Bir Cu^{2+} askorbat kompleksi, askorbik asidin bakır (II) iyonları varlığında yükseltgenme ara ürünü olarak belirlenmiştir.

Model sistemler üzerine yapılan başka bir çalışmada, 0,85 ppm gibi düşük bakır iyonu seviyelerinin oksidasyonunu katalizlemek için yeterli olduğunu ve reaksiyon hızının yaklaşık olarak bakır konsantrasyonunun karekökü ile orantılı olduğunu göstermiştir. Etilendiamin tetra-asetatın (EDTA) askorbik asidin yükseltgenmesini azaltmada önemli etkisinin olduğu görülmüştür. Bir çeşit siyah frenk üzümü suyundaki C vitamininin yükseltgenmesini engellemek için gerekli uygun EDTA konsantrasyonunun $[\text{Cu} + \text{Fe}]$ konsantrasyonuna oranı yaklaşık 2,3'tür. Ancak pek çok ülkede EDTA'nın meyve sularına katılmasına izin verilmemektedir. Bir aminoasit sistein'in de askorbik asit oksidasyonunu engellemede etkili olduğu bulunmuştur. Cu ve Fe iyonlarının askorbik asidin metal katalizli oksidasyonunda önemli bir rol oynaması nedeniyle, proseste kullanılan aletlerin seçimi yiyecek ve içecek ürünlerindeki C vitamini kararlılığı üzerinde etkilidir. Ürünün bronz, pirinç, soğuk işlenmiş çelik veya demir yüzeyler ya da aletlerle teması önlenmeli, yalnızca paslanmaz çelik, alüminyum ya da plastik kullanılmalıdır. (Ottaway, 1993)

Askorbik asidin bakır(II) iyonu katalizli, oksijensiz ortam ve tampon kullanılmadan, 35°C'de

yapılan kinetik çalışmada bakır(II) iyonunun katalitik etkisini şu sıraya göre gözlemlemiştir; $\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \sim \text{CuSO}_4$. Bu çalışmada iyonik şiddet dikkate alınmamıştır. (Ottaway, 1993)

L-askorbik asidin oksidasyonu L-dehidroaskorbik asit verir. Bu reaksiyon çeşitli oksidan reaktifler kullanılarak incelenmiştir; O_2 , Ti^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$, Ni^{2+} ve Fe^{3+} (Martinez vd., 1984)

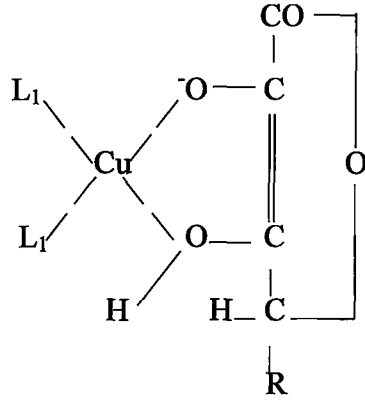
Değişik pH, Cu^{2+} iyonu konsantrasyonu, oksijen basıncı ve sıcaklıklar kullanılarak reaksiyon hızına etkileri incelenmiştir. Monodehidroaskorbat radikalinin ($\text{HA}\cdot$) oluşumu için iki basamak ileri sürülmüştür.

Bunlar;

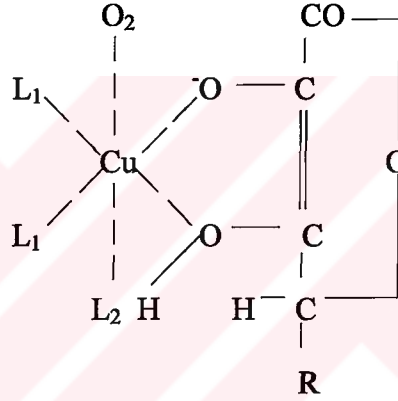


Son ürün dehidroaskorbik asit oluşumunda $\text{HA}\cdot$ ve $\text{A}^{\cdot-}$ den oluştuğu düşünülmüştür. Son ürünlerden biri olan H_2O_2 de çok hızlı bir şekilde askorbik asitle reaksiyona girip dehidroaskorbik asit oluşturduğu ileri sürülmüştür. (Ogatta vd., 1968) Aynı çalışmada, tamponsuz ortamda askorbik asidin oksidasyon hızını, askorbik asit konsantrasyonuna göre incelemiş ve çözeltiden oksijen geçirme miktarının, karıştırmanın az olduğu durumda, askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olmadığını belirtmiştir. Yeterli miktarda oksijen geçişi karıştırma ile sağlandığı zaman, hızın askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olduğunu da söylemiştir. Askorbik asidin bakır iyonu ortamında ve oksijensiz ortamda, elektron askorbat iyonundan Cu(II) 'ye verilmektedir. Aslında bakır (II) iyonu ile divalent askorbat iyonu (A^{2-}) arasında elektron transferi daha kolay olabilir fakat dissosyasyon sabitlerine bakıldığında zaman $k_1 = 4 \cdot 10^{-5}$ ve $k_2 = 10^{-12}$ 'dir. A^{2-} iyonu konsantrasyonunun pH = 3'te oldukça küçük olduğu görülmüştür.

($\text{HA}\cdot$) elektronunu Cu(II) iyonuna vermekte ve şu muhtemel komplekslerin oluştuğunu önermiştir.(Ogatta, 1968)



Şekil 2.8 $[HA Cu(II)]^-$ kompleks (Ogatta, 1968)



Şekil 2.9 $[HA Cu(II)O_2]^-$ kompleks (Ogatta, 1968)

Alkolsüz içecekler ve meyve sularında (Fung ve Luk, 1985; Lau vd., 1986) ve farmasotik preparatlarda (Lau vd., 1987) C vitamini tayini için, background absorpsiyonu düzeltmesi ile bazı problemleri çözüp doğrudan ultraviyole spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir.

İmer vd. (1987) askorbik asidin oda sıcaklığında bozunmasını ve bozunmaya $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $SnCl_2$ ve Na_2SO_3 tuzlarının etkisini asetat tamponu ile $pH = 4,45$ 'te polarografik olarak incelemişler, Al^{3+} , Sn^{2+} , Na_2SO_3 'ün bozunma üzerine önemli etkileri bulunmadığını ve Cu^{2+} 'nin katalitik etkisinin Cu^{2+} konsantrasyonu ile doğrusal arttığını belirtmişlerdir.

Bir başka çalışmada, askorbik asit çözeltisinin oksijen ile doyurulduğu zaman reaksiyonun birinci dereceden, oksijenin yetersiz olduğu zaman ise ikinci dereceden olduğunu belirtmişlerdir. 1972 yılında, Blaug ve Hajratwala çalışmalarında oksijen konsantrasyonunu sabit tuttukları zaman, askorbik asit konsantrasyonunu arttırmalarına rağmen oksidasyon

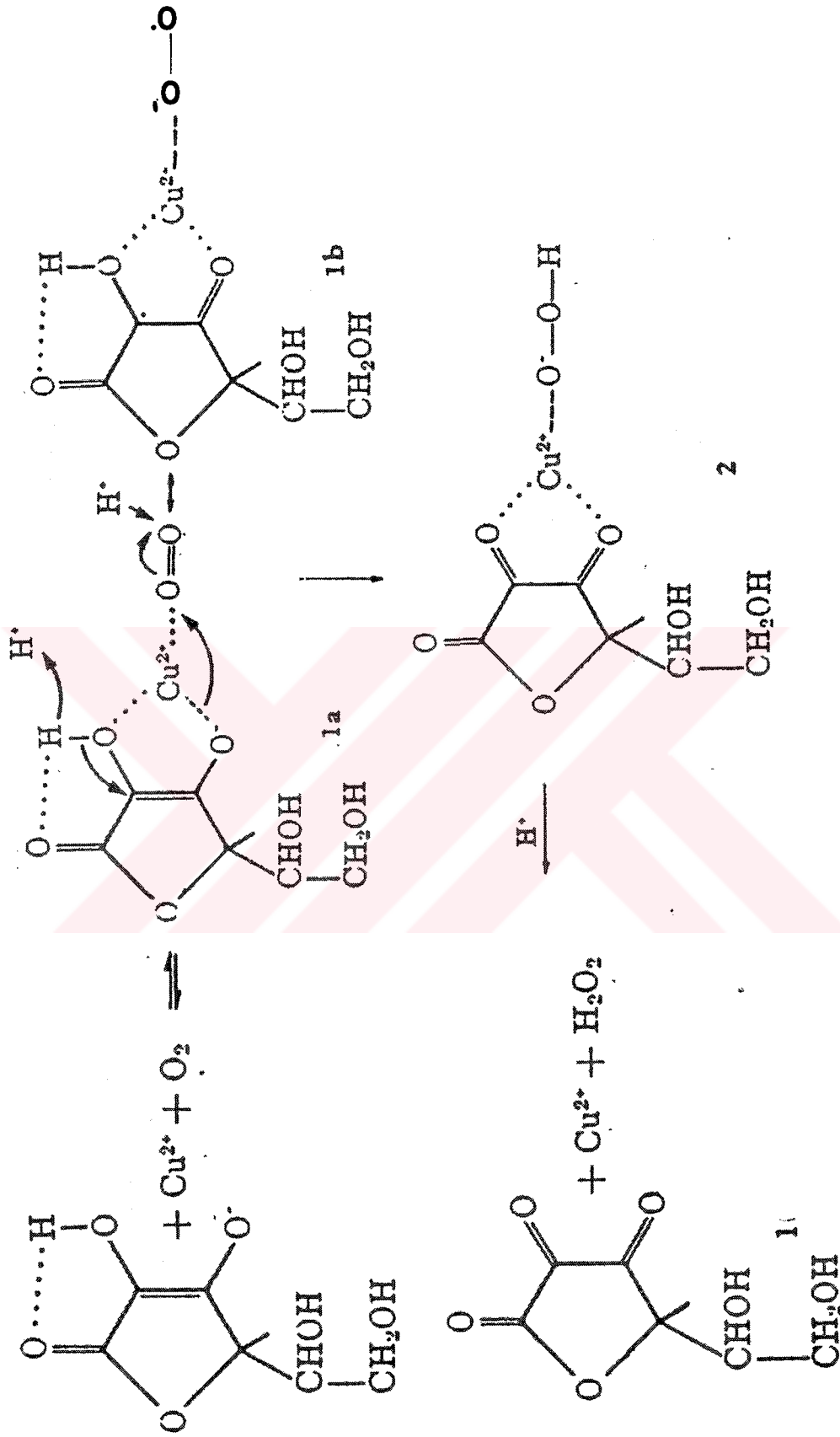
hızının artmadığını görmüşler ve yüksek askorbik asit konsantrasyonlarında, oksijenin sınırlayıcı olduğunu belirtmişlerdir. Daha sonra askorbik asit otoksidasyon kinetiğinin çözünmüş oksijen konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. (Eison vd., 1982)

Khan ve Martell (1967 a, b) askorbik asidin moleküler oksijen ile oksidasyonunu bakır ve demir iyonu katalizli ve bakır ve demir çelatları katalizli olarak 25 ve 0,4°C'de incelemişlerdir. Bakır ve demir katalizli oksidasyonun moleküler oksijene göre birinci derece olduğunu, katalizli ve katalizsiz reaksiyonların mekanistik içeriğini tartışmışlardır. Metal şelat bileşiklerinin pH=2,25 – 3,45 aralığında hidroliz olmuş ve polimer şekillerinin katalitik katkılarının ihmal edilebilir olduğunu bulmuşlardır. Bakır ve demir şelatlarının katalitik aktivitelerinin oksijen konsantrasyonundan bağımsız olduklarını ve metal şelat bileşikleri kararlılığı ile katalitik aktivitelerinin arasında lineer bağıntı olduğunu belirtmişlerdir.

Askorbik asidin metal iyonu katalizli otoksidasyonu için askorbat – metal iyonu – dioksijen ara üçlü kompleksinin oluşumu için Şekil 2.10'da gösterilen mekanizmayı önermişlerdir. Bu incelemede ara dioksijen kompleksinde metal iyonu ile dioksijen arasındaki bağlanma çok zayıf olduğundan 1a ve 1b'deki rezonans şekli ile gösterilebileceği belirtilmiştir. Hız tayin eden elektron aktarma basamağı “2” ile gösterilmiştir. Bu Cu(II) kompleksi zayıfça koordine edilmiş dehidroaskorbik asit ve çok kuvvetli koordine edilmiş hidroperoksit içermektedir. Bu kompleks, serbest metal iyonu, hidrojen peroksit ve oksidasyon ürününe hızlı olarak ayrılır. (Seib ve Tolbert, 1989)

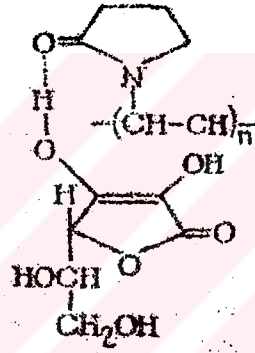
Ersöz (2002), askorbik asidin Cu(II) katalizli oksidasyonuna pH'nın, Cu(II) iyonu konsantrasyonunun, H₂A konsantrasyonunun etkilerini asetat ve sitrat tamponlu çözeltilerde çalışmıştır.

İmer vd. (2003), askorbik asidin Cu(II) iyonu katalizli oksidasyonunda tamponların rolünü incelemişlerdir. Çeşitli tamponlarda reaksiyon hızlarındaki farklılıkların Cu(II) iyonu ile değişik tampon tuzları arasındaki kompleks yeteneğinin farklı olmasından ileri geldiğini belirtmişlerdir. Asetat tamponunda spesifik hız sabitlerinin pH 3,2 – 6,0 arasında pH ile ne şekilde arttığını göstermişlerdir.



Şekil 2.10 Askorbik asidin metal iyonu katalizli oksidasyonu (Seib ve Tolbert, 1989)

PVP'nin ilaç maddeleriyle oluşturduğu kompleksler tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunu gösteren bir çalışmada; Melenteva vd. (1993) askorbik asidin; piridoksin, nikotinamid, polivinilpirrolidon ile ayrıca polivinilpirrolidon ile piridoksinin bir kompleksinin sentezini rapor etmişlerdir. Yine bu çalışmada askorbik asidin piridoksin ve nikotinamid ile komplekslerinde hidrojen bağının askorbik asidin 3-OH grubu ile heterosiklik N arasında yer aldığını, oysa askorbik asit ve piridoksinin polivinilpirrolidon ile komplekslerinde polivinilpirrolidonun CO-grubu ve askorbik asidin ve piridoksinin OH-grupları arasında H bağı oluşumunu göstermişlerdir. Askorbik asidin, piridoksin, nikotinamid ve PVP ile oluşturduğu bu komplekslerin hepsini uygun hammaddenin etil alkolde ısıtılması ve vakumda alkolün uzaklaştırılmasıyla elde etmişlerdir. Askorbik asidin, piridoksin ve nikotinamidle komplekslerinin suda ve alkolde dayanıklı; PVP ile olanın ise az dayanıklı olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.11 Askorbik Asit ile PVP arasındaki kompleksin yapısı

Liu vd. (2000) yaptıkları çalışmada, PVP ve metal katyonları arasındaki etkileşimi; saf etanol ve suda oda sıcaklığında incelediler. PVP ve PVP ile oluşan $PVP-M^{n+}$ ($M^{n+} = Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) komplekslerinin UV-VIS ve IR spektrumlarını gösterdiler. Elde edilen sonuçlar ışığında, PVP ve PVP ile oluşan komplekslerin kararsız kompleksler olduğunu belirttiler. Bu komplekslerin Miller-Dorough metoduna dayanarak belirttikleri $PVP-Fe^{3+}$ ve $PVP-Co^{2+}$ kararlılık sabitleri sırasıyla; 10 ve 0,6'dan düşüktür. $PVP-Ni^{2+}$ kompleksinin kararlılık sabiti ise bunlardan da düşüktür. PVP'nin metal katyonlarıyla koordinasyonu zayıftır.

Bae vd. (2001) yaptıkları bir çalışmada PVP ve H_2A 'nın esmerleşme inhibitörü olarak etkisini incelemişlerdir. Nonenzimik ve enzimik esmerleşme faktörlerinin elma suyunda 90 gün süreyle gözlemini yapmışlardır. PVP'nin elma sularının esmerleşmesini inhibe ettiğini bildirmişlerdir.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Maddeler

Askorbik Asit

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Asetik Asit

Sodyum Asetat

KNO_3

Bu kimyasal maddeler analitik saflıkta E.Merck Darmstadt firmasının ürünüdür.

PVP (K-25), PVP (K-30) ve PVP (K-90) kodlu üç değişik polivinilpirrolidon

Polivinilpirrolidon maddeleri BASF firmasının ürünüdür.

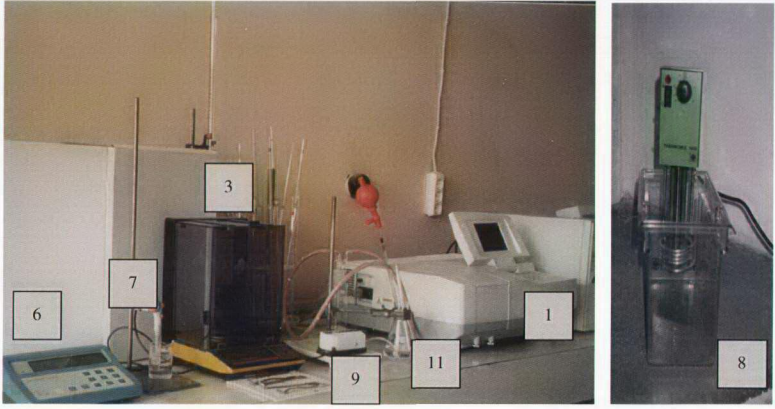
Standart Tampon Çözeltiler

pH 4,00 Biftalat tamponu Metrohm firması ürünü

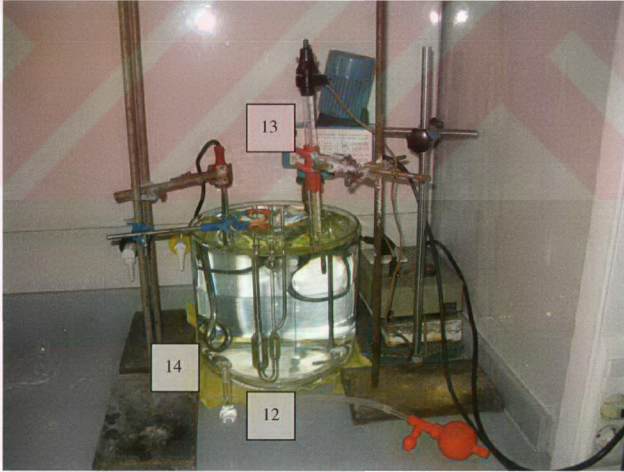
pH 7,00 Fosfat tamponu Metrohm firması ürünü

3.2 Araç ve Gereçler

1. Spektrofotometre SHIMADZU UV-1601 (UV – Visible)
2. 1 cm’lik Kuvartz Küvetler 1.000 cm Işık Yolu –10x10x15 mm
3. Analitik Terazı SARTORIUS A 2005 (0,0001 g)
4. Yazıcı EPSON LX-300 PRINTER
5. Su Arıtma Cihazı FISTREEM-CALYPSO
6. pH-metre SCHOTT CG 841
7. Cam Elektrot SCHOTT - GERATE N2042A
8. Termostat Sistem THERMOMIX 1419 B BRAUN Model
9. Hava Pompası RAMBO EP - 3500 Hi - Tec and Stil / Powerful Air Pump
10. Kronometre
11. Reaksiyon Kabı
12. Ubbelohde viskozimetresi
13. Kontak termometre
14. Spiralli ısıtıcı



Şekil 3.1 Deney düzeneği



Şekil 3.2 Viskozimetre düzeneği

3.3 Çözeltiler

Askorbik Asit Stok Çözeltisi (1000 $\mu\text{g. mL}^{-1}$)

Askorbik asitten 100 mg tartılıp 100 mL hacimli balon jojede destile su ile çözülüp, gerekli hacme tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 1 mL'si 1 ppm'e karşılık gelmektedir. Askorbik asit stok çözeltisi her gün taze hazırlanarak ışıktan korunmuştur.

Çalışılan çözeltiler bu ana stok çözeltilerden uygun hacimlerde alınıp, seyreltilerek aşağıdaki konsantrasyonlarda çalışılmıştır.

Askorbik Asit Konsantrasyonu (M)

$$2,835 \times 10^{-5}$$

$$5,675 \times 10^{-5}$$

$$8,505 \times 10^{-5}$$

$$11,35 \times 10^{-5}$$

Bakır Nitrat Stok Çözeltisi (1 mL = 1 ppm Cu^{2+} ; $1,57 \times 10^{-4}$ mol/L)

0,3802 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ tuzundan tartılıp 100 mL hacimli balon jojede suda çözülmüştür. Denemelerde Cu^{2+} konsantrasyonu bu çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak $1,57 \times 10^{-7}$ M olarak çalışılmıştır.

Polivinilpirrolidon Stok Çözeltisi

Polivinilpirrolidonun PVP (K-25), PVP (K-30) ve PVP (K-90) kodlu örneklerinden ağırlıkça 2 g/100 mL konsantrasyonundan stok çözeltiler taze hazırlandı. Çalışmada stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak ağırlıkça 0,2 g/100 mL ve 0,4 g/100 mL çözeltiler kullanıldı.

3.4 Tampon Çözelti (Asetat Tamponu (pH = 3,3 - 6,0))

Aşağıdaki tamponlar kullanılmıştır:

pH = 3,3; Litresinde 1,23 g sodyum asetat ve 30 mL glasiyal asetik asit

pH = 4,5; Litresinde 16,41 g sodyum asetat ve 22 mL glasiyal asetik asit

pH = 6,0; Litresinde 39,38 g sodyum asetat ve 1,6 mL glasiyal asetik asit

3.5 Yöntem

3.5.1 Kalibrasyon Grafiğinin Hazırlanması

Çalışma çözeltileri stok askorbik asit çözeltisinden belirli hacimlerde (0,5-2,0 mL) alınarak, 40 mL tampon ve 1,01 g KNO_3 içeren 100 mL balon jojelerde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin absorbanları askorbik asit içermeyen referans çözeltiye karşı ölçülmüştür.

Bu çalışma asetat tamponu için değişik pH'lerde yapılmış ve maksimum dalga boyları ve absorbanları bulunmuştur.

3.5.2 Örneklerin Hazırlanması

1. Aşama: 1,01 g KNO_3 , 40 mL tampon çözeltisi içeren 100 mL'lik balon jöyeye çalışılacak olan stok PVP çözeltisinden 10 veya 20 mL. ilâve edildi. Sonra, çalışılacak konsantrasyonu elde edilecek şekilde stok askorbik asit çözeltisinden (0,5-2,0 mL) hızla ilâve edildikten sonra zamanlama başlatıldı. Örnek çözelti, sıcaklığı 25°C 'de bulunan erlenmayere alındı. Reaksiyon süresince çözeltiden hava oksijeni geçirildi. Belli zaman aralıklarında (yaklaşık 10 dakika) reaksiyon karışımından ikişer mL'lik çözeltiler alınarak absorbanları ölçüldü. Askorbik asit konsantrasyonundaki değişimler direkt UV spektrofotometrik olarak izlendi. (Fung, 1987)

2. Aşama: Yukarıdaki deney düzeneği aynen kullanılarak bu aşamada Cu^{2+} konsantrasyonu $1,57 \times 10^{-7}$ M olacak şekilde ortama Cu^{2+} iyonu ilâve edilerek deneyler tekrarlandı. İzlenen her reaksiyon periyodu (60 dak) sonunda çalışma çözeltisinin pH değerleri yeniden ölçülerek kontrol edildi.

Polivinilpirrolidon örneklerinin viskozimetri ile molekül ağırlığı tayini:

Başlangıç konsantrasyonu için polivinilpirrolidonun PVP (K-25), PVP (K-30), PVP (K-90) kodlu örneklerinden ağırlıkça 0,5 g/25 mL konsantrasyonunda stok çözeltiler taze hazırlandı. Bu hazırlanan çözeltiler 25°C su banyosunda bulunan Ubbelohde viskozimetresine konularak akma zamanı kronometre ile ölçüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı ve sonuçların ortalaması doğru değer olarak kâbul edildi. Bu işlemde sonra çözeltilerin üzerine 1'er mL.'lik su ilâve edilerek çözeltinin seyrelmesi ile oluşan viskozimetrik değişiklikler gözlemlendi. Bu çözelti toplam 5 defa seyreltilti.

Çözeltileri hazırladığımız saf suyun akma zamanı da 25°C su banyosunda bulunan Ubbelohde viskozimetresi ile ölçüldü.

3.5.3 Kinetik Ölçümler

Kinetik işlemlerde aktivite katsayılarını sabit tutmak için, iyonik şiddet $I=0,1$ M olacak şekilde KNO_3 ile ayarlandı. Reaksiyon süresince akış hızı 60 L/saat olan hava geçirildi. Hava akımı önce bir su dolu yıkama şişesinden geçirilerek su buharıyla doyuruldu. Reaksiyon hızı, oksijenin çözünme hızına göre düşük olduğu için reaksiyon çözeltisinin oksijenle doyurulmuş olduğu kabul edildi.

Bütün deneyler $25^{\circ}C$ 'de ve sıcaklığı kontrol edilen ($\pm 0,5^{\circ}C$) termostat sistemi içinde gerçekleşti.

4. SONUÇLAR

4.1 Spektral Ölçümler

Askorbik asidin konsantrasyonuna göre, farklı pH'lerdeki asetat tamponlarındaki absorptans değeri Çizelge 4.1'de verilmiştir. λ_{maks} değeri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Burada $8,505 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonundaki H_2A için pH'ya bağı olarak absorptansların artışı görülmektedir.

Askorbik asidin düşük pH'deki çözeltisinde dissosiyasyon olmamış şeklinin daha fazla bulunması beklenir oysa yüksek pH'deki çözeltisinde tamamen dissosiyasyon olur. H_2A 'nın dissosiyasyon olmamış şekli için λ_{maks} 245 nm'de, dissosiyasyon olmuş şeklinin λ_{maks} 'ı 265 nm'dedir. (Fung, 1985)

4.2 Teorik Yaklaşım

Askorbik asidin pK_a değeri 4,1 ve 11,79'dur. (Weast, 1982) Dissosiyasyon olmamış (H_2A) ve monoiyonik HA^- şekilleri pH 3,3 ile 6,0 aralığındaki çözeltide bulunan başlıca türlerdir. Bakır, inorganik anyonlar arasında nitrat ile daha az stabil kompleks verdiği için $Cu(NO_3)_2$ katalizör olarak kullanılmıştır. Sülfat ve klorür bakır ile daha stabil kompleksler oluşturur, bunların hepsi de nispeten zayıftır.

H_2A oldukça fazla miktarda oksijen ile (doymunluk hali) bakır katalizli oksidasyonu birinci derece kinetiğini izler. (Khan ve Martell, 1967 a,b; Ogatta vd., 1968)

Reaksiyon hızı şöyle ifade edilir;

$$\frac{d [H_2A]}{dt} = k [H_2A] \quad (4.1)$$

Burada; $[H_2A]$ = Askorbik asit konsantrasyonu ($mol \cdot L^{-1}$)

t = Reaksiyon süresi (dak)

k = Birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})

Askorbik asidin UV ışını absorpladığı dalga boylarında yapılan absorptans ölçümlerinden LogAbs'nın zamana karşı çizilen grafiği bir doğru verdiğinden:

Eğim; $-k / 2,303$ 'e eşittir.

4.3 PVP Örneklerinin Molekül Ağırlığı

BASF firmasından alınan PVP (K-25), PVP (K-30), PVP (K-90) kodlu örneklerin molekül ağırlıklarının kontrol edilmesi amacıyla viskozite ortalama molekül ağırlıkları ($\overline{M}_v$) tayin edildi. Bu amaçla, (2.16)'daki denklemde belirtilen α ve K sabitleri Polymer Handbook'tan sağlandı. (Brandrup ve Immergut, 1989)

Molekül ağırlığı 40.000'den az olan polimerlerde $\alpha = 0,85$; $K = 4,1 \times 10^{-3}$ mL/g

Molekül ağırlığı 40.00 – 100.000 olan polimerlerde $\alpha = 0,55$; $K = 67,6 \times 10^{-3}$ mL/g kullanılır.

Ubbelohde viskozimetresi ve saf su kullanılarak, 25°C'de seyreltik PVP örneklerinin $\overline{M}_v$ 'leri belirlendi. Bu çalışmaların verileri aşağıda belirtilmektedir.

PVP (K-25) için:

<u>PVP konsantrasyonu (M)</u>	<u>Akma Zamanı (s.)</u>
0,020	44,16
0,019	43,07
0,017	42,53
0,016	42,18
0,015	42,12
0,014	42,09

PVP (K-30) için:

<u>PVP konsantrasyonu (M)</u>	<u>Akma Zamanı (s.)</u>
0,020	49,47
0,019	48,19
0,017	46,90
0,016	46,09
0,015	45,40
0,014	44,83

Deneylerde kullanılan Ubbelohde viskozimetresi için saf suyun akma zamanı 33,50 saniyedir.

PVP (K-90) için:

<u>PVP konsantrasyonu (M)</u>	<u>Akma Zamanı (s.)</u>
0,0101	21,00
0,0095	19,85
0,0088	18,90
0,0082	18,08
0,0078	17,32
0,0074	16,59

Burada kullanılan Ubbelohde viskozimetresi için saf suyun akma zamanı 8,87 saniyedir.

PVP (K-25): $\overline{M}_v = 21547,09$ PVP (K-30): $\overline{M}_v = 23457,6$ PVP (K-90): $\overline{M}_v = 104471,7$
olarak bulunmuştur.

4.4 Spontane ve Cu(II) İyon Katalizli Oksidasyon

H₂A'nın ($2,835 \times 10^{-5} \text{M}$ - $11,35 \times 10^{-5} \text{M}$) spontane ve Cu(II) katalizli oksidasyonuna polivinilpirrolidon etkilerini incelemek için 3 değişik ortalama molekül ağırlığında ($M_v = 21547, 23458$ ve 104472) 0,2 ve 0,4 g/100 mL derişimlerdeki PVP örnekleriyle 25°C'de çalışıldı. Reaksiyon ortalama 60 dakika süresince pH aralığı 3,3-6,0 arasında asetat tamponlu çözeltilerde izlendi. Çözeltilerin absorbanlarının zamanla değışen değeri 4.2-16 çizelgelerinde verilmiştir. Deneylerimizde askorbik asit konsantrasyonu ile orantılı olan absorpsiyon değeriinin logaritmasının zamanla değışimi daima bir doğru vermektedir. Bu durum birinci derece reaksiyon kinetiğini izlemektedir. Birinci derece hız sabitleri lineer regresyon analizi ile bulunmuştur.

Bakır katalizli reaksiyonlarda PVP reaksiyon hızının belirgin bir şekilde azalmasına neden olmuştur. Kinetik veriler farklı pH 3,3; 4,5 ve 6,0 için Şekil 4.2-10.d, farklı H₂A konsantrasyonlarına göre Şekil 4.11.a-16.b ve farklı kodlu PVP örnekleri için Şekil 4.2-16.b'de gösterilmiştir.

Değişik konsantrasyonlardaki H₂A çözeltileri için asetat tamponunda farklı pH ve farklı ortalama molekül ağırlığındaki PVP örnekleri için bulunan birinci derece reaksiyon hız sabitleri (k) değeri Çizelge 4.18'de PVP (K-25), Çizelge 4.19'da PVP (K-30) ve Çizelge 4.20'de PVP (K-90) için görölmektedir.

Çizelge 4.17 farklı H₂A konsantrasyonları için pH; 4,5 ve 6,0'daki asetat tamponu çözeltilerde kataliz yokken ve Cu(II) iyonu katalizli oksidasyon hızlarının değışmelerini göstermektedir.

4.5 Askorbik Asidin Oksidasyon Reaksiyonu Hızı Üzerine pH'ın Etkisi

Çizelge 4.17'de göröldüğü gibi askorbik asidin her konsantrasyonu için reaksiyon hızları pH'ın yükselmesi ile artmıştır. Bu artış Cu(II) iyonu katalizli çözeltilerde pH=6,0'da pH=4,5'a göre oldukça fazladır. Yine bu koşullarda askorbik asidin yüksek konsantrasyonlarında, k reaksiyon hız sabitlerinin arttığı görölmektedir.

Ortamda PVP yokken, Cu(II) iyonu konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızını arttırdığı belirtilmiştir. (Ersöz, 2002)

Üç farklı M_v değeriindeki PVP içeren çözeltilerde de (Çizelge 4.18-20) pH 6'daki reaksiyon pH 4,5'a göre oldukça hızlıdır. Ancak, pH=3,3 için bu çalışma gerekli koşulları sağlayamadığı için bazı değeri hesaplanmamıştır. Yine bu çözeltilerdeki Cu(II) iyon katalizli oksidasyon halinde, H₂A konsantrasyonlarının farklı durumunu karşılaştırsak,

reaksiyon hızlarının H_2A konsantrasyonu arttıkça az bir miktarda arttığı izlenmektedir.

4.6 Polivinilpirrolidon Etkisi

Deneylerde üç farklı ortalama molekül ağırlığına sahip PVP kullanılmıştır. Çalışmalarda PVP konsantrasyonu ve ortalama molekül ağırlığı arttıkça ölçülen absorbans miktarlarının arttığı Çizelge 4.2-16'da görülmektedir.

Ancak, Çizelge 4.18-20 incelendiğinde bakır katalizsiz çalışmalarda, PVP katılmasıyla reaksiyon hızlarında çok hafif bir artma hissedilmekte fakat, PVP konsantrasyonunun ve ortalama molekül ağırlığının, reaksiyon hızı üzerine önemli bir değişim oluşturmadığı görülmektedir. Ayrıca, pH = 3,3 için; PVP ($\lambda_{max} = 247$ nm), askorbik asidin ki ile aynı dalga boyunda maksimum absorpsiyon verdiği için bu pH'de bozunma sağlıklı bir şekilde gözlenememiştir. Bu nedenle yalnız PVP (K-25) için birkaç deneme yapıldıktan sonra bu pH için denemelere devam edilmemiştir. Bu koşullarda, PVP tek başına olduğunda konsantrasyonunda bir değişme olmamıştır. (Şekil 4.4)

Bakır katalizli reaksiyonları incelemek için, PVP ortama ilâve edildiğinde reaksiyon hızlarını önemli derecede düşürdüğü (pH = 4,5 ve 6,0 için) Çizelge 4.18-20'de görülmektedir.

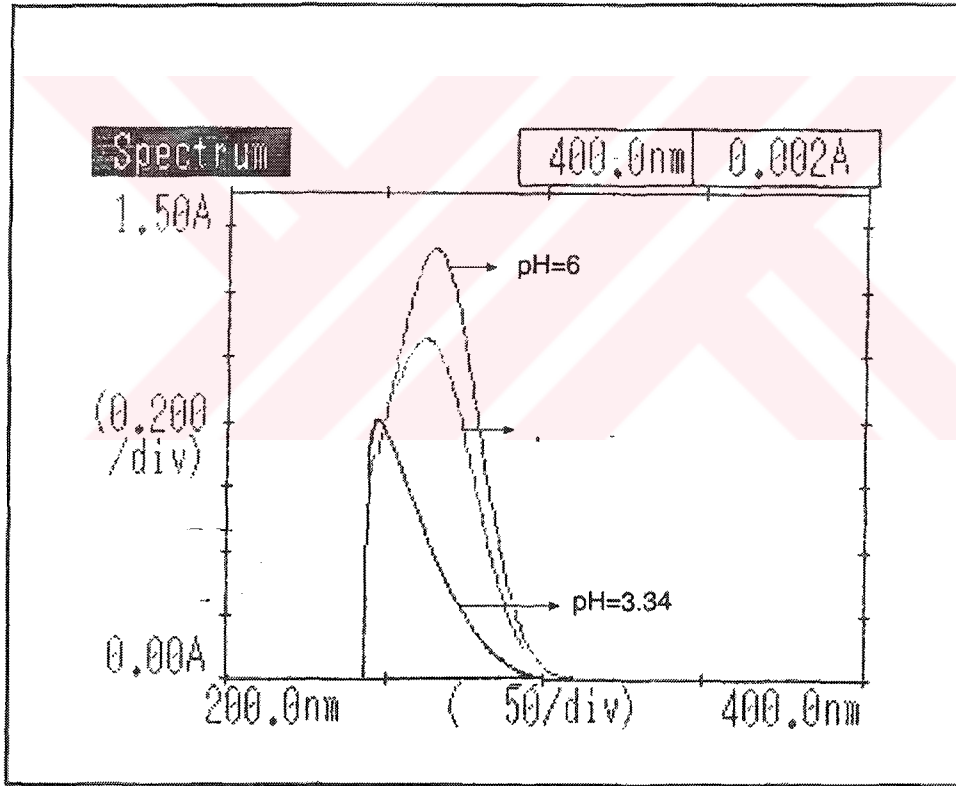
Reaksiyon hızı PVP'ler içeren Cu(II) katalizli ve kataliz bulunmayan her iki durumdaki oksidasyon reaksiyonunda pH=4,5'dan 6,0'ya artmıştır. Oysa, PVP'ler Cu(II) iyon katalizli askorbik asidin oksidasyon hızını aynı pH aralığında kayda değer derecede geciktirmiştir. Reaksiyon hızları yaklaşık olarak pH=4,5 için 1,0-1,5 defa, pH=6,0 için ortalama 2,5 defadan fazla azalmaktadır. Bu sonuç, her iki bileşik, yani askorbik asit ve PVP'nin Cu(II) iyonlarıyla kompleksleşmesine atfedilebilir.

Aşağıda (K-25), (K-30) ve (K-90) kodlu PVP'lerin pH=4,5 ve pH=6,0'daki değişik H_2A konsantrasyonları için reaksiyon hızlarını kaç kez düşürdüğü görülmektedir.

H_2A kons. (M)	(K-25)		(K-30)		(K-90)	
	pH=4,5	pH=6,0	pH=4,5	pH=6,0	pH=4,5	pH=6,0
$2,835 \times 10^{-5}$	1,33	2,15	1,51	3,17	1,25	3,81
$5,675 \times 10^{-5}$	1,15	2,32	1,23	2,99	1,10	3,12
$8,505 \times 10^{-5}$	1,21	2,12	1,28	2,23	1,11	3,36
$11,35 \times 10^{-5}$	1,17	2,13	1,29	2,62	1,20	2,85

Çizelge 4.1 Askorbik asidin farklı pH'lerde absorbands değerleri

	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0
H ₂ A (mL/M)	Abs (248 nm)	Abs (264nm)	Abs (266 nm)
0,5 2,835x10 ⁻⁵	0,250	0,381	0,415
1,0 5,675x10 ⁻⁵	0,525	0,647	0,835
1,5 8,505x10 ⁻⁵	0,765	1,009	1,261
2,0 11,35x10 ⁻⁵	1,013	1,284	1,680



Ascorbic As.		
8.5x10 ⁻⁵ M (1.5 ml)		
pH = 3.3	pH = 4.5	pH = 6
λ_{max} : 248 nm	264 nm	266 nm
abs: 0.807	1.090	1.319

Şekil 4.1 Askorbik asidin farklı pH'lerde $\lambda_{\text{maks.}}$ değerleri

Çizelge 4.2 pH=3,3 için $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin değişik PVP (K-25) miktarları ilâvesi için absorbanların zamana göre değişim değerleri

Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,551	4	-0,471	5	-0,374
10	-0,569	10	-0,479	11	-0,399
20	-0,602	20	-0,487	20	-0,397
30	-0,614	30	-0,493	30	-0,401
40	-0,604	40	-0,509	40	-0,401
50	-0,607	50	-0,541	50	-0,420
60	-0,595	60	-0,550	60	-0,400

Çizelge 4.3 pH=3,3 için $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin değişik PVP (K-25) miktarları ilâvesi için absorbanların zamana göre değişim değerleri

Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
4	-0,304	4	-0,265	4	-0,171
10	-0,314	12	-0,281	10	-0,183
20	-0,323	20	-0,276	20	-0,174
30	-0,329	30	-0,285	31	-0,184
40	-0,349	40	-0,287	40	-0,177
50	-0,347	50	-0,291	50	-0,185
60	-0,374	60	-0,292	60	-0,194

Çizelge 4.4 pH=3,3 için yalnız PVP (K-25) varlığında absorbanların zamana göre değişim değerleri

10 mL PVP		20 mL PVP	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
8	-0,896	5	-0,674
15	-0,932	10	-0,662
30	-0,932	30	-0,662
40	-0,971	40	-0,660
53	-0,996	50	-0,670
64	-0,932	60	-0,680

Çizelge 4.5 pH= 4,5'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

2,835x10 ⁻⁵ M H ₂ A									
Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,469	3	-0,398	3	-0,352	3	-0,426	3	-0,511
11	-0,485	10	-0,407	10	-0,361	10	-0,523	11	-0,684
20	-0,470	20	-0,412	20	-0,365	20	-0,676	20	-0,813
30	-0,491	30	-0,419	30	-0,380	30	-0,845	30	-1,081
40	-0,491	40	-0,428	40	-0,383	40	-0,967	40	-1,237
50	-0,499	50	-0,440	50	-0,391	50	-0,991	50	-1,319
60	-0,514	60	-0,455	60	-0,403	60	-1,114	60	-1,398
5,675x10 ⁻⁵ M H ₂ A									
Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3,5	-0,171	3	-0,140	3	-0,108	3	-0,197	3	-0,206
10	-0,177	10	-0,149	12	-0,125	11	-0,343	10	-0,301
20	-0,183	20	-0,157	21	-0,132	21	-0,517	20	-0,488
30	-0,191	30	-0,170	32	-0,152	30	-0,680	30	-0,668
40	-0,198	40	-0,173	42	-0,167	40	-0,831	40	-0,889
50	-0,209	50	-0,193	50	-0,173	50	-0,979	50	-1,102
60	-0,214	62	-0,201	60	-0,186	61	-1,086	60	-1,268

Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,012	3,5	0,021	3	-0,002	3	-0,044	3	-0,044
9	-0,018	10	0,019	12	-0,003	10	-0,162	10	-0,186
20	-0,023	20	0,013	20	-0,015	20	-0,361	20	-0,403
30	-0,031	30	0,006	30	-0,030	30	-0,532	30	-0,590
40	-0,043	40	0,001	40	-0,045	40	-0,726	40	-0,827
50	-0,047	50	-0,003	50	-0,067	50	-0,903	50	-1,027
60	-0,051	60	-0,015	60	-0,080	60	-1,022	60	-1,260

[illegible]

Çizelge 4.7 pH= 4,5'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilavesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

$2,835 \times 10^{-5}$ M H_2A									
Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,469	3	-0,373	3	-0,338	3	-0,432	3	-0,511
11	-0,485	11	-0,390	11	-0,347	12	-0,580	11	-0,684
20	-0,470	20	-0,403	21	-0,324	20	-0,688	20	-0,813
30	-0,491	30	-0,411	30	-0,363	30	-0,788	30	-1,081
40	-0,491	51	-0,440	40	-0,371	40	-0,903	40	-1,237
50	-0,499			50	-0,390	50	-0,924	50	-1,319
60	-0,514			60	-0,395	60	-1,008	60	-1,398
$5,675 \times 10^{-5}$ M H_2A									
Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3,5	-0,171	3	-0,132	3	-0,111	3	-0,175	3	-0,206
10	-0,177	10	-0,149	10	-0,125	6	-0,245	10	-0,301
20	-0,183	20	-0,150	20	-0,127	10	-0,307	20	-0,488
30	-0,191	30	-0,162	30	-0,131	15	-0,416	30	-0,668
40	-0,198	40	-0,178	40	-0,152	21	-0,504	40	-0,889
50	-0,209	50	-0,190	50	-0,161	26	-0,604	50	-1,102
60	-0,214	60	-0,197	60	-0,178	30	-0,684	60	-1,268
						40	-0,830		
						50	-0,921		
						60	-1,041		

Çizelge 4.8 pH= 4,5'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorptansların zamanla değişim değerleri

$8,505 \times 10^{-5}$ M H_2A

Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,012	3	0,017	3	0,042	3	-0,046	3	-0,044
9	-0,018	10	0,016	11	0,033	11	-0,177	10	-0,186
20	-0,023	20	0,006	20	0,012	20	-0,342	20	-0,403
30	-0,031	30	-0,005	30	0,020	30	-0,519	30	-0,590
40	-0,043	40	-0,007	40	0,012	40	-0,703	40	-0,827
50	-0,047	50	-0,008	50	-0,004	50	-0,845	50	-1,027
60	-0,051	60	-0,020	60	-0,013	60	-0,971	60	-1,260

$11,35 \times 10^{-5}$ M H_2A

Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	0,125	4	0,145	3	0,153	3	0,077	3	0,074
10	0,123	10	0,140	10	0,149	12	-0,087	10	-0,074
20	0,119	21	0,135	20	0,142	20	-0,225	15	-0,172
30	0,114	31	0,129	30	0,136	30	-0,377	21	-0,275
40	0,110	40	0,124	40	0,126	40	-0,587	25	-0,371
50	0,104	55	0,113	50	0,119	50	-0,742	30	-0,466
60	0,102	65	0,105	60	0,111	58	-0,907	35	-0,554
								40	-0,703
								50	-0,963
								60	-1,260

Çizelge 4.9 pH= 4,5'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbansların zamanla değişim değerleri

2,835x10 ⁻⁵ M H ₂ A									
Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,469	3,5	-0,432	3	-0,452	3	-0,611	3	-0,511
11	-0,485	10	-0,432	10	-0,450	10	-0,580	10	-0,684
20	-0,470	20	-0,438	20	-0,452	20	-0,717	20	-0,813
30	-0,491	30	-0,435	30	-0,476	30	-0,886	30	-1,081
40	-0,491	40	-0,451	40	-0,479	40	-0,996	40	-1,237
50	-0,499	50	-0,463	50	-0,510	50	-1,086	50	-1,319
60	-0,514	60	-0,467	60	-0,506	60	-1,215	60	-1,398
5,675x10 ⁻⁵ M H ₂ A									
Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3,5	-0,171	3,5	-0,155	3,5	-0,144	3	-0,195	3	-0,206
10	-0,177	10	-0,162	10	-0,145	10	-0,331	10	-0,301
20	-0,183	21	-0,173	23	-0,160	15	-0,427	20	-0,488
30	-0,191	30	-0,182	30	-0,165	20	-0,513	30	-0,668
40	-0,198	40	-0,192	40	-0,165	25	-0,627	40	-0,889
50	-0,209	50	-0,200	50	-0,178	30	-0,690	50	-1,102
60	-0,214	60	-0,214	60	-0,187	40	-0,883	60	-1,268
						50	-1,000		
						60	-1,155		

Çizelge 4.11 pH= 6,0'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

$2,835 \times 10^{-5}$ M H₂A

Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,365	3	-0,304	3	-0,283	3	-0,526	3	-0,613
13	-0,384	7	-0,322	10	-0,308	6	-0,860	6	-0,983
20	-0,409	10	-0,333	20	-0,360	15	-1,125	10	-1,301
30	-0,442	20	-0,358	30	-0,408				
40	-0,444	30	-0,391	40	-0,448				
50	-0,496	40	-0,431	50	-0,514				
60	-0,533	50	-0,463	60	-0,541				

$5,675 \times 10^{-5}$ M H₂A

Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,063	3	-0,041	3	-0,028	3	-0,390	3	-0,390
11,5	-0,079	10	-0,064	10	-0,043	6	-0,680	7	-0,936
20	-0,097	21	-0,097	21	-0,074	10	-0,983	10	-1,387
30	-0,112	30	-0,121	30	-0,087	15	-1,081	15	-1,620
40	-0,134	40	-0,160	40	-0,114	20	-1,137		
50	-0,149	50	-0,190	50	-0,151				
60	-0,178	60	-0,225	60	-0,177				

Çizelge 4.12 pH= 6,0'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

$8,505 \times 10^{-5}$ M H_2A

Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	0,103	3	0,114	3	0,125	3	-0,223	3	-0,246
10	0,086	10	0,100	10	0,108	10	-0,910	10	-1,013
20	0,054	21	0,081	20	0,082	15	-1,086	15	-1,553
30	0,042	31	0,061	30	0,057	20	-1,108		
40	0,021	40	0,040	40	0,031				
52	-0,014	50	0,013	50	0,006				
60	-0,032	60	-0,008	60	-0,018				

$11,35 \times 10^{-5}$ M H_2A

Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	0,216	3	0,236	3	0,244	3	-0,046	3	-0,106
10	0,208	10	0,220	5	0,235	5	-0,434	10	-0,767
20	0,195	20	0,194	10	0,227	10	-0,793	15	-1,569
30	0,178	30	0,172	20	0,198	15	-1,046		
40	0,157	40	0,142	30	0,169	20	-1,081		
50	0,142	50	0,112	40	0,137				
60	0,113	60	0,074	50	0,099				

Çizelge 4.13 pH= 6,0'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

$2,835 \times 10^{-5}$ M H ₂ A					
Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,365	3	-0,329	3	-0,285
13	-0,384	11	-0,358	10	-0,301
20	-0,409	20	-0,379	22	-0,356
30	-0,442	30	-0,422	30	-0,363
40	-0,444	40	-0,449	40	-0,412
50	-0,496	50	-0,484	50	-0,424
60	-0,533	60	-0,521	60	-0,479
		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
		Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
		3	-0,551	3	-0,613
		8	-0,900	6	-0,983
		13	-0,970	10	-1,301
		19	-1,000		
		25	-0,991		
$5,675 \times 10^{-5}$ M H ₂ A					
Yalnız H ₂ A		10 mL PVP		20 mL PVP	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,063	3	-0,0456	3	-0,031
11,5	-0,079	11	-0,063	11	-0,046
20	-0,097	20	-0,072	21	-0,079
30	-0,112	30	-0,102	32	-0,123
40	-0,134	40	-0,126	40	-0,141
50	-0,149	50	-0,156	51	1,027
60	-0,178	60	-0,199	60	-0,223
		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
		Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
		3	-0,385	3	-0,390
		10	-0,959	7	-0,936
		13	-1,051	10	-1,387
		17	-1,051	15	-1,620
		23	-1,056		

Çizelge 4.14 pH= 6,0'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu (II) ilâvesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

$8,505 \times 10^{-5}$ M H_2A

Zaman (Dak.)	Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	3	0,103	3	0,115	5	0,117	3	-0,260	3	-0,246
10	12	0,086	12	0,105	10	0,115	10	-0,928	10	-1,013
20	25	0,054	25	0,075	20	0,090	16	-1,131	15	-1,553
30	30	0,042	30	0,065	30	0,067	21	-1,137		
40	40	0,021	40	0,053	40	0,044				
52	51	-0,014	51	0,034	50	0,016				
60	60	-0,032	60	0,006	60	-0,016				

$11,35 \times 10^{-5}$ M H_2A

Zaman (Dak.)	Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	3	0,216	3	0,217	3	0,239	3	-0,229	3	-0,106
10	10	0,208	10	0,196	11	0,220	10	-0,839	10	-0,767
20	20	0,195	20	0,173	20	0,201	17	-1,119	15	-1,569
30	30	0,178	30	0,144	30	0,166	22	-1,119		
40	40	0,157	40	0,113	40	0,128				
50	50	0,142	50	0,086	50	0,103				
60	60	0,113	60	0,055	60	0,063				

Çizelge 4.15 pH= 6,0'da $2,835 \times 10^{-5}$ ve $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu (II) ilâvesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

$2,835 \times 10^{-5}$ M H_2A									
Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,365	4	-0,337	3,5	-0,311	3	-0,910	3	-0,613
13	-0,384	11	-0,364	10	-0,334	8	-1,055	6	-0,983
20	-0,409	20	-0,398	20	-0,357	13	-1,174	10	-1,301
30	-0,442	30	-0,433	30	-0,386				
40	-0,444	40	-0,475	40	-0,420				
50	-0,496	50	-0,510	50	-0,450				
60	-0,533	60	-0,548	60	-0,479				
$5,675 \times 10^{-5}$ M H_2A									
Yalnız H_2A		10 mL PVP		20 mL PVP		10 mL PVP + Cu(II)		Cu(II)	
Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)	Zaman (Dak.)	Log (Abs)
3	-0,063	3	-0,050	3	-0,040	3	-0,536	3	-0,390
11,5	-0,079	11	-0,068	10	-0,054	8	-1,071	7	-0,936
20	-0,097	20	-0,088	20	-0,075	15	-1,201	10	-1,387
30	-0,112	30	-0,109	30	-0,100	21	-1,292	15	-1,620
40	-0,134	40	-0,133	40	-0,123	26	-1,328		
50	-0,149	50	-0,159	50	-0,154				
60	-0,178	60	-0,185	60	-0,182				

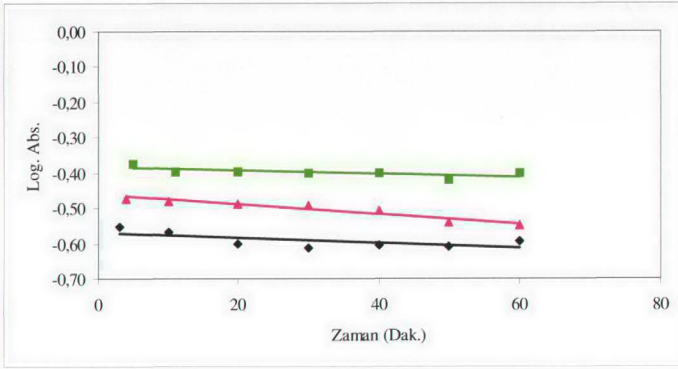
Çizelge 4.16 pH= 6,0'da $8,505 \times 10^{-5}$ ve $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin, değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesi için absorbanların zamanla değişim değerleri

$8,505 \times 10^{-5}$ M H₂A

Zaman (Dak.)	Yalnız H ₂ A Log (Abs)	10 mL PVP Zaman (Dak.)	10 mL PVP Log (Abs)	20 mL PVP Zaman (Dak.)	20 mL PVP Log (Abs)	10 mL PVP + Cu(II) Zaman (Dak.)	10 mL PVP + Cu(II) Log (Abs)	Cu(II) Zaman (Dak.)	Cu(II) Log (Abs)
3	0,103	3	0,108	4	0,120	3	-0,441	3	-0,246
10	0,086	11	0,097	10	0,105	10	-1,194	10	-1,013
20	0,054	20	0,080	20	0,093	16	-1,252	15	-1,553
30	0,042	30	0,057	30	0,070	22	-1,276		
40	0,021	40	0,036	40	0,049	30	-1,347		
52	-0,014	50	0,008	50	0,029				
60	-0,032	60	-0,019	60	0,006				

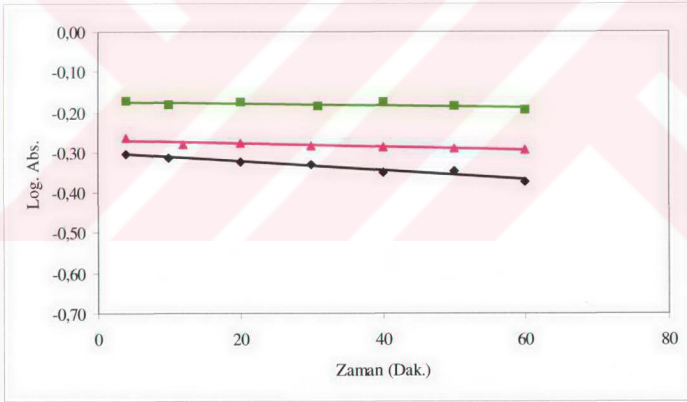
$11,35 \times 10^{-5}$ M H₂A

Zaman (Dak.)	Yalnız H ₂ A Log (Abs)	10 mL PVP Zaman (Dak.)	10 mL PVP Log (Abs)	20 mL PVP Zaman (Dak.)	20 mL PVP Log (Abs)	10 mL PVP + Cu(II) Zaman (Dak.)	10 mL PVP + Cu(II) Log (Abs)	•Cu(II) Zaman (Dak.)	•Cu(II) Log (Abs)
3	0,216	4	0,225	4	0,245	3	-0,341	3	-0,106
10	0,208	11	0,211	10	0,237	11	-1,136	10	-0,767
20	0,195	20	0,201	20	0,226	23	-1,268	15	-1,569
30	0,178	30	0,188	30	0,211				
40	0,157	40	0,171	40	0,183				
50	0,142	50	0,160	50	0,160				
60	0,113	60	0,140	60	0,131				



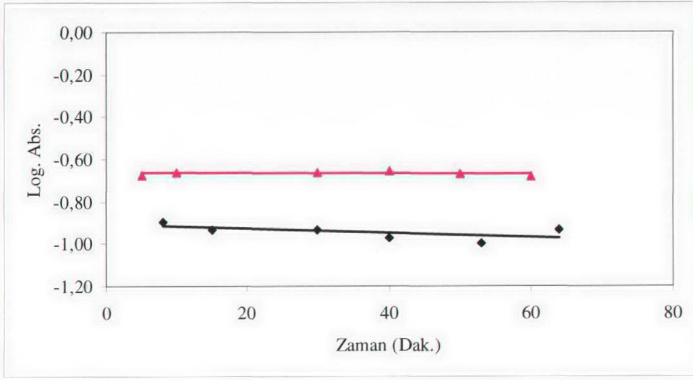
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP

Şekil 4.2 $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=3,3 için değişik PVP (K-25) miktarları ile elde edilen kinetik veriler



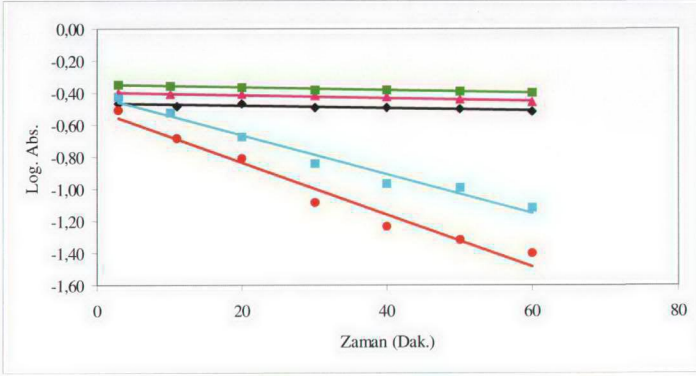
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP

Şekil 4.3 $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=3,3 için değişik PVP (K-25) miktarları ile elde edilen kinetik veriler



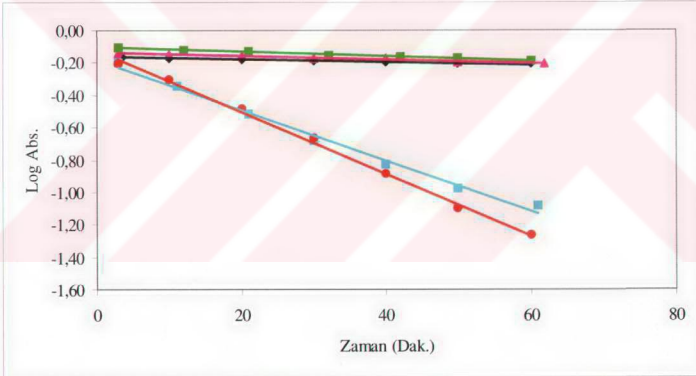
◆ 10 mL PVP ▲ 20 mL PVP

Şekil 4.4 pH=3,3 için değişik PVP (K-25) miktarları ile elde edilen kinetik veriler



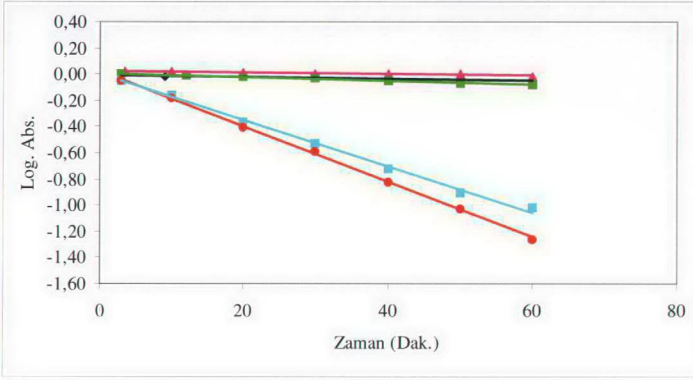
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.5.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



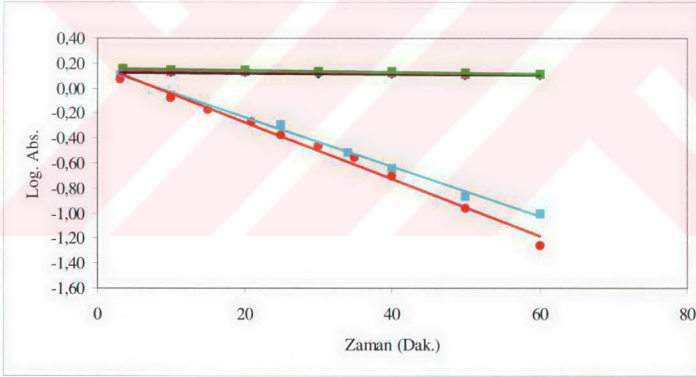
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.5.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



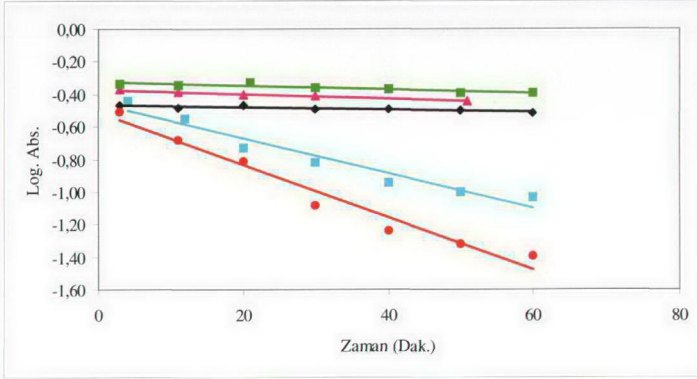
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.5.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



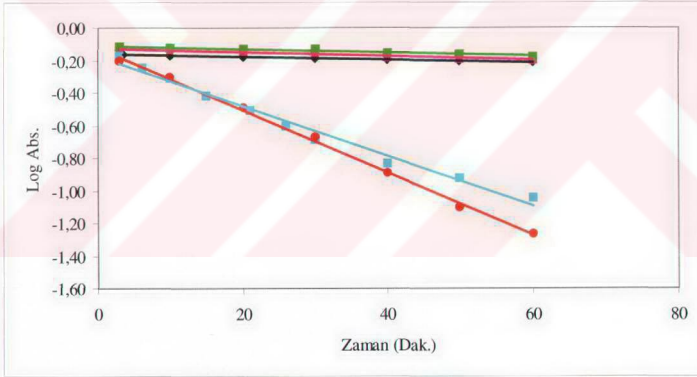
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.5.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



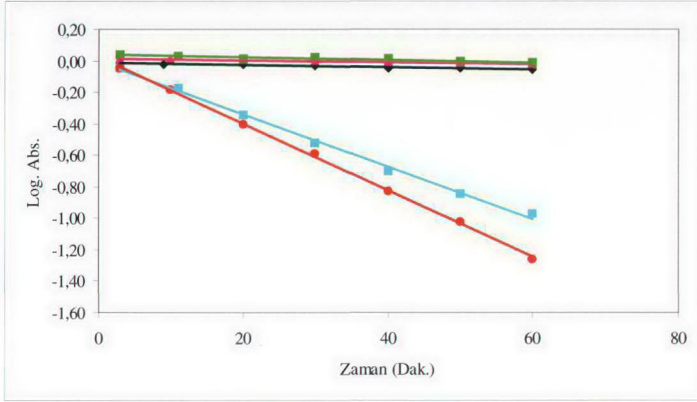
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.6.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



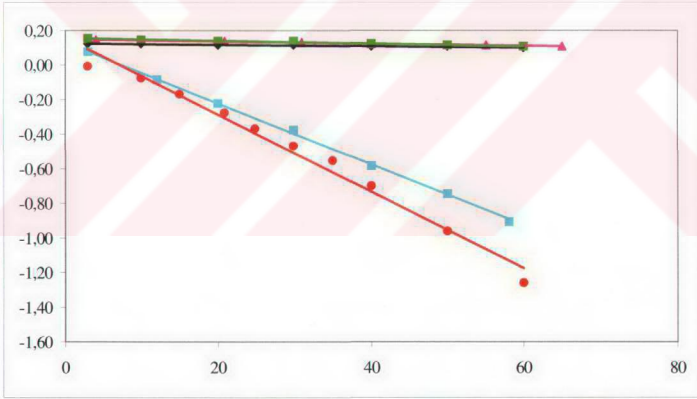
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.6.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



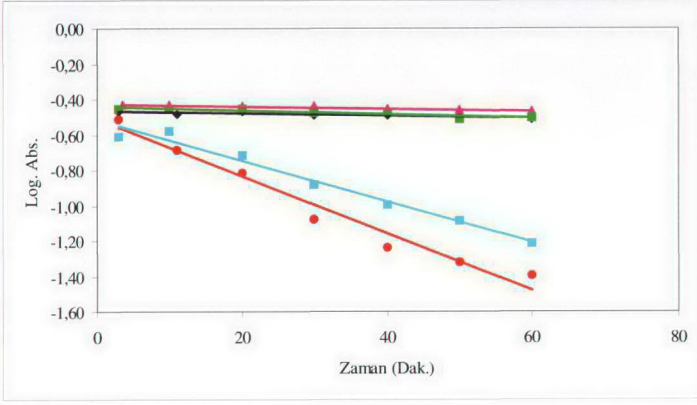
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.6.c 8,505x10⁻⁵ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



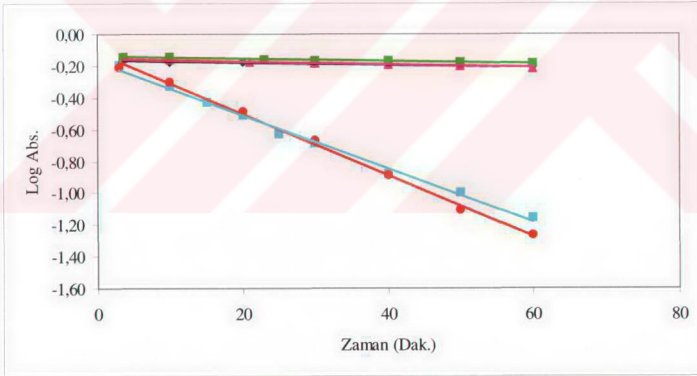
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.6.d 11,35x10⁻⁵ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



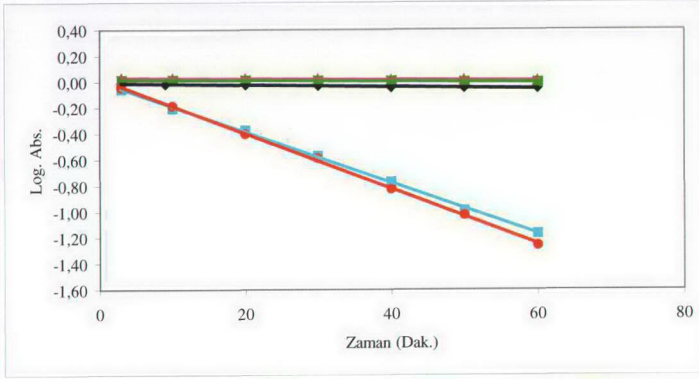
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.7.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



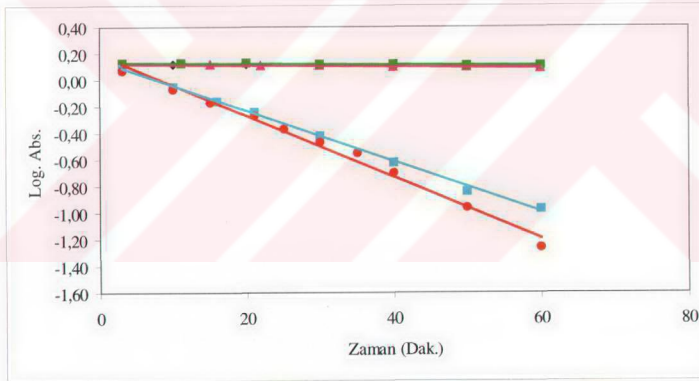
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.7.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



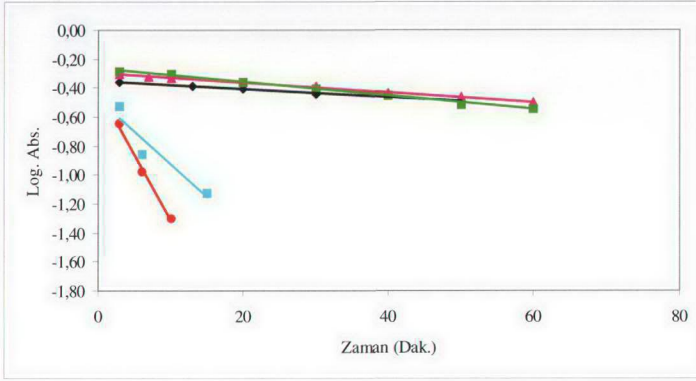
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.7.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



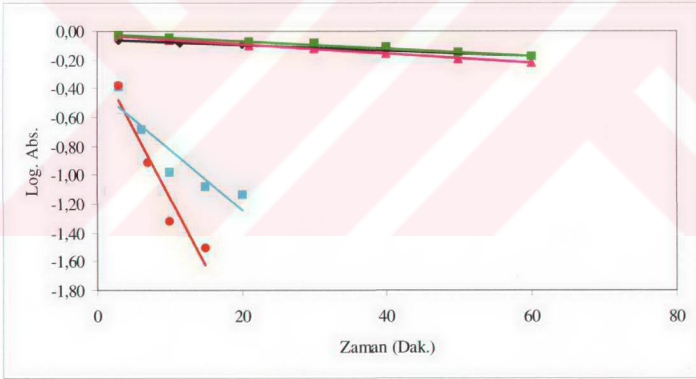
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.7.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=4,5 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



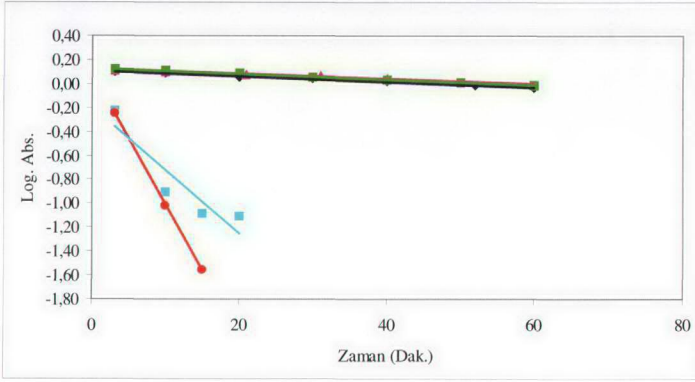
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.8.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



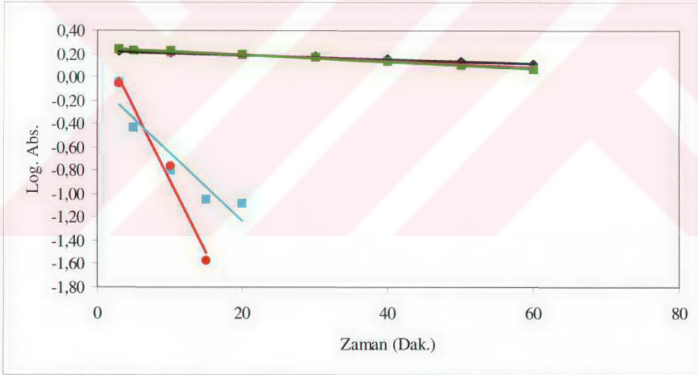
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.8.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



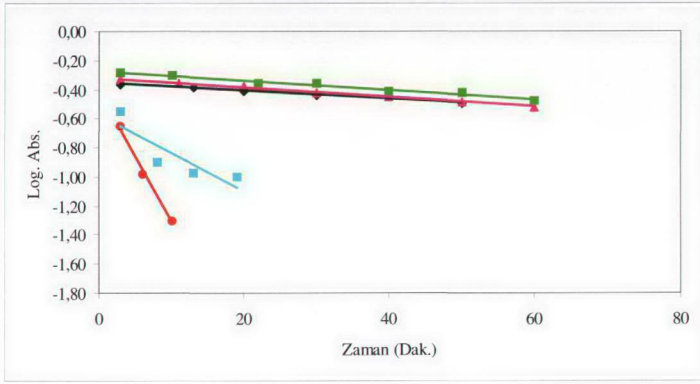
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.8.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



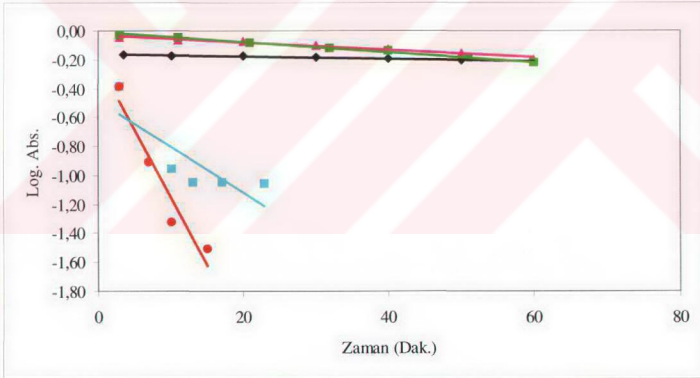
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.8.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-25) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



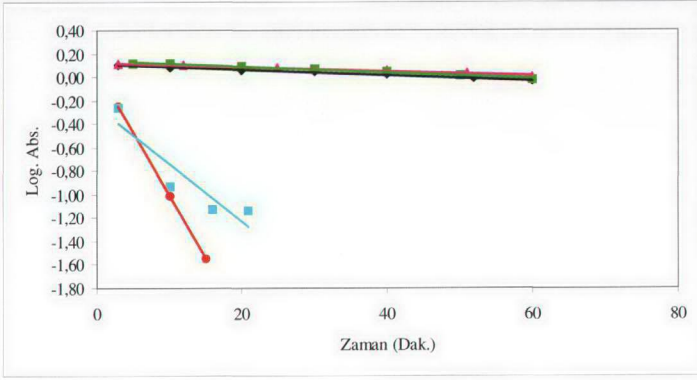
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.9.a 2,835x10⁻⁵ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



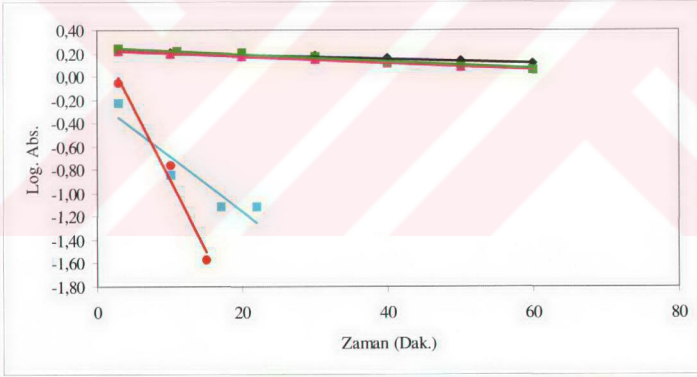
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.9.b 5,675x10⁻⁵ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



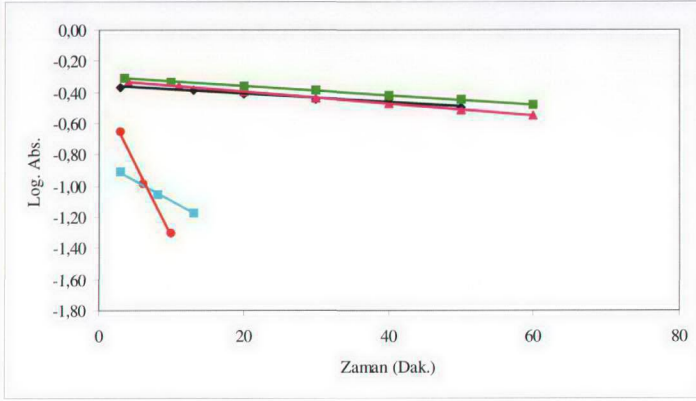
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.9.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



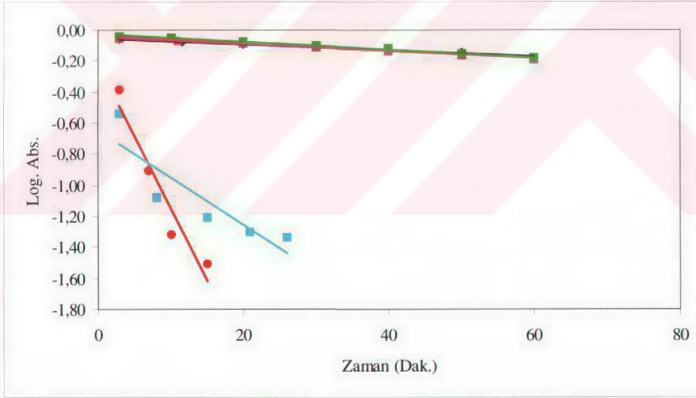
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.9.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-30) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



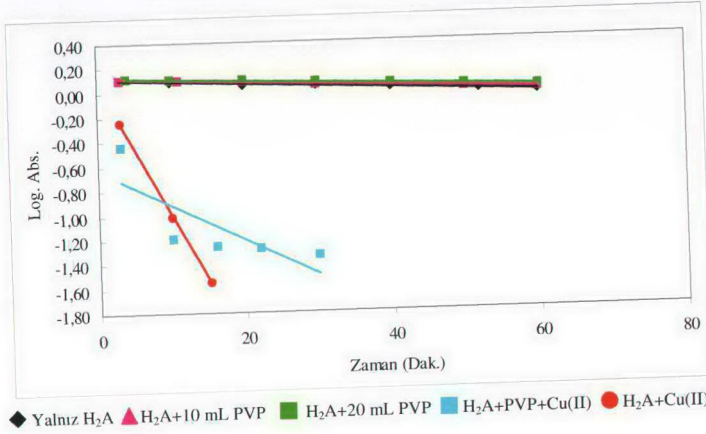
◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

Şekil 4.10.a $2,835 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilavesiyle elde edilen kinetik veriler

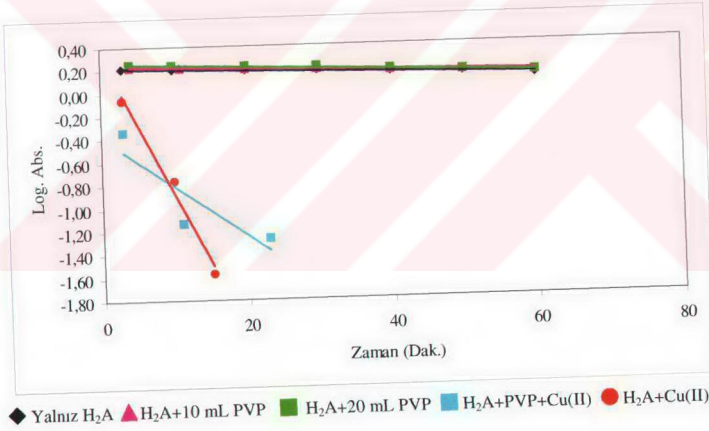


◆ Yalnız H₂A ▲ H₂A+10 mL PVP ■ H₂A+20 mL PVP ■ H₂A+PVP+Cu(II) ● H₂A+Cu(II)

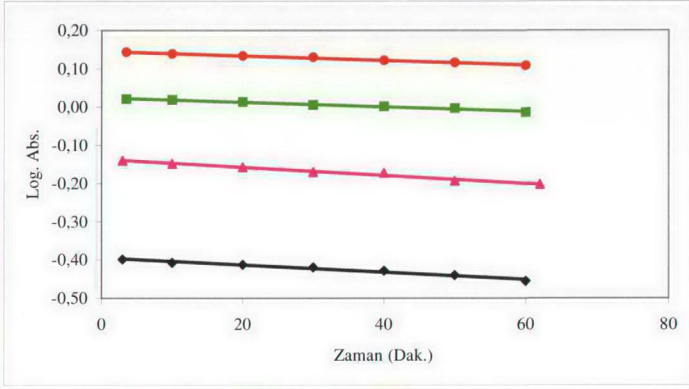
Şekil 4.10.b $5,675 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilavesiyle elde edilen kinetik veriler



Şekil 4.10.c $8,505 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler

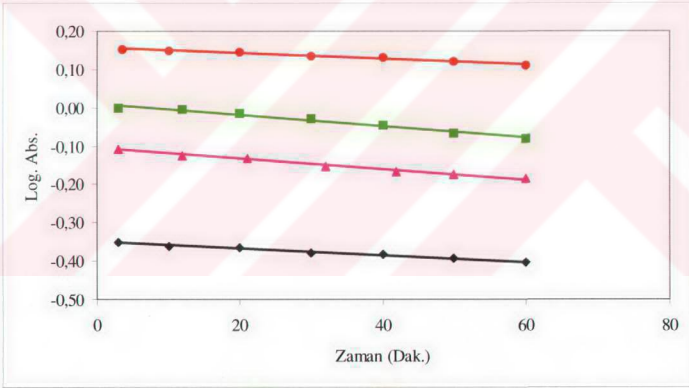


Şekil 4.10.d $11,35 \times 10^{-5}$ M askorbik asidin oksidasyonunda pH=6,0 için değişik PVP (K-90) miktarları ile Cu(II) ilâvesiyle elde edilen kinetik veriler



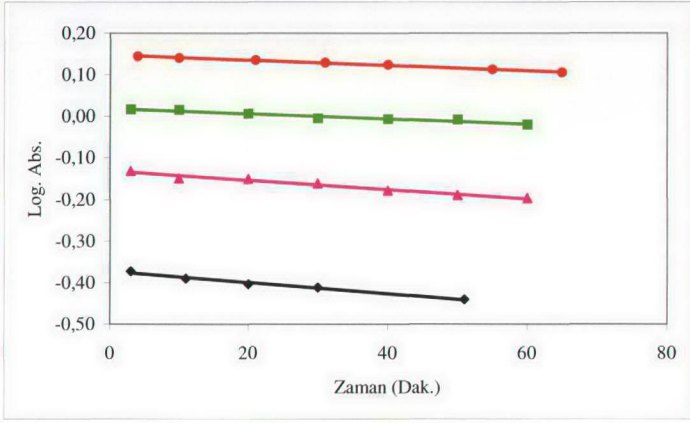
◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.11.a pH=4,5'da 10 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



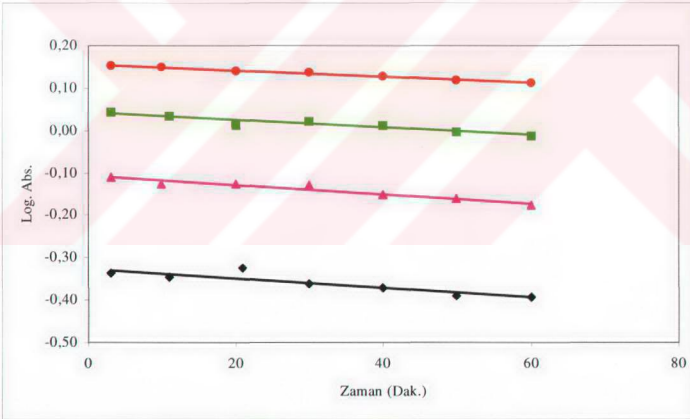
◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.11.b pH=4,5'da 20 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



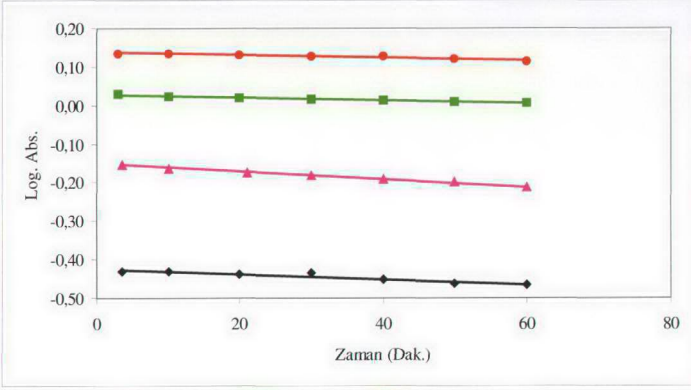
◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.12.a pH=4,5'da 10 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri

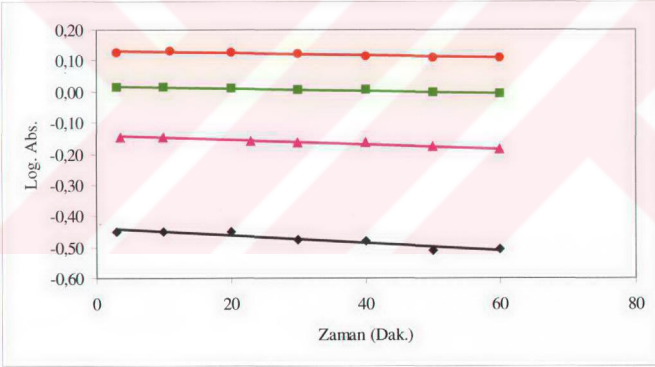


◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

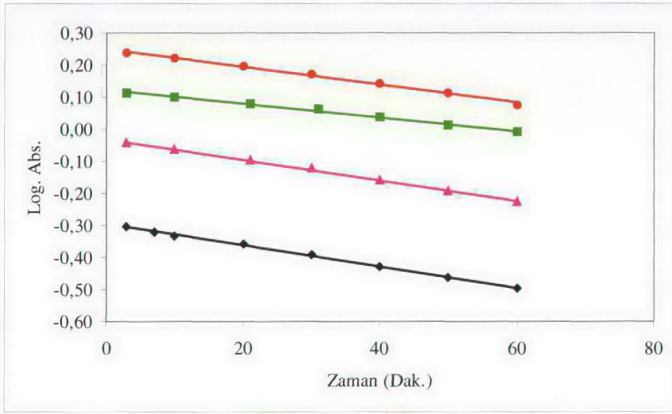
Şekil 4.12.b pH=4,5'da 20 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



Şekil 4.13.a pH=4,5'da 10 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri

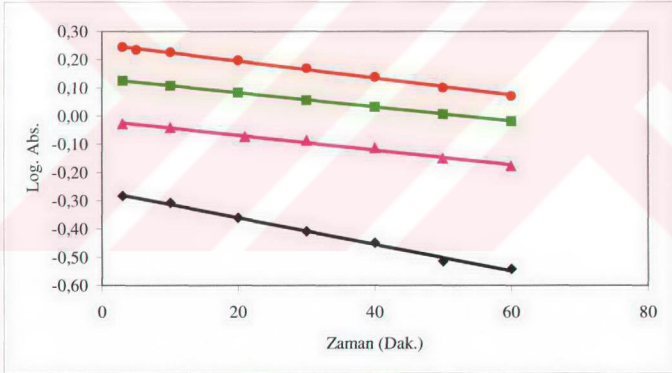


Şekil 4.13.b pH=4,5'da 20 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



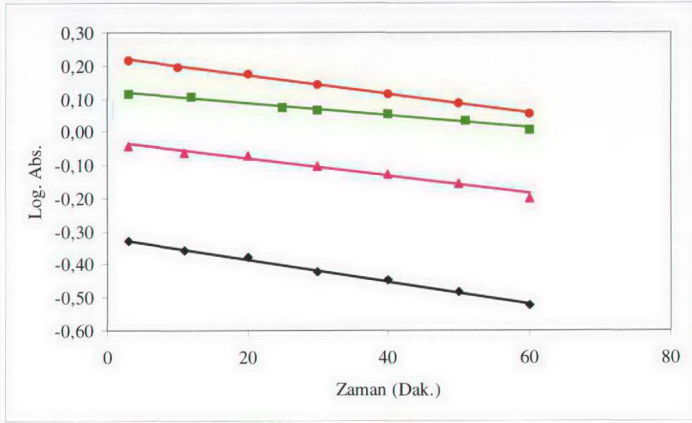
◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.14.a pH=6,0'da 10 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



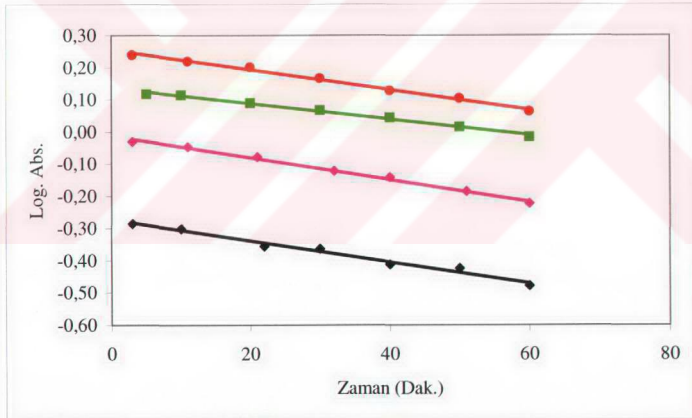
◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.14.b pH=6,0'da 20 mL PVP (K-25) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



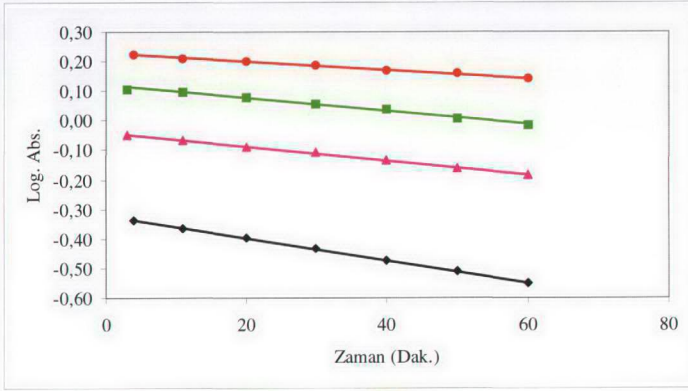
◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.15.a pH=6,0'da 10 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



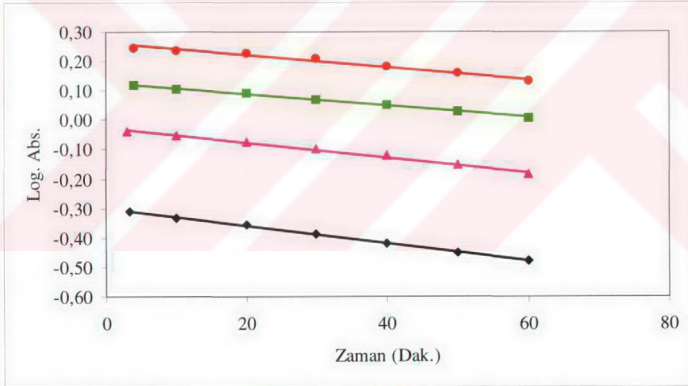
◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.15.b pH=6,0'da 20 mL PVP (K-30) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.16.a pH=6,0'da 10 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri



◆ 0,5 mL H₂A ▲ 1,0 mL H₂A ■ 1,5 mL H₂A ● 2,0 mL H₂A

Şekil 4.16.b pH=6,0'da 20 mL PVP (K-90) için değişik askorbik asit konsantrasyonlarının kinetik verileri

Çizelge 4.17 Farklı H_2A konsantrasyonları için katalizsiz ve Cu(II) katalizli oksidasyon hız sabitleri (k)

Askorbik Asit Konsantrasyonu	Katalizsiz k (dak ⁻¹)		Cu(II) katalizli k (dak ⁻¹)	
	pH=4,5	pH=6,0	pH=4,5	pH=6,0
1,417 x 10 ⁻⁵ M		5,95x10 ⁻³		
2,835 x 10 ⁻⁵ M	1,50x10 ⁻³	6,73x10 ⁻³	37,13x10 ⁻³	224,2x10 ⁻³
(0,5 mL H ₂ A)	r ² =0,9031	r ² =0,9694	r ² =0,9668	r ² =0,9909
5,675 x 10 ⁻⁵ M	1,77x10 ⁻³	4,53x10 ⁻³	41,70x10 ⁻³	218,5x10 ⁻³
(1,0 mL H ₂ A)	r ² =0,9970	r ² =0,9936	r ² =0,9974	r ² =0,9270
8,505 x 10 ⁻⁵ M	0,78x10 ⁻³	5,51x10 ⁻³	49,17x10 ⁻³	250,8x10 ⁻³
(1,5 mL H ₂ A)	r ² =0,9839	r ² =0,9966	r ² =0,9994	r ² =1,0000
11,35 x 10 ⁻⁵ M	0,97x10 ⁻³	4,11x10 ⁻³	52,66x10 ⁻³	286,1x10 ⁻³
(2,0mL H ₂ A)	r ² =0,9920	r ² =0,9864	r ² =0,9905	r ² =0,9828

Çizelge 4.18 Değişik konsantrasyonlardaki H₂A çözeltilerinde PVP (K-25) için farklı pH lere reaksiyon hız sabitleri

PVP (K - 25) Kons. (g/100 ml.)	k (dak ⁻¹)											
	2.835 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			5.675 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			8.505 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			11,35 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A		
	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0
0,2	3,28x10 ⁻³ r ² =0,9441	2,14x10 ⁻³ r ² =0,9772	7,55x10 ⁻³ r ² =0,9979	0,94x10 ⁻³ r ² =0,8241	2,39x10 ⁻³ r ² =0,9808	7,35x10 ⁻³ r ² =0,9983	1,16x10 ⁻³ r ² =0,8355	1,37x10 ⁻³ r ² =0,9793	4,54x10 ⁻³ r ² =0,9886	5,49x10 ⁻³ r ² =0,7659	1,38x10 ⁻³ r ² =0,9904	6,39x10 ⁻³ r ² =0,9927
0,4	2,02x10 ⁻³ r ² =0,9916	1,98x10 ⁻³ r ² =0,9825	10,6x10 ⁻³ r ² =0,9949	0,88x10 ⁻³ r ² =0,9114	3,14x10 ⁻³ r ² =0,9900	6,00x10 ⁻³ r ² =0,9907		3,40x10 ⁻³ r ² =0,9764	5,77x10 ⁻³ r ² =0,9999		1,66x10 ⁻³ r ² =0,9973	6,96x10 ⁻³ r ² =0,9788
—	2,52x10 ⁻³ r ² =0,75908	1,50x10 ⁻³ r ² =0,9031	6,73x10 ⁻³ r ² =0,9694	2,55x10 ⁻³ r ² =0,9575	1,77x10 ⁻³ r ² =0,9970	4,53x10 ⁻³ r ² =0,9936		0,78x10 ⁻³ r ² =0,9839	5,51x10 ⁻³ r ² =0,9966		0,97x10 ⁻³ r ² =0,9920	4,11x10 ⁻³ r ² =0,9864
0,2 + 1 ppm Cu ⁺⁺ (1,57 x 10 ⁻⁷ M)		27,87x10 ⁻³ r ² =0,9716	104,1x10 ⁻³ r ² =0,8837		36,01x10 ⁻³ r ² =0,9921	94,16x10 ⁻³ r ² =0,8461		40,37x10 ⁻³ r ² =0,9972	118x10 ⁻³ r ² =0,8379		44,93x10 ⁻³ r ² =0,9959	134,4x10 ⁻³ r ² =0,8720

Çizelge 4.19 Değişik konsantrasyonlardaki H₂A çözeltilerinde PVP (K-30) için farklı pH larda reaksiyon hız sabitleri

		k (dak ⁻¹)											
PVP (K - 30)	Kons. (g/100 ml.)	2,835 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			5,675 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			8,505 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			11,35 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A		
		pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0
0.2			2,07x10 ⁻³ r ² =0,9896	7,50x10 ⁻³ r ² =0,9984		2,55x10 ⁻³ r ² =0,9754	6,08x10 ⁻³ r ² =0,9759		1,47x10 ⁻³ r ² =0,9487	4,54x10 ⁻³ r ² =0,9886		1,27x10 ⁻³ r ² =0,9950	6,52x10 ⁻³ r ² =0,9987
0.4			1,24x10 ⁻³ r ² =0,9765	7,55x10 ⁻³ r ² =0,9813		2,48x10 ⁻³ r ² =0,9513	7,67x10 ⁻³ r ² =0,9940		2,19x10 ⁻³ r ² =0,9963	5,77x10 ⁻³ r ² =0,9999		1,72x10 ⁻³ r ² =0,9958	7,15x10 ⁻³ r ² =0,9929
0,2 + 1 ppm Cu ⁺⁺ (1,57 x 10 ⁻⁷ M)			24,47x10 ⁻³ r ² =0,9452	70,66x10 ⁻³ r ² =0,8107		33,88x10 ⁻³ r ² =0,9825	73,05x10 ⁻³ r ² =0,6690		38,23x10 ⁻³ r ² =0,9963	112,4x10 ⁻³ r ² =0,8371		40,76x10 ⁻³ r ² =0,9988	108,9x10 ⁻³ r ² =0,8721

Çizelge 4.20 Değişik konsantrasyonlardaki H₂A çözümlerinde PVP (K-90) için farklı pH lerde reaksiyon hız sabitleri

k (dak ⁻¹)												
	2,835 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			5,675 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			8,505 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A			11,35 x 10 ⁻⁵ M H ₂ A		
PVP (K – 90)	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0	pH=3,3	pH=4,5	pH=6,0
Kons. (g/100 mL)												
0,2		1,49x10 ⁻³ r ² =0,9446	8,68x10 ⁻³ r ² =0,9997		2,33x10 ⁻³ r ² =0,9969	5,41x10 ⁻³ r ² =0,9983		0,90x10 ⁻³ r ² =0,9890	5,11x10 ⁻³ r ² =0,9898		1,17x10 ⁻³ r ² =0,9965	3,36x10 ⁻³ r ² =0,9955
0,4		2,29x10 ⁻³ r ² =0,9985	6,65x10 ⁻³ r ² =0,9985		1,73x10 ⁻³ r ² =0,9709	5,80x10 ⁻³ r ² =0,9959		0,85x10 ⁻³ r ² =0,9541	4,53x10 ⁻³ r ² =0,9959		0,96x10 ⁻³ r ² =0,9677	4,63x10 ⁻³ r ² =0,9724
0,2 + 1 ppm Cu ⁺⁺ (1,57 x 10 ⁻⁷ M)		29,77x10 ⁻³ r ² =0,9895	58,79x10 ⁻³ r ² = 0,9961		37,91x10 ⁻³ r ² =0,9935	69,94x10 ⁻³ r ² = 0,7726		44,2x10 ⁻³ r ² =0,9992	74,50x10 ⁻³ r ² = 0,7387		43,65x10 ⁻³ r ² =0,9989	100,3x10 ⁻³ r ² = 0,7638

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Askorbik asit kararlılığı üzerine hafif asidik veya nötrale yakın pH'lerde polivinilpirrolidonun rolü, içecek ve ilaç hazırlama saklama ve formülasyonundaki pratik uygulamalara önemli bir temel oluşturabilir. Askorbik asidin spontane ve Cu(II) iyon katalizli oksidasyonu, askorbik asit konsantrasyonu, PVP molekül ağırlığı ve konsantrasyonu, pH değiştirilerek içerisinden hava geçirilen asetat tamponlu çözeltilerde incelenmiştir. Birinci derece hız sabitleri hesaplanmıştır.

Askorbik asidin oksidasyonu %0,2–0,4 oranlarında PVP'ler ilâvesiyle pH 4,5'dan 6,0'ya hızlanmıştır. Diğer taraftan Cu(II) iyon katalizli reaksiyon için oksidasyon hızı PVP'ler varlığında oldukça yavaşlamıştır.

PVP'lerin ilâvesi pH=4,5'da reaksiyon hızını azaltmakta fazla etkin olmayıp, pH=6,0'da daha fazla etkindir.

Böylece PVP'lerin içecek ve benzer gıdalara ilavesi ve farmasotiklerde kullanılması hafif asidik veya nötral pH'lerde askorbik asidi Cu(II) katalizli hava ile oksidasyonundan koruyabilir.

KAYNAKLAR

- Bae, S., Lee, Y. ve Kim, H., 2001, Korean Society of Food Science and Nutrition, 30 (1), 6-13, Ref. C. A. 135, 194674 (2001).
- Baysal, A., (1984), Beslenme, Hacettepe Üniversitesi Yayını, A/13, Ankara.
- Brandrup J., ve Immergut E. H., (1989), Polymer Handbook Third Edition, A – Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York.
- Davidson, L.R., (1980), Handbook of Water Soluble Gums and Resins, Mc Graw-Hill Book Company, United States of America.
- Davies, M.B., (1992), “Reactions of L-Ascorbic Acid with Transition Metal Complexes”, Polyhedron, 11(3): 285-321.
- Erdik, E., (1993), Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Ersöz, N., (2002), Askorbik Asidin Metal İyonu Katalizli ve Çeşitli Ortamlarda Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eison – Perchonok, M. H. ve Downes, T. W., (1982), “Kinetics of Ascorbic Acid Autoxidation as a Function of Dissolved Oxygen Concentration and Temperature”, J. Food Sci., 47: 765-773.
- Fung, Y.S., ve Luk, S.F., (1985), “Determination of Ascorbic Acid in Soft Drinks and Fruit Juices”, Analyst, 110:201-204.
- Haddad, P., (1977), “Vitamin C Content of Commercial Orange Juices”, J. Chem. Education, 54(3): 192-193.
- İmer, F., Köseoğlu, A. ve Sefer, T., (1989), “Askorbik Asidin Oksidasyonunun Polrografik Olarak İncelenmesi”, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 6, 119 – 129.
- İmer, F., Sönmezoğlu İ.C. ve Kozcaz, (2003), M. “The Role Of Buffers On The Kinetics Of L-Ascorbic Acid Oxidation Catalyzed by Copper (II)”, Ital. J. Food Sci. n. 4 V:14, 521-529.
- Joslyn, M.A. ve Miller, L., (1949), “Effect of Sugars on Oxidation of Ascorbic Acid. I. Kinetics of Auto-Oxidation of Ascorbic Acid”, Food Research, 14: 325-333.
- Kaur, C. Ve Kapoor, H.C., (2001), “Antioxidants in Fruit and Vegetables – The Millenium’s Health”, Int. J. Food Science and Technology, 36: 703-725.
- Kayaalp, O. (1989), “Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji”, Feryal Matbaacılık Ltd. Şti., Ankara.
- Keskin, H., (1987), Besin Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3450, İstanbul.
- Khan, M.M.T. ve Martell, A.E., (1967 a), “Metal Ion and Metal Chelate Catalyzed Oxydation of Ascorbic Acid by Molecular Oxygen. I. Cupric and Ferric Ion Catalyzed Oxydation”, Journal of American Chemical Society, 89: 4176-4185.
- Khan, M.M.T. ve Martell, A.E., (1967 b), “Metal Ion and Metal Chelate Catalyzed Oxydation of Ascorbic Acid by Molecular Oxygen. II. Cupric and Ferric Chelate Catalyzed Oxydation”, Journal of American Chemical Society, 86(26): 7104-7110.

- Lau, O.W., Luk, S.F. ve Wong, K.S., (1986), "Background Correction Method for the Determination of Ascorbic Acid in Soft Drinks, Fruit Juices and Cordials using Direct Ultraviolet Spectrophotometry", *Analyst*, 111: 665-670.
- Lau, O.W., Luk, S.F. ve Wong, K.S., (1987), "Determination of Ascorbic Acid in Pharmaceuticals Using Direct Ultraviolet Spectrophotometry", *Analyst*, 112: 1023-1028.
- Liu, M., Yan, X., Liu, H. ve Yu, W., (2000), "An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations", *Reactive and Functional Polymers*, 55-64.
- MacIver, K., (1998), Association of Official Analytical Chemists, [AOAC], Official Methods of Analysis, Washington D.C.
- Mark, F. H. ve Gaylord, G. N., (1971), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* V:14, Interscience Publishers John Wiley & Sons. Inc., New York.
- Martinez, P., Zuluaga, J. ve Sieiro, C., (1984), "Kinetic Study of the Oxidation of L-Ascorbic Acid by Cupric Ions in Acidic Media", *Z. Phys. Chemie*, 265(6): 1225-1235.
- Melenteva, T. A., Verenikina, S. G., Dolgushina, N. N., Balyakina, M. V., Gunar, V. I. ve Taber, A. M., 1993, "Complexes of ascorbic acid with nitrogenous heterocyclic compounds", *Khim.-Farm. Zh.*, 27 (8) : 60-63.
- Miller, J.R., ve Dorough, G.D., "J. Am. Chem. Soc.", 74 (1952): 3977-3981.
- Ogata, Y., Kosugi, Y. ve Morimoto, T., (1968), "Kinetics of the Cupric Salt-Catalyzed Autoxidation of L-Ascorbic Acid in Aqueous Solutions", *Tetrahedron*, 24: 4057-4066.
- Ottaway, P.B., (1993), *The Technology of Vitamins in Food*, Hardnolls Ltd., Glasgow.
- Othmer, K. D. F., (1955), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Edited by Raymond, E., Int.-New York, Vol.2, 151.
- Packer, L. ve Fuchs, J., (1997), *Vitamin C in Health and Disease*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Pauling, L., (1971), *Vitamin and Common Cold*, W.H. Freeman and Co., San Fransisco.
- Seib, P.A., Tolbert, B.N., (1989), *Ascorbic Acid: Chemistry, Metabolism and Uses: Advances in Chemistry Series 200*, American Chemical Society: Washington D.C.,
- Skoog, A.D., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., (1998), *Principals of Instrumental Analysis*, Itarcourd Brace & Company, Florida.
- Spaeth, E., Baptist, H.V. ve Robert, M., (1962), "Rapid Potentiometric Determination of Ascorbic Acid", *Anal. Chem.*, 34: 1342.
- Stahl, E., (1969), *Thin-Layer Chromatography, A Laboratory Handbook*, New York
- Şahbaz, F. ve Somer, G., (1992), "Determination of Ascorbic Acid in Fruit and Vegetables Using Normal Polarography", *Food Chemistry*, 44: 141-146.
- Şenvar, C., (1986), *Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- The Merck Index, (1989), (11th Ed.), Merck and Co., Inc. Rahway, New York.

Ünleroğlu, C., Mert, Y. ve Zümreoğlu-Karan, B., (2001), "Synthesis and Characterization of Cupper Ascorbate", Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 31(9): 1531-1543.

Weast, R.C., (1982), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Cooperation, Florida.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	05.04.1978	
Doğum yeri	Çanakkale	
Lise	1991-1994	Bahçelievler Kemal Hasoğlu Lisesi
Önlisans	1995-1997	İstanbul Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Tıbbi Laboratuvar Bölümü
Lisans	1997-2001	Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2002-Devam Ediyor Milli Eğitim Bakanlığı, Esenler İlköğretim Okulu