

**BAZI POLİMERİK SCHİFF BAZLARININ ELEKTROANALİTİK
AMAÇLARLA KULLANIMI**

DİDEM DELETİOĞLU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2009
ANKARA**

Didem DELETİOĞLU tarafından hazırlanan BAZI POLİMERİK SCHİFF BAZLARININ ELEKTROANALİTİK AMAÇLARLA KULLANIMI adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Osman SOLAK

.....

(Kimya, Ankara Üniversitesi)

Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

.....

(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

.....

(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

.....

(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Nuran PEKMEZ

.....

(Kimya, Hacettepe Üniversitesi)

Tarih: 04 / 02 / 2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Didem DELETİOĞLU

BAZI POLİMERİK SCHİFF BAZLARININ ELEKTROANALİTİK**AMAÇLARLA KULLANIMI****(Doktora Tezi)****DİDEM DELETİOĞLU****GAZİ ÜNİVERSİTESİ****FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****Şubat 2009****ÖZET**

Bu çalışmada, öncelikle, 2-hidroksi-5-bromür benzaldehit poliakrilamit schiff bazı (PABSB) ve 2-hidroksi-5-klorür benzaldehit poliakrilamit schiff bazının (PACSB), Britton Robinson tamponu (BR) destek elektrolit ortamında, elektrokimyasal davranışları ve elektrot üzerindeki reaksiyon mekanizmaları kare dalga voltametrisi (SWV), dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleriyle incelenmiştir. Difüzyon katsayıları PABSB ve PACSB için sırasıyla $3,129 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $3,465 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonraki aşamasında indol-3-karboksaldehit poliakrilamit schiff bazı-camsı karbon (PAISBGC) ve indol-3-karboksaldehit-camsı karbon (In3KGC) modifiye elektrotları hazırlanmıştır. Yüzey modifikasyon işlemi PAISBGC için 0,1 M KCl ve In3KGC için ise 0,05 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) destek elektroliti içeren asetonitril ortamlarında elektrokimyasal yükseltgenme ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye yüzeyler CV, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), yansıtmalı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS), X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), elipsometri ve temas açısı ölçüm teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca hazırlanan iki modifiye yüzey askorbik asit, ürik asit ve dopaminin birlikte olmaları durumunda diferansiyel puls voltametrisi ile tayinindeki girişimlerini giderebilmek amacıyla kullanılmıştır. In3KGC elektrot ile askorbik asit varlığında dopamin ve ürik

asit tayini için ve PAISBGC elektrot ile askorbik asit ve ürik asit varlığında dopaminin tayini için yöntem geliştirilmiştir. In3KGC ile gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri dopamin tayini için sırasıyla $1,70 \times 10^{-6}$ ve $5,70 \times 10^{-6}$ olarak ve ürik asit tayini için sırasıyla $4,99 \times 10^{-6}$ ve $1,66 \times 10^{-5}$ olarak belirlenmiştir. PAISBGC elektrot ile ise gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri dopamin tayini için sırasıyla, $1,70 \times 10^{-6}$ ve $5,67 \times 10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, dopamin için ticari bir ilaç formülasyonu ve ürik asit için idrar numunelerine uygulanmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal davranış, polimerik Schiff bazı, indol-3-karboksaldehit, yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu, dopamin, ürik asit ve askorbik asit analizleri.
Sayfa Adedi : 165
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

USE OF SOME POLYMERIC SCHIFF BASES FOR THE ELECTROANALYTICALLY PURPOSES

(Ph.D. Thesis)

Didem DELETİOĞLU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2009

ABSTRACT

In this study, firstly, electrochemical behaviour and reaction mechanisms on the electrode surface of 2-hydroxy-5-bromo-benzaldehyde-polyacrylamide schiff base (PABSB) and 2-hydroxy-5-kloro-benzaldehyde-polyacrylamide schiff base (PACSB) were investigated by using square wave voltammetry (SWV), cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) techniques in Britton Robinson buffer solution as supporting electrolyte. Diffusion coefficients for PABSB and PACSB were determined as $3,129 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $3,465 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. At following stage of this study, indol-3-carboxaldehyde polyacrylamide schiff base-glassy carbon (PAISBGC) and indol-3-carboxaldehyde-glassy carbon (In3CGC) modified electrodes were prepared. Processes of surface modification were carried out by electrochemical oxidation for PAISBGC and In3CGC in 0,1 M KCl and 0,05 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate consisting asetonitrile medium, as supporting electrolyte, respectively. Prepared modified surfaces were characterized by CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), reflection absorption infrared spectroscopy (RAIRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ellipsometry and contact angle techniques. Furthermore, two modified surfaces were used for eliminating interferences at the simultaneous determinations of ascorbic acid, uric acid and dopamine by differential pulse voltammetry. The methods were improved for determination of dopamine and uric acid under coexistence

of ascorbic acid by using In3CGC electrode and determination of dopamine under coexistence of ascorbic acid and uric acid by using PAISBGC electrode. At In3CGC electrode, LOD and LOQ were determined for dopamine as $1,70 \times 10^{-6}$ and $5,70 \times 10^{-6}$, for uric acid as $4,99 \times 10^{-6}$ and $1,66 \times 10^{-5}$, respectively. At PAISBGC electrode, LOD and LOQ were determined for dopamine as $1,70 \times 10^{-6}$ and $5,67 \times 10^{-6}$, respectively. Proposed method can be applied to the determination of dopamine in commercial injections formulation and uric acid in human urine samples.

Science Code	: 201.1.004
Key Words	: Electrochemical behaviour, polymeric Schiff base, indol-3-carboxaldehyde, surface modification and characterization, analysis of dopamine, uric acid and ascorbic acid.
Page Number	: 165
Adviser	: Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteğini sürekli hissettiğim, bilgi birikimi ve tecrübesinden çalışmamın her aşamasında faydalandığım, değerli danışman hocam Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR'e, bana laboratuvarında çalışma imkanı sağlayarak, tüm imkanları, bilgisi ve tecrübesiyle desteğini veren değerli hocam Prof. Dr. Ali Osman SOLAK'a ve altı ayda bir yapılan değerlendirmelerle desteğini gördüğüm tez izleme komitesinin değerli üyesi Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER'e teşekkür ederim. Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Halit ARSLAN ve Arş. Gör. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ'a teşekkür ederim. Çalışmada kullandığımız molekülleri sentezleyen ve bizimle tecrübelerini paylaşan değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Nurşen SARI'ya ayrıca teşekkür ederim. Yüzey analizleri sırasında yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA ve öğrencisi Serkan DEMİRCİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca tüm çalışmam boyunca yanımda olan, sabırla beni dinleyen, desteklerini sürekli hissettiğim sevgili arkadaşlarım Ayça AVSEVEN ÇİFTÇİ, Haslet EKŞİ ve Arş. Gör. Demet UZUN'a teşekkür ederim.

Ve tez çalışmam boyunca uzak kaldığım, beni sabırla bekleyen eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxii
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROANALİTİK KİMYASAL YÖNTEMLER.....	6
2.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	10
2.2. Kronoamperometri (CA)	13
2.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	15
2.4. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV).....	17
2.5. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları.....	20
2.5.1. Civa elektrotlar	21
2.5.2. Katı elektrotlar.....	22
2.5.3. Dönen elektrotlar	22
2.5.4. Modifiye elektrotlar	23
3. YÜZEY MODİFİKASYON ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	24
3.1. Yüzey Modifikasyonu ve Yöntemleri	24
3.2. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu	30
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler	30

Sayfa

3.2.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler	44
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	49
4.1. Elektrokimyasal Davranış Çalışmaları.....	49
4.2. Yüzey Modifikasyon, Karakterizasyon ve Uygulama Çalışmaları.....	53
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	65
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Sarf Malzemeler.....	65
5.1.1. Polimerik schiff bazlarının sentezi	65
5.1.2. Stok çözeltilerin hazırlanması	65
5.2. Kullanılan Elektrotlar ve Elektrot Temizliği	67
5.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	68
5.4. Polimerik Schiff Bazlarının CV, CA ve SWV Yöntemleri ile İncelenmesi....	68
5.5. PAISBGC ve In3KGC Modifiye Yüzeylerinin Hazırlanması.....	69
5.6. Redoks Problarla Elektrokimyasal Karakterizasyon Deneyleri.....	69
5.7. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Deneyleri	70
5.8. Spektroskopi, Temas Açısı ve Elipsometri Deneyleri	70
5.8.1. Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) deneyleri	70
5.8.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) deneyleri.....	71
5.8.3. Temas açısı deneyleri.....	71
5.8.4. Elipsometri deneyleri.....	71
5.9. Askorbik Asit (AA) Varlığında Dopamin (DA) ve Ürik Asit (ÜA)'ın Diferansiyel Puls Voltametrisi İle Tayini.....	72
6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	73

Sayfa

6.1. Bir Grup Polimerik Schiff Bazının Elektrokimyasal Yaklaşımlarla İncelenmesi	73
6.1.1. Çalışmada kullanılan polimerik schiff bazlarının yapıları ve özellikleri	73
6.1.2. SWV çalışmaları.....	74
6.1.3. CV çalışmaları.....	81
6.1.4. Elektrot yüzeyindeki reaksiyon mekanizması.....	84
6.1.5. CA çalışmaları.....	86
6.2. In3KGC Modifiye Yüzeyin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Analitik Çalışmalara Uygulanması.....	87
6.2.1. In3KGC modifiye yüzeyin hazırlanması	87
6.2.2. In3KGC modifiye yüzeyin elektrokimyasal tekniklerle karakterizasyonu	90
6.2.3. In3KGC modifiye yüzeyin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu	95
6.2.4. In3KGC modifiye yüzeyin elipsometri tekniği ile karakterizasyonu ..	100
6.2.5. In3KGC modifiye yüzeyin temas açısı ölçümleri ile karakterizasyonu	102
6.2.6. In3KGC modifiye yüzey ile AA varlığında DA ve ÜA tayini.....	102
6.3. PAISBGC Modifiye Yüzeyin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Analitik Çalışmalara Uygulanması.....	118
6.3.1. PAISBGC modifiye yüzeyin hazırlanması	118
6.3.2. PAISBGC yüzeyin elektrokimyasal tekniklerle karakterizasyonu	122
6.3.3. PAISBGC modifiye yüzeyin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu	131

Sayfa

6.3.4. PAISBGC modifiye yüzeyin elipsometri tekniği ile karakterizasyonu.....	136
6.3.5. PAISBGC modifiye yüzeyin temas açısı ölçümleri ile karakterizasyonu.....	138
6.3.6. PAISBGC modifiye yüzey ile AA varlığında DA ve ÜA tayini.....	139
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	150
KAYNAKLAR.....	154
ÖZGEÇMİŞ.....	165

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Yaygın elektriksel devre elemanları.....	37
Çizelge 6.1. PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının frekansa bağlı olarak SWV’de verdikleri pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	81
Çizelge 6.2. GC ve In3KGC yüzeylerinin eşdeğer devre elemanları teorik değerleri.....	95
Çizelge 6.3. GC ve In3KGC yüzeylerde pH 2-10 aralığında BR çözeltileri için temas açısı ölçüm değerleri.....	102
Çizelge 6.4. GC ve In3KGC elektrotlarla DA ve ÜA için ilk gözlenen derişim ve akım değerleri.....	107
Çizelge 6.5. In3KGC ile 1×10^{-4} M AA ve ÜA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ sentetik numune çözeltisinde DA tayini.....	114
Çizelge 6.6. In3KGC ile 1×10^{-4} M AA ve DA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ sentetik numune çözeltisinde ÜA tayini.....	114
Çizelge 6.7. In3KGC ile dopamin hidroklorür serum formülasyonunda DA tayini.....	115
Çizelge 6.8. In3KGC ile idrar numunesinde ÜA tayini.....	116
Çizelge 6.9. In3KGC ile serum içeren idrar numunesinde DA ve ÜA tayini.....	117
Çizelge 6.10. GC ve PAISBGC yüzeylerinin eşdeğer devre elemanları teorik değerleri.....	130
Çizelge 6.11. GC ve In3KGC yüzeylerde pH 2-10 aralığında BR çözeltileri için temas açısı ölçüm değerleri.....	138
Çizelge 6.12. GC ve PAISBGC elektrotlarla DA ve ÜA için ilk gözlenen derişim ve akım değerleri.....	140
Çizelge 6.13. PAISBGC ile 1×10^{-4} M AA ve ÜA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ sentetik numune ortamında DA tayini.....	147

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.14. PAISBGC ile 1×10^{-4} M AA ve DA içeren 0,01 M H_2SO_4 sentetik numune ortamında ÜA tayini.....	148
Çizelge 6.15. PAISBGC ile dopamin hidroklorür serum formülasyonunda DA tayini.....	149

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Çalışmada kullanılan polimerik schiff bazlarının yapıları.....	3
Şekil 2.1. Dönüşümlü voltametri deneyinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	11
Şekil 2.2. Tersinir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ redoks reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram.....	12
Şekil 2.3. Kronoamperometrik çalışmalarda, a) Potansiyel-zaman dalga biçimi, b) Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c)Akım zaman değişimi.....	14
Şekil 2.4. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu.....	16
Şekil 2.5. Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı.....	17
Şekil 2.6. Diferansiyel puls voltametrisinde uyarma sinyali.....	18
Şekil 2.7. 0,1 M HNO ₃ destek elektrolit ortamında 1 mgL ⁻¹ kadmiyum ve kurşun iyonlarının karışımının diferansiyel puls voltamogramı.....	19
Şekil 2.8. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.....	20
Şekil 2.9. Çeşitli destek elektrolit ortamlarında platin, civa ve karbon elektrotlar için potansiyel penceresi aralıkları.....	21
Şekil 3.1. N,N-dimetilanilin'in GC elektrot yüzeyine Na ₂ SO ₄ - H ₂ SO ₄ destek elektrolit ortamında çok döngülü dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyonu.....	26
Şekil 3.2. Negatif yüklü polimerik film kullanılarak anyonik girişimin giderilmesi.....	27
Şekil 3.3. Altın yüzeyinde SAMs oluşumu.....	28
Şekil 3.4. GC elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu.....	29
Şekil 3.5. GC elektrodun amin oksidasyonu ile modifikasyonu.....	29

Şekil	Sayfa
Şekil 3.6. 0,1 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit ortamında 1 mM Dopamin'in yalın GC ve bifenil modifiye GC'deki dönüşümlü voltamogramı.....	31
Şekil 3.7 . Bir doğrusal sistemin sinüsoidal akım davranışı.....	33
Şekil 3.8 . Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik Nyquist eğrisinin gösterimi.....	35
Şekil 3.9. Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik Bode grafiklerinin gösterimi.....	36
Şekil 3.10. A) Seri, B) Paralel bağlı impedans elemenlarının ve eşdeğer impedans (Z _{eq}) hesaplamalarının gösterimi.....	38
Şekil 3.11. Direnç ve kapasitörden oluşan eşdeğer devre modeli ve Nyquist grafiği.....	40
Şekil 3.12. Randles eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafiklerinin gösterimi.....	41
Şekil 3.13. Warburg impedansına ait nyquist ve bode grafikleri.....	42
Şekil 3.14. Warburg impedans, çift tabaka kapasitans ve yük transfer impedans etkili eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafiklerinin gösterimi.....	43
Şekil 3.15. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı değişimi.....	48
Şekil 4.1. Au elektrot yüzeyinde schiff bazı sentezi.....	55
Şekil 4.2. İndol monomerinin gösterimi.....	58
Şekil 6.1. PACSB, PABSB ve PAMSB polimerik schiff bazlarının sentez reaksiyonu.....	73
Şekil 6.2. a) PABSB b) PACSB c) PAMSB polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal elektrot reaksiyonundan sorumlu olduğu düşünülen imin gruplarının gösterimi.....	74
Şekil 6.3. PAMSB polimerik schiff bazının pH = 2, 4, 6, 8, 10 BR tampon çözeltilerindeki kare dalga voltamogramlarının birlikte gösterimi.....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 6.4. PABSB polimerik schiff bazının pH=2, 4, 6, 8, 10 BR tampon çözeltilerindeki kare dalga voltamogramlarının birlikte gösterimi.....	76
Şekil 6.5. PACSB polimerik schiff bazının pH=2, 4, 6, 8 BR tampon çözeltilerindeki kare dalga voltamogramlarının birlikte gösterimi.....	77
Şekil 6.6. a) PABSB, b) PACSB ve c) PAMSB polimerik schiff bazları için pH=3 BR tampon ortamında kare dalga voltamogramları.....	78
Şekil 6.7. PACSB ve PABSB polimerik schiff bazlarının Ep-pH değişim grafikleri.....	79
Şekil 6.8. PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının pik akımı Ip-pH değişim grafikleri.....	80
Şekil 6.9. a) PABSB, b) PACSB, c) PAMSB polimerik schiff bazlarının pH 3 BR tampon ortamında dönüşümlü voltamogramları.....	82
Şekil 6.10. Elektroaktif polimerik schiff bazları için tarama hızları ile pik akımı değişimleri.....	83
Şekil 6.11. PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının tarama hızı ile pik potansiyeli değişim grafiği.....	83
Şekil 6.12. Polimerik schiff bazları için önerilen elektrot üzerindeki reaksiyon mekanizması.....	86
Şekil 6.13. 1×10^{-3} M Indol-3-karboksaldehitin (In3K) 0,05 M TBATFB içeren asetonitril ortamında GC elektrot yüzeyine modifikasyon voltamogramı.....	88
Şekil 6.14. 1×10^{-3} M Indol-3-karboksaldehitin (In3K) 0,05 M TBATFB içeren asetonitril ortamında GC elektrot yüzeyine modifikasyonunun ardışık çevrimlerle gerçekleştirildiği koşullarda gösterimi.....	89
Şekil 6.15. In3KGC yüzeyin 0,1 M KCl ortamında yüzey voltamogramı.....	89
Şekil 6.16. In3KGC ve GC yüzeylerin, A) 1×10^{-3} M askorbik asidin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, B) 1×10^{-3} M dopaminin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, C) 1×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde, D) 1×10^{-3} M ferrisiyanürün 0,1 M KCl'deki çözeltisinde, dönüşümlü voltamogramları.....	91

Şekil	Sayfa
Şekil 6.17. In3KGC yüzeyde pH 2-10 aralığında BR tampon ortamlarında hazırlanan 1×10^{-3} M ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışı.	92
Şekil 6.18. GC ve In3KGC elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist grafikleri.....	93
Şekil 6.19. GC ve In3KGC elektrotların nyquist diyagramları, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları.....	94
Şekil 6.20. In3K katısına ait RAIR spektrumu.....	96
Şekil 6.21. In3KGC yüzeyin RAIR spektrumu ve teorik yaklaşımı.....	97
Şekil 6.22. a) GC ve b) In3K-GC yüzeylerin XPS genel tarama spektrumları ve yüzeylerdeki C, N ve O atomlarının yüzde dağılımları.....	98
Şekil 6.23. In3KGC yüzeyin C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} bölgelerinde XPS spektrumu ve teorik yaklaşımları.....	99
Şekil 6.24. GC ve In3KGC yüzeyin elipsometri sonuçları.....	101
Şekil 6.25. AA, DA ve ÜA'in molekül yapıları.....	103
Şekil 6.26. GC çalışma elektrodu ile 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) Sabit miktarda DA ve ÜA içeren çözeltiye AA ilaveleri, B) Sabit miktarda AA ve ÜA içeren çözeltiye DA ilaveleri, C) Sabit miktarda DA ve AA içeren çözeltiye ÜA ilaveleri için diferansiyel puls voltamogramları.....	104
Şekil 6.27. GC ve In3KGC yüzeylerde 5×10^{-5} M AA, DA ve ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 ortamının A) 0-1000 mV aralığında, B) 200-700 mV aralığında, diferansiyel puls voltamogramları.....	105
Şekil 6.28. GC ve In3KGC yüzeylerde 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) DA, B) ÜA' in diferansiyel puls voltamogramları.....	106
Şekil 6.29. In3KGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) DA ve B) ÜA eklemeleri ile elde edilen DPV voltamogramları.....	108

Sekil	Sayfa
Şekil 6.30. In3KGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit ortamında A) DA ve B) ÜA eklemeleri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	109
Şekil 6.31. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10 ⁻⁴ M AA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit ortamında A) 1×10 ⁻⁴ M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri, B) 1×10 ⁻⁴ M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri ile elde edilen DPV voltamogramları.....	110
Şekil 6.32. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10 ⁻⁴ M AA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit ortamında A) 1×10 ⁻⁴ M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri, B) 1×10 ⁻⁴ M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.	110
Şekil 6.33. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10 ⁻⁴ M DA ve 1×10 ⁻⁴ M ÜA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ çözelti ortamına AA ilaveleri ile elde edilen DPV voltamogramları.	111
Şekil 6.34. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10 ⁻⁴ M AA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleriyle elde edilen DPV voltamogramı.....	112
Şekil 6.35. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10 ⁻⁴ M AA içeren 0,01 M H ₂ SO ₄ destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleriyle elde edilen A) DA, B) ÜA kalibrasyon grafikleri.....	113
Şekil 6.36. In3KGC ile Dopamin hidroklorür serum ticari formülasyonunda DA tayini için elde edilen kalibrasyon grafik ve voltamogramları.....	115
Şekil 6.37. In3KGC ile idrar numunesinde ÜA miktar tayini	116
Şekil 6.38. In3KGC ile idrar ve serumda DA-ÜA'in birlikte tayini.....	117
Şekil 6.39. PAISB polimerik schiff bazı sentez reaksiyonu.....	118
Şekil 6.40. PAISB'nın 0,1 M KCl çözeltisinde GC elektrot yüzeyine modifikasyon voltamogramı	119
Şekil 6.41. GC elektrodun 0,1 M KCl çözeltisinde çok çevrimli CV voltamogramı	120
Şekil 6.42. PAISBGC yüzeyin 0,1 M KCl çözeltisinde yüzey voltamogramları....	121

Şekil	Sayfa
Şekil 6.43. PAISBGC yüzeyin 0,05 M TBATFB içeren asetonitril ortamındaki voltamogramı.....	121
Şekil 6.44. PAISBGC ve GC yüzeylerin A) 1×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde, B) 1×10^{-3} M askorbik asidin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, C) 1×10^{-3} M dopaminin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde, D) 1×10^{-3} M ferrisiyanürün 0,1 M KCl'deki çözeltisinde, dönüşümlü voltamogramları.....	122
Şekil 6.45. PAISBGC yüzeyin hazırlanmasında adsorpsiyon ve elektrokimyasal kuvvetlerin etkisinin ferrisiyanür redoks probu ile testi.....	125
Şekil 6.46. GC ve farklı çevrimlerle hazırlanan PAISBGC yüzeylerinde ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışının gösterimi.....	126
Şekil 6.47. Farklı çevrimlerle hazırlanan PAISBGC yüzeylerinde ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması.....	127
Şekil 6.48. PAISBGC yüzeyde pH 2-11 aralığında BR tampon ortamlarıda hazırlanan 1×10^{-3} M ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışı.	128
Şekil 6.49. GC ve PAISBGC elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ M $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist grafikleri.....	129
Şekil 6.50. GC ve PAISBGC elektrotların nyquist diyagramları, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları	130
Şekil 6.51. PAISBGC yüzeyin RAIR spektrumu ve teorik yaklaşımları.....	132
Şekil 6.52. PAISB katısının RAIR spektrumu ve teorik yaklaşımları.....	133
Şekil 6.53. a) GC ve b) PAISBGC yüzeylerin XPS genel tarama spektrumları ve yüzeylerdeki C, N ve O atomlarının yüzde dağılımları.....	134
Şekil 6.54. PAISBGC yüzeyin C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} bölgelerinde XPS spektrumu ve teorik yaklaşımları.....	135
Şekil 6.55. GC ve PAISBGC yüzeyin elipsometri ile belirlenen yüzey kalınlıkları ve elipsometri görüntüleri.....	137

Şekil	Sayfa
Şekil 6.56. GC ve PAISBGC yüzeylerde 5×10^{-5} M AA, DA ve ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 ortamının A) CV, B) DPV voltamogramları.....	139
Şekil 6.57. GC ve PAISBGC yüzeylerde 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) DA, B) ÜA' in diferansiyel puls voltamogramları.....	140
Şekil 6.58. PAISBGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) DA ve B) ÜA eklemeleri ile elde edilen DPV voltamogramları.....	142
Şekil 6.59. PAISBGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) DA ve B) ÜA eklemeleri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	142
Şekil 6.60. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) 1×10^{-4} M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri, B) 1×10^{-4} M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri ile elde edilen DPV voltamogramları.....	143
Şekil 6.61. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) 1×10^{-4} M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri, B) 1×10^{-4} M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	144
Şekil 6.62. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M DA ve 1×10^{-4} M ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 çözelti ortamına AA ilaveleri ile elde edilen DPV voltamogramları.....	145
Şekil 6.63. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleri ile elde edilen DPV voltamogramı.....	146
Şekil 6.64. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleriyle elde edilen A) DA, B) ÜA kalibrasyon grafikleri.....	146
Şekil 6.65. PAISBGC ile Dopamin hidroklorür serum ticari formülasyonunda DA tayini için elde edilen kalibrasyon grafik ve voltamogramları.....	149

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
E°	Standart indirgenme potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{p_a}	Anodik pik potansiyeli
E_{p_k}	Katodik pik potansiyeli
$\dot{I}_p$	Katodik pik akımı
$\dot{I}_{p_a}$	Anodik pik akımı
k°	Heterojen hız sabiti
α	Transfer katsayısı
Kısaltmalar	Açıklama
AA	Askorbik asit
AFM	Atomik kuvvet mikroskopu
ATR	Yansıtması azaltılmış infrared spektroskopisi
BR	Britton-Robbinson tamponu
CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü voltametri
CPE	Sabit faz elemanı
DA	Dopamin
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi

Kısaltmalar	Açıklama
GC	Camsı karbon elektrot
PABSB	2-Hidroksi-5-bromür benzaldehit poliakrilamit schiff bazı
PACSB	2-Hidroksi-5-klorür benzaldehit poliakrilamit schiff bazı
PAISB	İndol-3-karboksaldehit poliakrilamit schiff bazı
PAMSB	2-Hidroksi-5-metil benzaldehit poliakrilamit schiff bazı
RAIRS	Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi
SAMs	Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar
SEM	Taramalı elektron mikroskopi
STM	Taramalı tünelleme mikroskopi
SWV	Kare dalga voltametrisi
TBAP	Tetrabütilamonyumperklorat
TBATFB	Tetrabütilamanyum tetrafloroborat
ÜA	Ürik asit
XPS	X ışını fotoelektron spektroskopisi
Zw	Warburg impedans

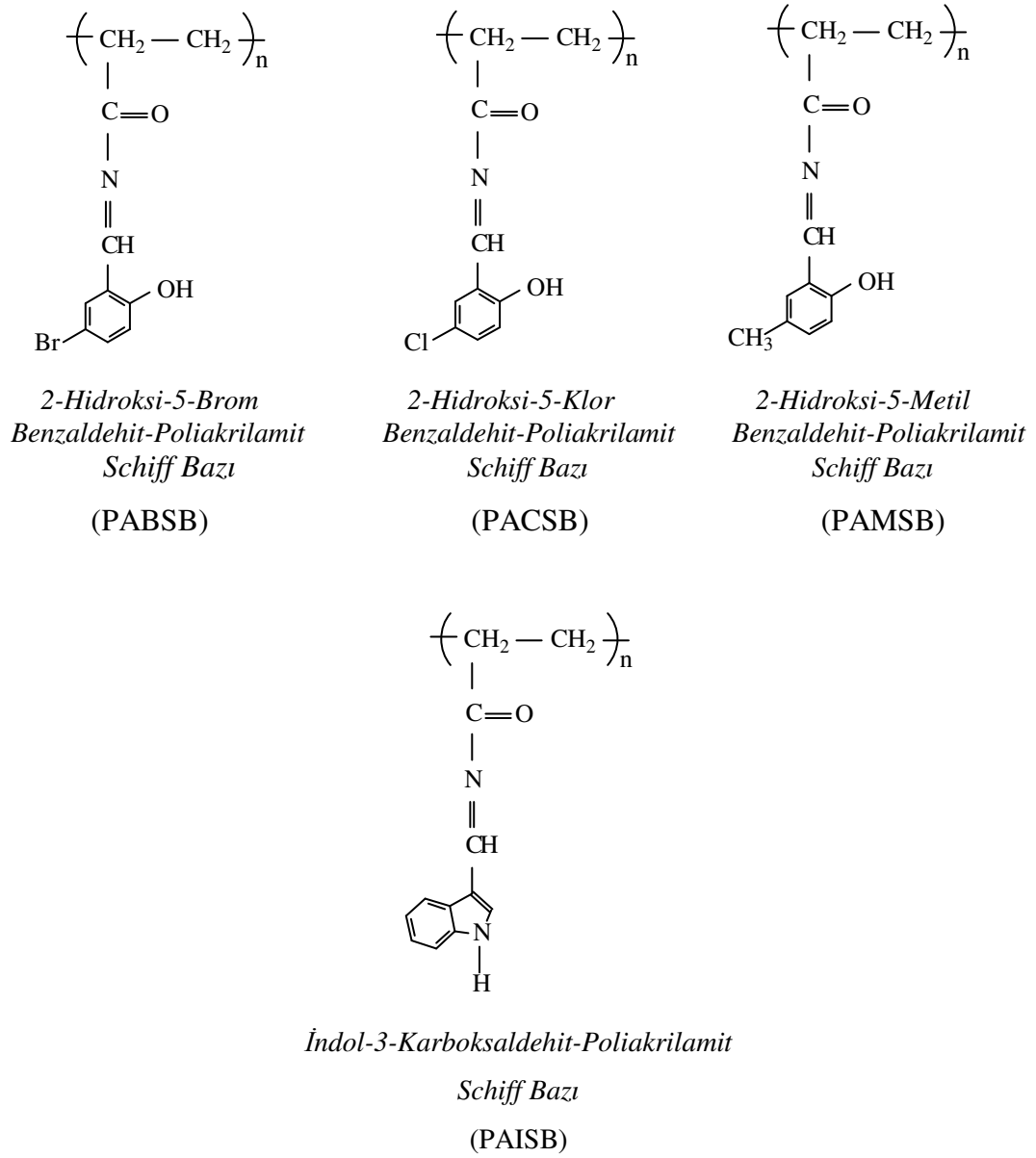
1. GİRİŞ

Elektrokimya, geniş derişim aralığında kalitatif ve kantitatif çalışma olanağı sağlayan güçlü ve duyarlı analitik yaklaşımlar sunan bir araştırma alanıdır. Elektrokimyasal yöntemlerin temel faydaları, sadece, eser miktardaki maddelerin duyarlı ve iyonik türlerin seçici şekilde tayinlerine olanak sağlaması ya da cihazlarının basit tasarımı ve ucuz olması değil, aynı zamanda da çoğu bileşiğin elektrokimyasal davranışları ile temel moleküler özellikleri arasındaki ilişkileri belirlemesidir. Ayrıca son yıllarda bilimsel çalışmalarda popüler bir araştırma alanı haline gelen, teknolojik uygulamalarıyla da oldukça dikkat çeken yüzey modifikasyon çalışmalarında da elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı oldukça yaygındır. Bu çalışmada bir grup polimerik schiff bazı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiş, elektrokimyasal karakterleri ve çalışma elektrotları üzerinde modifikasyon davranışları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca hazırlanan modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonları, elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyon yöntemleri kullanılarak yapılmış ve analitik çalışmalara uygunluğu incelenmiştir.

Schiff bazları genel olarak, karbonil grubu içeren bileşiklerin primer aminlerle gerçekleştirdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenebilen, imin ($-C=N$) bağı içeren ve keşfi 1869 yılında Alman kimyacı H. Schiff'e dayanan bileşikler olarak bilinmektedir [1-3]. Yüksek biyolojik aktiviteye sahip metal kompleksleri, sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilimleri, katalizör etkileri, schiff bazlarına olan ilgiyi arttırmış kimyanın birçok alanında elektrokimyasal, spektroskopik, termal ve magnetik özellikleri bir arada incelenerek karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır [4, 5]. Schiff bazları ile ilgili çalışmalarda genellikle en büyük problem, sentezinde kullanılan amin ve karbonil bileşiklerinin yapısına bağlı olarak, schiff bazının sulu ortam şartlarında hidroliz olma riski ve çalışma ortamının pH'sından kuvvetle etkilenmesidir. Son on yıl içinde çeşitli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi, özellikle mekanik ve termal kararlılığı artırması sebepleriyle, koordinasyon kimyasında da yerini almıştır [6, 7]. Polimerik schiff bazları ile ilgili ilk çalışmalar, 1960'lı yıllarda Delman ve arkadaşları tarafından yapılmış, schiff bazlarına polimer

karakteri kazandırılması ve aynı zamanda da *imin* fonksiyonel grupları içeren polimerlerin sentezi ile polimerlerin birtakım özellikleri geliştirilirken schiff bazlarına da yüksek termal ve mekanik kararlılık, sulu ortamlarda çalışma imkanı gibi özellikler kazandırılmıştır [8-10]. Schiff bazlarının, redoks potansiyellerinin, komplekslerinin biyolojik ve kimyasal karakteri, oksijen bağlama yetenekleri ve nükleofiliklikleri ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmekte ve bu yüzden de schiff bazlarının sahip olduğu elektrokimyasal özelliklerin önemi artmaktadır [11, 12].

Bu çalışmada, poliakrilamit ile çeşitli sübstitue aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen ve aşağıda yapıları gösterilen, 4 polimerik schiff bazı kullanılmıştır.



Şekil 1.1. Çalışmada kullanılan polimerik schiff bazlarının yapıları.

Çalışmada, civa çalışma elektrodu kullanıldığında elektrokimyasal davranış gösterdikleri tespit edilen, PABSB, PACSB ve PAMSB polimerik schiff bazlarının, elektrokimyasal karakterleri, reaksiyon mekanizmaları ve difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi ve konoamperometri yöntemleri kullanılmıştır.

Çok eskiden beri, elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodunun yüzeyi, çözeltideki türlerin adsorpsiyonuna maruz kalmakta ve bu durum araştırmacıya, özellikle katı elektrotlarla yapılan çalışmalarda, elektrot yüzeyi temizleme gibi ön işlem zorunluluğu doğurmaktadır. Zamanla, kirlenen elektrot yüzeylerinin, adsorbe olan türlerin özelliklerini taşıdığının keşfedilmesi ile, modifikasyon fikri doğmuş ve ilk zamanlarda istenmeyen bir durum olan türlerin elektrot yüzeyine tutunması konusunda, araştırmacılar yoğun çalışmalara başlamışlardır. Günümüzde yüzey modifikasyonu olarak adlandırılan çalışma alanı, elektroanalitik kimyaya çalışma elektrotlarının yüzeylerinin modifikasyonu olarak yansımış ve mevcut elektrot materyalleri üzerine çeşitli fonksiyonel gruplara ve özelliklere sahip türler tutturularak alternatif elektrot materyallerinin geliştirilmesi popüler bir konu haline gelmiştir. Yüzeyinde fonksiyonel gruplar içeren, kararlı, duyarlı, seçici, düşük kapasitif akıma, hızlı elektron transfer kinetiğine sahip yeni elektrot materyallerinin geliştirilmesi ile elektroanalitik kimya alanında mevcut girişim problemlerinin giderilmesi, tayin sınırlarının yükseltilmesi, zenginleştirme çalışmalarının geliştirilmesi gibi alanlarda bilimsel araştırmalar söz konusu olmuştur. Hazırlanan modifiye elektrotların uygun tekniklerle, doğru şekilde karakterize edilerek, yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi, kullanım alanlarının tespit edilmesinde önemli bir yere sahiptir. Günümüzde modifiye yüzeylerin karakterizasyonu, fiziksel ve kimyasal özellikleri, elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle başarılı bir şekilde yapılabilmektedir. Bu çalışmada, PAISB polimerik schiff bazı ve bu koordinasyon polimerinin aldehit uç grubu olan indol-3-karboksaldehit molekülünün camsı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilmiş, elde edilen iki modifiye yüzeyin karakterizasyonu elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemler ile elipsometri ve temas açısı ölçüm teknikleriyle yapılmıştır. İndol ve türevleri, polipirol, polianilin ve polikarbazol gibi elektroaktif iletken polimerlerin yüzeylerdeki kararlılık, seçicilik ve duyarlılık gibi özelliklerinin keşfinden sonra oldukça dikkat çekmiştir. Özellikle metal yüzeylerde, indol ve indol türevlerinin pozitif yönde potansiyel taramalarla yüzeyde elektropolimerizasyonunu gösteren çok sayıda çalışma mevcuttur. Elektropolimerizasyon mekanizması, teorik ve deneysel çalışmalar ışığında çeşitli alternatiflerde sunulmaktadır.

Modifiye elektrotlar kullanılarak katekolamin, indolalkilamin, glukoz, dihidronikotinamid adenin, hidrojen peroksit, amino asitler gibi birçok biyomolekölün tayini mümkün olabilmektedir [13-17]. Dopamin (DA), memeli merkezi sinir sistemlerinde mesaj transferini sağladığı için kullanımı yaygın, katekolaminlerin önemli bir üyesi olan nörotransmitter moleküldür. Parkinson, şizofreni gibi hastalıklar dopamin eksikliğiyle alakalıdır [18-20]. Ürik asit (ÜA) pürin metabolizmasının temel ürünü olup, vücutta fazlalığı gut hastalığına sebep olmaktadır [21]. Askorbik asit (AA) ise birçok biyolojik reaksiyonda rol oynayan bir moleküldür. DA, AA ve ÜA fizyolojik örneklerde sıklıkla bir arada bulunmalarına rağmen, katı elektrotlarda yükseltgenme potansiyelleri örtüştüğünden elektroanalitik tayinlerinde girişimleri söz konusudur. Dolayısıyla bu türlerin tayini için, özellikle rutin analizlerde, hızlı ve basit bir yöntem geliştirebilmek önemlidir. Son yıllarda DA, ÜA yada AA' in seçimli olarak tayinini sağlayabilmek, elektroanalitik kimya alanında çalışan araştırmacıların oldukça dikkatini çeken bir konu haline gelmiştir. Bu çalışmada hazırlanan iki modifiye yüzeyin DA, AA ve ÜA karışımlarında, türlerin tayinine olanak sağlayarak girişim etkilerinin giderilmesi, rutin çalışmalarda pratik uygulamasının geliştirilmesi hedeflenmiştir [22, 23].

2. ELEKTROANALİTİK KİMYASAL YÖNTEMLER

Elektroanalitik teknikler, akım, potansiyel ya da yük gibi elektriksel parametreler ile kimyasal parametreler arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesini esas alan, bir anlamda elektrik ve kimya arasındaki ilişkiyi inceleyen yöntemler bütünü olarak düşünülebilir. Elektrik ölçümlerinin analitik amaçlar için kullanılması ile çevresel denetim, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analizler gibi pek çok uygulama alanında bilimsel gelişime olanak sağlanmaktadır.

Elektroanalitik kimya, hücre potansiyel değişimini inceleyen *Potansiyometri* ve uygulanan anodik veya katodik potansiyelle akım değişimini inceleyen *Voltametri* olmak üzere iki temel alt kısımda incelenebilir. Her iki yöntemde de, elektrokimyasal hücre oluşturmak için en az iki elektrot ve elektrolit çözeltisi gereklidir. Hedef analite cevap veren elektrot indikatör veya çalışma elektrodu olarak adlandırılır. Referans elektrot olarak adlandırılan ikinci elektrot ise, çözeltinin özelliklerinden bağımsız, sabit potansiyele sahiptir.

Bir membran karşısında oluşan potansiyelin ölçülmesi ile, örneğin bileşimi hakkında bilgi veren potansiyometri, büyük pratik öneme sahip, statik (0 akım) bir tekniktir.

Tarihsel olarak elektrokimyanın bir dalı olarak kabul edilen voltametri, 1920'li yıllarda Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından polarografinin keşfi ile gelişmeye başlamıştır. İlk voltametrik yöntemler, rutin analitik kullanıma engel çok sayıda zorluk içermektedir. Ancak 1960 ve 1970'lerde, voltametrik yöntemlerin kapsamı genişlemiş, duyarlılığı arttırılmış ve voltametrimin tüm alanlarında ortaya çıkan önemli gelişmeler sağlanmıştır.

Voltametrik tekniklerin tümünün en bilinen özelliği, bir elektroda uygulanan potansiyele (E) karşı, elektrokimyasal hücreden geçen akımın (i) izlenmesidir. Çoğu durumlarda uygulanan potansiyel çeşidi yada izlenen akım, zamanın (t) bir fonksiyonudur. Böylece tüm voltametrik teknikler, E , i ve t 'nin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Voltametrik teknikler, potansiyometri gibi pasif tekniklerin tersine,

uygulanan potansiyel kuvveti, elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal indirgenme yada yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde bir değışime sebep olduğundan, aktif teknikler olarak kabul edilebilir. Çeşitli voltametrik tekniklerin bazı analitik avantajları arasında, inorganik ve organik türler için oldukça geniş doğrusal çalışma aralığında üstün duyarlılıkta çalışmaya olanak sağlaması (10^{-1} ile 10^{-12} M), çözücü ve elektrolitlerin büyük bir kısmının kullanılabilmesi, geniş sıcaklık aralığında çalışılabilmesi, hızlı analize olanak sağlaması, birkaç analitin bir arada tayininin yapılabilmesi, mekanik ve kinetik parametrelerin tayinine olanak sağlaması, teorisinin gelişmiş olması dolayısıyla bilinmeyen parametreler hakkında makul tahminler yürütülebilmesi, farklı dalga şekillerinde potansiyeller üretebilme ve küçük akımlar okuyabilme kolaylığına sahip olması sayılabilir.

Analitik kimyacılar, voltametrik teknikleri, çözünen çeşitli organik ve inorganik maddelerin kantitatif analizlerinde, rutin çalışmalarda kullanmaktadır. Bunun yanında inorganik, fiziko ve biyokimyacılar da, çeşitli ortamlarda indirgenme ve yükseltgenme olaylarını içeren temel çalışmalar, yüzey adsorpsiyon olayları, elektron transfer ve reaksiyon mekanizmaları, kinetik çalışmalar, çözünen türlerin kütle aktarımı, türlendirme ve termodinamik çalışmalar gibi çeşitli amaçlarla voltametrik teknikleri yaygın olarak kullanmaktadır. Voltametrik yöntemler aynı zamanda, eczacılık alanıyla ilgili bileşiklerin tayinlerinde kullanılabildiği gibi, HPLC ile birlikte değerlendirildiğinde kompleks karışımların analizlerinde etkili bir araç olabilmektedir.

Voltametrik deneylerin yapıldığı tipik bir elektrokimyasal hücre, çözücüde çözülmüş örnek, iyonik elektrolit ve 3 (zaman zaman 2) elektrot içerir. Örneğin türüne ve miktarına, kullanılan tekniğe ve gözlenecek olan analitik veriye göre çeşitli boyutlarda, şekillerde ve değişik malzemelerden yapılmış hücreler kullanılabilir. Hücrenin yapıldığı malzemenin örnek ile reaksiyona girmemesi istenir. Deneysel çalışmada elektrokimyasal hücrede, genellikle, bir indikatör veya çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve genellikle bir karşıt elektrot bulunur. Çalışma elektrotları, küçük bir civa damlası ile yassı platin diskler gibi geniş aralıkta değişik geometri ve malzemelerden oluşabilirler. Voltametrde civa, altın, platin ve camsı karbon en

yaygın kullanılan çalışma elektrot malzemeleridir. Referans elektrodun potansiyeli deney süresince sabit kalır. Referans elektrot olarak, sulu ortam çalışmalarında doymuş kalomel ve Ag/AgCl elektrot, susuz deney ortamlarında ise Ag/AgNO₃ elektrotlar kullanılabilir. Karşıt elektrot elektriğin sinyal kaynağından gelip, çözeltinin içinden geçerek, çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar, zaman zaman altın ya da grafit kullanılsa da genellikle karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılır. Voltametrde, potansiyel çalışma aralığı, ağırlıklı olarak, kullanılan çalışma elektroduna, akım değişimi ise, analitteki elektroaktif tür yada türlere bağlıdır.

Çalışma elektrodunun yüzeyinde, elektroaktif maddenin, yaklaşık olarak uygulanan potansiyelde, indirgenme veya yükseltgenmesi, elektrot yüzeyine sürekli kütle transferi ile meydana gelir ve sonucunda bir akım üretimi söz konusudur. Her ne kadar voltametrik tekniklerin çeşitli türleri, ilk bakışta birbirlerinden çok farklı gibi görünsede, temel ilkeleri ve uygulamaların türleri, aynı elektrokimyasal teoriye dayanmaktadır.

Faraday yasalarına göre, elektroaktif türlerin yükseltgenmiş hallerindeki bir değişim sonucu ortaya çıkan akım, *faradaik akım* olarak adlandırılır. Sonuçta voltamogram olarak nitelendirilen, dikey eksen de akım sinyalinin yatay eksen de ise sisteme uygulanan potansiyelin yer aldığı, akım-potansiyel grafikleri elde edilir.

Voltametrde uygulanan potansiyelin etkileri ve redoks akımının davranışı temel olarak birkaç yasa ile açıklanır. Uygulanan potansiyel, sırasıyla Nernst ve Butler-Volmer eşitliklerine göre, elektrot yüzeyinde redoks türlerinin derişimleri (C_O^0 ve C_R^0) ve reaksiyonun hızı (k^0) ile kontrol edilir. Difüzyon kontrollü sistemlerde, Fick yasasına göre, Faradaik akım olarak bilinen akım, elektrot – çözelti ara yüzeyinde sürekli madde aktarımı ile ilişkili olan redoks prosesinin sonucudur. Bu süreçler arasındaki etkileşimin karşılığında, çeşitli tekniklerin voltamogramlarında karakteristik özellikler gözlenir.

$O + ne^- \rightleftharpoons R$ şeklinde tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için, uygulanan potansiyel ile elektrot yüzeyinde O ve R türlerinin derişimleri (C_O^0 ve C_R^0) oranı arasındaki ilişki Nernst eşitliğine göre aşağıdaki şekildedir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_O^0} \quad (2.1)$$

“Eş. 2.1”de, R molar gaz sabiti ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T mutlak sıcaklık (K), n reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı, F Faraday sabiti (96487 Coulomb), C_O^0 ve C_R^0 , sırasıyla O ve R türlerinin derişimleri ve E^0 redoks çifti için standart indirgenme potansiyelini göstermektedir. Elektroda uygulanan potansiyel değiştiğinde, C_R^0 / C_O^0 oranı da eşitliğe uygun olarak değişecektir. Eğer potansiyel daha negatif yapılırsa oran büyüyecek bu durumda O türü indirgenmiş, potansiyel daha pozitif yapılırsa oran küçülecek R türü yükseltgenmiş olacaktır.

Bazı teknikler için, Butler-Volmer eşitliği olarak bilinen, akım, potansiyel ve derişim ilişkisinin değerlendirilmesi faydalı olabilmektedir.

$$\frac{i}{nFA} = k^0 \{c_O^0 \exp[-\alpha\theta] - c_R^0 \exp[(1-\alpha)\theta]\} \quad (2.2)$$

Burada, $\theta = nF(E-E^0)/RT$, k^0 heterojen hız sabiti, α transfer katsayısı ve A ise elektrodun yüzey alanıdır. Bu ilişki, iki önemli analitik parametre i ve k^0 değerlerinin belirlenmesine olanak sağlar.

Çoğu durumda akım değişimi, elektrot yüzeyine madde aktarımı ile doğrudan ilişkilidir. Yüzeyde, O ve R oluştuğunda, derişim artacak ve bulk çözeltisine doğru bir difüzyon kuvveti ortaya çıkacaktır. Aynı şekilde, yüzeyde O ve R tükendiğinde, derişim azalacak ve bulk çözeltisinden yeni maddenin difüzyonu artacaktır. Konsantrasyon farkı ($\partial c_O / \partial x$) ve kütle aktarımı arasındaki ilişki Fick yasası ile açıklanır ve transfer olan madde miktarı (ϕ) konsantrasyon farkı ile doğru orantılıdır.

$$\phi = -AD_o \left(\partial c_o / \partial x \right) \quad (2.3)$$

Burada D_o O türünün difüzyon katsayısı ve x elektrot yüzeyine olan uzaklıktır. Aynı eşitlik R türü için de yazılabilir. O ve R türünün elektrot yüzeyine aktarımını reaksiyonun hızı kontrol eder ve sonuçta hücrede izlenen faradayik akımdır. Bulk çözeltisinde konsantrasyon farkı genellikle küçüktür ve akımın çoğunu iyonik göç taşır. Akım, elektrot yüzeyinde türler nasıl hızlı indirgenmiş yada yükseltgenmiş hale geçer sorusunun kantitatif ölçümüdür. Akımın gerçek değeri, en çok redoks türlerinin derişimi olmak üzere, boyutu, şekli elektrot materyali, çözelti direnci, hücre hacmi ve transfer olan elektron sayısı gibi birçok ilave faktörden etkilenir.

Difüzyona ilave olarak madde aktarımı, iyonik göç (elektrostatik etki) veya konveksiyon (karıştırma) ile de gerçekleşebilir. Göç, bir elektriksel alan varlığında yüklü iyonun hareketidir. Voltametrde, göç etkisini ortadan kaldırmayı sağlamak için, derişimi, elektroaktif türlerin derişimlerinden 100 kat fazla olan destek elektrolitler kullanılır. Konveksiyonda elektroaktif türlerin hareketi, çözeltinin karıştırılması veya elektrodun döndürülmesi ile sağlanır, ya da yoğunluk farkının var olduğu çözeltelerde ortaya çıkar. Konveksiyon mutlaka engellenmelidir yada elektroda analitin aktarılmasını kontrol etmek koşuluyla doğru şekilde denetlenmelidir.

Çoğu voltametrik teknik, i - E davranışını çeşitli yaklaşımlarla değerlendiren, kendi yasa ve teorik ilişkilerine sahiptir. Aşağıda bu çalışmada kullanılan voltametrik yöntemler, teorik yaklaşımlarıyla kısaca özetlenecektir [24, 25].

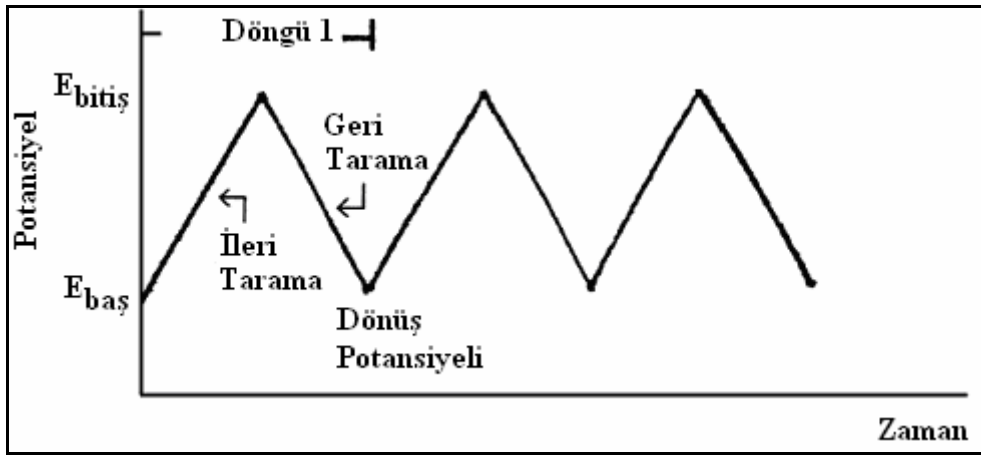
2.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri kimyanın birçok alanında önemli ve kullanımı yaygın bir elektroanalitik teknik haline gelmiştir. Kantitatif çalışmalarda nadiren kullanılmasına rağmen, redoks reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyon mekanizmalarının anlaşılmasında ve reaksiyon ürünlerinin kararlılığının belirlenmesinde, modifiye

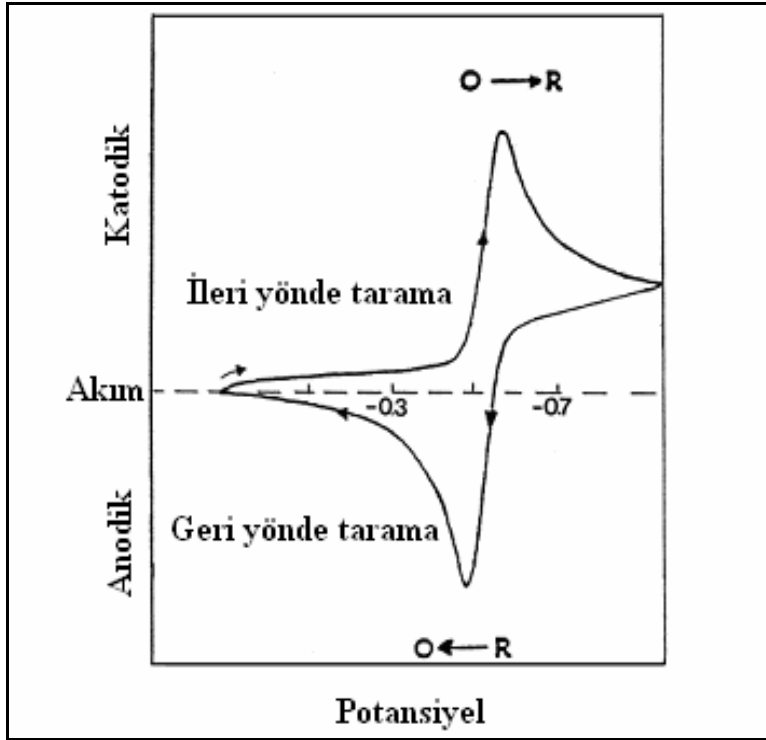
yüzeylerin elde edilmesinde, aynı zamanda da modifiye yüzeylerin çeşitli redoks problemlerin kullanımı ile karakterizasyonunda yaygın kullanıma sahiptir.

Dönüşümlü voltametri tekniği, akım izlenirken, çalışma elektroduna belli bir tarama hızında potansiyelin, hem ileri hem de geri yönde uygulanması esasına dayanır. Örneğin, başlangıçtaki tarama, belirli bir dönüş potansiyeline doğru negatif yöndedir. Dönüş potansiyeline ulaşıldığında, tarama ters döner ve pozitif yönde devam eder. Tersinir sistemlerde ileri yönde taramada indirgenme olmuşsa, geri yönde taramada yükseltgenme olması beklenir. Analize bağlı olarak, bir tam döngü, kısmi döngü yada döngü serileri elde edilebilir.

Bir CV'den elde edilen sonuç, tersinir bir redoks sistemi için şekilde de görüldüğü gibi çok basit olabilir.



Şekil 2.1. Dönüşümlü voltametri deneyinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.



Şekil 2.2. Tersinir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ redoks reaksiyonu için tipik bir dönüşümlü voltamogram.

Bir dönüşümlü voltamogramda sırasıyla katodik ve anodik piklerin pik potansiyelleri (E_{pk} , E_{pa}) ve pik akımları (i_{pk} , i_{pa}) önemli parametrelerdir. Eğer, elektron transfer prosesi diğer proseslerle karşılaştırıldığında (örneğin difüzyon) daha hızlıysa, reaksiyon elektrokimyasal olarak tersinirdir ve pik ayrımı (ΔE_p) eşitlikteki gibidir.

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303RT / nF \quad (2.4)$$

25 °C’de, n elektron için, bir tersinir redoks reaksiyonun ΔE_p değeri $0,0592 / n$ V yada başka bir deyişle, bir elektron için 60 mV civarında olacaktır. Pratikte, hücre direnci gibi faktörler sebebiyle bu değere ulaşmak zordur. Tersinir olmayan sistemler için yavaş elektron transfer hızı sebebiyle, $\Delta E_p > 0,0592 / n$ V, yani bir elektron transferi için 70 mV’tan büyüktür.

Bir tersinir redoks çifti için formal indirgenme potansiyeli (E^0) aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E^0 = \frac{E_{pk} + E_{pa}}{2} \quad (2.5)$$

Tersinir bir reaksiyon için derişim-pik akımı ilişkisi Randles-Sevcik eşitliği ile gösterilir (25 °C’de).

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A C^0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.6)$$

i_p pik akımını (amp), A elektrot yüzey alanını (cm^2), D difüzyon katsayısını ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C^0 derişimi (mol cm^{-3}) ve v tarama hızını (Vs^{-1}) ifade etmektedir.

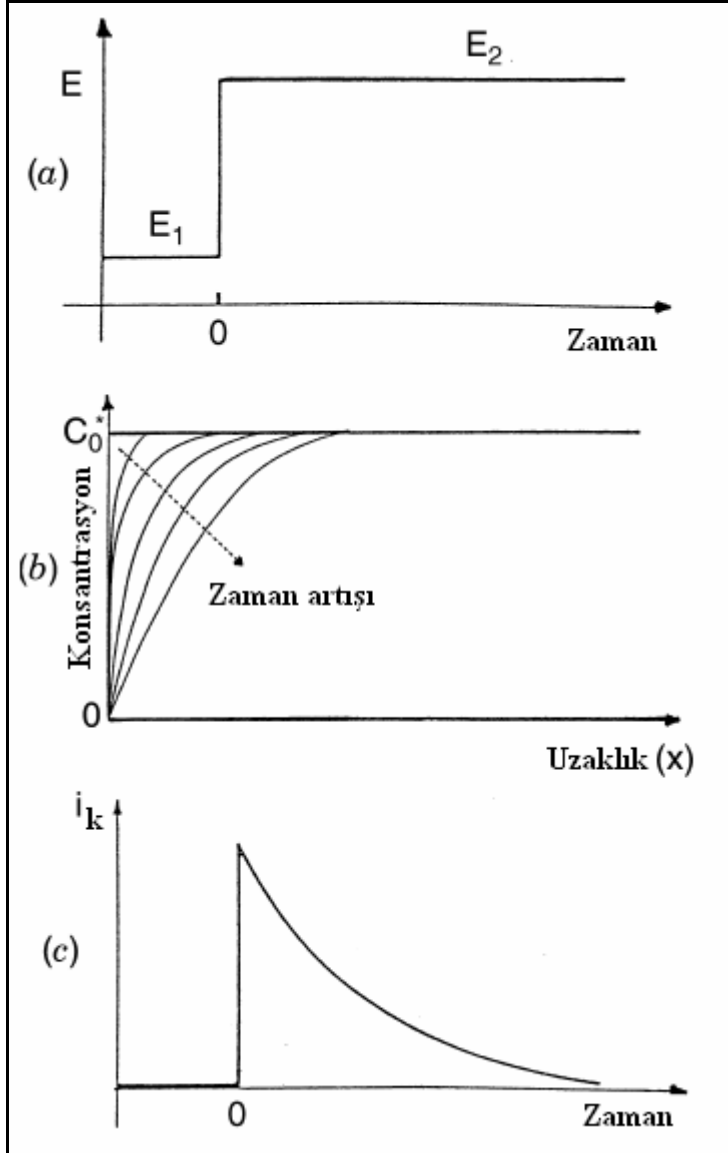
Dönüşümlü voltametri, difüzyon kontrolünü sağlamak için hareketsiz çözelti ortamında gerçekleştirilir. Üçlü elektrot sistemi kullanılır. Civa elektrot kullanıldığında negatif bölge çalışma aralığı daha geniştir. Camsı karbon, platin, grafit, altın ve karbon pasta gibi diğer çalışma elektrotları da kullanılabilir.

2.2. Krontamperometri (CA)

Krontamperometri tekniğinde, çalışma elektrodunun potansiyeli, faradayik reaksiyonun meydana gelmeyeceği, yani yüzeyde elektroaktif türlerin derişiminin neredeyse sıfır olduğu bir değerdeyken, aniden değıştırılır. Yöntemde durgun çalışma elektrodu ve karıştırılmayan çözelti kullanılır. Sonuç olarak akım - zaman ilişkisi izlenir. Bu koşullar altında kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşirken, elektrot yüzeyi civarındaki konsantrasyon farkı değışimi akım - zaman eğrisine yansır. Reaktifin tükenmesiyle ilişkili olarak difüzyon tabakası zamanla genişler ve böylece zaman ilerledikçe konsantrasyon profilinin eğimi azalır. Zamanla akımın değışimi Cottrell eşitliği ile verilir:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (2.7)$$

Burada $i - t^{1/2}$ ilişkisi cottrell davranışı olarak isimlendirilir.

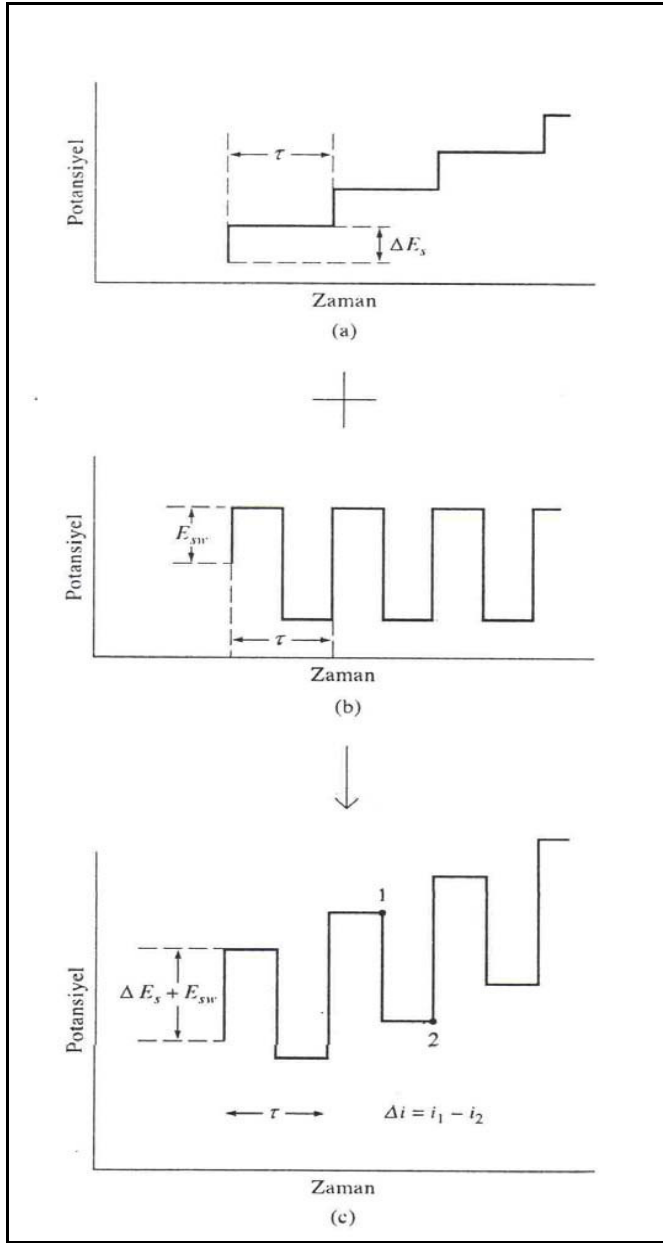


Şekil 2.3. Krontamperometrik çalışmalarda,
 a) Potansiyel-zaman dalga biçimi,
 b) Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi,
 c) Akım zaman değişimi.

Kronoamperometri genellikle, elektroaktif türlerin difüzyon katsayısını yada çalışma elektrodunun yüzey alanını belirlemek için kullanılır. Kronoamperometrinin analitik uygulamaları, çalışma elektrodunun potansiyelinin sabit zaman aralıklarıyla ard arda değiştirilmesi esasına dayanır. Kronoamperometri aynı zamanda, elektrot proseslerinin mekanizma çalışmalarında da kullanılabilir. Özellikle bu amaçla yapılan çalışmalarda, çift adımlı kronoamperometrik deneyler daha güzel sonuçlar vermektedir.

2.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

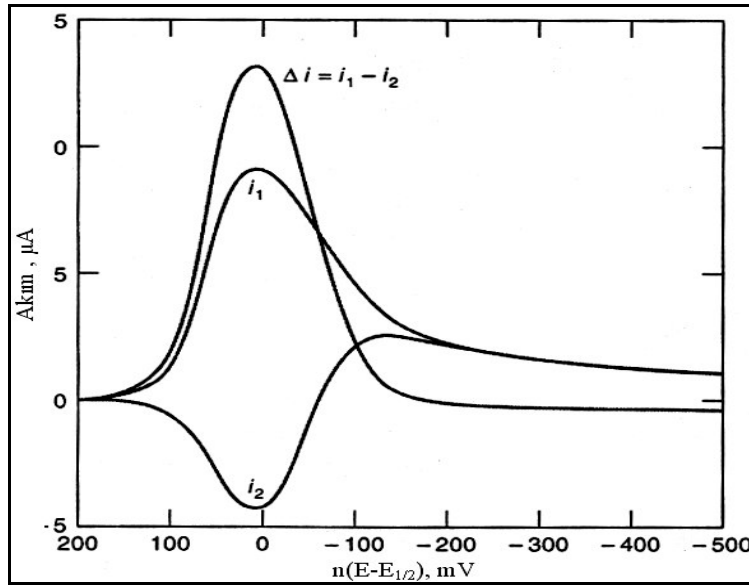
Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı bir voltametrik yöntemdir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilebilir. Yöntemin tayin sınırları 10^{-7} - 10^{-8} M civarındadır.



Şekil 2.4. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu.

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi kare dalga voltametrisinde, uygulanan dalga şekli, birbirine simetrik kare dalgalardan oluşan merdiven görünümündedir. (a) daki uyarma sinyali, (b) deki puls taramasıyla toplanarak (c) deki kare dalga uyarma sinyalini verir. Bir tane kare dalganın tamamlanma süresi periyod adını alır ve τ ile gösterilir. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı basamaklı adım yüksekliğidir ve ΔE_s ile gösterilir. Herbir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısı kare dalga genliği olarak bilinir ve E_{sw} ile gösterilir.

Tersinir bir reaksiyon için, kare dalga voltamogramının anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları alınarak akım hesaplanır ($i = i_1 - i_2$). Yani elektrot tepkimelerinde yükseltgenme ve indirgenmede oluşan akım farkları alınır. Akımlardan biri negatif olduğu için fark, akımların toplamını verir. Bu nedenle de özellikle tersinir sistemler için duyarlılık diğer yöntemlere nazaran daha yüksektir.



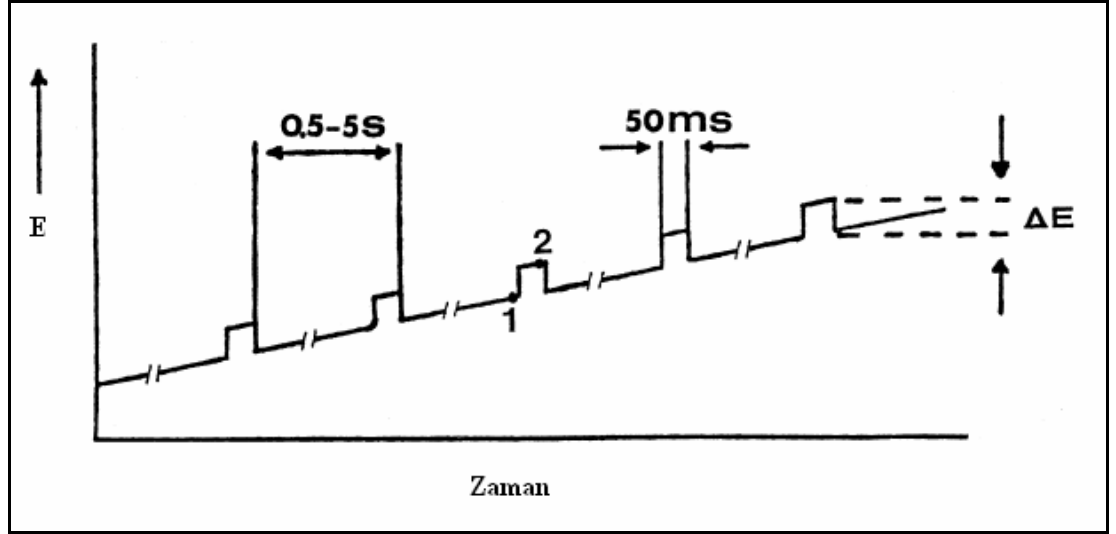
Şekil 2.5. Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı.
(i_1 : ileri yönde akım, i_2 : geri yönde akım, Δi : net akım)

2.4. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

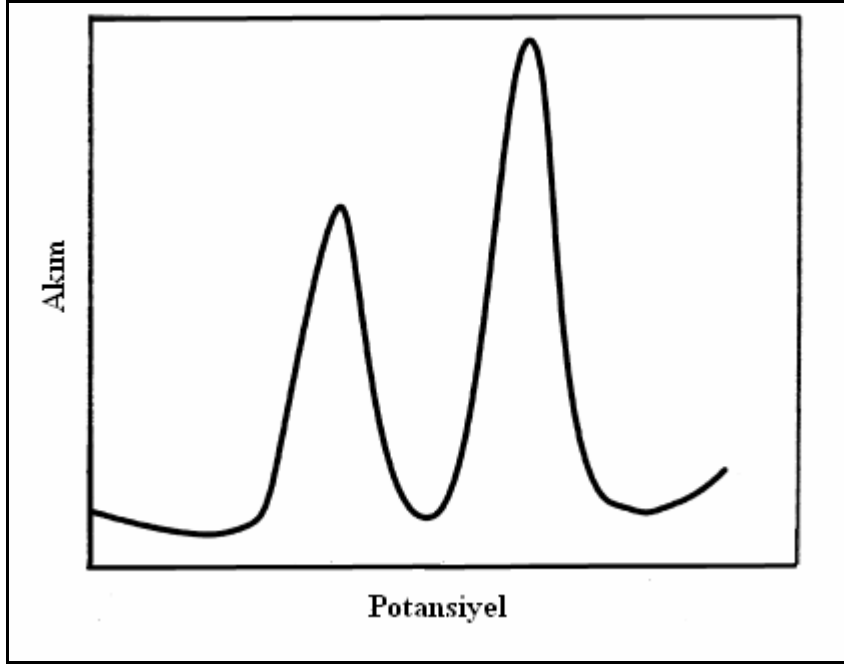
Diferansiyel puls voltametrisi organik ve inorganik türlerin eser miktarlarının tayinleri için oldukça elverişli bir yöntemdir. Bu yöntemde, çalışma elektroduna uygulanan doğrusal artışlı potansiyel üzerine, sabit büyüklükte pulslar uygulanır. Akım, puls süresince, puls uygulanmadan hemen önce ve sonra olmak üzere, iki kez kaydedilir. İlk akım, cihaz tarafından, ikinci okunan akımdan çıkarılır ve bu akım farkı [$\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$], uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Diferansiyel puls voltamogramlarında ortaya çıkan pik akımlarının yüksekliği, analitlerin derişimleri ile doğru orantılı olarak değişir. Pik potansiyeli (E_p) yarı dalga potansiyeli civarında gözlenir ve türlerin tanınmasında kullanılır.

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E / 2 \quad (2.8)$$

Diferansiyel puls voltametrisi metodu ile 10^{-8} M kadar düşük derişimlerin tayini mümkün olabilmektedir.



Şekil 2.6. Diferansiyel puls voltametrisinde uyarma sinyali.



Şekil 2.7. 0,1 M HNO₃ destek elektrolit ortamında 1 mgL⁻¹ kadmiyum ve kurşun iyonlarının karışımının diferansiyel puls voltamogramı.

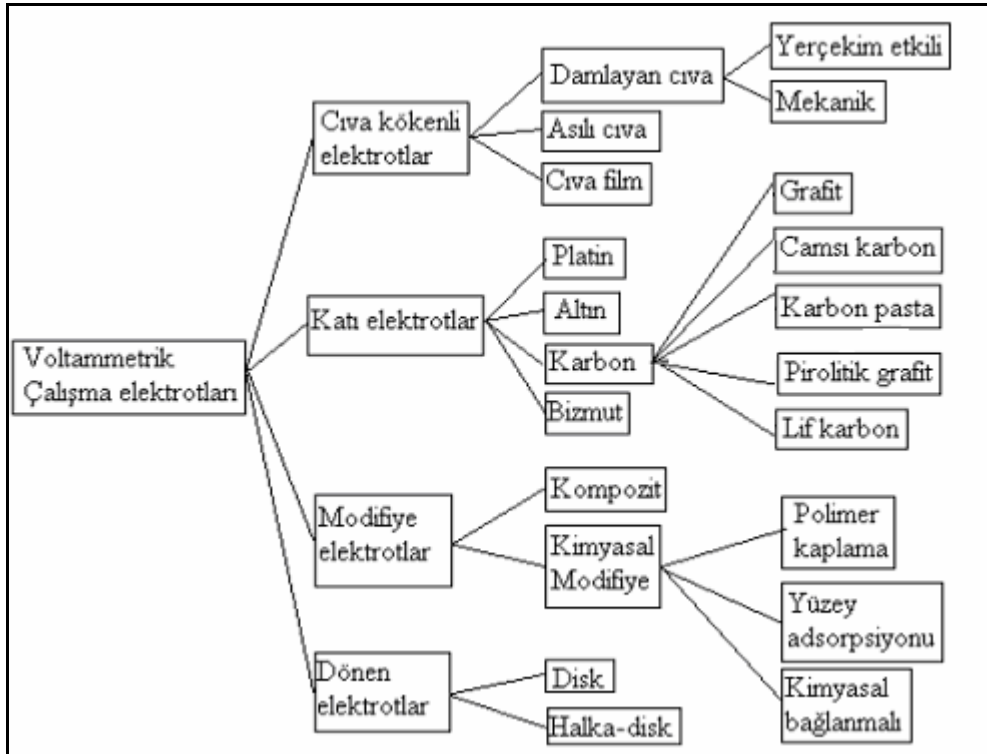
Redoks potansiyelleri yakın iki tür, diferansiyel puls ölçümlerinde puls genliği ve potansiyel tarama hızı değiştirilerek, 50 mV'a kadar birbirinden ayrılabilir, aynı zamanda bu parametrelerin değişimi ile yöntemin duyarlılığı ve hızı da değiştirilebilir. Voltamogramların değerlendirilmesinde sadece pik potansiyelleri ve pik akımları değil, aynı zamanda pik genişlikleri de önemlidir. Pik genişliği eşitliğe göre elektron stokiyometrisi ile ilişkilidir.

$$W_{1/2} = \frac{3,52RT}{nF} \quad (2.9)$$

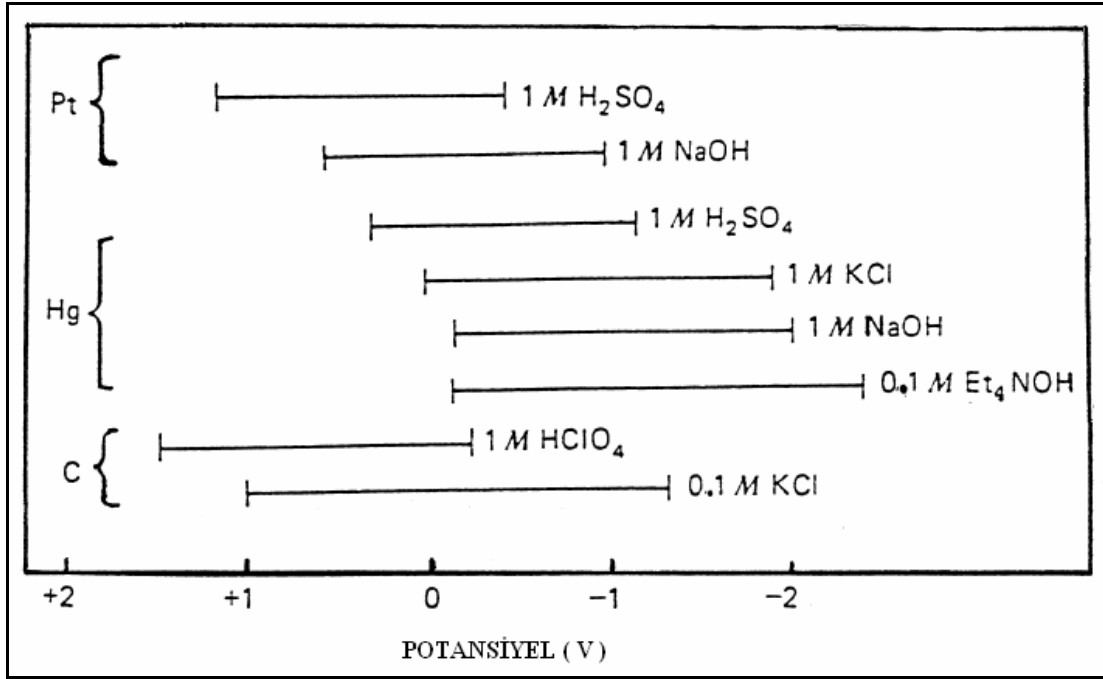
Eşitlik 2.9'a göre 25 °C'de $n=1$ için pik genişliği 30,1 mV'a karşılık gelmektedir.

2.5. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çalışma Elektrotları

Çalışma elektrodunun türü ve malzemesi voltametrik yöntemin performansını önemli ölçüde etkiler. Çalışma elektrodunun seçiminde, hedef analitin redoks davranışı ve ölçüm için gerekli potansiyel çalışma aralığında artık akım etkisi gözönünde bulundurulur. Ayrıca çalışma elektrodunun potansiyel penceresi, iletkenliği, mekanik özellikleri, maliyeti, elde edilebilme kolaylığı ve geometrisi, kullanılabilirliği belirlenirken, gözönünde bulundurulması gereken diğer faktörlerdir. En yaygın kullanılan çalışma elektrotları arasında, civa, karbon ve platin, altın gibi çeşitli metal elektrotlar sayılabilir. Şekil 2.8’de voltametrik çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması görülmektedir. Şekil 2.9’da ise çeşitli destek elektrolit ortamlarında, platin (Pt), civa (Hg) ve karbon (C) elektrotlar için doymuş kalomel elektroda karşı potansiyel pencereleri görülmektedir.



Şekil 2.8. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.



Şekil 2.9. Çeşitli destek elektrolit ortamlarında platin, civa ve karbon elektrotlar için potansiyel penceresi aralıkları.

2.5.1. Civa elektrotlar

Civa, katodik potansiyel penceresi oldukça geniş olduğundan (yüksek hidrojen aşırı gerilimine sahip) sıklıkla tercih edilen bir çalışma elektrodu türüdür. Ayrıca pürüzsüz yüzeye sahip olup, tekrarlanabilir çalışmalara olanak sağlamakta ve de kolayca yenilenebilmektedir. Civa elektrotların dezavantajları, civanın yükseltgenmesi sebebiyle anodik çalışma aralığının sınırlı olması ve toksik etkilerinin yüksek olmasıdır. Civa elektrotlar, en yaygın olarak, damlayan civa, asılı civa damlası ve civa film gibi çeşitli şekillerde kullanılabilir. Damlayan civa elektrot, sıklıkla, polarografik çalışmalarda kullanılırken, dönüşümlü voltametri ve sıyırma analizlerinde asılı civa damlası tercih edilir.

2.5.2. Katı elektrotlar

Anodik potansiyelerde çalışma aralığı sınırlı olan civa elektrot karşısında, özellikle yükseltgenebilen bileşikler ile ilgili deneysel çalışmalarda, katı elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanımı alternatif olmaktadır. Çoğunlukla karbon, platin ve altın, özel çalışmalarda ise gümüş, nikel ve bakır gibi çok sayıda katı malzeme çalışma elektrodu olarak kullanılabilir. Katı elektrotların kullanımında kullanım öncesi temizleme - parlatma işlemi önemli ve elektrot malzemesine özgüdür. Bu işlemler metal elektrotlarda mekanik parlatma yada potansiyel taraması olabilirken, karbon esaslı elektrotlarda çeşitli kimyasal, elektrokimyasal ve termal işlemler uygulanabilmektedir.

Karbon elektrotlar, geniş potansiyel penceresine sahiptirler. Bunun yanında, düşük artık akıma, düşük elektriksel dirence, zengin yüzey özelliklerine, düşük maliyete sahip olması, ayrıca, çeşitli duyarlılık ve tayin çalışmalarına olanak sağlamaları gibi sebeplerle elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat metal elektrotlara kıyasla, karbon yüzeylerde, elektron transfer hızları düşüktür. En yaygın kullanılan karbon elektrotlar arasında camsı karbon, karbon pasta, karbon lif, karbon film ve diğer karbon karışımları sayılabilir. Camsı karbon, yüzeyinde daha ufak gözeneklere sahip olması sebebiyle, diğer karbon elektrotlara göre daha yaygın kullanıma sahiptir.

2.5.3. Dönen elektrotlar

Dönen elektrotlar, dönen disk veya halka disk elektrotlar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bir motor sistemi ile hızları kontrol edilir. Genellikle elektrot malzemesi olarak platin yada camsı karbon kullanılmasına rağmen zaman zaman diğer katı elektrotlar da doğrudan yada civa ile kaplanarak kullanılabilir. Bu tür elektrotların kullanıldığı voltametrik çalışmalarda, elektrot yüzeyine madde taşınması konveksiyon etkisiyle gerçekleşir.

2.5.4. Modifiye elektrotlar

Modifiye elektrotlar, elektrot sistemlerine modern yaklaşımlar olarak ortaya çıkmaktadır. Temel olarak, elektrot yüzeyine bir reaktifin çeşitli etkilerle tutturulması ve modifiye yüzeye reaktifin davranışının kazandırılmış olması düşüncesine dayanır. Bu şekilde, yeni elektrot yüzeyleri tasarlanabilmekte, böylece çoğu elektroanalitik problemin çözülmesi, yeni analitik uygulama ve sensör araştırmalarının geliştirilebilmesi mümkün olabilmektedir. Modifiye elektrotlar ile elektron transfer reaksiyonları hızlandırılabilen, seçimli biriktirme uygulamaları geliştirilebilmekte yada seçici membranlar elde edilebilmektedir. Ayrıca elektrot yüzeylerinin modifiye edilmesi ile, elektrokimyasal aygıtlara daha yüksek seçicilik, duyarlılık ve kararlılık kazandırılabilir. Elektrot yüzeylerinin polimerik malzemelerle modifiye edilmesi, bu kapsamda en yaygın olan yaklaşımlardan biridir. Diğer modifikasyon şekilleri arasında kompozit karbon türevlerinin modifikasyonu, kovalent modifikasyon, fiziksel adsorpsiyon veya kendiliğinden oluşan kimyasal adsorpsiyon sayılabilir.

3. YÜZEY MODİFİKASYON ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1. Yüzey Modifikasyonu ve Yöntemleri

Elektrot materyallerinin karbon, civa, altın, platin, paladyum ve diğer birkaç soy metalle sınırlı olması nedeniyle bu elektrotların modifiye edilerek yeni elektrotların elde edilmesi son yıllarda üzerinde çok çalışılan konular arasına girmiştir.

Modifiye elektrotlar, yaygın olarak kullanılan elektrotların yüzeylerine çeşitli yöntemler kullanılarak, çeşitli kimyasal maddelerin tutturulmasıyla elde edilir. Elektrot yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi ile orijinal yüzeylerin kararlılık, seçicilik ve duyarlılık gibi özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür. Modifikasyon ile bir iletken taban malzeme yüzeyi, özel bir amaç için farklı özelliğe sahip bir yüzeye dönüştürülür. Dolayısıyla modifikasyon işleminde, yüzeye tutturulacak olan malzeme ve modifikasyon metodu, hazırlanan modifiye yüzeyin kullanım amacına uygun olarak seçilmelidir.

Çok çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabilen modifiye elektrotlar ile çoğu elektroanalitik problemin çözümü, yeni analitik uygulamaların temellerinin oluşturulabilmesi ve farklı sensörlerin tasarlanabilmesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca modifiye elektrotlar kullanılarak, elektron transfer reaksiyonlarının hızlandırılması, seçimli biriktirme çalışmalarının yapılabilmesi ve seçici membranların hazırlanabilmesi mümkündür. Yeni elektrot yüzeylerinin tasarlanmasının faydalarını gösteren diğer önemli uygulamalar arasında, elektrokromik rol oynayan aygıtlar, kontrollü ilaç salınımları, elektrosentezler ve korozyondan korunma sayılabilir.

Modifiye elektrotlar, bilinen klasik elektrotlara göre çok daha avantajlıdır.

Çünkü;

- Klasik elektrot materyallerinin sınırlı olmasına karşın, modifikasyonda kullanılabilecek kimyasal maddeler sınırsızdır.

- Modifikasyon ile elektrot yüzeyi tabaka veya film ile kaplanarak elektron aktarım hızı değiştirilebilir.
- Elektrokatalitik özelliği yüksek olan yüzeyler elde edilerek, belirli türlere karşı elektrodun duyarlılığı arttırılabilir.
- Modifikasyon ile malzeme yüzeyi korozyona ve dış etmenlere karşı daha dirençli olur.
- Yüzey modifikasyonu sonucunda elektron aktarım mekanizması açıklanabilir.
- Enzimlerin modifiye elektrot yüzeyine veya polimer yüzeyine tutturulması ile (immobilizasyon) biyosensör yapımı kolaylaştırılabilir.
- Elektrot çeşitliliği arttırılabilir.

Modifiye elektrotlar; iletken, dirençli, inert ve kararlı olmalıdırlar.

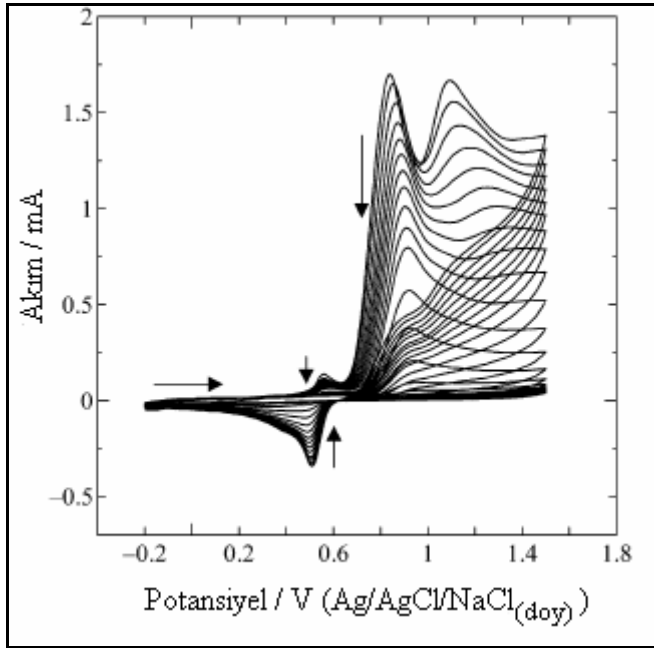
Modifikasyonda taban malzeme olarak metaller (Pt, Au), karbon türevleri (GC, pirolitik grafit), ve yarı iletkenler (SiO_2) kullanılabilir. Yüzey alanı, hekzagonal yapısı, elektrokimyasal uyumluluğu ve çabuk yanıt veren bir malzeme olması sebebiyle GC modifikasyon için en uygun elektrot yüzeylerinden birisidir.

Modifiye edici malzemeler olarak, çeşitli organik maddeler, polimerler, inorganik filmler, metal oksitler, killer ve zeolitler, geçiş metallerinin hekzasiyanürleri, biyolojik materyaller ve elektroaktif merkezli organik maddeler kullanılabilir.

Modifikasyon; adsorpsiyon , kimyasal bağlanma (kovalent bağlanma), polimer film oluşumu veya polimer karışımları ile kompozit film oluşumu şeklinde gerçekleşebilir.

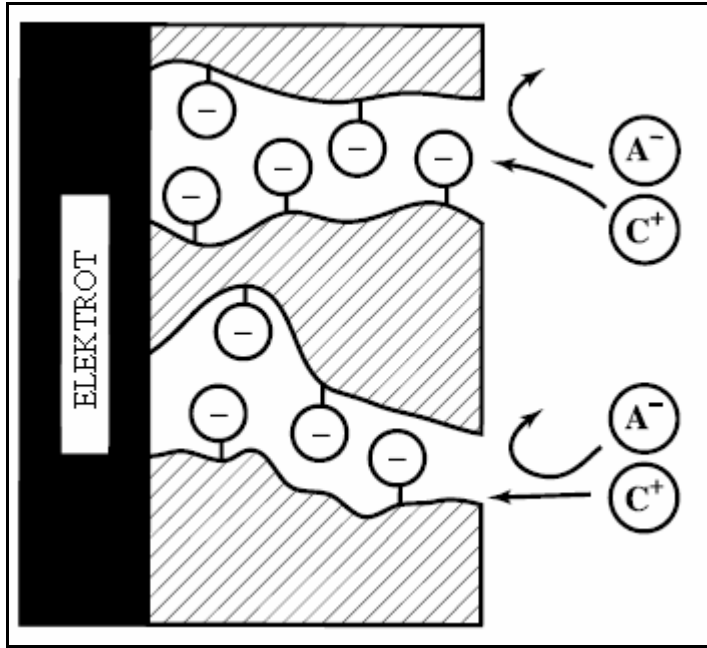
Modifikasyon çalışmalarında en yaygın yaklaşımlardan biri, elektrot yüzeyinin uygun bir polimer film ile kaplanmasıdır. Polimer modifiye elektrotlar genellikle, çözünmüş halde monomeri içeren çözelti ortamında elektropolimerizasyon yoluyla, yada yüzey üzerine çözünmüş polimeri içeren çözelti damlatılıp sonrasında çözücünün buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılması ile hazırlanabilir. Elektropolimerizasyon sabit potansiyel uygulayarak biriktirme yada uygun

potansiyel aralığında çoklu dönüşümlü voltametri çalışmaları yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu kapsamda polianilin, politiyofen, polipirrol, poliindol ve türevleri oldukça dikkat çeken polimerik film kaplamaları arasında yer almaktadır.



Şekil 3.1. N,N-dimetilanilin'in GC elektrot yüzeyine $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit ortamında çok döngülü dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyonu.

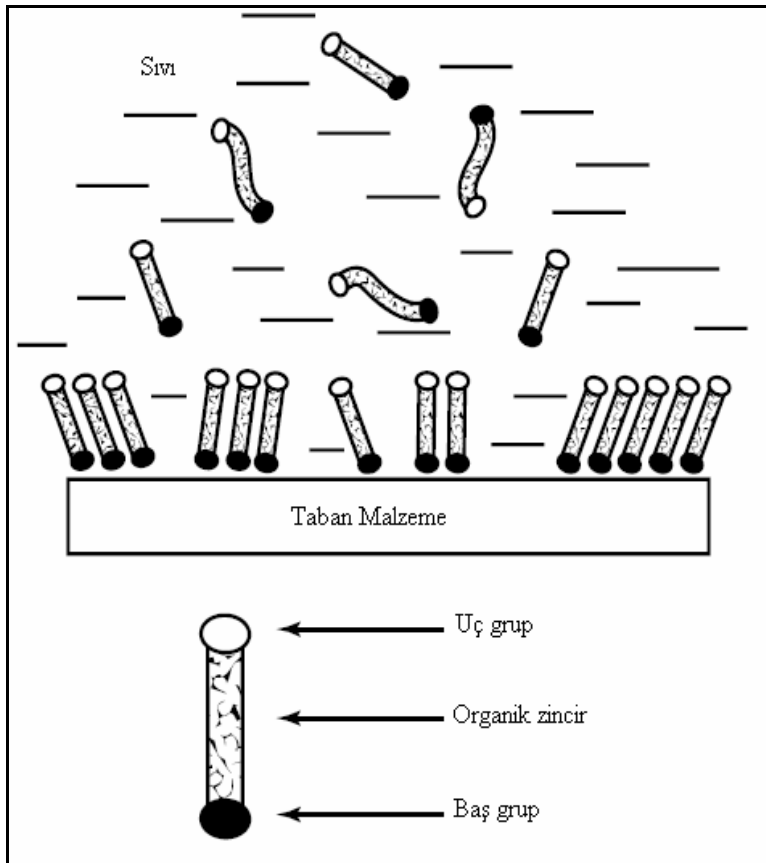
Film kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün kontrol edilebilmesi, polimerlere çeşitli fonksiyonel gruplara sahip türlerin tutturulabilmesi ile özellikle sensör ve seçicilik çalışmalarında, polimer modifiye yüzeylere olan ilgi artmıştır [26].



Şekil 3.2. Negatif yüklü polimerik film kullanılarak anyonik girişimin giderilmesi.

Elektroanalitik çalışmalar, elektrot yüzeylerine tutturulan iletken polimerlerin fonksiyonel gruplara sahip türlerle türevlendirilmesi ile, voltametrik çalışmalarda, seçici tayinlerin daha duyarlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. İletken polimerlerin türevlendirilmesi, polimerizasyon işlemi öncesinde, esnasında ve sonrasında olmak üzere, üç şekilde yapılabilir. İlk yol, başlangıç monomerine fonksiyonel grup içeren bileşiğin kovalent olarak bağlanması ve ardından polimerin hazırlanmasıdır. Bu yöntem, sadece, fonksiyonel grup içeren bileşik, polimerizasyon esnasında kararlılığını koruyabiliyorsa seçilebilmektedir. İkinci yol, bazı anyonların elektropolimerizasyonla eş zamanlı olarak, elektrostatik etkilerle, tutturulmasıdır. Bu yolla iletken polimerin türevlendirilebilmesi ancak, polimere tutturulacak olan anyon, polimer matriksi tarafından tersinmez olarak yakalanabiliyorsa söz konusu olabilir. Üçüncü yol ise polimerizasyon sonrasında iletken polimerin türevlendirilmesidir. Bu durumda, polimerin aktif grubuna, fonksiyonel grup içeren bileşiğin aktif grubu kovalent olarak bağlanır. Elektrot yüzeylerinde iletken özellik gösterebilen, fonksiyonel gruplar içeren polimerik malzemelerin, tek aşamada elektrot yüzeyine modifikasyonu ise, polimerik malzemelerin kısıtlı olması ve her zaman modifikasyona uygun özellik taşıyamaması gibi sebeplerle, çok sık gerçekleştirilebilen bir yöntem değildir [27].

Bir diğ er yüzey modifikasyon metodu olarak kendiliğinden düzenlenen tek tabaka oluşumu (SAMs) ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gösterilebilir. Bu yöntem, genellikle altın elektrot yüzeyleri üzerine n-alkantiyollerin kendiliğinden tek tabakalı olarak adsorpsiyonunu esas alır. Tek tabakalar genellikle, milimolar derişimde alkantiyollerini içeren etanol   z eltilerine altın elektrodun bir günden fazla süre daldırılması ile altın ve kükürt atomları arasındaki kuvvetli etkileşim sonucunda oluşur. Yüzey modifikasyonunda SAMs yönteminin kullanımı ile teknolojik uygulamalar, kimyasal ve biyolojik sensor çalışmaları gibi birçok alanda kullanılabilen kararlı, düzenli yüzey yapısına sahip, uzun zincirli organik gruplar ve fonksiyonel uç gruplar içerebilen modifiye elektrotlar hazırlanabilmektedir [28, 29].



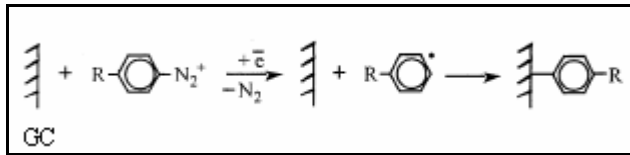
şekil 3.3. Altın yüzeyinde SAMs oluşumu.

Metal oksitler, kil ve zeolitler gibi farklı türlerde inorganik malzemeler elektrot yüzeylerinde biriktirilebilir. Bu filmler, termal ve kimyasal olarak oldukça kararlı olmasının yanısıra kolayca ve düşük maliyetle hazırlanabilir. Metal oksit filmleri,

metal elektrotların anodizasyonu ile hazırlanır. Film kalınlıkları, uygulanan potansiyel ve anodizasyon zamanının kontrolü ile ayarlanabilir. Bu şekilde hazırlanan filmler poly(vinilpiridin) gibi başka malzemelerle de desteklenebilir. Metal oksit filmler genellikle elektrokatalitik etkiye sahiptir. Kil ve zeolitler hem doğal hem de sentetik olarak hazırlanabilir. Genellikle iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Düşük maliyetli ve yüksek kararlılığa sahip olmalarının yanısıra zaman zaman katalitik özellikler de gösterebilirler.

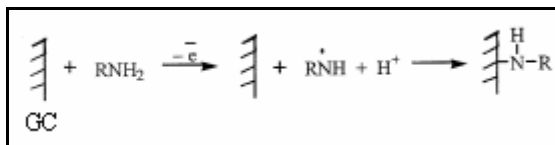
Elektrot yüzeylerinde geçiş metallerinin hekzasiyanürleri ile hazırlanan ince filmler elektrokatalitik özelliklere sahip olmasının yanısıra renk değiştirmeleri ile elektrokromik özellik de gösterirler.

Elektrokimyasal indirgenme metodu ile, genellikle dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak, çeşitli organik bileşiklerin diazonyum tuzlarının, elektrot materyallerinin yüzeyine kovalent olarak bağlanması mümkün olabilmektedir [30].



Şekil 3.4. GC elektrodun diazonyum tuzu indirgenmesi ile modifikasyonu.

Elektrokimyasal yükseltgenme metodu kullanılarak, alkol ve amin grubu içeren bileşikler ile inorganik kompleksler elektrot yüzeylerine modifiye edilebilmektedir. Aynı zamanda pirol, anilin ve tiyofen gibi monomerlerin de pozitif potansiyellere maruz bırakılarak elektrot yüzeylerinde elektropolimerizasyonu gerçekleşebilmektedir.



Şekil 3.5. GC elektrodun amin oksidasyonu ile modifikasyonu.

3.2. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

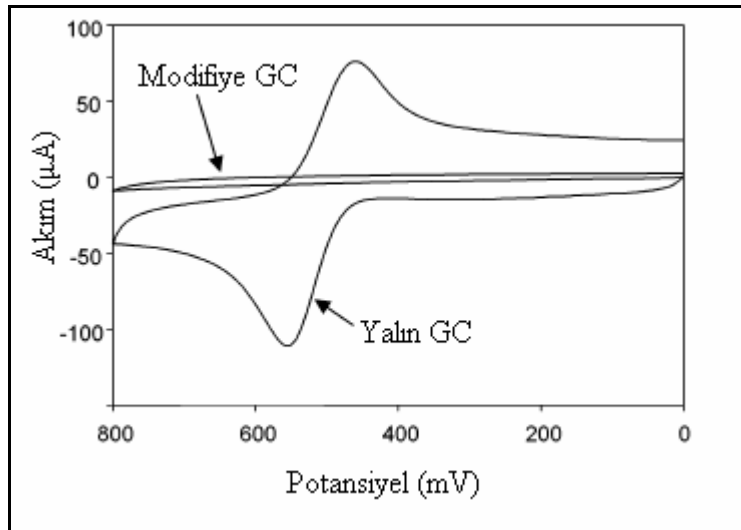
Malzeme bilimi, jeoloji, biyoloji ve kimyanın birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel ve kimyasal niteliklerini aydınlatmak büyük önem taşır. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkün olabilmektedir. Çeşitli yöntemlerle elde edilen modifiye yüzeyler elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterize edilebilir. Yüzey karakterizasyonu, öncelikle, taban malzemenin modifiye edilip edilmediğini gösterir. Taban malzeme yüzeyine modifiye edici malzemenin modifikasyonu kanıtlandıktan sonra, genellikle hazırlanan yüzeyin uygulama amacına yönelik olarak, modifiye yüzey hakkında bilgi edinebilmek amacıyla karakterizasyon metodu seçilir. Karakterizasyon yöntemleri, modifiye yüzey hakkında, elektroaktivite, iletkenlik, elektron transfer hızı, pürüzlülük, homojenlik, hidrofilik-hidrofobik karakter, seçicilik, duyarlılık, kararlılık, yüzeydeki fonksiyonel gruplar, yüzeye bağlanma şekli, pKa değeri gibi bilgiler verir. Aşağıda başlıca modifiye yüzey karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

Modifiye elektrot yüzeylerinin karakterizasyonunda öncelikli olarak başvuru alan, hızlı ve basit uygulamalarla sonuç alınabilen yöntemlerdir. Modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan başlıca elektrokimyasal yöntemler olarak dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal kuvartz mikrobalsans (EQCM) sayılabilir. Bunların yanı sıra kronoamperometri, kronokulometri ile diğer voltametrik yöntemlerde karakterizasyon çalışmalarında kullanılabilir. Yüzey modifikasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği ve yalın elektrot ile modifiye elektrot arasındaki temel farklılıklar hakkında ilk fikirler genellikle elektrokimyasal verilerle elde edilir. Başlıca elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri ve temel olarak uygulanış şekilleri aşağıda açıklandığı gibidir.

Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonunda, hızlı, pratik ve uygulamasının kolay olması bakımından ilk başvurulacak yöntemlerden biridir. Elektrot yüzeyine reaktifin modifikasyonu gerçekleşmiş mi, modifiye yüzey elektroaktif yada iletken özelliğe sahip mi, çeşitli türlere duyarlı yada seçici mi, redoks problemlerin elektron transfer hızları üzerine bir etkisi var mı yada elektrot yüzeyine tutturulmuş olan reaktif pH'ya duyarlı gruplar içeriyor mu gibi soruların cevapları CV ile kısa sürede anlaşılabilir. Dönüşümlü voltametri tekniğinin modifiye yüzeyin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanımı için, potasyum hekzasiyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$), dopamin, ferrosen, askorbik asit gibi, yalnız elektrot malzemesi yüzeyinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip redoks çiftlerine ihtiyaç duyulur. Redoks çiftlerin yalnız elektrot ile modifiye yüzey arasındaki elektron transfer hızları CV voltamogramları yardımıyla karşılaştırılır [31].



Şekil 3.6. 0,1 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında 1 mM Dopamin'in yalnız GC ve bifenil modifiye GC'deki dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 0,5 V/s, Ag/AgCl)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

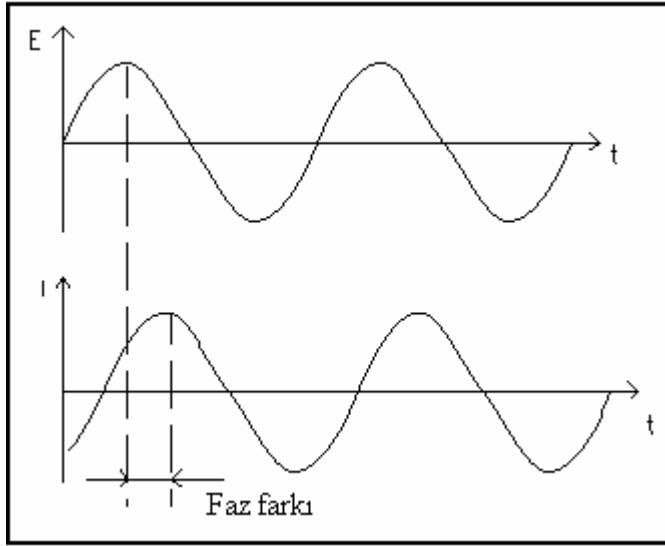
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve doğru akım impedans yöntemlerine olan ilgi son yıllarda büyük oranda artmıştır. İlk zamanlarda uygulamaları alternatif

akım polarografisi ve çift tabaka kapasitansını belirleme çalışmalarıyla sınırlı kalmasına rağmen, son zamanlarda elektrot prosesleri ve kompleks ara yüzeylerin çalışmalarındaki uygulamalarıyla oldukça dikkat çekmektedir. Bir sistemin EIS ile analizi, yüzey yapısı ve yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar hakkında elde edilecek bilgileri kapsar. Bu analiz yöntemi ile, bir sistemin ara yüzeylerindeki statik özellikler, dielektrik sabitleri, iletkenlik, yük transfer ya da adsorpsiyon olaylarındaki dinamik değişimler hakkında kantitatif bilgi elde etmek mümkün olabilmektedir. EIS çalışmaları, düşük genlikli alternatif akımın periyodik olarak uygulanmasına karşılık sistemin davranışını ölçme esasına dayanır. Voltametrik çalışmalarda uygulanan sinyal, sistemi denge durumundan uzaklaştıracak büyüklükte iken EIS çalışmalarında sistem denge durumunda incelenir. Yöntemin en büyük farklılığı, sabit potansiyele sahip bir doğru akım uygulanan sisteme, düşük genlikli bir alternatif akım sinyali verildiğinde, sistemin denge durumundan uzaklaşmaması ve dolayısıyla da sistemin zarar görmediği bu koşullarda ölçüm alınmasıdır.

EIS ölçümleri, farklı alternatif akım frekanslarında alındığından, yöntem için impedans spektroskopisi adı uygun görülmüştür. Ölçümleri genellikle, 5-50 mV arasındaki düşük genlikli bir sinyal ve 0,001 Hz ile 100 000 Hz aralığındaki frekans değerlerinde alınır. Cihazlar, bu koşullarda sistemin impedans davranışının gerçek (direnc) ve sanal (kapasitans) bileşenlerini kaydeder.

Bilindiği gibi, bir sisteme potansiyel uygulandığında, sistemden akımın geçmesine karşı ortaya çıkan yavaşlatıcı etki direnc olarak adlandırılır ve en temel haliyle Ohm yasasına göre $R = E / i$ olarak bilinir. Bu ilişki sadece, tek devre elemanlı, tüm akım ve potansiyel değerlerinde Ohm yasasına uyan, direnci frekanstan bağımsız olan, alternatif akım ve potansiyel sinyalleri dirençle aynı fazda olan ideal bir sistem için geçerlidir. Gerçekte ise devre elemanları çok daha kompleks davranışlara sahiptir. Bu durumda daha genel devre parametrelerini göstermek amacıyla impedans kavramı kullanılmaktadır. Direnc gibi, impedans da, elektriksel akımın geçmesine karşı devrenin tavrının ölçümüdür. Fakat dirençten farklı olarak, impedans, yukarıda bahsedilen, ideal sistem davranışlarıyla sınırlı değildir.

EIS’de sisteme düşük genlikli, sinüsoidal dalga şeklinde bir alternatif akım potansiyeli uygulanır ve sistemin verdiği sinüsoidal dalga şeklindeki akım cevabı ölçülür. Ölçülen akım, potansiyel ile aynı frekanslı fakat farklı fazdadır.



Şekil 3.7. Bir doğrusal sistemin sinüsoidal akım davranışı

Uyarma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde belirlenebilir.

$$E(t) = E_0 \cos (wt) \quad (3.1)$$

$E(t)$; t anındaki potansiyel, E_0 genlik, w açısal frekans (rad/s) ve t zamandır. Açısal frekans ile frekans (Hz) arasındaki ilişki ise aşağıdaki şekildedir.

$$w = 2\pi f \quad (3.2)$$

Bir lineer sistemde uygulanan potansiyelin karşılığı olan I_t , faz farklı ($wt - \Phi$) ve farklı genliktedir (I_0).

$$I(t) = I_0 \cos (wt - \Phi) \quad (3.3)$$

Bu durumda bir sistemin impedansı ohm yasasına uygun olarak aşağıda şekilde belirlenebilir.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (3.4)$$

Buradan $\frac{E_0}{I_0} = Z_0$ olduğu görülmektedir.

Eulers ilişkisine göre:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (3.5)$$

Bu durumda impedansın bir kompleks fonksiyon olarak gösterimi mümkündür.

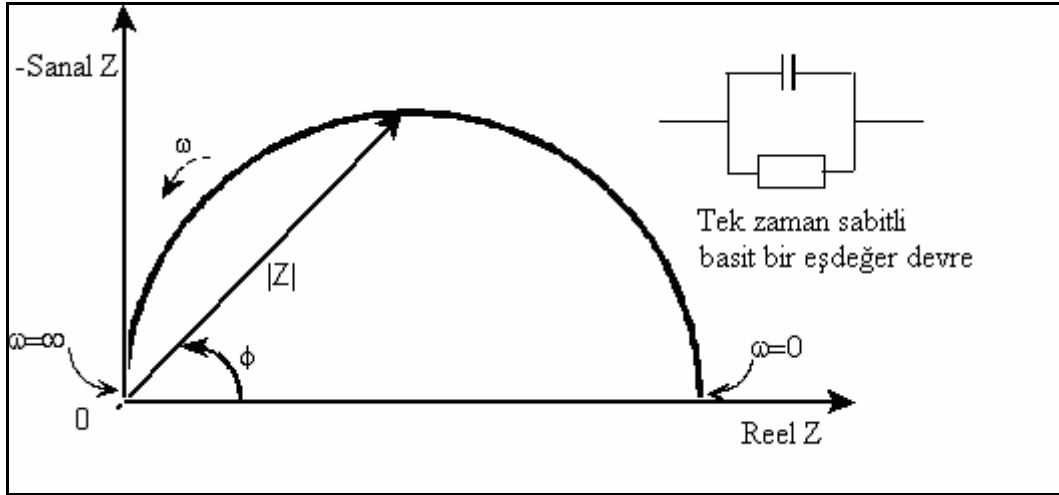
Sisteme uygulanan potansiyel, sistemin cevabı olarak elde edilen akım ve impedansın kompleks bir sayı olarak gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.6)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (3.7)$$

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.8)$$

İmpedans (Z_w) gerçekte ve sanal bileşenleri olan bir büyüklüktür. Eğer gerçekteki bileşen x eksenine ve sanal bileşen y eksenine yerleştirilirse, elde edilen veri eğrisi Nyquist grafiği adını alır. Bu egride y ekseni sanal bileşeni ifade ettiği için negatiftir ve Nyquist eğrisi üzerindeki her nokta impedansın belli bir frekansdaki değerine karşılık gelmektedir.



Şekil 3.8. Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik Nyquist eğrisinin gösterimi.

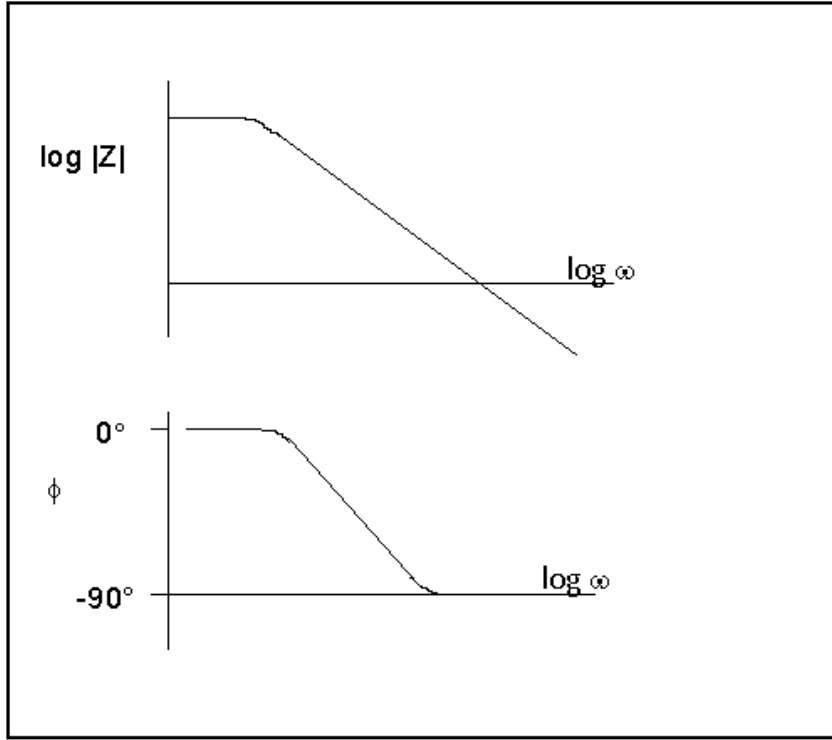
Nyquist eğrisinde, eğrinin sağ tarafı düşük frekans bölgelerini ve sol tarafı yüksek frekans bölgelerini gösterir. Eğriden de anlaşılabileceği gibi, tüm akım değerleri için geçerli olmamakla beraber, frekans arttıkça impedans genellikle azalır.

Nyquist eğrisi üzerinde impedans $|Z|$ olarak gösterilebilir. ϕ açısı ise, bu vektör ile x eksenini arasındaki açıdır.

Nyquist grafiklerinin en büyük eksikliği, eğri üzerinde herhangi bir noktaya karşılık gelen frekans değerinin belirlenememesidir.

Yukarıdaki şekilde tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için nyquist eğrisi görülmektedir. Yarım daire tek zaman sabitli sistemlerin özelliğidir. Elektrokimyasal impedans eğrileri genellikle birkaç zaman sabitli olabilir. Bu durumda bir yada daha fazla yarım daire içeren eğriler gözlenebilir.

Bir diğer kullanımı yaygın, veri değerlendirme metodu, Bode grafikleridir. Bode grafiklerinde x eksenindeki frekansın logaritmasına karşı, y ekseninde impedansın mutlak değerinin logaritması ve faz açısı grafiğe geçirilir. Yukarıda nyquist grafiği gösterilen devreye ait Bode grafikleri aşağıdaki gibidir. Nyquist grafiklerinin aksine Bode grafiklerinden frekans hakkında bilgi edinilebilir.



Şekil 3.9. Tek zaman sabitli basit bir eşdeğer devre için tipik Bode grafiklerinin gösterimi.

EIS ölçümleri sistemin kararlı olduğu denge durumunda yapılır. Fakat pratik uygulamada bu koşulları sağlamak zordur. Uzun süren impedans çalışmalarında, hücrede, çözeltideki safsızlıklardan kaynaklanan adsorpsiyonlar, oksit tabakasının büyümesi, çözeltide reaksiyon ürünlerinin oluşması, kaplama tabakasının incilmesi ve sıcaklık değişimleri gibi faktörler sebebiyle değişimlerin söz konusu olması muhtemeldir. Standart EIS analizleri kararlı olmayan sistemler için çok hatalı sonuçlar verebilir.

EIS verileri genellikle uygun bir eşdeğer devre modeli ile eşleştirilerek değerlendirilir. Modelde yer alan devre elemanlarının çoğu, direnç, kapasitans ve indüktans gibi bilinen elektrik elemanlarıdır. Bu elemanlar sistemlerin fiziksel elektrokimyasında temel olarak bilinen parametrelerdir. Örneğin, çoğu model hücrenin çözelti direncine karşılık bir direnç devre elemanı içerir.

Standart devre modellerinde sıklıkla bulunan devre elemanları, akım-potansiyel ilişkileri ve impedans değerleri aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 3.1. Yaygın elektriksel devre elemanları

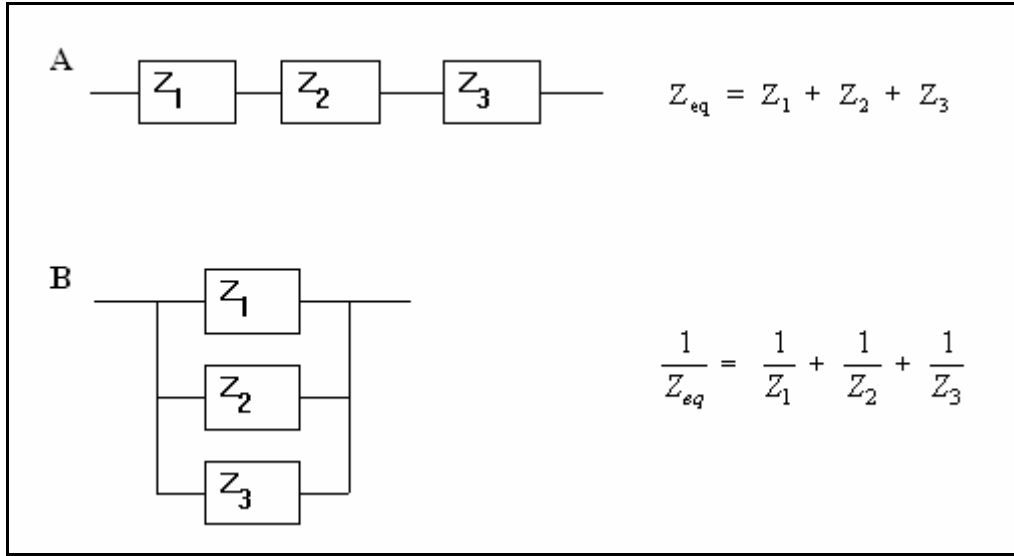
Devre elemanı	Akım potansiyel ilişkisi	İmpedans
Direnç	$E = I R$	$Z = R$
Kapasitans	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
İndüktans	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Direncin impedansı, frekanstan bağımsızdır ve sadece reel bileşene sahiptir. Dolayısıyla, direnç için akım ile potansiyel her zaman aynı fazlıdır.

İndüktansın impedansı, frekans arttıkça artar. İndüktans sadece bir sanal bileşen içerir ve sonuç olarak, indüktansın akımı ile potansiyel arasında 90^0 faz farkı vardır.

İndüktansın tersine kapasitansın impedansı frekans arttıkça azalır. Sadece bir sanal bileşene sahiptir ve kapasitörün akımı ile potansiyel arasında -90^0 faz farkı vardır.

Elektrokimyasal hücreler için kullanılan eşdeğer devre modellerinde, devre elemanlarının seri yada paralel bağlı kombinasyonları mevcuttur.



Şekil 3.10. A) Seri, B)Paralel bağlı impedans elemenlarının ve eşdeğer impedans (Z_{eq}) hesaplamalarının gösterimi.

Bir elektrokimyasal hücrenin eşdeğer devre modelinde bulunabilecek devre elemanları genel olarak, elektrolit direnci, elektriksel çift tabaka kapasitansı, polarizasyon direnci, yük transfer direnci, difüzyon, kaplama kapasitansı, sabit faz elemanı ve gerçek indüktans olarak sayılabilir.

Çözelti direnci, elektrokimyasal hücrelerin impedansında önemli faktörlerden biridir. Frekansın bir fonksiyonu değildir ve genellikle R_e yada R_s ile gösterilir. Modern üç elektrotlu sistemlerde, hücrede, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında hiç çözelti direnci olmadığı varsayılarak, referans elektrot ile karşıt elektrot arasındaki çözelti direnci sıfırlanır. İyonik çözeltinin direnci, iyonik derişime, iyonların türüne, sıcaklığa ve akımın taşındığı ortamın geometrisine bağlıdır.

Bir elektrot ile onu çevreleyen elektrolit arasındaki ara yüzeyde elektriksel çift tabaka bulunur. Bu çift tabaka elektrot yüzeyine, çözeltilen, neredeyse yapışan iyonlar tarafından oluşturulur. Elektrottaki yüklenme, elektrot yüzeyinde yalıtkan özellikte bir kapasitör oluşumu ile çözeltideki iyonların yüklerinden ayrılır. Temiz bir metal elektrot bir elektrolit çözeltilisine daldırıldığında, elektrotun her cm^2 alanı için yaklaşık $30 \mu\text{F}$ büyüklüğünde bir kapasitansın oluşumu tahmin edilmektedir. Çift tabaka kapasitansının büyüklüğü, başlıca, elektrodun türüne ve pürüzlülüğüne,

potansiyele, sıcaklığa, iyonik derişime, iyon türüne, oksit tabakalarına ve adsorpsiyona bağlıdır. Genellikle C_{dl} olarak gösterilir.

Yük transfer direnci, kinetik kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkan bir direnç türüdür. Bir elektrolit ortamla temas halinde olan bir metal düşünüldüğünde, metal moleküllerinin yükseltgenerek çözünmesi ve bu esnada metal ve metal iyonları ile elektrolit arasında bir yük transferinin söz konusu olması muhtemeldir. Bu yük transfer reaksiyonu, reaksiyonun türüne, sıcaklığa, reaksiyon ürünlerinin derişimine ve potansiyele bağlı olarak, belirli bir hıza sahiptir. Faradaik impedans olarak da adlandırılır ve eşdeğer devre modellerinde genellikle R_{ct} ve Z_f ile gösterilir.

Difüzyon, Warburg impedans olarak bilinen bir impedans türü olarak belirtilebilir. Yüksek frekans değerlerinde Warburg impedansı, türler difüzlenebilecekleri hareket yeteneğine sahip olmadıkları için düşük iken, düşük frekans bölgelerinde, türler daha uzak bölgelere difüzlenebildiklerinden, artış gösterir. Z_w yada W_d ile gösterilir.

Dielektrik olarak adlandırılan iki iletken tabaka, iletken olmayan bir ortam ile ayrıldığında, bir kapasitör oluşur. Bu kapasitansın değeri, tabakaların boyutuna, tabakalar arasındaki uzaklığa ve dielektriğin özelliklerine bağlıdır.

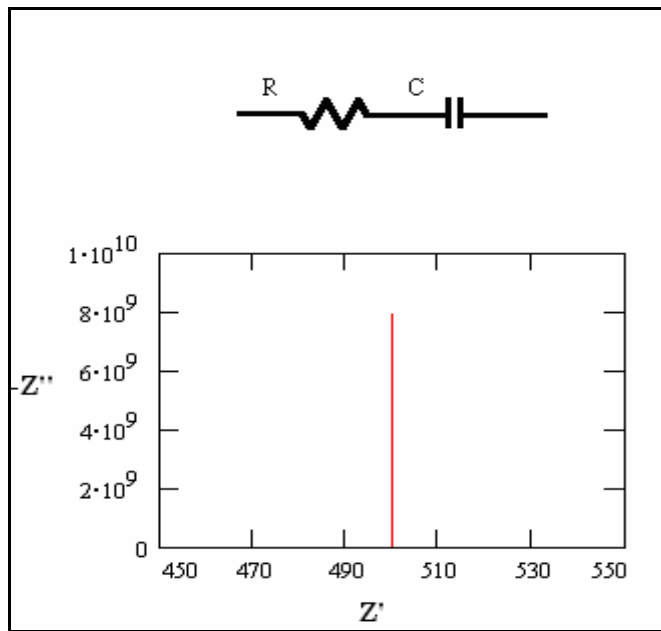
Kapasitörler EIS deneylerinde genellikle ideal davranıştan sapar, sabit faz elemanı (CPE) gibi rol oynarlar. Bir kapasitörün impedansı aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$Z = A(j\omega)^{-a} \quad (3.9)$$

Bu eşitlik, $a=1$ ve sabit $A = 1/C$ olduğu durumda bir kapasitörü tanımlar. Sabit faz elemanı için a , 1'den küçük değerler alır. Gerçek hücrelerde, çift tabaka kapasitansı genellikle kapasitör yerine CPE gibi davranır. Kapasitörün ideal davranıştan sapıp CPE gibi rol oynaması, nyquist grafiklerinde elde edilen yarım daire şeklinin daha basık gözlenmesine sebep olmaktadır.

EIS deney sonuçlarının yorumlanması sırasında sıklıkla kullanılan, en temel, eşdeğer devre modelleri, nyquist ve bode grafikleri aşağıda açıklandığı şekildedir.

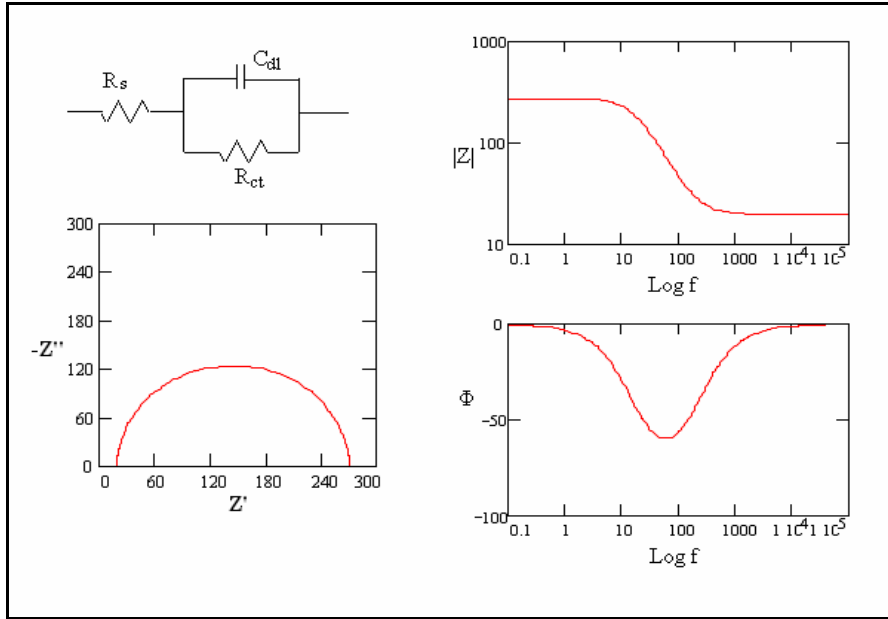
Sadece çözelti direnci ve kapasitans devre elemanlarını içeren bir model olarak, çok yüksek impedans değerine sahip, dayanıklı bir kaplama ile kaplı metal düşünülebilir. Bu yüzey için kullanılan eşdeğer devre modeli aşağıda da görüldüğü gibi seri bağlı direnç ve kapasitans devre elemanlarını içerir.



Şekil 3.11. Direnç ve kapasitörden oluşan eşdeğer devre modeli ve nyquist grafiği.

Böyle bir eşdeğer devre modelinde kapasitans ve çözelti direncinin belirlenmesi çoğu EIS sistemlerinde sınırlıdır.

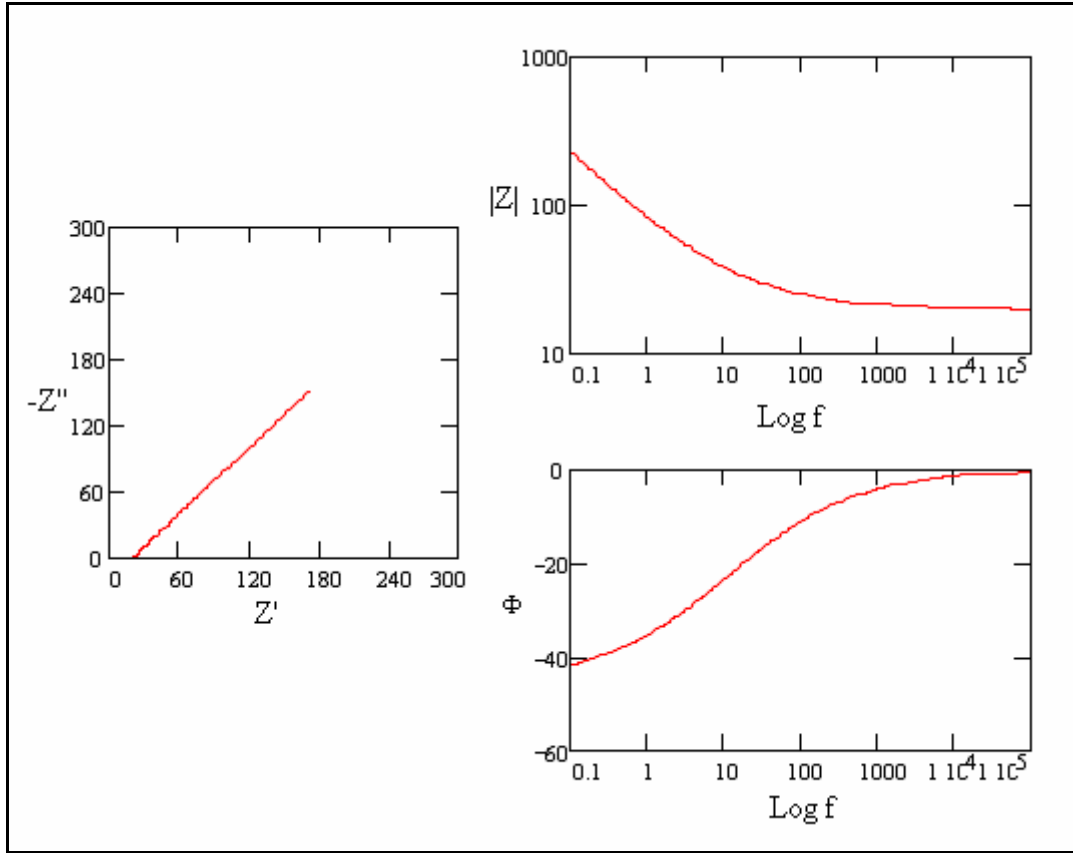
- Çözelti direnci, çift tabaka kapasitansı ve yük transfer direncini içeren, Randles devresi, kullanımı yaygın en temel eşdeğer devre modelidir.



Şekil 3.12. Randles eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafiklerinin gösterimi.

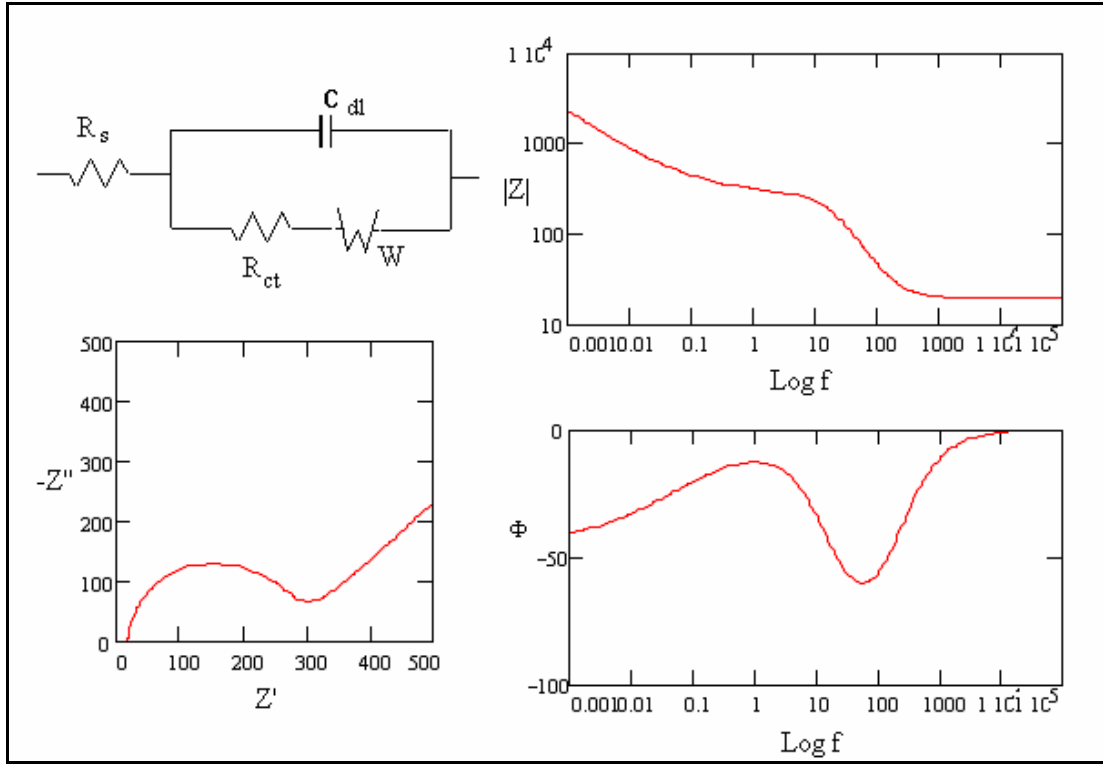
Randles hücreğine ait nyquist grafiği genellikle yarım daire şeklindedir. Çözelti direnci reel eksenin yüksek frekans bölgelerindeki kayım değeri bulunarak belirlenebilir. Reel eksenin düşük frekans bölgelerindeki kayım değeri, bir diğer yaklaşımla yarım dairenin çapı, yük transfer direncini işaret eder.

- Sadece, difüzyon ve diğer impedans devre elemanı olarak, seri bağlı çözelti direncini içeren bir Warburg impedans eşdeğer devre modeline ait nyquist ve bode grafikleri aşağıdaki şekilde gözlenir. Bode grafiğinde faz açısı 45^0 ve nyquist grafiği, bu açının eğimiyle, düz bir çizgi şeklinde gözlenir.



Şekil 3.13. Warburg impedansına ait nyquist ve bode grafikleri.

- Warburg impedansına çift tabaka kapasitansı ve yük transfer impedansı eklendiğinde eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafikleri aşağıdaki şekilde olacaktır. Böyle bir devre genellikle hücrede kinetik ve difüzyon prosesler birlikte ise söz konusudur.



Şekil 3.14. Warburg impedans, çift tabaka kapasitans ve yük transfer impedans etkili eşdeğer devre modeli, nyquist ve bode grafiklerinin gösterimi.

1mHz'e yakın düşük frekans bölgelerinde, warburg impedansı ve kapasitör arasındaki açı ve büyüklükteki farklılıklar daha iyi görülmektedir [24, 32-35].

Elektrokimyasal kuvartz kristal mikrobals (EQCM)

Bu sistemde, fiziksel ve kimyasal etkileşimleri elektrik sinyaline dönüştüren kısım kuvartz kristalidir. QCM, yüksek algılama ve hassasiyette (teorik olarak 10^{-12} g) güvenilir değerler verebilen, düşük maliyetli, gerçek zamanlı tayin yapabilen gravimetrik bir sistemdir. Teorik olarak, kalibrasyona ihtiyaç duyulmayan bir kütle sensör sistemi olarak değerlendirilebilir. Kuvartz kristalin yüzeyine uygulanan basınç veya yüzeyindeki kütle değişimi, titreşim frekansında değişikliğe neden oluyorsa buradan hareketle yüzeyindeki maddenin miktarı tayin edilebilir. Ticari olarak üretilen QCM cihazları farklı deneysel ortamlarda kullanılabileceklerinden sadece kristalin frekansını ve direncini parametre olarak ölçerler. Ölçme sırasında doğrudan

kütle tayini yapmazlar. Yüzeydeki kütle değişimi Sauerbrey denklemi ile hesaplanabilir:

$$\Delta f = -C_f \times \Delta m \quad (3.10)$$

Burada, Δf gözlenen frekans değişimi (Hz); C_f kuvartz kristal için duyarlılık faktörü ve Δm birim alandaki kütle değişimini (g cm^{-2}) göstermektedir.

Elektrokimyasal çalışmaların çoğunda, çalışma elektrodundan madde kaybı yada elektrot yüzeyine madde birikimi sebebiyle kütle değişimi söz konusudur. Kristal ile temas halinde olan bir çalışma elektrodu yüzeyine madde birikiminden kaynaklanan frekans değişimi, uygulanan akım veya potansiyel ile birlikte ölçülebilir. Bu yaklaşım EQCM'nin temelini oluşturur. Çalışma elektrodu olarak genellikle altın kullanılır. Çalışmalarda, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, krono kulometri gibi teknikler kullanılabilir. EQCM uygulamaları, sabit potansiyelle madde biriktirme, korozyon, yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon - desorpsiyonu ve iletken polimer film reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır.

3.2.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler

Spektroskopik ve mikroskopik teknikler, modifiye yüzeyler üzerinde bulunan atomların türlerini, derişimlerini, kimyasal durumlarını, yüzeydeki tabakaların yapılarını, pürüzlülüğünü ve daha birçok özelliği karakterize edebilme olanağı sağlamaktadır. Hatta günümüzde modifiye yüzeylerin atomik boyutta görüntülerinin alınabilmesi bile mümkün olmaktadır. Modifiye yüzey hakkında elde edilmek istenen bilgiye göre kullanılacak olan karakterizasyon tekniği seçilmelidir. Aşağıda sıklıkla kullanılan modifiye yüzey spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon teknikleri ile elipsometri ve temas açısı ölçüm yöntemleriyle ilgili temel bilgilere değinilmiştir [36].

İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin, infrared bölgedeki ışını absorplaması sonucu titreşim durumlarındaki değişimlerin ölçümünü esas alan, madde tüketmeyen, hızlı ve duyarlı bir analiz tekniğidir. Moleküllerin absorpsiyon frekansları, titreşim frekanslarına bağlıdır. Absorpsiyon yoğunluğu ise, dipol momentteki, moleküler titreşimin sonucu olarak, ortaya çıkan değişime bağlıdır. Bir molekül infrared ışığı absorpladığında, absorpsiyon sonucunda dipol momentinde değişim meydana gelir. Böylece tüm bileşikler, N₂, H₂ ve O₂ gibi elementel diatomik gazlar hariç, infrared spektrumuna sahiptir ve karakteristik infrared absorpsiyonu ile karakterize edilebilir, yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Ticari FTIR spektrometreleri ile 400-5000 cm⁻¹ aralığında moleküllerin absorpsiyonları incelenebilmektedir. Fakat yüzey karakterizasyon metodu olarak IR spektroskopisinin kullanılmasında bazı zorluklarla karşılaşilmektedir. IR ışını modifiye yüzey üzerindeki moleküllerle etkileştiği halde, titreşim frekanslarındaki değişimlerin tespiti zor olmaktadır. Bu sıkıntı çok tabakalı polimer yüzey çalışmalarında nispeten daha kolay giderilebilmektedir. Yüzey üzerindeki kaplama sıyrılarak ticari FTIR spektroskopisi cihazlarıyla analiz edilebilmektedir. Fakat tek tabakalı yada çok tabakalı, özellikle organik filmlerin analizinde, yansıtımlı absorpsiyon infrared (RAIRS) yada yansıması azaltılmış infrared spektroskopisi (ATR) gibi yeni geliştirilen sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kimya, fizik ve biyoloji alanındaki son çalışmalarda sıklıkla kullanılan bu sistemler, yüzeylere adsorbe olan ince film yada moleküllerin yapı ve kimyasal durumlarının karakterizasyonunda kullanılmaktadır. ATR sistemlerinde tekniğin yüzey duyarlılığını geliştirmek için, gelen IR ışını öncelikle bir ZnSe, Ge yada elmas kristalin içerisinden geçer. Aynı zamanda, yüzeye gönderilen IR ışını, yüzey ile birçok defa temas ettirilerek spektrumun şiddeti artırılabilir. Ayrıca bu yöntemlerle sıvı yada katı örnekler herhangi bir ön hazırlama işlemine gerek duyulmadan (KBr ile pellet hazırlama gibi) doğrudan analiz edilebilmektedir.

Yüzey karakterizasyon çalışmalarında, kullanılan taban malzeme, yüzeydeki molekülle aynı spektral bölgede absorpsiyon bandı içeriyorsa, taban malzemenin IR spektrumu, modifiye yüzeyin IR spektrumundan çıkarılarak, fark yorumlanmalıdır.

Aynı zamanda yüzeye modifiye edilen türler ile yüzeydeki hallerinin benzerliği yada farkları da yorumlanarak da modifiye yüzey karakterize edilebilir. Şiddet, % yansıtma, % geçirgenlik yada absorbands türünde elde edilebilir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi son yıllarda yüzey karakterizasyon çalışmalarında sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir. XPS aynı zamanda, kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (*electron spectroscopy for chemical analysis*) anlamında ESCA olarak da adlandırılabilir. 10^{-8} torr vakum ortamında, atom veya moleküllerin X-ışınlarıyla bombardımanı sonrasında, saçılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümü, yöntemin temelini oluşturur. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X-ışınlarının enerjisine bağlıdır. Örnek maddesinin absorpladığı X-ışınlarının enerjisinin bir kısmı elektronun bağlanma enerjisini yenmek için kullanılırken geri kalanı fırlatılan elektronun kinetik enerjisi olarak ortaya çıkar. Bağlanma enerjisi, her element için belli bir değere sahiptir, dolayısıyla o elementin nitel analizinde kullanılabilir. Bağlanma enerjisi, aynı zamanda türlerin yükseltgenme basamaklarına ve kimyasal çevrelerine de bağlıdır [37]. Veriler bağlanma enerjisine karşı yoğunluk grafiğe geçirilerek değerlendirilir. Yoğunluk, yüzeydeki atomların dağılımına bağlı olarak saçılan fotoelektronlar ile doğrudan ilişkilidir, dolayısıyla yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı, stokiometrik oranları ve aynı zamanda da yüzeyin atomik bileşimindeki değişimin miktarı hakkında bilgi verebilir. Fotoelektron enerjilerindeki değişimin izlenmesi ile, bir atomun kimyasal çevresi, dolayısıyla da kimyası hakkında bilgi edinilebilir. XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin atomik bileşimlerinin belirlenebilmesi mümkün olabilmektedir.

Elipsometri

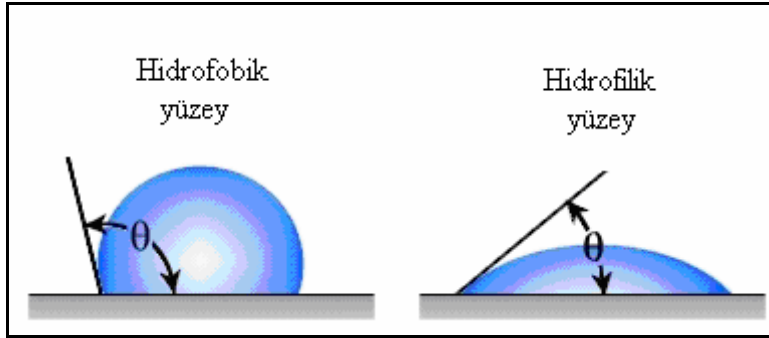
Modifiye yüzeylerin, fiziksel karakterizasyonunda kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. Elipsometri ile, tek tabakalı - çok tabakalı kaplamalar ve taban malzemeler için, film kalınlıkları, kırılma indisleri, ekstinksiyon katsayıları, yüzey yapıları, çok yüksek duyarlılıkta belirlenebilmektedir. Film kalınlıkları, kalın film kaplamaları için, filmin homojenliğine ve analizde kullanılan spektral aralığa bağlı olarak, 0,1 nm ile 100 μm arasında ölçülebilmektedir. Yüzey özelliklerini değiştirmeyen bir yöntemdir. Film kaplamasının farklı tabakaları arasındaki optik parametrelerin zıtlıklarına bağlı olarak, pratikte 10 ya da daha fazla tabakanın elipsometri ile analizi mümkün olabilmektedir.

Elipsometri yöntemi, bir elektromagnetik dalganın bir ara yüzeyden yansımaları durumunda polarizasyonundaki değişimin ölçümüdür. Ölçümler genelde 2 veya 3 fazlı modellere dayalı olarak gerçekleştirilir.

Elipsometrinin önemli bir üstünlüğü, özellikle ince film yapılarının büyütülmesi esnasında, yüzey kalitesinin, film kalınlığının ve dielektrik özelliklerin eş zamanlı olarak kontrolüne olanak sağlamasıdır.

Temas açısı ölçüm yöntemi

Temas açısı (θ), bir sıvı ile, bir katı yüzeyin ıslanmasının nicel ölçümüdür. Düşük θ değeri, sıvının katı yüzeyde yayıldığını, ıslanmanın yüksek olduğunu gösterirken, yüksek θ değeri ıslanma miktarının az olduğunu ifade eder. θ değerinin 0 olması tamamen ıslanmayı gösterir. Temas açısı ölçümleri, yüzeyin hidrofobik - hidrofilik karakterinin belirlenmesinde, yüzey enerjisi hesaplamalarında, yüzey pürüzlülüğünün karakterizasyonunda kullanılabilir.



Şekil 3.15. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı değişimi.

Pratik uygulamada, yüzey üzerine, amaca göre çeşitli sıvılar damlatılarak, ölçülen temas açısı değerleri, eşitliklerle değerlendirilir ve yüzeyle ilgili parametreler belirlenir. Taban malzeme ile modifiye yüzey arasındaki temas açısı değerleri karşılaştırılarak, yüzeyin modifikasyonu desteklenebilir. Aynı zamanda yüzey üzerine örneğin su damlatılarak elde edilen temas açısı değerlendirilir, düşük temas açısı değeri ile yüzeyin hidrofilik karakterinin yüksek olduğu yada yüksek temas açısı değeri ile yüzeyin hidrofobik karakterde olduğu söylenebilir, taban malzemeyle modifiye yüzey arasındaki farklılık belirlenebilir. Ayrıca, modifiye yüzey üzerine bir pH aralığında tampon çözeltiler damlatılarak, yüzey asidik yada bazik fonksiyonel gruplara sahip olup olmadığı, eğer sahipse yüzeyin pKa değeri hesaplanabilir [38].

Taramalı tünelleme mikroskopu (STM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM)

STM iletken bir katı yüzeyin özelliklerini atomik boyutta inceleme imkanı sağlar. İncelenen yüzeyin atomik yapılarının ve elektronik hallerinin belirlenmesinde oldukça önemli bir tekniktir. Yüzeyler atomik boyutta görüntülenebilir. AFM’de STM’den farklı olarak incelenecek yüzeyler iletken olmak zorunda değildir. AFM sayesinde hemen hemen her türlü yüzey hakkında morfolojik bilgi alabilmek mümkündür. Fakat AFM, STM’e kıyasla daha düşük çözünürlüğe sahiptir.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

4.1. Elektrokimyasal Davranış Çalışmaları

Literatürde çeşitli moleküllere ait elektrokimyasal davranış mekanizmalarını açıklayan, kantitatif ve kalitatif tayinlerine olanak sağlayan çok sayıda elektroanalitik çalışma mevcuttur. Bu tür çalışmalar, son yıllarda önemini nispeten kaybetmiş gibi görünmesine rağmen, birçok elektrokimyasal çalışmanın temelini oluşturmaktadır. İncelenecek olan kimyasal türlerin, çalışılacağı destek elektrolit ortamlarının belirlenmesi, elektrot üzerindeki reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması ve bu reaksiyonlara ait bazı parametrelerin belirlenmesi, çeşitli voltametrik yöntemlerdeki potansiyel, akım, zaman, tarama hızı, çözelti ortamının pH'ı gibi parametrelerin birbirleriyle olan değişimlerinin değerlendirilmesi esasına dayanmaktadır.

Ghoneim ve arkadaşları, tedavi edici amaçlı medikal çalışmalarda kullanılan, bazı schiff bazları ve metal komplekslerinin voltametrik özelliklerini, doğru akım polarografisi, dönüşümlü voltametri ve potansiyel kontrollü elektroliz yöntemleriyle, pH 2,5-11,7 aralığında britton-robinson (BR) destek elektrolit ortamında, civa çalışma elektrodu ile incelemişlerdir. Civa çalışma elektrodu kullanılarak türlerin, yapılarıdaki azometin gruplarının indirgenmesine ait, $2 e^-$ transferinin söz konusu olduğu, tersinmez, difüzyon kontrollü bir katodik indigenme basamağına sahip olduğu tespit edilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında, çeşitli pH'larda destek elektrolit ortamlarındaki, tarama hızı ile pik potansiyelleri (E_p -log v) ve pik potansiyelleri ile pik akımları (E_p -log I_p) arasındaki doğrusal değişimler elektrot üzerindeki reaksiyonun tersinmez olduğunu desteklemiştir. Çalışmada, schiff bazlarına ait transfer katsayısı (α) ve difüzyon katsayısı (Do) değerleri dönüşümlü voltametri verileriyle hesaplanmış ve voltametrik çalışma sonuçlarıyla uyumlu olarak schiff bazlarındaki imin grubunun indirgenmesine ait elektrot üzerindeki reaksiyon mekanizması önerilmiştir [39].

Menek ve arkadaşları, tekstil boyalarında renklendirici olarak kullanılabilen, 8-hidroksi-7-(4-sülfo-1-naftilazo)-5-kinolin sülfonik asit bileşiğinin elektrokimyasal

davranışını polarografik ve voltametrik teknikleri kullanarak civa çalışma elektrodu ile incelemişlerdir. Öncelikle, çalışmanın hangi destek elektrolit ortamında yürütüleceğini tespit etmek amacıyla, BR (pH = 2,0-12,0), asetat (pH = 3,5-5,5), fosfat (pH = 6,0-8,0), borat (pH = 7,0-10,0) ve amonyak (pH = 8,5-10,5) tampon ortamlarında bileşiğin voltamogramları incelenmiş, daha geniş pH aralığında çalışma olanağına sahip olduğundan BR destek elektrolit ortamı tercih edilmiştir. pH = 2,0-12,0 aralığında, yüksek pH değerlerinde, pH değişimine duyarlı tek indirgenme piki gözlenmiştir. Bu indirgenme pikine ait pik potansiyeli değerinin, artan pH ile, doğrusal şekilde, daha negatif potansiyel değerlerine kayması, indirgenme reaksiyonunda H^+ iyonlarının varlığını göstermiştir. Diferansiyel puls polarografisi (DPP) tekniği ile yapılan çalışmalarda düşük pH değerlerinde ikinci bir indirgenme piki gözlenmiş ve pH arttıkça bu pikin küçülerek kaybolduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin elektrokimyasal davranışını tam olarak açıklayabilmek için CV tekniğine ihtiyaç duyulmuş, yüksek pH değerlerinde bir anodik pik gözlenmiştir. $I_p-v^{1/2}$ ilişkisi değerlendirildiğinde artan tarama hızı ile grafiğin eğiminin arttığı, dolayısıyla elektrokimyasal reaksiyonun elektrot yüzeyinde gerçekleştiği, adsorpsiyon etkisinin söz konusu olduğu bir EC mekanizması ile yürüdüğü tespit edilmiştir. Veriler değerlendirilerek azo bileşiğinin, asidik ortamlarda 4 elektron transferi ile anilin türevine ve bazik ortamlarda ise iki elektron transferi ile hidrazo bileşiğine indirgenmesini esas alan reaksiyon mekanizması literatürle de desteklenerek önerilmiştir [40]. Aynı ekip bir başka azo bileşiğinin voltametrik tekniklerle incelenmesinde, dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak elektrot üzerindeki reaksiyonun gerçekleşmesinde difüzyon ve adsorpsiyon kuvvetlerinin ikisinin de etkili olduğunu göstermişlerdir. $I_p = Av^x$ eşitliğine göre tarama hızı ile pik akımı değişimlerinin doğrusal olması beklenir. x, 0,5 değerini aldığı anda difüzyon kontrollü reaksiyon ve 1,0 değerini aldığı anda ise adsorpsiyon kontrollü reaksiyon söz konusudur. Bu çalışmada $\log(I_p)-\log(v)$ grafiğinin eğimi 0,78 değerini vermiş ve bu durum elektrot reaksiyonunda hem difüzyon hem de adsorpsiyonun etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışmada, belirlenen pH değerindeki destek elektrolit ortamlarında, azo bileşiğinin $2,79 \times 10^{-9} - 2,00 \times 10^{-5}$ derişim aralığında kantitatif tayininin mümkün olduğu gösterilmiştir [41].

Arranz ve arkadaşları yüksek tansiyon tedavisinde kullanılan bir ilaç etken maddesi olan timolol'ün elektrokimyasal davranışını BR tampon destek elektrolit ortamında, civa çalışma elektrodu ile çeşitli polarografik ve voltametrik yöntemlerle incelemişlerdir. Yapılan çalışmada bileşiğin tersinmez özellikte, adsorpsiyon kontrollü ve H^+ iyonlarının yer aldığı, bir indirgenme basamağına sahip olduğu belirlenmiştir. pH ile pik akımı ve yarı dalga potansiyeli değişimi izlendiğinde, grafiklerdeki pH = 6,5 civarındaki kırılmalar bileşiğin pKa değerini işaret etmiştir. Çalışmanın sonunda bileşiğin biyolojik ortamlardaki voltametrik tayininin yüksek duyarlılıkta mümkün olduğu ve diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha hızlı, kolay ve maliyetinin düşük olması sebebiyle de tercih edilebileceği vurgulanmıştır [42].

Barek ve arkadaşları, çevresel örneklerde bulunabilen, kanserojen özellikteki bazı nitro polisiklik aromatik hidrokarbonların tayini için voltametrik ve polarografik yöntem geliştirmişlerdir. Nehir sularından ekstraksiyon yoluyla ayrılan türler, bazik BR destek elektrolit ortamında, nitro gruplarının 4 elektron transferiyle hidroksiamino bileşiklerine indirgenmelerine ait indirgenme piki kullanılarak 2×10^{-9} - 10×10^{-9} mol L⁻¹ aralığında tayin edilmiştir [43].

Leroy ve arkadaşları uranil/polimer komplekslerinin kararlılık sabitlerini diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile incelemişler, Özkan ve arkadaşları ise prazosin ilacının aktif maddesi tamsulosinin GC çalışma elektrodundaki yükseltgenme davranışını çeşitli voltametrik yöntemlerle araştırmışlardır [44, 45].

Gökmeşe ve arkadaşları, alkali ve toprak alkali metallerle kolaylıkla kompleks oluşturabilen taç tipi polieter molekülün elektrokimyasal davranışını tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) destek elektrolit ortamında GC çalışma elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri yöntemleriyle incelemişlerdir. Voltamogramlarda, 4 elektron transferinin söz konusu olduğu adsorpsiyon etkili tek indirgenme piki gözlenmiştir. Elektrot reaksiyonunda transfer olan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı ultramikroelettrot kullanılarak, Baranski metoduyla, kronoamperometri ve CV çalışmalarının birlikte değerlendirilmesiyle hesaplanmıştır.

$$n = \frac{n_s S^2 i_s C_s}{S_s^2 i C} \quad D = \frac{D_s S_s^2 i^2}{S^2 i_s^2} \quad (5.1)$$

“Eş. 5.1”de, n transfer olan elektron sayısı ve D difüzyon katsayısı olmak üzere, elektroaktif türün, i denge akımını, C derişimini ve S Cottrel grafiğinin eğimini göstermektedir. i_s , C_s ve S_s ise aynı terimlerin standart sistem olarak kullanılan ferrosen için değerleridir. Çalışma sonrasında, transfer olan elektron sayısı 4 ve difüzyon katsayısı $9,48 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir [46].

Uçar ve arkadaşları, halojen türevli (Br, Cl, F, I) schiff bazlarının EC mekanizmasını izleyen, tersinmez, difüzyon kontrollü elektrokimyasal indirgenme mekanizmalarını, grafit çalışma elektrodu ile, tetrahidrofuran/metanol/ NaClO_4 karışımı destek elektrolit ortamında çeşitli voltametrik yöntemlerle incelemişlerdir. Transfer olan elektron sayıları ve difüzyon katsayıları, kronoamperometri metoduyla cottrel eşitliğine göre $i-t^{1/2}$ ilişkisi değerlendirilerek belirlenmiştir. Ferrosen standart sistem olarak kullanılmış, elektrodun gerçek yüzey alanı belirlenmiş ve sonrasında cottrel eşitliği yardımıyla halojen türevli schiff bazlarının difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Transfer olan elektron sayıları ise ultramikroelektrot kullanılarak hesaplanmıştır. Bir başka çalışmada ise halojen türevli aromatik azo bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarını, $\text{pH} > 4$ BR destek elektrolit ortamında, civa çalışma elektrodu ile incelemişlerdir. Adsorpsiyon kontrollü, bileşikteki azo yapısının indirgenmesi şeklinde önerilen, elektrot reaksiyonu üzerine adsorpsiyon etkisi kronokulometri metoduyla belirlenmiştir [47].

Heinze ve arkadaşları, 9-floro-10-ciyanoantrasen’in elektrokimyasal indirgenmesini voltametrik yöntemlerle incelemiş, önerdikleri elektrot üzerindeki reaksiyon mekanizmasında aromatik halkaya bağlı halojenin H^+ iyonu ile yer değiştirme reaksiyonunun tek elektron transferiyle gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Önerdikleri reaksiyon mekanizmasına göre halkaya bağlı grubun CHO, CN, NO_2 olması durumunda ise elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu iki elektron transferiyle gerçekleşmektedir. Bir başka çalışmada ise Gavrilova ve arkadaşları çeşitli halojen

türevli organik bileşiklerin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiş, alifatik gruba bağlı halojenin H^+ ile yer değiştirmesini esas alan indirgenme reaksiyonunda iki elektron transferinin gerçekleştiğini göstermişlerdir [48].

Kim ve arkadaşları, polimerik schiff bazı nikel ve bakır komplekslerinin, tiyonil klorürün indirgenme mekanizması üzerine, elektrokatalitik etkisini, dönüşümlü voltametri metodu ve GC çalışma elektrodu ile incelemişler ve kinetik parametreleri belirlemişlerdir [49].

Boghaei ve arkadaşları, monomerik ve polimerik schiff bazı oksovanadyum(IV) komplekslerinin, sentez, karakterizasyon ve olefinlerin oksijenli ortamda yükseltgenmeleri üzerine katalitik etkisini incelemişlerdir. Monomerik formda hazırlanan schiff bazı kompleksleri kimyasal olarak polimerize edilmiş, siklohekzenin oksijen varlığında polimerik schiff bazlarının katalitik etkisiyle üç farklı forma yükseltgenmesi sağlanmıştır [50].

4.2. Yüzey Modifikasyon, Karakterizasyon ve Uygulama Çalışmaları

Son yıllarda, yüzey modifikasyon ve karakterizasyon konularıyla ilgili çok sayıda araştırma yapıldığı göze çarpmaktadır. Bu araştırma konuları, hazırlanan modifiye yüzeylerin teknolojik uygulamalarla karşımıza çıkması ile, daha da çeşitlenmekte, derinleşmekte ve günden güne bu çalışma alanıyla ilgili bilinmeyen tüm yönler keşfedilmektedir. Uygulama amacına yönelik yeni modifikasyon yöntemleri geliştirilmekte, karakterizasyon yöntemleri çeşitlenmekte ve teknolojinin gelişmesinin de etkisiyle artık modifiye yüzeyler hakkındaki neredeyse her ayrıntı belirlenebilmektedir. Literatürde karşımıza çıkan pek çok derleme ve araştırma örneği deneysel çalışmalarımız esnasında bizlere yardımcı olmaktadır.

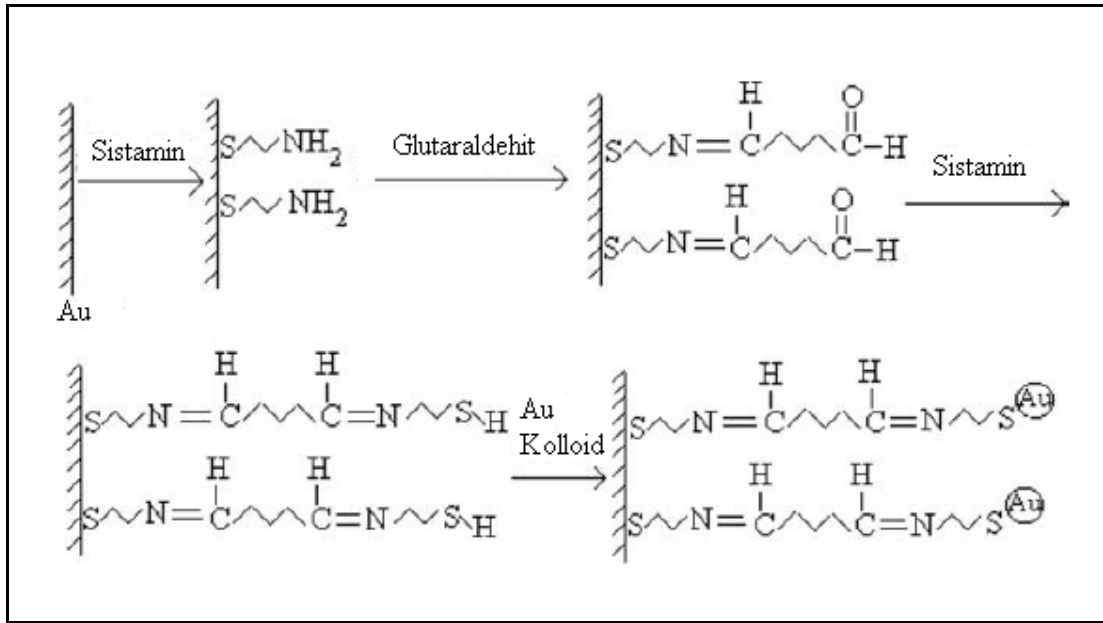
Downard hazırladığı derlemede, karbon elektrot yüzeylerine elektrokimyasal yöntemlerle kovalent bağlanmayı değerlendirmiştir. Karbon yüzey ile modifiye edici tür arasında kovalent etkileşim ilk kez 1990 yılında Pinson ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir. 1^o ve 2^o aminlerin oksidasyonu, aril diazonium katyonlarının

indirgenmesi, aril asetatların oksidasyonu ve alkollerin oksidasyonu ile elektrot yüzeylerinin pasifleşmesi mümkün olabilmektedir. Bu şekilde hazırlanan modifiye yüzeyler, sensör uygulamaları ve enzim immobilizasyon çalışmalarında, katalitik etkiye sahip ve seçici özellikte olmalarıyla kullanılabilir. Bu şekilde kolayca, sonsuz seçeneğe sahip, kararlı yüzeylerin hazırlanabilmesi mümkün olabilmektedir. En büyük dezavantajı ise, yüzeydeki kaplama kalınlığının kontrolünün sağlanamamasıdır [30].

Goddard ve Hotchkiss, polimer modifiye yüzeylerin biyoaktif bileşiklerle, çeşitli yöntemler kullanılarak, türevlendirilmesi ve karakterizasyonunu hazırladıkları derlemelerde değerlendirmişlerdir. Hazırlanan biyoaktif polimer modifiye yüzeyler endüstrinin hemen her alanında uygulama imkanı bulmaktadır. Genelde elektrostatik ya da adsorpsiyon etkisiyle yüzeye tutturulan polimere kovalent olarak biyoaktif bileşiğin bağlanması söz konusudur. Hazırlanan modifiye yüzeyler, temas açısı ölçümü, modifiye yüzey üzerine boyar madde ve protein uygulamaları, biyolojik aktivite belirlenmesi gibi spektroskopik olmayan yöntemlerle, aynı zamanda da XPS, FTIR, AFM, SEM gibi spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmektedir [51].

Yousef, 3-[1-(2-amino-fenilimino)-etil]-6-metilpiran-2,4-dion schiff bazının, platin elektrot yüzeyinde, yükseltgenme yönünde 50 çevrim dönüşümlü voltametri ile destek elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Elektrooksidasyon esnasında 930 mV'ta ilk anodik taramada gözlenen tersinmez yükseltgenme piki sonraki taramalarda azalırken, yüzeyde elektroaktif film oluşumu çevrim sayısı arttıkça ortaya çıkan 500 mV ve 390 mV'taki yeni tersinir redoks sistemi ile tespit edilmiştir. Platin yüzeydeki polimerik schiff bazı film, IR spektroskopisi ile, schiff bazının KBr pellet formu ve polimerik schiff bazı filmin spektrumları karşılaştırılarak karakterize edilmiştir. Aynı zamanda yüzeydeki film oluşumu SEM fotoğrafları ile desteklenmiştir [52].

Tao ve arkadaşları, SAM metoduyla Au elektrot yüzeyinde altın kolloid schiff bazı sentezini metanol ortamında, aşağıda gösterilen mekanizma ile gerçekleştirmişler, sonrasında bu yüzeyde kobalt hekzasiyanoferrat'ı (CoHCF) elektrokimyasal yöntemle biriktirmişlerdir. Elektroaktif CoHCF modifiye altın kolloid yüzeyin karakterizasyonu için elektrokimyasal yöntemler yeterli olurken, hazırlanan modifiye yüzey, tiyosülfat'ın elektrokimyasal davranışı üzerinde katalitik aktivite göstermiş ve geniş doğrusal aralıkta tayinine olanak sağlamıştır [53].



Şekil 4.1. Au elektrot yüzeyinde schiff bazı sentezi.

Niu ve arkadaşları, 4-4'-diamino-trifenilamin içeren polimerik schiff bazının kloroformdaki çözeltisini, ITO kaplı cam taban malzeme üzerine damlatıp, sonrasında çözücüyü ısıtma yoluyla uçurmak suretiyle, yüzey üzerinde iletken polimerik film hazırlamışlardır [54].

Khuahawar ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada yedi adet yeni polimerik schiff bazı sentezlemiş, elementel analiz, IR ve UV spektroskopi ve viskozite ölçümleri ile yapılarını karakterize etmişlerdir [55].

Kong ve arkadaşları, Au (111) yüzeyine SAM metodu ile schiff bazı modifikasyonunu gerçekleştirmişler, modifiye yüzeyin karakterizasyonunu elektrokimyasal yöntemler ve STM ile yapmışlardır. CV çalışmalarında modifiye yüzey ferrisiyanür redoks probun elektron transferini bloke etmiş, EIS çalışmalarında ise, modifiye yüzeyde, düşük frekans bölgelerinde difüzyon etkisinin söz konusu olduğu, yalın Au elektroda göre iki kat büyüklükte, bir yük-transfer direnci oluşumu gözlenmiştir [56].

Juniour ve arkadaşları, camı karbon elektrot yüzeyinde pirol demir(II) schiff bazı kompleksinin elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmiş ve yüzeydeki filmi AFM ile karakterize etmişlerdir. Çalışmada öncelikle pirol-demir(II)-schiff bazı monomeri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Sonrasında monomer schiff bazı kompleksi, tetrabütilamonyumperklorat (TBAP) destek elektroliti içeren diklormetan ortamında 0-1250 mV potansiyel aralığında, anodik yönde çoklu potansiyel taramasına maruz bırakılmıştır. Voltamogramda 0-1250 mV arasında çevrim sayısı arttıkça sürekli akım artışı gözlenmiş ve bu durum elektrot yüzeyinde film oluşumunu yani polimerik birikmeyi göstermiştir. Sonuçta mor renkli, anodik ve katodik potansiyel taramalarına dayanıklı, yapıdaki $Fe^{II/III}$ ve pirol oksidasyonları sebebiyle elektroaktif özelliğe sahip bir film kaplaması elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada monomer derişimi 0,5 mM'ın altına düştüğünde yada çözücü olarak asetonitril kullanıldığında elektropolimerizasyonun gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Elektrot yüzeyindeki film kalınlığı üzerine çevrim sayısının etkisi incelendiğinde, 20 çevrime kadar yüzeyde film kalınlığının arttığı, fakat sonraki çevrimlerde muhtemelen yüzeyden sıyrılma sebebiyle film kalınlığında azalma olduğu gözlenmiştir. Son olarak yüzey morfolojisi 3 boyutlu fotoğraflanarak AFM tekniğiyle incelenmiştir [57].

Hathoot yaptığı çalışmada, 1-8-diamino-naftalin ile 3-asetil-tiyofen arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen schiff bazı monomerinin, platin çalışma elektrodu yüzeyinde, 0,1 M $LiClO_4/DMF/CH_3CN$ ortamında, yükseltgenme yönünde, -500-1400 mV potansiyel aralığında, çoklu dönüşümlü voltametri metoduyla elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. İlk döngüde 550 mV ve 1120 mV'ta gözlenen iki yükseltgenme pikinin sonraki döngüde elektrot yüzeyinin

pasifleşmesi ile kaybolması schiff bazının yüzeye modifikasyonu göstermiştir. Hazırlanan modifiye yüzeyin hidrokinon ve katekolün elektrot reaksiyonu üzerine elektrokatalizör etkisi gösterdiği tespit edilmiştir [58].

Colilla ve arkadaşları, schiff bazı modifiye karbon pasta elektrodu sulardaki cıvanın uzaklaştırılması amacıyla kullanmışlardır [59]. Kumar ve John polisitiren esaslı polimerik schiff bazlarını kullanarak kompleksleşme etkisiyle metal iyonları arasında seçicilik sağlamışlardır [60]. Singh ve Mehtab ise yaptıkları çalışmada, Cd(II) schiff bazı kompleksi ile geliştirdikleri polimerik membran sensörü kullanarak çevre ve ilaç örneklerinde iyodürün seçici tayinini gerçekleştirmişlerdir [61].

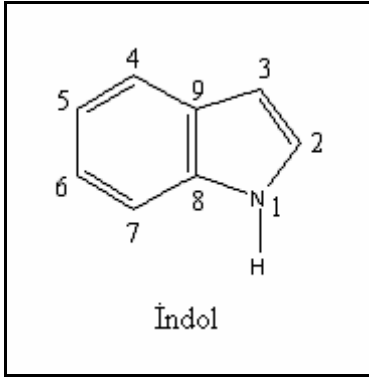
1979 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından, platin elektrot yüzeyinde pirol monomerinin elektrooksidasyonu ile elektroaktif polipirol filmin hazırlanması, kimya ve elektrokimya çalışmalarında iletken polimerlerin gelişiminin başlangıcı olmuştur. Pirol ve türevlerinin elektropolimerizasyon çalışmaları ardından, anilin, tiyofen, karbazol, indol monomerleri ve türevleri gibi heteroatom içeren monomerlerin elektropolimerizasyonu ile elektrot yüzeylerinde iletken polimer filmlerin elektrokimyasal çalışmalarla hazırlanması ve çeşitli elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerle karakterizasyonu dikkat çeken bir araştırma alanı haline gelmiştir. Ayrıca bu yüzeyler, korozyon çalışmaları, biyolojik moleküllerin seçici tayinleri, enzim immobilizasyon çalışmaları, sensör uygulamaları ve daha birçok teknolojik uygulamada karşımıza çıkmaya başlamıştır [62].

İletken film oluşumunda, polimerizasyon mekanizmasında ilk adım, monomerin elektrooksidasyonu ile katyon radikalinin oluşmasıdır. Ardından elektrokimyasal koşullara bağlı olarak, muhtemel eşleşmelerle, farklı yapılarda ve özelliklerde polimerik film kaplı yüzeyler elde edilebilir.

1982 yılında Garnier ve arkadaşları tarafından indol'ün elektropolimerizasyonu sonucu iletken film elde edilmesi ile indol ve türevlerine, heteroatom içeren, iletken ve elektrokimyasal koşullara bağlı olarak elektroaktif polimerik film elde edilebilen bir monomer gözüyle bakılmaya başlanmıştır [63]. Fakat gerek polimerizasyon

mekanizmasının karmaşıklığı, gerekse elektrokimyasal koşullardan çok fazla etkilenmesi sebebiyle poliindol ve türevleri hakkında diğer iletken polimerlere kıyasla çok az çalışma mevcuttur.

İndol ve türevlerinin elektropolimerizasyonu ile ilgili gerek teorik çalışmalarda termodinamik ve kinetik kararlılık yaklaşımlarına dayalı hesaplamalar, gerekse deneysel çalışma sonuçları, birkaç polimerizasyon mekanizması üzerinde durmaktadır. Deneysel olarak polimerizasyon genellikle yükseltgenme yönünde yapılan çoklu dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla sağlanmaktadır.



Şekil 4.2. İndol monomerinin gösterimi.

Talbi ve arkadaşları, indol polimerizasyonu ile ilgili teorik bir çalışma yapmış, (1,3), (1,1-3,3), (2,3) ve (2,2-3,3) eşleşmiş polimerizasyon ürünlerini kinetik ve termodinamik kontrollü yaklaşımlarla değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda termodinamik ve kinetik açıdan teorik hesaplamalar sonucunda en düzenli yapının (2,3) eşleşmiş polimerizasyon ürünü olduğunu belirtmişlerdir. Aynı ekip bir başka çalışmada teorik yaklaşımlarını, spektroskopik olarak XPS ve FTIRS ile açıklamışlardır. Spektroskopik çalışmalar, polimerizasyonda 1, 2 veya 3 konumlarından herhangi ikisi arasında eşleşme ile polimerizasyonun gerçekleşebileceğini, 2 konumunda herhangi bir sterik etkinin olması durumunda en muhtemel polimerizasyon noktalarının 1 ve 3 konumları olacağını göstermiştir. Bir başka çalışmada ise indol-5-karboksilik asidin sulu destek elektrolit ortamında platin elektrot yüzeyinde polimerizasyonunu gerçekleştirmişler, karakterizasyonda UV ve

Raman spektroskopisi tekniklerinden faydalanarak, (2,3) polimerizasyon mekanizmasını önermişlerdir. Ayrıca bir diğer çalışmada poliindol ve poli-5-siyanoindolün elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonunu karşılaştırmalı olarak yapmış, arkasından bir başka çalışmada ise farklı çözelti ortamlarında elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Susuz ortamda elektrokimyasal davranışlarında farklılık gözlenmeyen elektroaktif polimer filmlerin, sulu ortamlarda pH'ya bağımlı davranış değişikliğine sahip oldukları belirlenmiştir [64-68].

Saraji ve Bagheri, indol elektropolimerizasyonu ve sulu çözeltide polimerin elektrokimyasal davranışı üzerine bir çalışma yapmışlar, (1,3), (2,3), (2,2-3,3) elektropolimerizasyon mekanizması üzerinde durmuşlardır. Çalışmada, camı karbon yüzeyinde, sulu destek elektrolit ortamında, (-200-900 mV) aralığında yükseltgenme yönünde 20 mV s^{-1} tarama hızında yaptıkları 10 döngülü CV ile elektroaktif poliindol filmi elde etmişlerdir. Polimer film IR ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Polimer film üzerine pH etkisi elektrokimyasal çalışmalarla incelendiğinde, $\text{pH} < 5$ 'te polimer film oluşumu gözlenirken, $\text{pH} > 7$ 'de çalışma elektrodu üzerinde neredeyse hiç birikme olmamıştır. Bu durum, düşük pH değerlerinde elde edilen filmin elektroaktif, yüksek pH değerlerinde elde edilen filmin ise elektroinaktif ve yalıtkan formda olmasıyla açıklanmıştır [69].

Saraç ve Özkara indol polimerizasyonu spektroeletrokimyasal olarak incelemişler ve polimerizasyonda en kararlı yapının (2,3) eşleşmiş ürünü olduğunu vurgulamışlardır. Platin elektrot yüzeyinde, 0,01 M indolün, 0,1 M NaClO_4 destek elektrolit içeren asetonitril ortamında (-400-1200 mV) aralığında çoklu CV ile polimerizasyonu sağlamışlardır. Bu ortamda elektroaktif film oluşumu her döngüde akım artışı olarak gözlenirken, su-asetonitril karışımında elektrot yüzeyinin pasifleştiği görülmüştür. Bu durum, suyun varlığında, kation radikale OH^- iyonlarının nükleofilik atağı ile nötral radikalın oluşması ve dolayısıyla da verimin düşmesi ile açıklanmıştır. Karakterizasyonda UV ölçümleri ve FT-IR spektroskopisinden yararlanılmıştır [70].

Berlin ve arkadaşları, metil indollerin elektrooksidasyon ürünlerinin yapı ve mekanizmalarını incelemişler, çalışmalarında indol polimerizasyonunda 1 konumunun polimerizasyona katılmadığını ve olası yapıların (2,3), (2,2), (3,3) eşleşmiş ürünleri olduğunu vurgulamışlardır [71].

Udum ve arkadaşları, 2-metil indol'ün elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmişler, spektroskopik karakterizasyonunu yapmışlardır. Çalışmada indol yapısındaki polimerizasyonda en aktif pozisyonun beşli halkanın 3 konumu, ikinci reaktif pozisyonun ise 2 konumu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca indol molekülündeki her pozisyonun reaktivliklerinin sıralaması $3>2>4-6>1>5>7$ şeklinde verilmiştir. Çalışmada, 2-metil indolün, LiClO_4 destek elektrolit içeren asetonitril ortamında, platin elektrot yüzeyine, önerilen halkadaki 3 ve 6 konumlarının eşleşme mekanizması ile elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektroaktif ve gözenekli yapıya sahip polimerik film EIS, FT-IR ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çalışmada, ayrıca, 3-metil-indol monomer olarak kullanıldığında elektropolimerizasyonun gerçekleşmediği tespit edilmiştir [72].

Bieganski ve arkadaşları, Pt disk elektrot yüzeyini 0,1 M LiClO_4 destek elektrolit içeren asetonitril ortamında 0,01 M monomerin elektropolimerizasyonu ile poli(indol-5-karboksilik asit) film ile kaplamışlar, sonrasında polimerik yüzeye kimyasal olarak tirozinaz enziminin immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Enzim immobilizasyonunu Raman spektroskopisi ile karakterize etmiş, hazırlanan enzim immobilize polimerik yüzeyin biyoaktifliğini, katekol derişiminin bir fonksiyonu olarak o-kinonların indirgenme akımlarının tespiti ve katekol oksidasyon ürünlerinin absorbans spektrumları ile ispatlamışlardır. Hazırlanan tirozinaz mobilize poli(indol-5-karboksilik asit) yüzeyin polipirrol, politiyofen gibi diğer iletken polimer matrislerine göre kararlılığının ve duyarlılığının daha düşük olduğu tespit edilmiştir [73].

Ghita ve Arrigan, yaptıkları çalışmada, TBAP destek elektroliti içeren diklormetan (CH_2Cl_2) ortamında, 900 mV sabit potansiyel uygulayarak, indol monomerinden, Pt disk elektrot yüzeyinde poliindol iletken film kaplaması elde etmişlerdir. Hazırlanan

poliindol kaplı elektrot CH_2Cl_2 ile yıkanarak monomeri içermeyen çözücü ortamında ve çeşitli pH'lardaki sulu çözelti ortamlarında 0,0-1600 mV arasında potansiyel taramalarına tabi tutulmuştur. Çalışmada, poliindol yüzeyin 1100 mV'tan daha pozitif potansiyel değerlerine uzanan potansiyel taramalarına tabi tutulması ile, yüzeyde karboksilat fonksiyonel gruplarının oluştuğu, dolayısıyla yüzeyin bazı katyonik türlere karşı seçiciliğinin geliştiği, fakat yüzeyin iletkenliğinde ve elektroaktifliğinde kayıplar olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan yüzey sahip olduğu karboksilat iyonlarının etkisiyle, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ pozitif yüklü redoks probun elektron transferine izin verirken, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ negatif yüklü redoks probun elektron transferini engellemiştir [74].

Lin ve Li bir indol türevi olan 5-hidroksi triptofan ile camı karbon elektrot yüzeyinin, tek tabakalı kovalent modifikasyonunu gerçekleştirmiş ve hazırladıkları modifiye elektrotla ürik asit ve askorbik asidin birarada tayinini yapmışlardır. Modifikasyon 0,1 M fosfat tamponunda CV ile gerçekleştirilmiş, karakterizasyon XPS ile 399,4 eV bağlanma enerjisi değerinde karbon-azot bağına işaret eden bir bandın ortaya çıkmasıyla yapılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrodun, askorbik asit ve ürik asit'in oksidasyonu üzerinde, halkadaki $-\text{OH}$ grubundan kaynaklandığı düşünülen, elektrokatalitik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. DPV metoduyla, AA analizinde akım duyarlılığı daha düşük olmak kaydıyla, (0,07-70 μM) lineer çalışma aralığında askorbik asit varlığında ürik asidin kantitatif tayini mümkün olmuştur [75].

Yabuki ve Mizutani, camı karbon elektrot yüzeyini elektrokimyasal olarak triptofan ve türevlerinin elektropolimerizasyonu ile modifiye etmiş, sonrasında modifiye yüzeye glukozoksidaz (GOD) enziminin immobilizasyonunu kimyasal olarak gerçekleştirmiştir. Hazırlanan enzim immobilize polimer yüzey dört hafta kullanılabilme süresine sahip olup, 0,1 mM gözlenebilme sınırı ile glukoz tayinine olanak sağlamıştır [76].

İndol ve türevlerinin polimerizasyonu ile hazırlanan modifiye yüzeylerin korozyon çalışmalarında da kullanımı göze çarpmaktadır. Tüken ve arkadaşları, nikel kaplı

yumuşak çelik yüzeyinde poliindolün elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmiş ve korozyon performansını EIS ile araştırmışlardır [77]. Khaled, hidroklorik asit ortamında demirin korozyonu üzerine bazı indol türevlerinin etkisini incelemişlerdir [78]. Dündükcü ve Köleli, 304-paslanmaz çelik yüzeyinde LiClO_4 /asetonitril ortamında poliindol elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişler ve korozyon performansını incelemişlerdir [79]. Avcı ise, yaptığı çalışmada HCl asit ortamında yumuşak çeliğin korozyonu üzerine indol-3-asetik asit'in etkisini incelemiştir [80]. Popova ve Christov ise indol ve karbazol türevi bazı heterohalkalı bileşiklerin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini EIS tekniği ile incelemişlerdir [81]. Roman ve arkadaşları, 2-(4-florofenil) indol modifiye kserogel hazırlayarak platin elektrot yüzeyini modifiye etmişler ve hazırlanan elektrotun sülfid iyonu üzerindeki elektrokatalitik etkisini kullanarak, sülfid tayinini gerçekleştirmişlerdir [82].

Modifiye elektrotların elektroanalitik çalışmalarda kullanılması ile elektroaktif olmayan türlerin elektrokimyasal yöntemlerle kantitatif tayinleri mümkün olabilmekte, girişim problemleri çözülebilmekte, tayin sınırları düşürülerek daha düşük derişimlerin tayini yapılabilmekte ve elektroanalitik çalışmalarda daha birçok gelişime olanak sağlanabilmektedir.

Zejli ve arkadaşları politiyofen modifiye platin elektrodu gümüş iyonlarının sıyırma voltametriyi ile tayininde kullanmışlardır. Platin elektrotla tayini mümkün olmayan Ag iyonları, politiyofen kaplı platin elektrot çalışma elektrodu olarak kullanıldığında, polimerik yapıdaki S atomlarıyla Ag iyonlarının etkileşimi sonucu modifiye yüzeyde birikmiş, gümüş iyonları $0,07\text{-}1,0 \text{ mg L}^{-1}$ doğrusal aralığında tayin edilebilmiştir [83].

Morita ve arkadaşları, camsı karbon elektrot yüzeyini, benzo-15-taç-5-eter diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile modifiye etmişler ve hazırlanan modifiye elektrodu elektroaktif olmadıkları bilinen alkali metal katyonlarının voltametrik tayininde kullanmışlardır. Çalışmada, Na^+ ve K^+ alkali metal katyonlarının farklı derişimlerdeki sulu çözeltilerine daldırılan modifiye elektrot yüzeylerinde katyonların birikimi gerçekleşmiştir. Ardından katyon adsorbe modifiye elektrotların

EIS çalışmalarında katyon çözeltilerinin derişimleri ile doğrusal olarak yük transfer dirençlerinde artışlar gözlenmiştir. Yük transfer dirençlerindeki artışların katyon derişimleriyle ilişkilendirilmesi ile alkali metal katyonlarının voltametrik yöntemle tayini mümkün olmuştur [84].

Balamurugan ve Chen, çalışmalarında poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-(5-amino-2-naftalensülfonik asit)) film modifiye camsı karbon elektrot hazırlamışlar ve modifiye elektrot ile pH=5 asetat tampon ortamında, dopamin'in (DA) askorbik asit (AA) ve ürik asit (ÜA) varlığında seçici tayinini gerçekleştirmişlerdir. Modifiye yüzey, DA'in oksidasyonuna elektrokatalitik etki göstermiş ve $5,0 \times 10^{-7}$ M gözlenebilme sınırı ile $2,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M doğrusal aralığında tayinini mümkün kılmıştır [85].

Hou ve arkadaşları, poli(3,5-dihidroksibenzoik asit) modifiye camsı karbon elektrot hazırlayarak pH=7,4 fosfat tampon çözelti ortamında, DA'in AA varlığında tayinini gerçekleştirmişlerdir. Modifiye elektrot DA'in oksidasyonu üzerine katalitik etki göstermiş ve $6,0 \times 10^{-8}$ M gözlenebilme sınırı ile $1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-4}$ M doğrusal aralığında DA'in kantitatif tayini gerçekleştirilmiştir [86].

Milczarek ve Ciszewski, 2,2-Bis(3-Amino-4-hidroksifenil)hekzafloropropan modifiye camsı karbon elektrodu DPV tekniği ile AA varlığında DA ve ÜA'in seçici tayininde kullanmışlardır. Modifiye elektrotta AA'in yükseltgenme potansiyeli daha negatif potansiyele kaymış ve DA'in pik akımı küçülmesine rağmen elektrooksidasyon reaksiyonunun tersinirliği artmıştır. Çalışmada pH=7,4 fosfat tampon çözelti ortamında DPV ile DA 5nM gözlenebilme sınırıyla 0,05-3,0 μ M doğrusal aralığında ve ÜA pH=1,8 asidik çözelti ortamında 0,1 μ M gözlenebilme sınırıyla 0,5-100 μ M doğrusal aralığında tayin edilmiştir [87].

Lin ve arkadaşları, DNA/poli(p-aminobenzen sülfonik asit) nano kompozit çift tabaka modifiye camsı karbon elektrot hazırlayarak, AA varlığında DA ve ÜA tayini yapmışlardır. Camsı karbon elektrot p-aminobenzen sülfonik asit çözeltisinde (-600-1800 mV) aralığında 10 çevrimli dönüşümlü voltametri çalışması ile elektropolimerizasyon sonucu poli(p-aminobenzen sülfonik asit) ile kaplanmışır.

Sonrasında DNA çözeltisine daldırılan polimer modifiye elektrot yüzeyine 1500 mV değerinde sabit potansiyel uygulanması ile DNA-poli(p-aminobenzen sülfonik asit) nano kompozit modifiye GC elektrot hazırlanmıştır. Modifiye yüzey morfolojisi SEM fotoğraflarıyla görüntülenmiştir. XPS analizleri elektrot yüzeyindeki elementel dağılımı tespit etmek için değerlendirilmiştir. $-SO_3^{-2}$ grubuna ait S_{2p} bandı, $-N=N-$ bağına ait N_{1s} bandı ve DNA birikiminden kaynaklanan P_{2p} bandı karbon elektrot yüzeyine modifikasyonun gerçekleştiğini kanıtlamıştır. EIS çalışmalarında modifiye yüzeyde düşük frekans bölgelerinde warburg difüzyonunun etkili olduğu yük transfer direnci oluşumu gözlenmiştir. Nano kompozit modifiye elektrot DA ve ÜA'in yükseltgenme reaksiyonuna elektrokatalitik etkide bulunmuş, DA'in yükseltgenme pikini 190 mV daha negatif değere kaydırmıştır. ÜA ise 150 mV daha negatif potansiyele kaymış ve pik keskinliği artmıştır. Nötral çözelti ortamında DPV metodu ile AA varlığında DA 88 nM ve ÜA 0,19 µM gözlenebilme sınırı değeriyle tayin edilmiştir [88].

Ayrıca literatürde, çeşitli malzemelerle modifiye çok sayıda elektrodun DA, AA ve ÜA'in birlikte tayinleri amacıyla kullanımı ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, Zare ve arkadaşları tetra-bromür-p-benzokinon karbon pasta modifiye elektrot ile AA, DA ve ÜA'in birlikte tayinini gerçekleştirmişler, Selvaraju ve arkadaşları ise, poli(o-fenilendiamin) modifiye elektrot ile askorbik asit ve ürik asit varlığında dopamin ve serotonin tayinine olanak sağlamışlardır [89-98].

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Sarf Malzemeler

Kullanılan bütün kimyasal maddeler HPLC saflıkta olup Merck, Fluka, Riedel, Sigma veya Aldrich'ten temin edilmiştir. Özellikle destek elektrolit çözücüsü olarak kullanılan asetonitril ile elektrot temizlenmesinde kullanılan izopropil alkol yüksek saflıkta olmasının yanı sıra, yaklaşık 1 ay kadar 1/3 oranında aktif karbonla muamele edildikten sonra süzülerek kullanılmıştır. Çözücü ve yıkama işlemlerinde kullanılan saf su, ultra saf su olup, HUMAN POWER I+ cihazıyla elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen suyun direnci 18,3 MΩ.cm'dir. Parlatma işlemlerinde kullanılan alümina 0,1 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip Baikowski marka süspansiyonlardır. Kullanılan zımpara kağıdı ise Buehler P4000'dir. Deneylerde, adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak amacıyla % 99,99 saflıkta Ar gazı kullanılmıştır.

5.1.1. Polimerik schiff bazlarının sentezi

Sentez aşamasında, 0,01 mol poliakrilamidin 15 mL sıcak suda çözülmesiyle hazırlanan çözelti, 0,012 mol aldehitin 20 mL metanolde çözünmesiyle hazırlanan çözeltiye damla damla eklenmiştir. Çözelti yoğunlaşmaya kadar, yaklaşık 4 gün süresince, geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Sonrasında karışım orijinal hacminin 1/3'üne kadar buharlaştırılmış ve sonra soğutulmuştur. Ardından oluşan polimerik schiff bazı kristalleri süzölmüş ve su-metanol (1:1), metanol-eter (1:1) karışımlarıyla yıkanmıştır. Son aşamada ise vakum ortamında kurutulmuştur. Polimerik schiff bazlarının yapıları, IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ve element analizleriyle aydınlatılmıştır [99, 100].

5.1.2. Stok çözeltilerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal davranış belirleme çalışmalarında kullanılan PABSB, PACSB, PAMSB polimerik schiff bazlarının çözeltileri, derişimleri

$1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde ultra saf suda hazırlanmıştır. Yüzey modifikasyon çalışmasında kullanılan PAISB ise derişimi $5,0 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde 0,1 M KCl çözeltisinde hazırlanmıştır. Çözünmenin tam olarak sağlanması için hazırlanan çözelti kısa bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir. In3K çözeltisi $1,0 \times 10^{-3}$ M derişimde 0,05 M TBATFB içeren asetonitril’de hazırlanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrotların elektroanalitik uygulamasında, DA ve AA çözeltileri derişimleri $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde 0,01 M H_2SO_4 çözeltisinde ve ÜA ise derişimi $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde 0,02 M NaOH çözeltisinde hazırlanmıştır.

CV deneyi ile karakterizasyonlarda kullanılan her redoks probu $1,0 \times 10^{-3}$ M olup dopamin ve askorbik asit, 0,1 M H_2SO_4 ’te, Ferrosen 0,05 M TBATFB içeren asetonitril’de, ferrisiyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$) çözeltisi ise 0,1 M KCl çözeltisinde hazırlanmıştır.

EIS deneylerinde kullanılan ferrisiyanür/ferrosiyanür çözeltisi ise her iki türün de derişimi $1,0 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ karışımı 0,1 M KCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

Britton-Robinson (BR) tamponu 2–12 pH aralığında hazırlanabilir. Bu çözelti, 8 mL 0,5 M fosforik asit (H_3PO_4), 8 mL 0,5 M asetik asit (CH_3COOH), 8 mL 0,5 M borik asit (H_3BO_3)’in karıştırılarak hacminin 1 litreye su ile seyreltilmesiyle veya 2,3 mL buzlu asetik asit, 2,7 mL derişik H_3PO_4 ve 2,5 g borik asit karışımının saf suda çözülüp hacminin 1 litreye tamamlanması ile elde edilir ve pH’sı yaklaşık 2 civarındadır. Başlangıç pH’sı, ilave edilen reaktiflerin ölçüm hassaslığına göre kısmen farklı olabilir. BR çözeltilerinin pH’sı, üzerine NaOH (0,2 M) ilave edilerek ayarlanır. pH’lar, çeşitli tampon standartlarıyla kalibre edilmiş pH-metre (SA 720 model ORION marka pH metre ve ORION marka 9104SC cam elektrot) ile ayarlanmıştır.

5.2. Kullanılan Elektrotlar ve Elektrot Temizliği

Deneylerde civa ve camsı karbon çalışma elektrotları kullanılmıştır. GC elektrotlar modifikasyon çalışmaları ve elektrokimyasal karakterizasyonlar için BAS MF-2012 ve diğler spektroskopik karakterizasyonlar için Tokai GC-20 marka ve modeldir. GC elektrotlar, Buehler P-4000 zımpara kağıdı ile zımparalandıktan sonra sırasıyla 0,1 µm ve 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu ile parlatılmıştır. Sonra saf su ve aktif karbonla muamele edilmiş asetonitril-izopropil alkol (1:1) karışımı ile 5'er dakika sonikasyona tabi tutulmuştur.

Diğler çalışma elektrodu olarak kullanılan civa yüksek saflıkta olup, Merck'ten sağlanmıştır. Voltametrik çalışmalarda yöntemin duyarlılığını yükseltebilmek için kullanılan civa yüksek saflıkta olmalıdır. Bu yüzden, kirlenen civa aşağıdaki işlem uygulanarak temizlenmiştir.

Kirlenen civa bir behere alındıktan sonra bagetle karıştırılarak bir süre çeşme suyundan geçirilmiştir. Bir litrelik cam mezüre çeşme suyu konmuş ve üzerindeki çeşme suyu uzaklaştırılan civa, mezürün üst kısmında tutulan ince platin tel süzgeçten geçirilerek yıkanmıştır. Mezürdeki çeşme suyu uzaklaştırılıp, süzülen civa behere aktarıldıktan sonra, çeşme suyu ile yıkama işlemi aynı şekilde dört defa tekrarlanmıştır. Daha sonra bir litrelik mezür, 3 M HNO₃ çözeltisi (civa yıkama suyu) ile doldurulmuş ve civa platin tel süzgeçten mezür boyunca zerrecikler halinde süzölmüştür. Civa yıkama suyu ile yıkama işlemi dört kez tekrarlanmıştır. Temizlenen civa, platin tel süzgeçten geçerek içine saf su konmuş olan mezür boyunca zerrecikler halinde süzölmüştür. Bu işlem civanın asitliğı giderilinceye kadar tekrarlanmıştır. Asitliğı giderilen temiz civa bir behere alınmış ve süzgeç kağıdı ile iyice kurutulmuştur. Çalışmanın başında bu prosedüre uygun olarak temizlenen civa, kapalı cam kaplarda muhafaza edilerek çalışmanın sonuna kadar kullanılmıştır.

Referans elektrot olarak sulu ortamlarda Ag/AgCl/KCl_{doy}, susuz ortamlarda Ag/AgNO₃ (0,05 M TBATFB/asetonitril) elektrotları kullanılmıştır.

5.3. Çalışmada Kullanılan Elektrokimyasal Cihazlar

Bu tez çalışmasında, PABSB, PACSB ve PAMSB türlerinin civa çalışma elektrodu kullanılarak elektrokimyasal davranışları incelenirken CGME üç elektrot sistemli hücre standına sahip CHI 660B elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Yüzey modifikasyon, modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve elektroanalitik uygulama çalışmalarında ise üç elektrot sistemli C3 standına sahip BAS-100B ve Gamry Referans 300 elektrokimyasal analizörleri kullanılmıştır.

5.4. Polimerik Schiff Bazlarının CV, CA ve SWV Yöntemleri ile İncelenmesi

PABSB, PACSB ve PAMSB türlerinin CV, CA ve SWV yöntemleri ile incelenmesi Hg çalışma elektrodu ile CHI 660B elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

SWV ve CV çalışmalarında, türlerin elektrokimyasal davranış mekanizmaları incelenirken daha geniş pH aralığında çalışma olanağı sağladığından BR tampon çözelti sistemi kullanılmış, en uygun çalışma pH ortamını belirlemek için farklı pH değerlerindeki çözeltilerde, civa elektrotun negatif bölge çalışma aralığında voltamogramlar alınmıştır.

CA çalışmalarında difüzyon katsayısı ve elektrot reaksiyonunda transfer olan elektron sayısı bilinen standart tür olarak $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosenin 0,05 M TBATFB destek elektrolit içeren asetonitril ortamındaki çözeltisi kullanılmıştır.

CA çalışmalarında standart ve elektroaktif türlerin önce CV voltamogramları alınmış, elektrot reaksiyonu henüz başlamamışken bir potansiyel değeri ve elektrot reaksiyonunun maksimum değere ulaşmasından hemen sonra bir potansiyel değeri, CA çalışmalarında potansiyel adımları olarak seçilmiştir.

5.5. PAISBGC ve In3KGC Modifiye Yüzeylerinin Hazırlanması

Indol-3-karboksaldehit polimerik schiff bazı (PAISB), 0,1 M KCl'de, derişimi $5,0 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde çözülmüştür. Çözünmenin tam olarak sağlanması için kısa bir süre ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 0,1 M KCl destek elektrolit ortamında, 0-1300 mV potansiyel aralığında, yükseltgenme yönünde, genellikle 15 döngülü çoklu dönüşümlü voltametri çalışması 100 mV s^{-1} tarama hızı ile, üçlü elektrot sisteminde, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl_{doy} kullanılması ile, camısı karbon yüzeyine PAISB'nin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerik schiff bazı modifiye camısı karbon yüzeyi PAISB-GC olarak adlandırılmıştır.

Indol-3-Karboksaldehit (In3K), 0,05 M TBATFB içeren asetonitrilde çözülmüştür. Üçlü elektrot sisteminde, 0,05 M TBATFB destek elektrolit ortamında, çalışma elektrodu olan camısı karbon yüzeylerine, yaklaşık 0-1800 mV aralığında genellikle 10 çevrim sonucunda In3K molekülünün modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Tarama hızı olarak literatürde de çok kullanılan 50 mV s^{-1} tercih edilmiştir. Yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgNO₃ (0,05 M TBATFB/asetonitril) kullanılmıştır. In3K ile modifiye camısı karbon yüzeyi In3K-GC olarak adlandırılmıştır.

5.6. Redoks Problarla Elektrokimyasal Karakterizasyon Deneyleri

Çeşitli redoks problarla (dopamin, ferrosen, askorbik asit ve ferrisiyanür) karakterizasyon işlemlerinde de CV tekniğinden yararlanılmıştır. Dopamin çözeltisi, 0,1 M sülfürik asitte $1,0 \times 10^{-3}$ M dopamin hidroklorür'den hazırlanmıştır. Dopamin ve askorbik asit testleri, yaklaşık 0-1000 mV potansiyel aralığında pozitif tarama yapılmak suretiyle yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılmıştır. Ferrosen probu, 0,05 M TBATFB içeren asetonitril'de $1,0 \times 10^{-3}$ M ferrosenin çözülmesiyle hazırlanmıştır. Yüzeylerin karakterizasyonu genellikle -500-500 mV potansiyel aralığında pozitif taramayla yapılmıştır. Ferrisiyanür testi, 0,1 M KCl'de çözülmüş

$1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ ile yapılmıştır. CV tarama aralığı genellikle 600-(-100) mV aralığıdır.

Modifiye yüzeylerin pH'ya duyarlı olup olmadıkları yada yüzeyde pH'dan etkilenen fonksiyonel gruplar bulunup bulunmadığı incelenirken, yine CV tekniği eşliğinde ferrisiyanür redoks probu kullanılmıştır. Çeşitli pH'lardaki BR tamponlarında (iyon şiddeti 0,1 M KCl ile sabitlenmiş) $1,0 \times 10^{-3}$ M $K_3Fe(CN)_6$ içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu yüzeyler üzerinde CV voltamogramları alınmıştır. Çalışmalarda referans elektrot olarak, sulu destek elektrolit ortamlarında Ag/AgCl/KCl_{doy} ve susuz ortam destek elektrolit ortamlarında ise Ag/AgNO₃ kullanılmıştır.

5.7. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Deneyleri

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) deneyleri, Gamry Referans 300 marka analizör ile yapılmıştır. EIS deneylerinde, 0,1 M KCl'de hazırlanan $1,0 \times 10^{-3}$ M potasyum ferrisiyanür ve $1,0 \times 10^{-3}$ M potasyum ferrosiyanür çözeltileri karışımı kullanılmıştır. EIS deneyinden hemen önce bu prob sisteminin yalın GC yüzeyinde CV'si alınarak $E_{1/2}$ denge potansiyeli tespit edilmiştir (170 mV). EIS çalışmaları, oda sıcaklığında yaklaşık 25 °C laboratuvar ortamında yapılmıştır. Deneylerde, frekans aralığı ise 0,05 Hz – 300 kHz arasında seçilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri simüle edilerek yorumlanmıştır.

5.8. Spektroskopi, Temas Açısı ve Elipsometri Deneyleri

Spektroskopi tekniklerinden RAIRS, XPS, temas açısı ölçüm tekniği, elipsometri kullanılmıştır. Bu deneylerde camsı karbon taban malzemesi olarak Tokai GC-20 elektrotlar tercih edilmiştir.

5.8.1. Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) deneyleri

Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) deneyleri, camsı karbon yüzeyinin PAISB ve In3K ile modifiye olduğunu ispatlamak, yüzeyde bulunması

muhtemel fonksiyonel grupları tespit edebilmek amacıyla yapılmıştır. Bu deney, Bruker-Tensor 27 marka FT-IR cihazı kullanılarak Pike marka açıcı ayarlamalı yansıtıcı absorpsiyon aksesuarı eşliğinde (37°'lik açıda) yapılmıştır. Dedektör olarak sıvı azot soğutmalı MCT (mercurycadmium-tellurium) dedektör kullanılmıştır.

5.8.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) deneyleri

PAISB-GC ve In3K-GC yüzeylerinin XPS ile karakterizasyonlarında, Mg-K α -X-ışını (monokromatik olmayan) kaynaklı Kratos ES300 elektron spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümler, yaklaşık 10^{-9} mmHg vakum uygulanarak yapılmıştır. Yüzeylerin genel spektrumlarının yanı sıra, karakterizasyon durumuna göre, C, N ve O kısmi taramaları alınmıştır.

5.8.3. Temas açısı deneyleri

Deneylerde, G-III model Contact Angle Meter (Kernco Instrument Co. Inc. El Paso, TX) temas açısı ölçüm sistemi kullanılmıştır. Yüzeylere saf su ve bir etkisinin olup olmadığını anlamak üzere çeşitli pH değerlerinde BR tampon çözeltileri damlatılmış ve temas açıları beşer okuma ortalaması olarak alınmıştır.

5.8.4. Elipsometri deneyleri

Elipsometri ölçümleri, ELX-02C/01R (Germany) elipsometri cihazıyla yapılmıştır. Bütün kalınlıklar 70° açıyla 532 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Nanofilm EP3 (Germany) elipsometre cihazıyla, yüzeyden 50×50 μm 'lik kısımlar seçilerek 3 boyutlu görüntüleme yapılmıştır. Her ölçüm, iki farklı yüzeyde dört okuma olarak, elipsometri sisteminin kendi çalıştırma programında (software) fit edilerek hesaplanmıştır. Modellemede, dört faz (hava/organik tabaka/camsı karbon/grafit) esas alınmıştır. Kırılma indisleri sırasıyla 1,000; 1,460; 1,900, 3,0841 ve imajiner k sabitleri sırasıyla 0,000; 0,000; -0,810 ve -1,782 olarak alınmıştır.

5.9. Askorbik Asit (AA) Varlığında Dopamin (DA) ve Ürik Asit (ÜA)’ın Diferansiyel Puls Voltametrisi İle Tayini

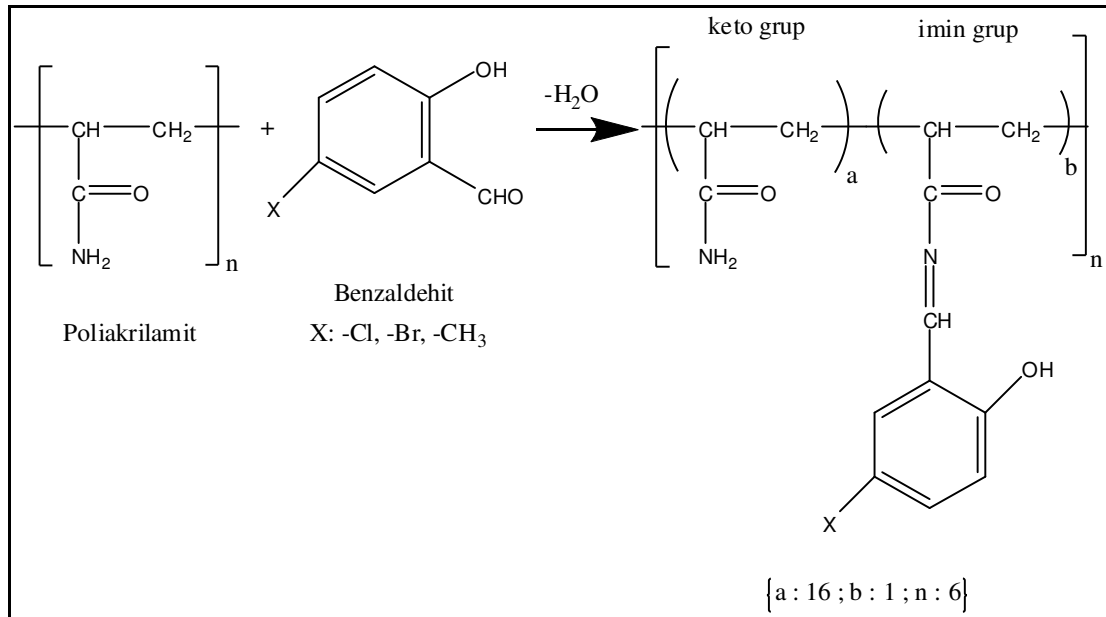
AA varlığında DA ve ÜA’ın tayininde çalışma elektrodu olarak GC, PAISB-GC ve In3K-GC elektrotlar karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl_{do}y ve yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Çalışmalar Gamry 300 elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak, DPV yöntemiyle, 0,01 M H₂SO₄ ortamında yapılmıştır. Çalışma potansiyel aralığı, genel olarak, üç türün elektrooksidasyon potansiyel aralığı olan 0,0-1000 mV arası olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafikleri günlük hazırlanmış ve kullanılmıştır. Geliştirilen metodun gerçek numunelere uygulanmasında, DA için dopamin-hidroklörür serum ticari ilaç formülasyonu kullanılmış. ÜA için ise geliştirilen yöntem idrar numunelerine uygulanmıştır.

6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1. Bir Grup Polimerik Schiff Bazının Elektrokimyasal Yaklaşımlarla İncelenmesi

6.1.1. Çalışmada kullanılan polimerik schiff bazlarının yapıları ve özellikleri

PACSB, PABSB ve PAMSB polimerik schiff bazları, poliakrilamit ile 2-hidroksi-5-kloro benzaldehit, 2-hidroksi-5-bromo benzaldehit ve 2-hidroksi-5-metil benzaldehit molekülleri arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu 1 mol su açığa çıkması ile sentezlenmiştir. Polimerik schiff bazları, 16 birim keto (akrilamit) grubu ve 1 birim imin grubu içeren ünitenin kendini 6 kez tekrar etmesinden oluşmaktadır. Polimerik schiff bazlarının sentez reaksiyonları Şekil 6.1’de görüldüğü gibidir.

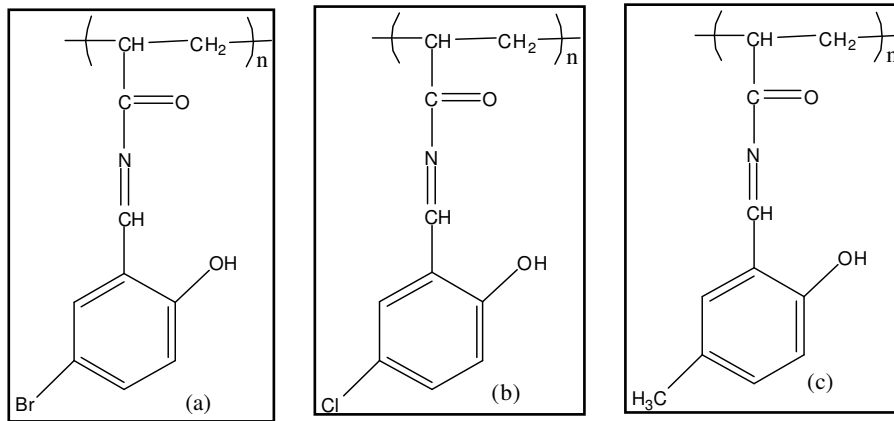


Şekil 6.1. PACSB, PABSB ve PAMSB polimerik schiff bazlarının sentez reaksiyonu.

Poliakrilamitin suda çözünebilen ve elektroaktif özellik göstermeyen bir polimerik malzeme olduğu bilinmektedir [101, 102]. Poliakrilamite, aldehitik fonksiyonel grubun imin bağı oluşturulması ile kimyasal olarak eklenmiş olması, elde edilen yeni polimerik schiff bazı türevlerine elektroaktif özellik kazandırabilir. Dolayısıyla, elektroaktif poliakrilamit polimeri kullanılarak sentezlenmiş olan polimerik schiff bazlarının sahip oldukları elektrokimyasal özelliklerinin yapıdaki organik uç gruptan önemli ölçüde etkileneceği söylenebilir. Yaptığımız çalışmalar da bu düşüncüyü desteklemiş, aşağıdaki kısımlarda tartışıldığı üzere, bromo, kloro ve metil türevli organik uç gruplara sahip poliakrilamit polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal davranış mekanizmaları SWV, CV ve CA yöntemleriyle incelenerek aydınlatılmıştır.

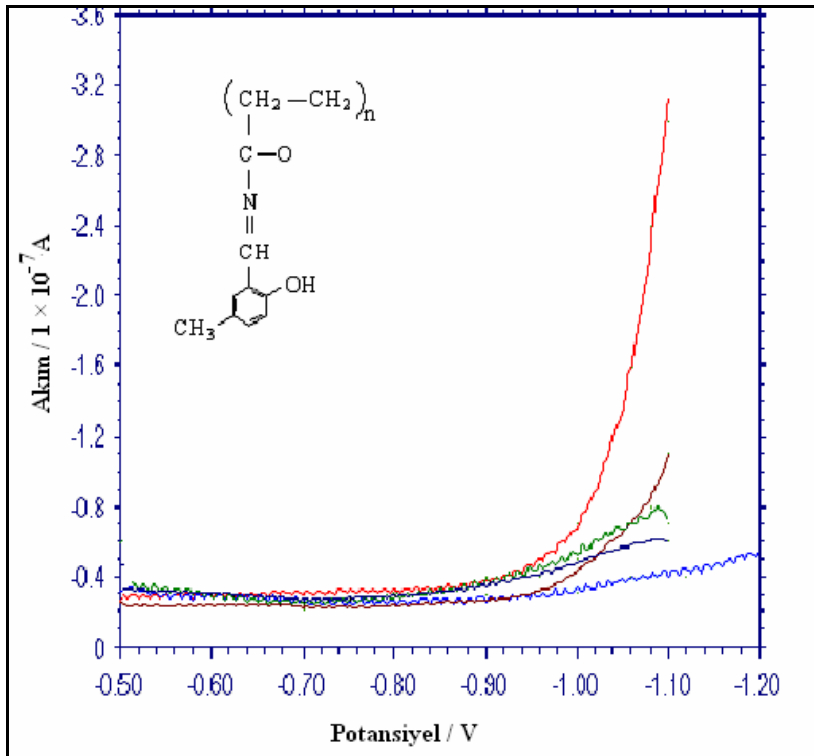
6.1.2. SWV çalışmaları

Elektrokimyasal çalışmalarda, daha öncede belirtildiği gibi poliakrilamitin elektroaktif olduğu bilindiğinden polimerik schiff bazlarına ait elektrot reaksiyon mekanizmalarında izlenecek olan kısım schiff bazı ünitesi olarak düşünülebilir (Şekil 6.2).

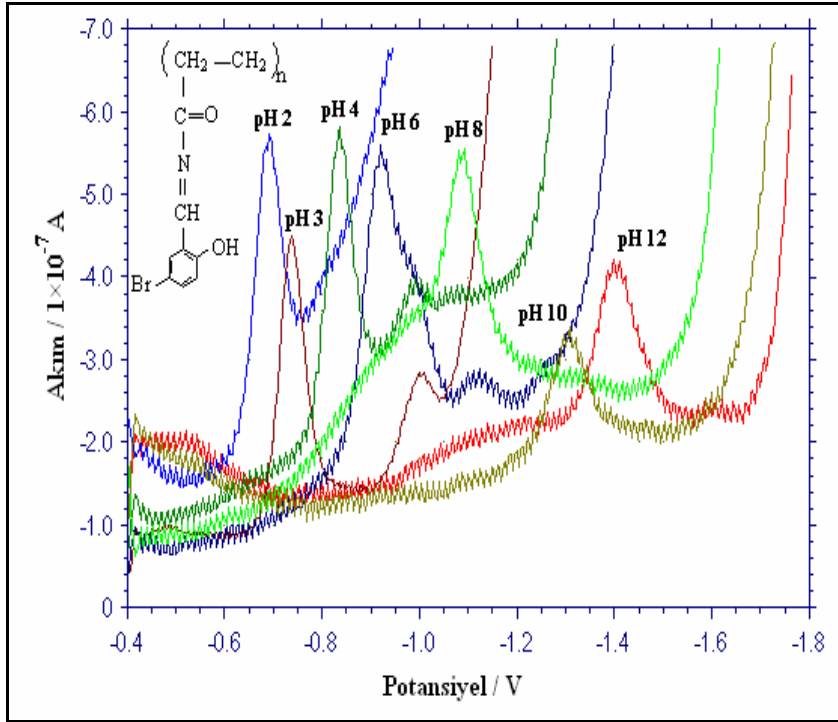


Şekil 6.2. a)PABSB b)PACSB c)PAMSB polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal elektrot reaksiyonundan sorumlu olduğu düşünülen imin gruplarının gösterimi.

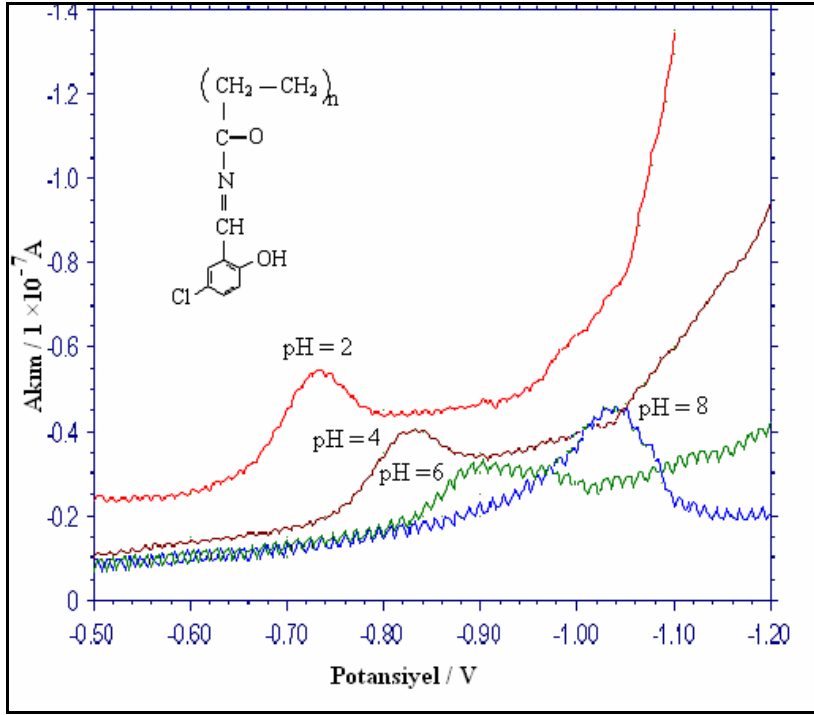
PABSB, PACSB ve PAMSB polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal davranışları incelenirken en uygun ortamı belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda daha geniş pH aralığında çalışma olanağı sağladığından Britton-Robinson (BR) tampon çözelti sistemi destek elektrolit olarak seçilmiştir. Polimerik schiff bazlarımız organik çözücülerde çözünmediğinden dolayı susuz ortam çalışmaları yapılamamıştır. pH=2–12 aralığında hazırlanan BR tampon çözeltilerinde öncelikle SWV ile alınan voltamogramlarda GC elektrot çalışma elektrodu olarak kullanıldığında herhangi bir elektrokimyasal davranış gözlenmemiştir. Civa çalışma elektrodu kullanıldığında ise tüm pH değerlerinde PABSB ve PACSB polimerik schiff bazları için bir indirgenme piki gözlenirken PAMSB polimerik schiff bazının elektroaktif olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te üç polimerik schiff bazına ait çeşitli pH'lardaki BR tampon çözelti sistemlerinde ve Hg elektrot yüzeyindeki kare dalga voltamogramları görülmektedir.



Şekil 6.3. PAMSB polimerik schiff bazının pH = 2, 4, 6, 8, 10 BR tampon çözeltilerinde ve Hg elektrot yüzeyindeki kare dalga voltamogramlarının birlikte gösterimi.
(Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı puls genliği 25 mV, frekans 15 Hz).



Şekil 6.4. PABSB polimerik schiff bazının pH=2, 4, 6, 8, 10 BR tampon çözeltilerinde ve Hg elektrot yüzeyindeki kare dalga voltamogramlarının birlikte gösterimi.
(Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı puls genliği 25 mV, frekans 15 Hz).

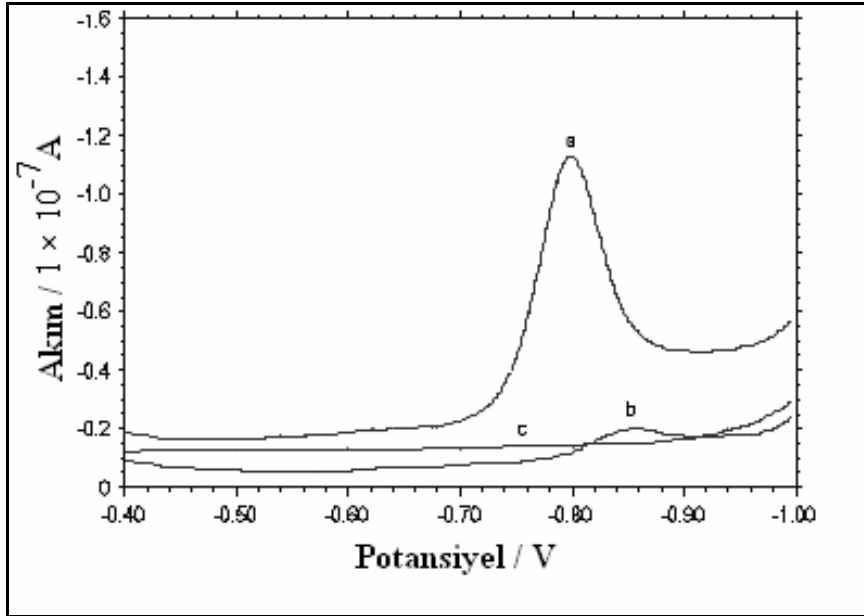


Şekil 6.5. PACSB polimerik schiff bazının pH=2, 4, 6, 8 BR tampon çözeltilerinde ve Hg elektrot yüzeyindeki kare dalga voltamogramlarının birlikte gösterimi. (Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı puls genliği 25 mV, frekans 15 Hz).

PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenmesine ait katodik pik, çözelti pH'sından kuvvetle etkilenmekte, artan pH değerleriyle negatif potansiyellere kaymaktadır. Bu durum elektrot reaksiyonunda protonların yer aldığını göstermektedir. Çözelti ortamının pH'sı arttıkça H⁺ iyonunun derişimi azalmakta, elektrokimyasal reaksiyonun zorlaşması sebebiyle katodik pik potansiyelleri negatif potansiyel değerlerine kaymakta ve aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği yavaşlamaktadır [103].

Farklı pH'lardaki BR tampon çözelti ortamlarında polimerik schiff bazlarına ait kare dalga voltamogramları incelendiğinde en uygun çalışma pH'sının 3 olduğu gözlenmiştir. Bu pH değerinde polimerik schiff bazlarına ait indirgenme pikinin akımı en yüksek değerde ve çözelti ortamından tam olarak uzaklaştırılamayan O₂'e ait indirgenme pikinin etkisi en azdır. Şekil 6.6'daki kare dalga voltamogramında

pH = 3 BR tampon çözelti sisteminde PABSB, PACSB ve PAMSB polimerik schiff bazlarına ait kare dalga voltamogramları birlikte gösterilmiştir.

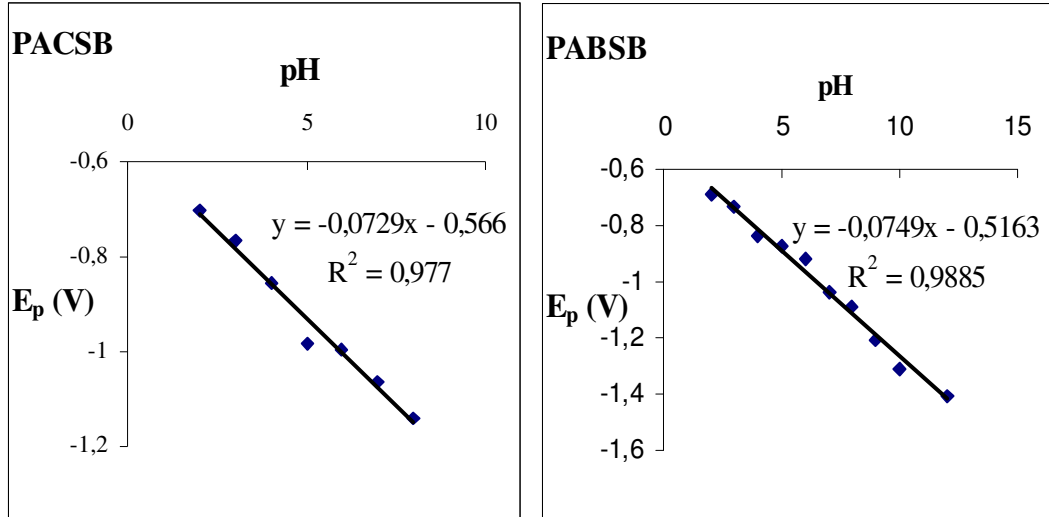


Şekil 6.6. a) PABSB, b) PACSB ve c) PAMSB polimerik schiff bazları için pH=3 BR tampon ortamında ve Hg elektrot yüzeyindeki kare dalga voltamogramları. (Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı puls genliği 25 mV, frekans 15 Hz).

Polimerik schiff bazı yapılarındaki temel fark, fenil halkasında hidroksil grubuna göre para- pozisyonundaki -bromür, -klorür ve -metil bulunduran türevler olmasıdır. pH = 3 BR tamponu destek elektrolit ortamında, PABSB polimerik schiff bazına ait -800 mV değerinde ve PACSB polimerik schiff bazına ait -860 mV değerinde bir indirgenme piki gözlenirken PAMSB polimerik schiff bazına ait indirgenme piki gözlenmemiştir. Yani PAMSB bu potansiyel aralığında elektroinaktiftir. Bu durum indirgenme reaksiyonunda organik uç grupta fenil halkasına bağlı halojenlerin elektrokimyasal reaksiyonda yer aldığını düşündürmüştür. Aynı zamanda klorür türevli polimerik schiff bazına ait indirgenme piki, bromür türevli polimerik schiff bazına ait indirgenme pikine göre daha negatif potansiyel değerinde ve daha düşük pik akımı değeriyle tespit edilmiştir. Yani klorür türevli polimerik schiff bazına ait elektrokimyasal reaksiyon daha zor gerçekleşmektedir ve kinetiği daha yavaştır. Bromür radikalinin klorür radikalinden daha kararlı olduğu dolayısıyla oluşumunun

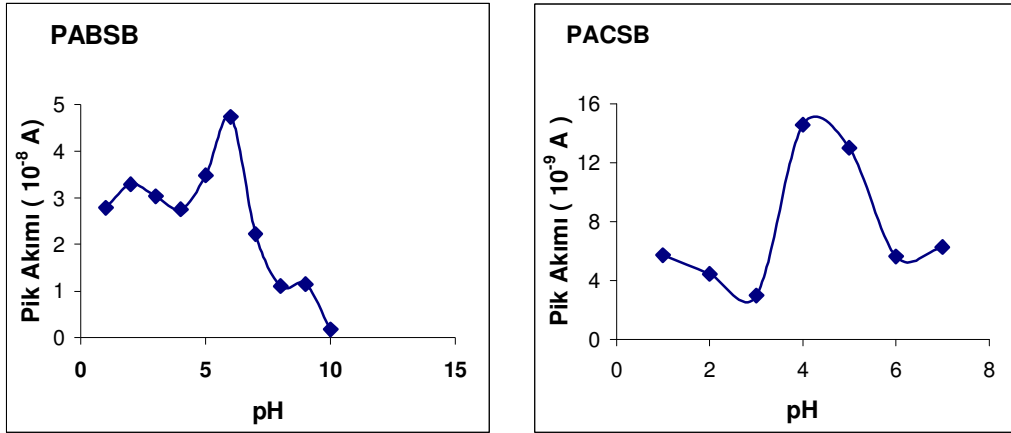
daha kolay gerçekleştiği bilinmektedir [104]. DeneySEL sonuçlarımız halojen turevli polimerik schiff bazlarına ait elektrokimyasal reaksiyonun radikalik bir basamak üzerinden yürüme ihtimalini desteklemiştir.

Daha önce de belirtildiği gibi PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının indirgenme reaksiyonlarına ait katodik pikler, ortamın pH'sından kuvvetle etkilenmekte, pH arttıkça pik potansiyelleri negatif değerlere kaymakta ve bu durum elektrot reaksiyonunda protonların yer aldığını göstermektedir. pH ile pik potansiyelleri ve pik akımlarının değişimi şekil 6.7 ve şekil 6.8'de gösterilmiştir.



şekil 6.7. PACSB ve PABSB polimerik schiff bazlarının E_p -pH değişim grafikleri. (Hg alışma elektrodu, Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı puls genliği 25 mV, frekans 15 Hz).

şekil 6.7'de görüldüğü gibi PACSB ve PABSB polimerik schiff bazları için pH ile pik potansiyellerinin değişim grafiklerinde pH artışıyla pik potansiyelleri doğrusal olarak negatif değerlere kaymış ve eğimleri sırasıyla 73 mV ve 75 mV olarak gözlenmiştir.



Şekil 6.8. PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının pik akımı (I_p)-pH değişim grafikleri. (Hg çalışma elektrodu, $Ag/AgCl/KCl_{(doy)}$ 'a karşı puls genliği 25 mV, frekans 15 Hz).

PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının pik akımı değerleri pH 2-12 aralığındaki çözelti ortamlarında değişim göstermiştir. pH ile pik akımı değişimleri incelendiğinde, her iki türevde de pik akımlarının belli bir pH'da maksimum değere ulaştığı görülmüştür. “Şek.6.8”den görüldüğü gibi PABSB için pH 6 civarında ve PACSB için pH 5 civarında pik akımları maksimum değerine ulaşmıştır. Bu pH değerleri yaklaşık olarak halojen türevli polimerik schiff bazlarının pKa değerlerini işaret etmektedir.

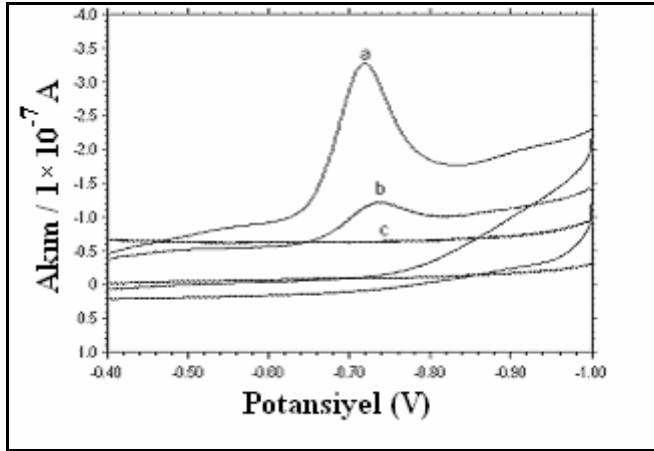
Polimerik schiff bazlarının E_p ve I_p değerlerinin frekans ile değişimleri incelenmiş, iki polimerik schiff bazı için de, frekans artışı ile pik potansiyellerinin negatif değerlere kaydığı ve pik akımlarında büyüme gözlemlendiği belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir. SWV çalışmalarında frekans artmasıyla, periyodun azalması ve dolayısıyla duyarlılığın artması beklenen bir durumdur.

Çizelge 6.1. PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının frekansa bağlı olarak SWV’de verdikleri pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.

f, s^{-1}	PABSB		PACSB	
	-Ep (mV)	İp (μA)	-Ep (mV)	İp (μA)
10	776	$5,0 \times 10^{-2}$	820	$2,6 \times 10^{-2}$
15	784	$6,8 \times 10^{-2}$	828	$4,2 \times 10^{-2}$
20	788	$8,7 \times 10^{-2}$	832	$4,6 \times 10^{-2}$
50	812	$1,5 \times 10^{-1}$	856	$1,1 \times 10^{-1}$
100	840	$2,0 \times 10^{-1}$	868	$1,3 \times 10^{-1}$

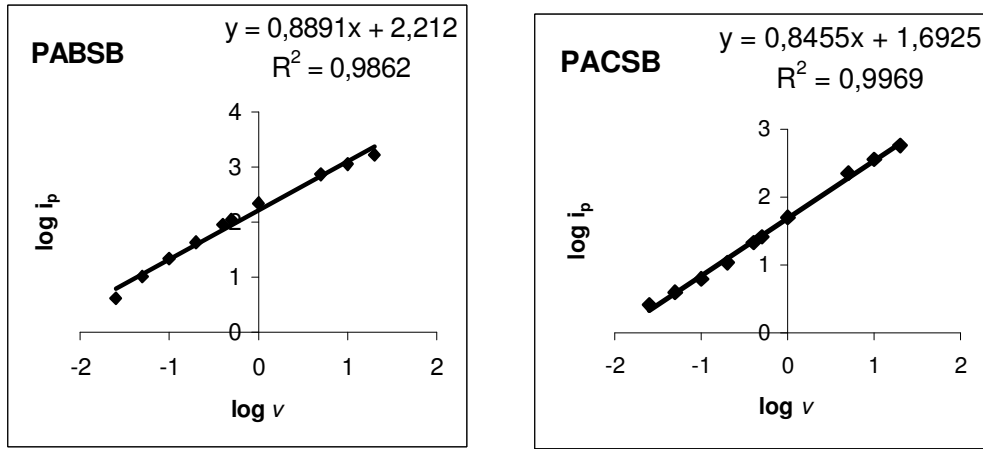
6.1.3. CV çalışmaları

Dönüşümlü voltametri (CV), elektroaktif türlerin elektrot reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesinde en faydalı elektroanalitik tekniklerden biridir. Çeşitli pH değerlerinde BR tampon ortamında, PABSB, PACSB ve PAMSB polimerik schiff bazları ile Hg çalışma elektrodu kullanılarak gerçekleştirilen CV deneylerinde, asidik ve bazik ortamlarda PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarına ait sadece bir indirgenme piki gözlenmiş, geri yönde taramada ise pik gözlenmemiştir. Bu durum elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu ya da elektrokimyasal reaksiyonu izleyen bir kimyasal reaksiyon basamağının mevcut olduğunu, yani reaksiyonun EC mekanizmasına göre yürüdüğünü göstermiştir. PAMSB polimerik schiff bazı için ise katodik ya da anodik pik gözlenmemiştir. Şekil 6.9’da üç polimerik schiff bazına ait CV voltamogramları gösterilmiştir.



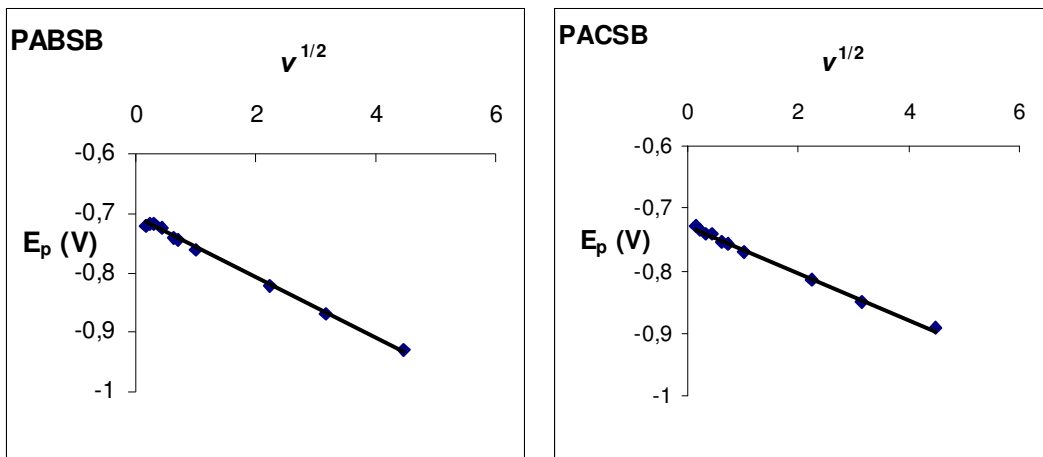
Şekil 6.9. a) PABSB, b) PACSB, c) PAMSB polimerik schiff bazlarının pH 3 BR tampon ortamında dönüşümlü voltamogramları. (Hg çalışma elektrodu, Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı, $v = 100$ mV/s).

CV çalışmalarında tarama hızına karşı pik akımı değişimlerinin incelenmesi ile elektrot yüzeyindeki reaksiyon mekanizmaları hakkında faydalı bilgiler elde edebilmek mümkündür. Difüzyon kontrollü sistemlerde tarama hızı ile pik akımı değişimi Randles-Sevcik eşitliğine ($I_p = kv^{1/2}$) göre $I_p-v^{1/2}$ grafiği doğrusaldır. Eğer elektrot reaksiyonu üzerinde adsorpsiyon etkisi söz konusuysa $I_p-v^{1/2}$ grafiği doğrusallıktan sapar. Yani pik akımlarının tarama hızları ile değişiminin doğrusallığı $\log I_p = \log k + x \log v$ eşitliği ile ilişkilidir. x değeri, sadece difüzyonun etkili olduğu sistemlerde 0,5 değerini alırken, sadece adsorpsiyon kontrollü sistemlerde 1 değerini alır. Şekil 6.10'da PABSB ve PACSB polimerik schiff bazları için $\log(I_p)$ - $\log(v)$ grafikleri görülmektedir.



Şekil 6.10. Elektroaktif polimerik schiff bazları için tarama hızları ile pik akımı değişimleri. (Hg çalışma elektrodu, Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı).

PABSB ve PACSB polimerik schiff bazları için log(I_p)-log(v) grafiklerinin eğimleri sırasıyla 0,89 ve 0,85 olarak gözlenmiştir. Sonuçlar elektroaktif polimerik schiff bazlarının elektrot reaksiyonunda hem difüzyon hem de adsorpsiyon etkisinin varlığını desteklemektedir.



Şekil 6.11. PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının tarama hızı ile pik potansiyeli değişim grafiği. (Hg çalışma elektrodu, Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı).

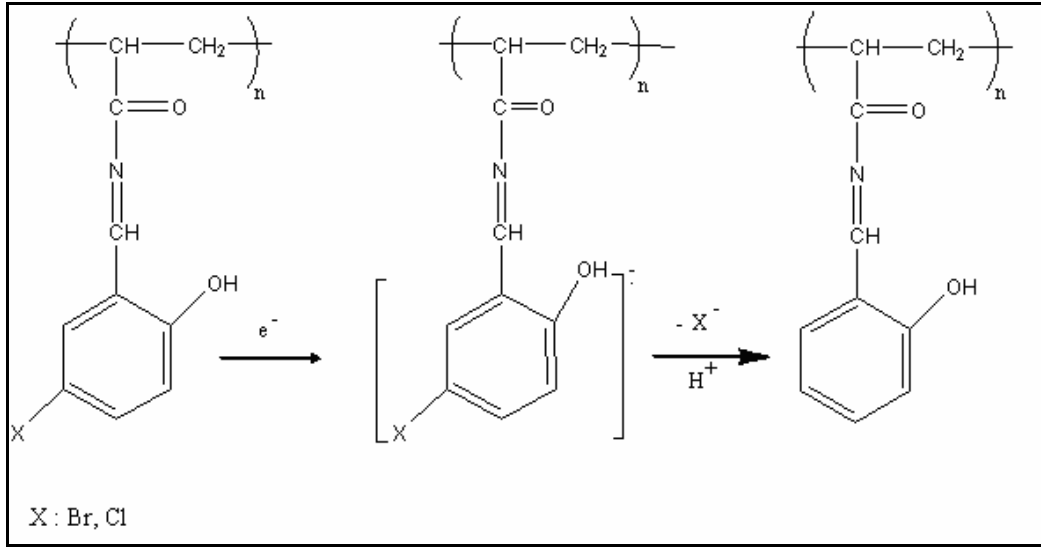
CV çalışmalarında polimerik schiff bazları için anodik pik gözlenmemesi ve pik potansiyellerinin tarama hızı ile daha negatif değerlere kayması, indirgenme reaksiyonu ile ilgili olarak ya tersinmez elektron transfer reaksiyon mekanizması olduğunu ya da elektron transferini izleyen bir homojen kimyasal reaksiyonun (EC mekanizması) varlığını düşündürmüştür. Tersinmez indirgenme reaksiyonlarında, tarama hızının bir fonksiyonu olarak pik potansiyelleri tarama hızındaki her on birimlik artış için negatif yönde $30 / \alpha$ mV kadar kayar (25 °C'de). Burada α transfer katsayısı olup, polimerik schiff bazlarının önerilen elektrokimyasal indirgenme mekanizmasında olduğu gibi, indirgenme reaksiyonunun hız belirleyen basamağında protonların yer aldığı bir elektron transferinin söz konusu olduğu elektrot mekanizmaları için 0,8 değerini alır. Deneysel sonuçlar PABSB ve PACSB için tarama hızındaki her on birimlik artışta pik potansiyellerindeki kaymanın sırasıyla 44 mV ve 35 mV olduğunu göstermiştir. Bu durumda iki halojen türevinin indirgenme reaksiyonu için de elektron transferlerinin tersinmez karakterde olduğu söylenebilir. Bir diğer alternatif mekanizma ise tersinmez bir elektrokimyasal reaksiyonu izleyen kimyasal bir reaksiyon basamağının mevcut olmasıdır. İndirgenme reaksiyonu ürünlerinin elektroaktif olduğu durumlarda tarama hızlarının yüksek değerlerine uzanmak faydalı olabilmektedir. Çok yüksek tarama hızlarında anodik akım gözlenmemesinin sebebi, elektroaktif ürünün, elektron transferini izleyen heterojen kimyasal reaksiyon ile, elektroinaktif bir türe dönüşmesi olabilir. Bu yüzden schiff bazı türevli poliakrilamit polimerlerinin indirgenmesi için elektrot mekanizması olarak tersinmez bir elektrokimyasal reaksiyonu izleyen kimyasal bir reaksiyon basamağı içeren $E_{irr}C$ mekanizması olarak önerilmiştir.

6.1.4. Elektrot yüzeyindeki reaksiyon mekanizması

SWV ve CV çalışmaları –bromür ve –klorür türevli polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenmelerinin aromatik halkaya bağlı halojen grubuyla ilişkili olduğunu göstermiştir. Yukarıda açıklandığı üzere CV çalışmaları, E_{irr} tersinmez elektron transferi ve C elektrokimyasal reaksiyonu izleyen bir kimyasal basamağı simgelemek üzere, $E_{irr}C$ mekanizmasını desteklemiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında, geri taramada yükseltgenme pikinin gözlenmemesi, indirgenme

reaksiyonunu izleyen, muhtemelen radikal anyonunun protonlanması gibi çok yüksek hızda gerçekleşen bir kimyasal basamağın varlığının sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

Literatürde, aromatik halkaya bağlı halojen grupları içeren moleküllerin elektrokimyasal indirgenme mekanizmaları ile ilgili araştırmalar mevcuttur. Organik halojenürlerin elektrokimyasal indirgenmesine ait reaksiyon mekanizmasında, halojenin aromatik halkaya bağlı bulunduğu koşullarda tek elektron transferi ile indirgenme söz konusuyken, alifatik halojenürlerin indirgenme mekanizmalarında ise iki elektron transferinin gerçekleştiği çeşitli yayınlarda vurgulanmaktadır [104-107]. Aromatik halkaya bağlı halojenin yer aldığı indirgenme mekanizmalarında, ürün, aromatik halka üzerinden halojenin ayrıldığı konumun protonlanarak doymuş halka yapısına dönüşümü şeklindedir. Benzer mekanizma ile, organik uç grubunda halojen türevlerini içeren schiff bazı polimerlerinin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarında da, aromatik halkadan anyonik radikal yapısında halojen türevinin ayrılmasını izleyen hızlı bir protonlanma basamağı ile doymuş ürün oluşmaktadır. Önerilen elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon mekanizması Şekil 6.12’de gösterildiği gibidir.



Şekil 6.12. Polimerik schiff bazları için önerilen elektrot üzerindeki reaksiyon mekanizması.

6.1.5. Krontamperometri çalışmaları

CA çalışmalarında öncelikle 1×10^{-3} M PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının pH 3 BR tampon ortamında asılı civa damlası (HMDE) çalışma elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltamogramları alınmış ve henüz elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun başlamadığı bir E_1 potansiyeli ve elektrokimyasal indirgenme reaksiyonundan hemen sonraki bir E_2 potansiyeli potansiyel adımları olarak belirlenmiştir. E_1 ve E_2 potansiyel değerleri sırasıyla, -bromür türevi için -580 mV ve -750 mV ile - klorür türevi için -550 mV ve -760 mV olarak seçilmiştir. Difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı bilinen standart bir tür olarak ferrosen 1×10^{-3} M derişimde 0,05 M TBATFB içeren asetonitril destek elektrolit ortamında hazırlanmış, ferrosen için E_1 ve E_2 potansiyelleri sırasıyla 200 mV ve -600 mV olarak seçilmiştir.

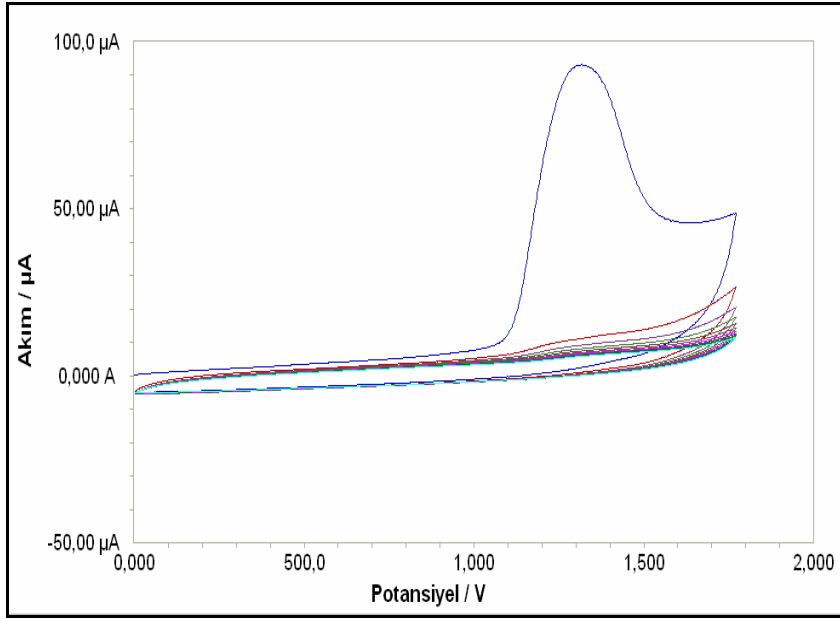
CA çalışmalarında Cottrel eşitliğinden ($\bar{I}_d = nFAD^{1/2}C/(\pi t)^{1/2}$) faydalananarak elektrot yüzey alanı ve PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının difüzyon katsayıları belirlenmiştir.

Cottrel eğimi öncelikle standart bir sistem olan ferrosen kullanılarak belirlenmiş ve bu eğim değeri kullanılarak çalışma elektrodunun gerçek yüzey alanı $0,3120 \text{ cm}^2 \pm 0,0004 \text{ cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Sonraki aşamada $I_d-t^{1/2}$ grafikleri PABSB ve PACSB için çizilmiş eğim değerleri kullanılarak türlerin difüzyon katsayıları sırasıyla $3,129 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \pm 0,024 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $3,465 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \pm 0,067 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak belirlenmiştir. Standart sapma ve güven aralığı değerleri %90 güven seviyesinde aynı koşullarda tekrar edilen 4 deney sonucu için hesaplanmıştır.

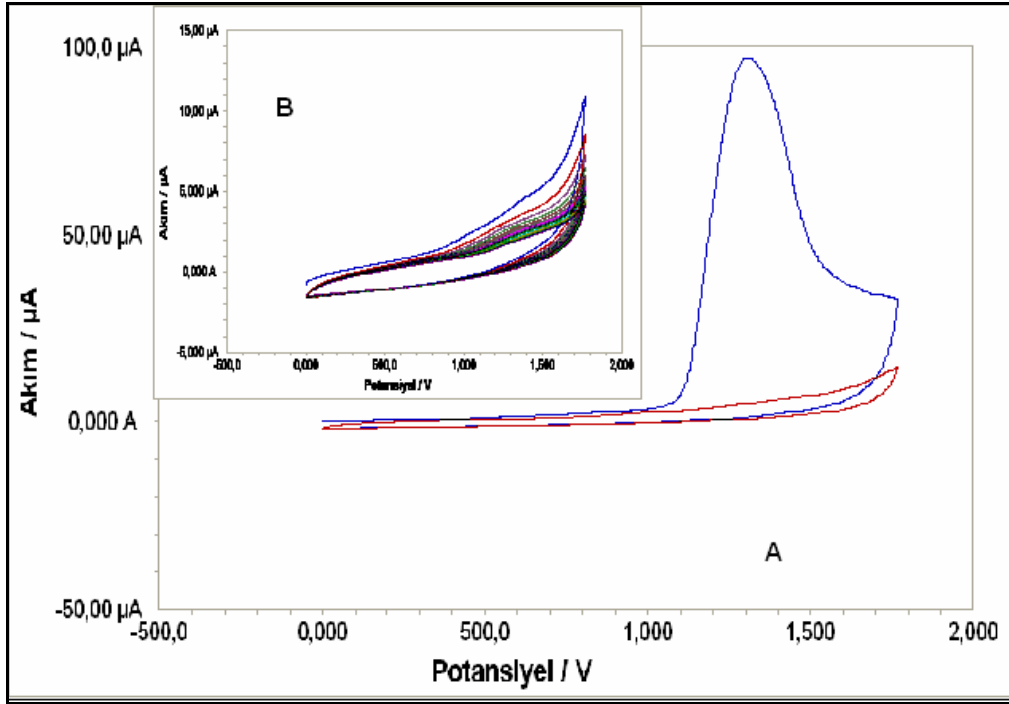
6.2. In3KGC Modifiye Yüzeyin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Analitik Çalışmalara Uygulanması

6.2.1. In3KGC modifiye yüzeyin hazırlanması

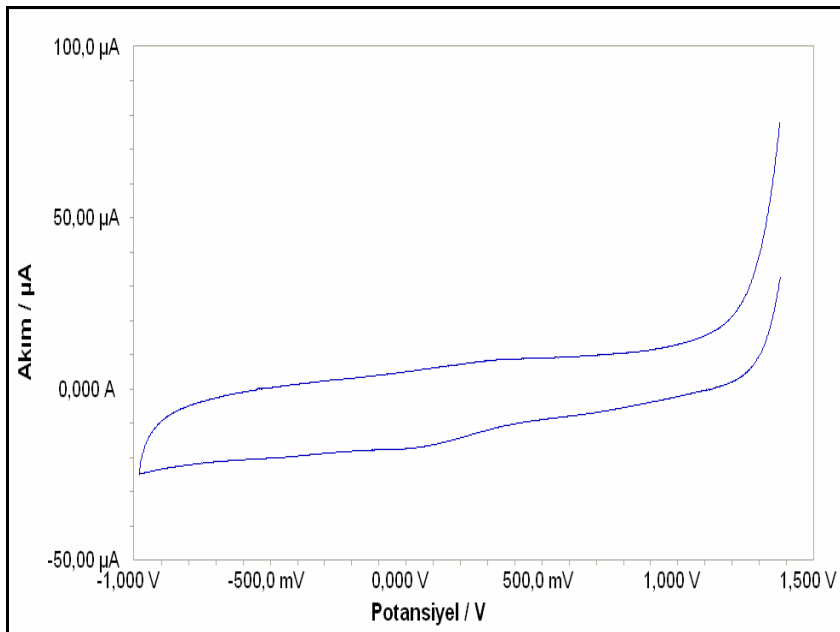
In3KGC modifiye yüzeyi, zımparalanmış ve parlatılmış temiz GC elektrodun, 1×10^{-3} M Indol-3-karboksaldehitin (In3K) 0,05 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde, 50 mV tarama hızında 0-1800 mV potansiyel aralığında, dönüşümlü voltametri yöntemi ile, 10 çevrim yükseltgenme yönünde çoklu potansiyel taramasına maruz bırakılması ile hazırlanmıştır. Modifikasyon çalışmasında, indol ve türevleriyle ilgili literatürdeki çalışmalar ışığında, düşük tarama hızı ve susuz ortam çözücü-destek elektrolit çifti tercih edilmiştir. Modifikasyon voltamogramı Şekil 6.13'de görüldüğü gibi olup, ilk döngüde gözlenen yaklaşık 100 μA büyüklüğündeki keskin yükseltgenme pikinin sonraki döngülerde azalarak yaklaşık onuncu döngüde kararlı hale gelmesi GC yüzeyin In3K molekülü ile modifiye olduğunu göstermiştir. İlk döngüde gözlenen keskin pik molekülde literatür verileriyle uyumlu olarak radikal oluşumunu işaret etmektedir. Oluşan radikalın GC elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu test etmek amacıyla, modifikasyon voltamogramları 2 çevrim üstüne 8 çevrim alınarak elde edildiğinde, Şekil 6.14'de görüldüğü gibi keskin yükseltgenme piki ikinci çevrimden sonra tekrar gözlenmemiştir. Çevrimler ardı ardına geliyormuş gibi azalarak dengeye ulaşmıştır. Bu durum In3K molekülünün GC yüzeyinde ilk çevrimde büyük oranda modifiye olduğunu ve sonraki çevrimlerde ise yüzeydeki boşlukların dolduğunu göstermiştir. Bu modifiye yüzey kısaca In3KGC şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 6.13. 1×10^{-3} M Indol-3-karboksaldehitin (In3K) 0,05 M TBATFB içeren asetonitril ortamında GC elektrot yüzeyine modifikasyon voltamogramı. (Ag/Ag^+ elektroda karşı, $v=50$ mV/s)



Şekil 6.14. 1×10^{-3} M Indol-3-karboksaldehitin (In3K) 0,05 M TBATFB içeren asetonitril ortamında GC elektrot yüzeyine modifikasyonunun ardışık çevrimlerle gerçekleştirildiği koşullarda gösterimi. (Ag/Ag^+ elektroda karşı, $v=50$ mV/s) (A: ilk iki ve B: sonraki çevrimleri göstermektedir).



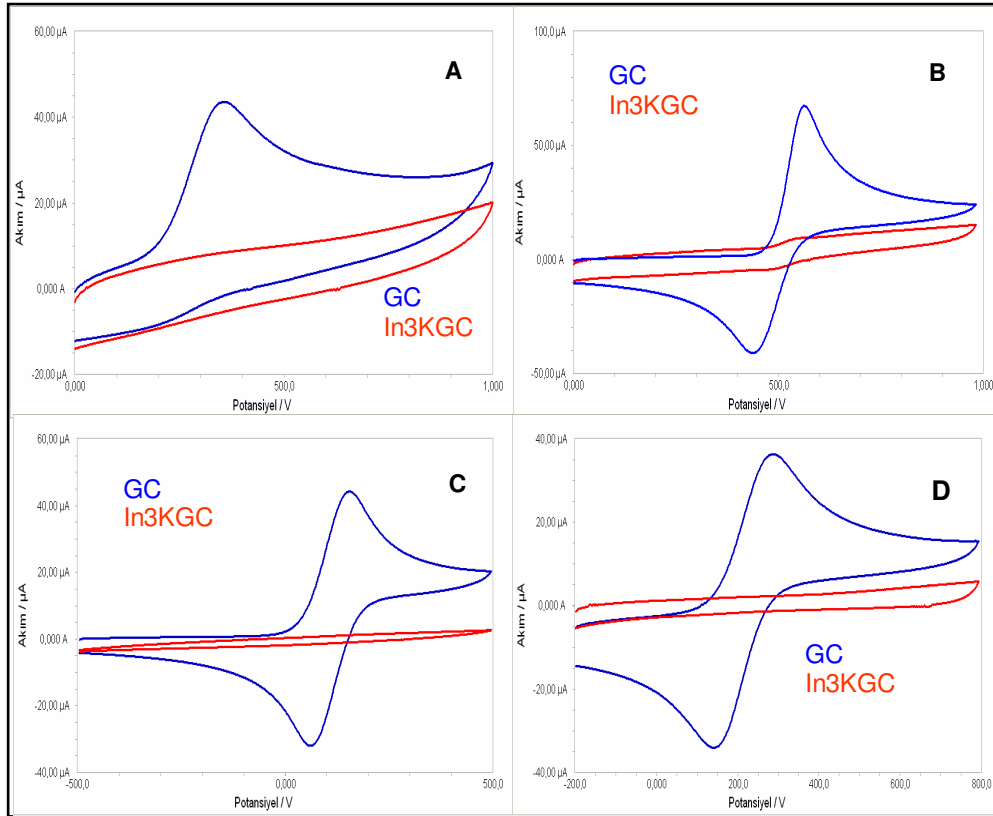
Şekil 6.15. In3KGC yüzeyin 0,1 M KCl ortamında yüzey voltamogramı. ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{doy})}$ 'a karşı, $v = 100$ mV/s).

Şekil 6.15’de görüldüğü gibi In3KGC yüzeyi elektroaktif özellik göstermemektedir. Yüzey voltamogramında, 0,0 V civarında O_2 ’ ye ait indirgenme piki görüldüğünden elektron transferine izin verebilen iletken bir yüzey olduğu anlaşılmaktadır.

6.2.2. In3KGC modifiye yüzeyin elektrokimyasal tekniklerle karakterizasyonu

Redoks proplar ve CV tekniği kullanılarak karakterizasyon

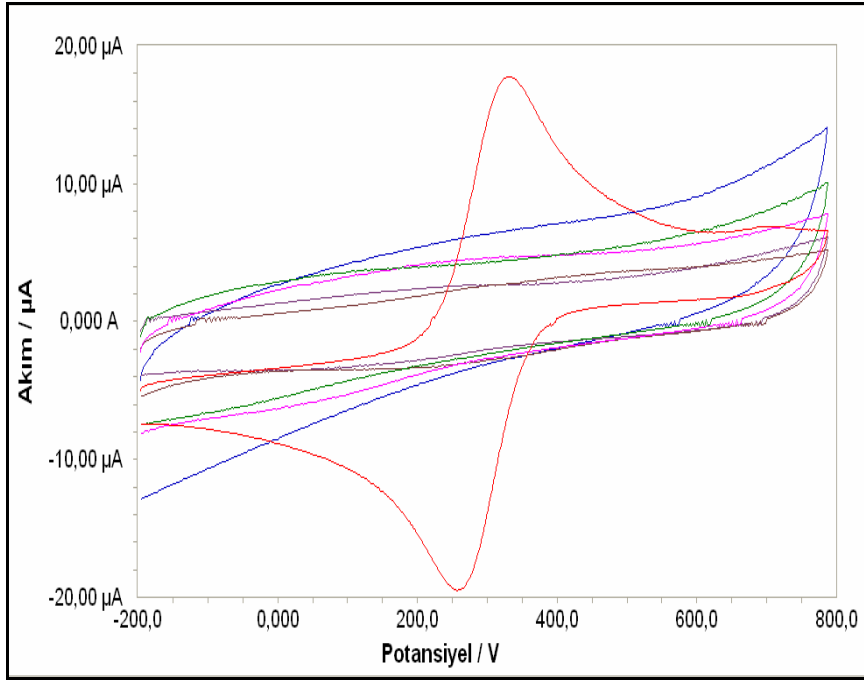
Elektrokimyasal karakterizasyonda, ilk aşamada, redoks proplar kullanılarak CV yöntemiyle yüzeyin modifiye olup olmadığına karar verilebilmektedir. Redoks proplar yalın elektrot yüzeylerinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip (genellikle tersinir) türlerdir. Yalın elektrot yüzeyi ve modifiye elektrot yüzeyinde redoks problemlerin elektrokimyasal davranışları elektron transfer kinetiklerinin değişmesi ile farklılık gösterebilir. Söz konusu farklılık, zaman zaman da benzerlikler elektrokimyasal karakterizasyon aşamasında modifikasyon hakkında bilgi verebilir. GC elektrot ve In3KGC elektrot kullanılarak askorbik asit, dopamin, ferrosen ve ferrisiyanür redoks problemleriyle gerçekleştirilmiş olan elektrokimyasal karakterizasyon voltamogramları Şekil 6.16’da görüldüğü gibidir. In3KGC yüzey, askorbik asit, ferrosen ve ferrisiyanür redoks problemlerin elektron transferlerini GC elektrottan farklı olarak tamamen engellemiştir. Dopamin redoks probleminin elektron transferi ise In3KGC yüzeyinde büyük oranda engellenmiş olup, yüzeyde bulunması muhtemel pinhollerden elektroaktif türlerin difüzlenebilmesi ile modifiye yüzeyde kısmen de olsa dopaminin elektron aktarımı gerçekleşmektedir. Bu durum, 0,0-1000 mV aralığında elektroaktif özellik göstermeyen In3KGC yüzeyin, biyolojik sıvıların elektrokimyasal çalışmalarında girişimi söz konusu olan askorbik asit ve dopaminin birlikte tayininde kullanılabilme ihtimalini düşündürmüştür.



Şekil 6.16. In3KGC ve GC yüzeylerin,

- A) 1×10^{-3} M askorbik asidin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde,
- B) 1×10^{-3} M dopaminin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde,
- C) 1×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde,
- D) 1×10^{-3} M ferrisiyanürün 0,1 M KCl'deki çözeltisinde, dönüşümlü voltamogramları.

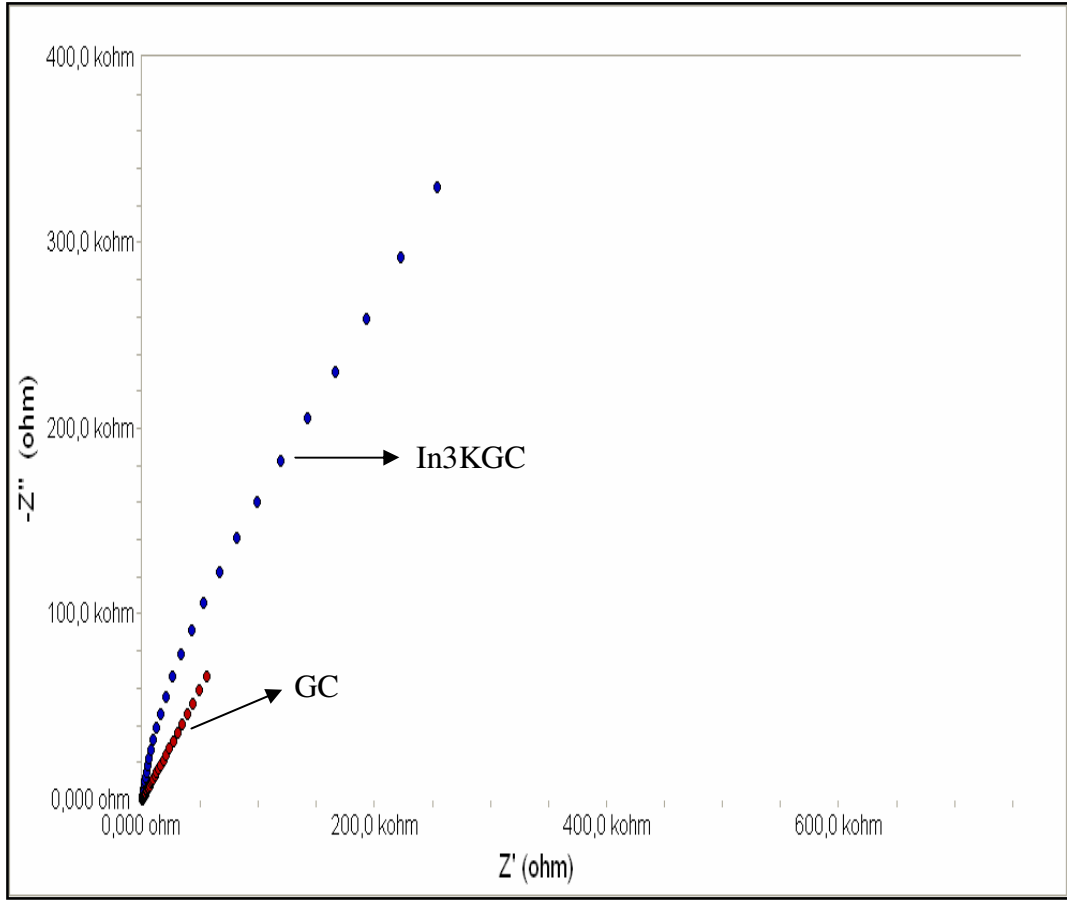
In3KGC yüzey üzerinde, çözelti ortamının pH'sının etkisini incelemek amacıyla, In3KGC yüzeylerde, pH 2-10 aralığında BR tampon çözelti ortamlarında hazırlanan 1×10^{-3} M ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yapılan çalışmada, Şekil 6.17'de görüldüğü gibi, tüm pH ortamlarında, In3KGC yüzeyinde, ferrisiyanürün elektron transferi tamamen engellenmiştir. Bu durum, In3KGC yüzeyde, çözelti ortamının pH'sından etkilenerek değişime uğrayan grup ya da grupların bulunmadığını göstermiştir.



Şekil 6.17. In3KGC yüzeyde pH 2-10 aralığında BR tampon ortamlarında hazırlanan 1×10^{-3} M ferrisianür redoks probun elektrokimyasal davranışı. (Ag/AgCl/KCl_(doy)'a karşı, $v = 100$ mV/s).

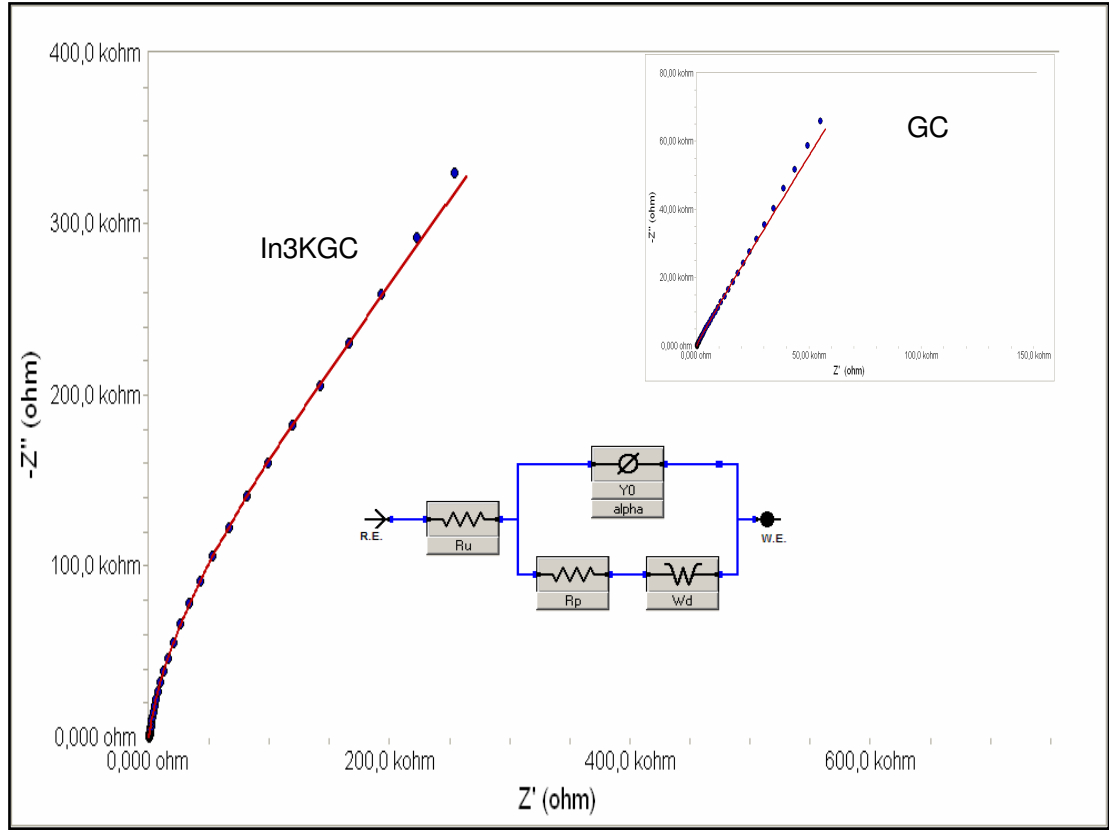
EIS tekniği ile karakterizasyon

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarında, 0,1 M KCl'de hazırlanan $1,0 \times 10^{-3}$ M potasyum ferrisianür ve $1,0 \times 10^{-3}$ M potasyum ferrosianür çözeltileri karışımında öncelikle CV ile redoks probun denge potansiyeli belirlenmiş ve bu potansiyel EIS ölçümleri esnasında sisteme uygulanacak olan sabit doğru akım potansiyeli olarak seçilmiştir (170 mV). Deneyler, 0,05 Hz ile 300 kHz frekans aralığında yapılmıştır. GC elektrot ve In3KGC elektrot ile $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist grafikleri Şekil 6.18'de görüldüğü şekilde elde edilmiştir.



Şekil 6.18. GC ve In3KGC elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist grafikleri.

Bu eğrilerden de anlaşıldığı üzere, yalın GC yüzeyinde $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftinin yük transfer hızı oldukça yüksek iken, In3KGC elektrot yüzeyinde elektron aktarım hızında kısmen yavaşlama söz konusu olup, GC'den farklı olarak, düşük frekans bölgelerinde etkisini kaybederek difüzyon eğilimi gösteren, warburg eşdeğer devre modeli ile uyumlu, 210,9 kohm büyüklüğünde bir yük transfer direnci oluşumu mevcuttur. GC elektrotta da, yüksek frekans bölgelerinde etkili olan, düşük değerde yük transfer direnci mevcuttur. Şekil 6.19'da önerilen eşdeğer devre modelinde R.E., referans elektrot; R_u , çözelti direnci; R_p , yük transfer direnci; W_d , warburg impedansı ve $\emptyset$ (Y_0 , α), ise sabit faz elemanını simgelemektedir.



Şekil 6.19. GC ve In3KGC elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist diyagramları, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları.

Uygun eşdeğer devre modeli ile GC ve In3KGC yüzeylerin nyquist grafikleri simüle edilerek, eşdeğer devre elemanlarının büyüklüklerini teorik olarak belirlemek mümkündür. Yalın elektrot ve modifiye elektrot yük transfer dirençlerinin teorik olarak hesaplanan büyüklükleri değerlendirilerek yüzeyin kaplanma oranı Eş. 6.1. ile belirlenebilir. Burada θ yüzey kaplanma oranını gösterirken, $R_{ct_{GC}}$ ve $R_{ct_{MGC}}$ sırasıyla GC elektrot ve modifiye elektrot için simülasyon çalışmaları sonrasında teorik olarak belirlenen yük transfer dirençleridir [108].

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct_{GC}}}{R_{ct_{MGC}}} \quad (6.1)$$

Çizelge 6.2. GC ve In3KGC yüzeylerinin eşdeğer devre elemanları teorik değerleri.

Eşdeğer Devre Elemanları	GC	In3KGC
Ru (ohm)	113,6	126,3
Y0 (μS)	4,550	3,098
Alpha	0,802	0,893
Wd (μS)	18,86	3,789
Rp (kohm)	2,349	210,9

Çizelge 6.2’de verilen GC ve In3KGC yüzeylerin teorik yük transfer direnci değerleri ‘‘Eş. 6.1’’ ile değerlendirildiğinde In3KGC yüzeyin yüzey kaplanma oranı %98,9 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, CV yöntemiyle redoks problemleri kullanılarak yapılmış olan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarıyla uyumlu olarak modifiye yüzeyde pinhollerin varlığını desteklemiştir. Ayrıca, yalnız GC yüzeyin sahip olduğu yük transfer direncinin In3KGC modifiye yüzey için belirlenen yük transfer direnci değerinden yaklaşık olarak yüz kat daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. Bu sonuç In3K molekülünün GC yüzeyine modifiye olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

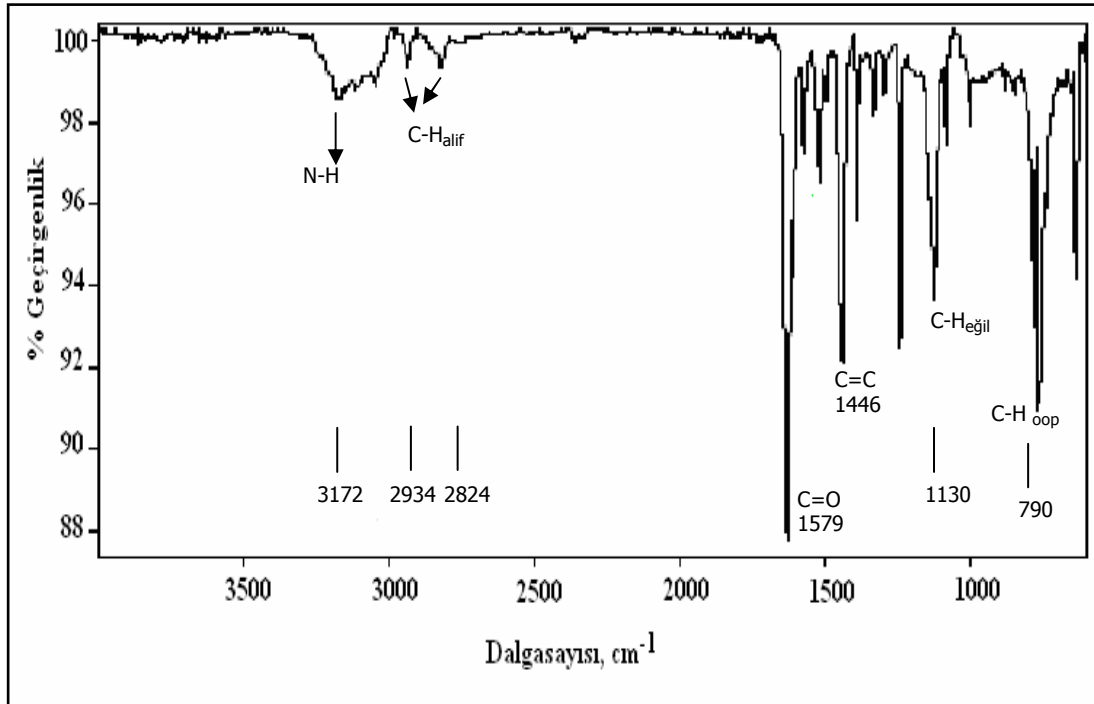
6.2.3. In3KGC modifiye yüzeyin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu

RAIRS tekniği ile karakterizasyon

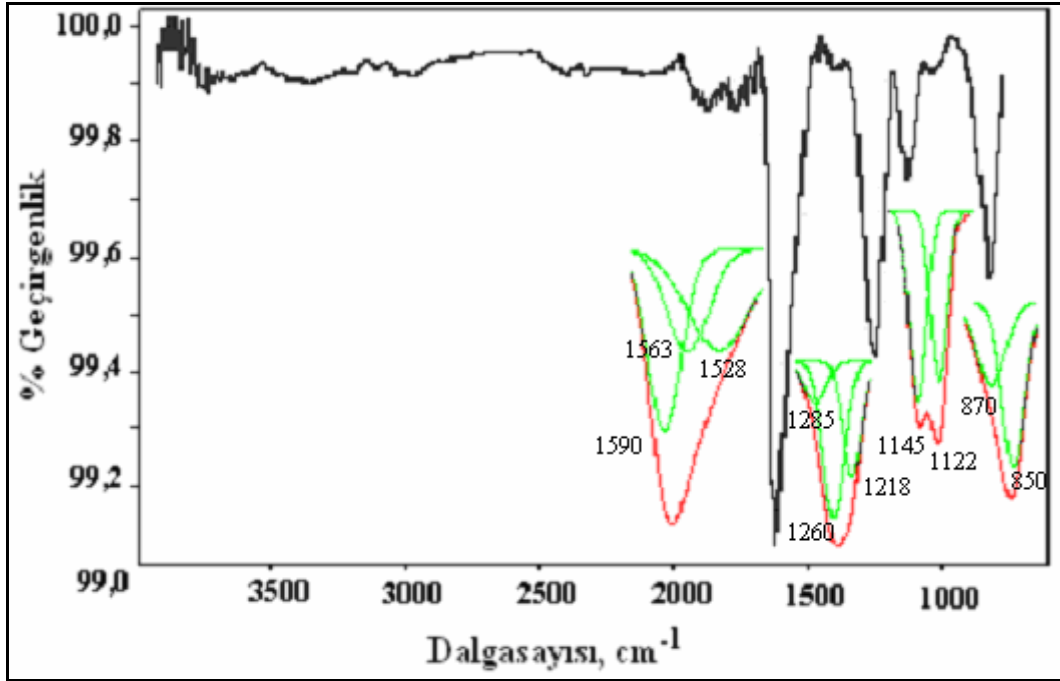
Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ile In3KGC yüzeyinin karakterizasyonunda öncelikle yalnız GC yüzeyin RAIR spektrumu alınmış ve bu spektrum In3KGC yüzeyinin RAIR spektrumundan matematiksel olarak çıkarıldığında aradaki fark spektrum, yüzeydeki In3K molekülüne ait hale gelmiştir. Sonraki aşamada yüzeydeki molekül yapısını kıyaslamak amacıyla In3K katısının RAIR spektrumu, hiçbir ön hazırlama işlemine tabi tutulmadan alınmıştır.

Spektrumlar, IR ışınlarının birçok kez yüzey ile temas etmesiyle çok ince filmlerin karakterizasyonuna olanak sağlayan yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflectance) FT-IR-ATR yöntemiyle alınmış, Ge kristalli ATR sistemi

kullanılmıştır. Yüzey spektrumları alınırken dedektör olarak sıvı azot soğutmalı MCT (mercury-cadmium-tellurium) dedektör kullanılmıştır.



Şekil 6.20. Katı In₃K maddesine ait RAIR spektrumu.



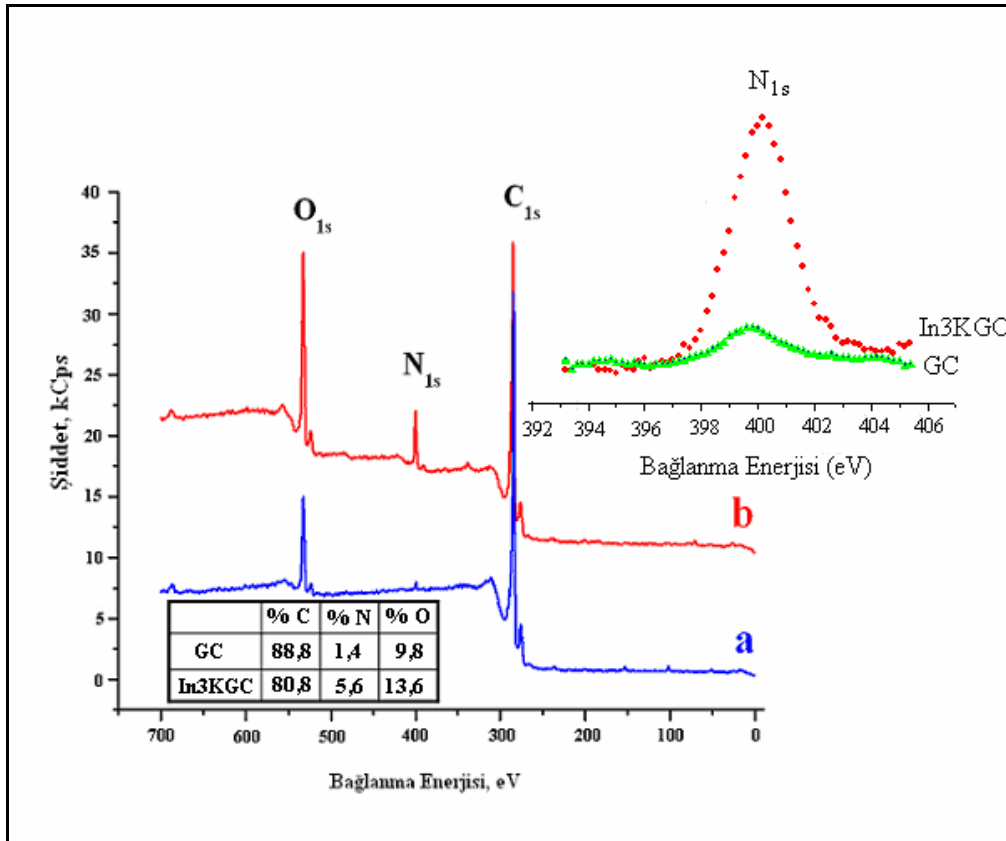
Şekil 6.21. In3KGC yüzeyinin RAIR spektrumu ve teorik yaklaşımı.

Şekil 6.20’de In3K katısının ve Şekil 6.21’de ise In3KGC yüzeyinin RAIR spektrumu ve teorik yaklaşımları görülmektedir. Spektrumlar benzer olmakla birlikte, beklenildiği üzere, katı ve yüzey spektrumları kıyaslandığında, band şiddetlerinde azalma ve band dalgasayısı değerlerinde kayma söz konusudur. In3KGC modifiye yüzeyin spektrumunda 1590 cm^{-1} ’de C=O ve 1528 cm^{-1} ’de aromatik C=C gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Aynı zamanda 2950 cm^{-1} ve 3070 cm^{-1} değerlerinde düşük şiddetli sırasıyla alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşim bandları tespit edilmiştir. 1218 cm^{-1} ve 850 cm^{-1} dalgasayısı değerlerinde ise sırasıyla N-H eğilme ve C-H düzlem dışı deformasyonuna ait bandlar mevcuttur [109,110].

XPS tekniği ile karakterizasyon

In3K-GC modifiye yüzeyin XPS tekniği ile karakterizasyonunda Tokai GC 20 elektrotlar kullanılmıştır. XPS spektrumları yalnız GC ve In3KGC yüzeyler için, 0-1000 eV bağlanma enerjisi değerleri arasında genel tarama ve yüzeyde bulunması muhtemel C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} bölgeleri için kısmi taramalar olarak alınmıştır. Yalnız GC

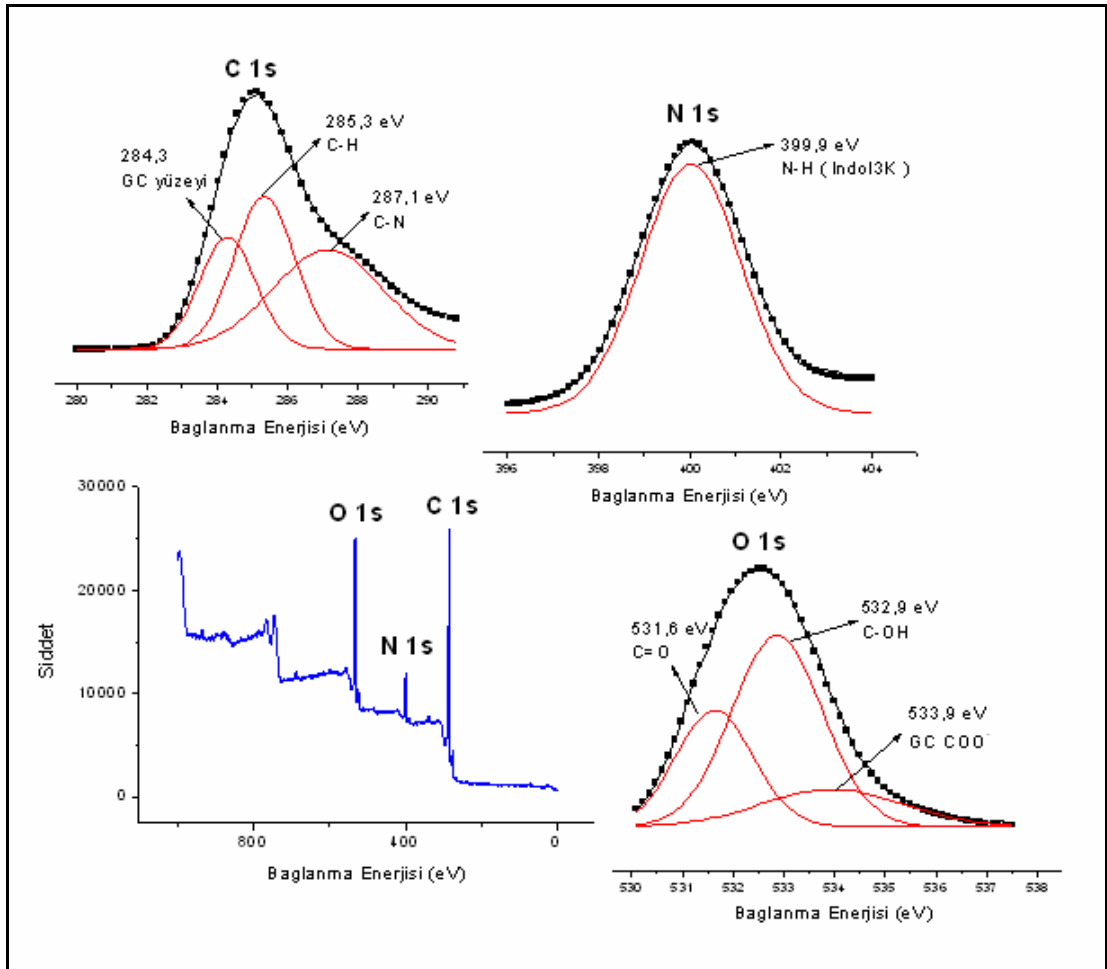
yüzeyinde bulunması muhtemel atomlar oldukça yüksek miktarda C, yüzeyde bulunması muhtemel COO^- gruplarından dolayı O ve düşük miktarda da N' dir. GC yüzeyi ile In3KGC yüzeylerinin Şekil 6.22'de gösterilen XPS genel tarama spektrumları karşılaştırıldığında, GC yüzeyine In3K molekülünün bağlanması ile yüzeyde oksijen ve azot heteroatomlarının yüzdelерinin arttığı görülmüştür. GC yüzeyde hemen hemen hiç gözlenmeyen azot atomları In3KGC yüzeyinde önemli miktarda mevcuttur. Aynı zamanda In3KGC yüzeyde karbon atomlarının azalmış olduğu ve yüzeye modifiye edilen molekülden dolayı oksijen atomlarının yüzdesinin artmış olduğu görülmektedir.



Şekil 6.22. a) GC ve b) In3KGC yüzeylerin XPS genel tarama spektrumları ve yüzeylerdeki C, N ve O atomlarının yüzde dağılımları.

Şekil 6.23'de In3KGC yüzeyin C_{1s} , O_{1s} ve N_{1s} bağlanma enerjisi bölgelerinde kısmi tarama XPS spektrumları görülmektedir. Teorik yaklaşımlarla modifiye yüzeyde, GC yüzeyden farklı olarak 285,3 eV ve 287,1 eV bağlanma enerjisi değerlerinde sırasıyla

C-H ve C-N bağ yapılarından kaynaklanan C_{1s} bandları gözlenmiştir. 284,3 eV değerinde GC elektrodun doğasından kaynaklanan karbon yapılarını göstermektedir. N_{1s} 'e ait XPS spektrumunda beşli halkadaki N-H bağına ait 399,9 eV değerindeki band görülmektedir. O_{1s} XPS spektrumunda ise indol-3-karboksaldehit yapısındaki aldehit grubunun keto-enol formuna dönüşebilmesi sebebiyle gözlenen 532,9 eV değerinde ve 531,6 eV değerinde iki adet band mevcuttur. Aynı zamanda yükseltgenme yönünde yapılan modifikasyon çalışmaları esnasında GC yüzeyinde oluşması muhtemel oksit tabakalarından kaynaklanan COO^- bandı 533,9 eV bağlanma enerjisi değerinde gözlenmiştir [111-113].



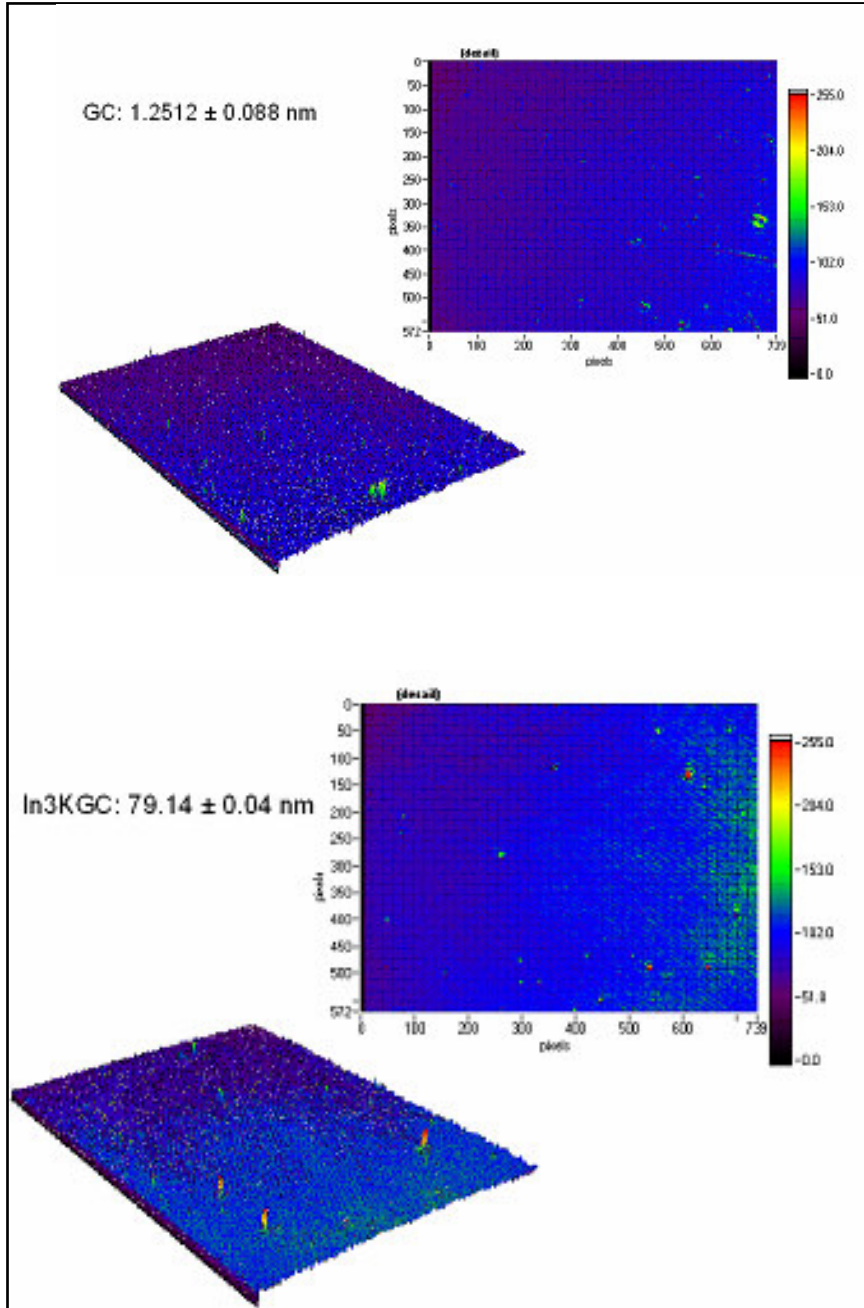
Şekil 6.23. In3KGC yüzeyinin C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} bölgelerinde XPS spektrumu ve teorik yaklaşımları.

XPS yöntemiyle yapılan karakterizasyon sonucunda gerek modifiye ve yalın yüzeylerdeki atomların dağılımlarının değişimi, gerekse kısmi taramalarla elde edilen spektrum bölgelerinin teorik değerlendirilmeleri, yüzeye bağlanmanın gerçekleştiğini göstermiş, yüzeyde bulunması muhtemel atom ve bağ yapıları belirlenmiştir.

6.2.4. In3KGC modifiye yüzeyin elipsometri tekniği ile karakterizasyonu

Elipsometri ölçümlerinde camsı karbon taban malzemesi olarak Tokai GC-20 elektrotlar kullanılmıştır. GC ve In3KGC yüzeyi üzerinde, dört farklı noktadan, nanofilm EP3 (Germany) elipsometre cihazıyla, 50×50 µm'lik kısımlar seçilerek alınan ölçümler, dört faz (hava/organik tabaka/camsı karbon/grafit) olarak modellenen sistem için değerlendirilmiştir. Elipsometri ölçüm sonuçları ve elipsometri görüntüleri Şekil 6.24'de gösterilmiştir. GC yüzey kalınlığı, temiz GC yüzeyinde temizlik aşamasından kalmış olması muhtemel alümina nano parçacıkları ya da ortamdan elektrot yüzeyine adsorbe olan safsızlıklar sebebiyle $1,251 \pm 0,088$ nm olarak ölçülmüştür. In3K-GC yüzeyin kalınlığı ise $79,14 \pm 0,04$ nm olarak ölçülmüştür.

Literatürde karşımıza çıkan çalışmalar, indol molekülünde en aktif konumun beşli halkaya ait 3- konumu olduğunu ve bu konum modifikasyona elverişli olmayan bir türle kapalı olduğunda polimerizasyonun gerçekleşmeyeceğini vurgulamaktaydı. Bu durumda, In3KGC için ölçülen kalınlık, bir In3K molekülünün boyutunun yaklaşık olarak 1 nm civarında olduğu düşünüldüğünde, elektrot yüzeyinde yaklaşık 80 tabakadan oluşan çok tabakalı, muhtemelen dallanmış, bir modifikasyonun sözü konusu olduğunu düşündürmüştür. Yüzeyde, polimerden daha düşük birimli, dimer, tetramer gibi eşleşmelerinde gerçekleşmiş olması ihtimali, literatürdeki alternatif mekanizmalar düşünüldüğünde, oldukça yüksektir.



Şekil 6.24. GC ve In3KGC yüzeyin elipsometri sonuçları.

6.2.5. In3KGC modifiye yüzeyin temas açısı ölçümleri ile karakterizasyonu

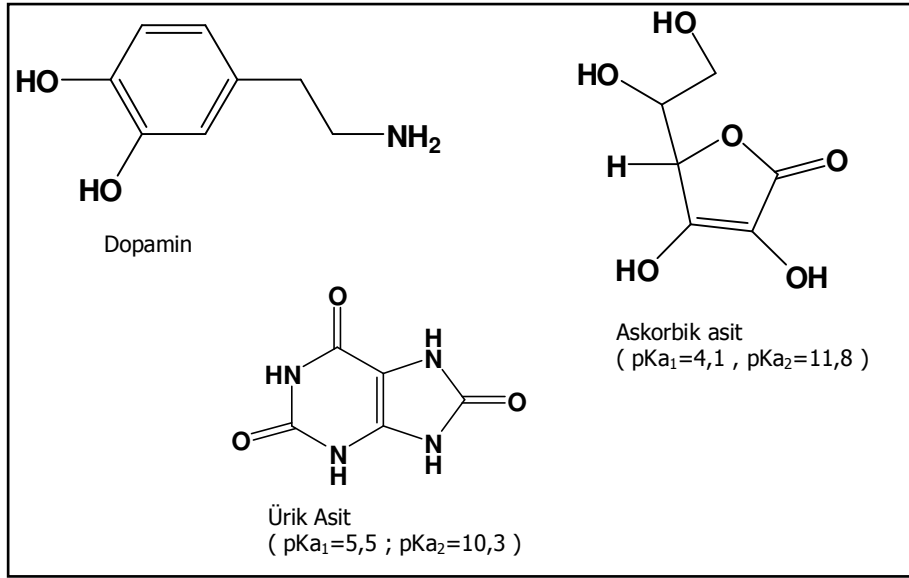
Temas açısı ölçümleri pH 2-10 aralığındaki BR tampon çözeltileri, yalın GC ve In3KGC elektrot yüzeylerine damlatılarak 3 ölçüm sonucunun ortalaması olarak değerlendirilmiştir. In3KGC yüzeyinde temas açısı değeri, GC yüzey temas açısı değerinden tüm pH değerlerindeki çözeltiler için yaklaşık 20° düşük gözlenmiştir. Yani yüzeye damlatılan sıvı, GC yüzeyde damla özelliğini korurken, In3KGC yüzeyi üzerinde yayılma eğilimi göstermiştir. Bu durum GC ile In3KGC yüzeylerinin farklılığını yani elektrot yüzeyinin modifikasyonunu ispatlarken aynı zamanda da In3KGC yüzeyinin GC yüzeyden daha hidrofilik karakterde olduğunu göstermiştir. In3KGC yüzeyinin tüm pH'lardaki BR tampon çözeltileri için ölçülen temas açısı değerlerinde belirgin bir farklılık olmaması yüzeyde pH'ya duyarlı, pH ile değişime uğrayan grup ya da gruplar bulunmadığını göstermiştir. Bu sonuç, ferrisiyanür redoks probu ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyon çalışma sonuçları ile de uyumludur [114-116].

Çizelge 6.3. GC ve In3KGC yüzeylerde pH 2-10 aralığında BR çözeltileri için temas açısı ölçüm değerleri.

pH	2	4	6	8	10
GC	83,30 ± 0,17	75,63 ± 0,39	83,37 ± 0,48	82,33 ± 1,22	80,30 ± 0,50
In3KGC	61,99 ± 0,54	57,77 ± 2,25	69,18 ± 0,65	67,11 ± 0,51	58,91 ± 0,85

6.2.6. In3KGC modifiye yüzey ile AA varlığında DA ve ÜA tayini

Bu tez çalışmasında hazırlanan In3KGC yüzey, biyolojik sıvılarda tayini önem taşıyan askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (ÜA)'in analitik tayinini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır. Giriş kısmında da belirtildiği gibi AA, DA ve ÜA biyolojik açıdan önem taşıyan, fakat elektrokimyasal tayinleri, katı çalışma elektrotları ile aynı potansiyel aralığında (0-1000 mV) yükseltgenme pikleri örtüştüğünden, zor olan moleküllerdir.

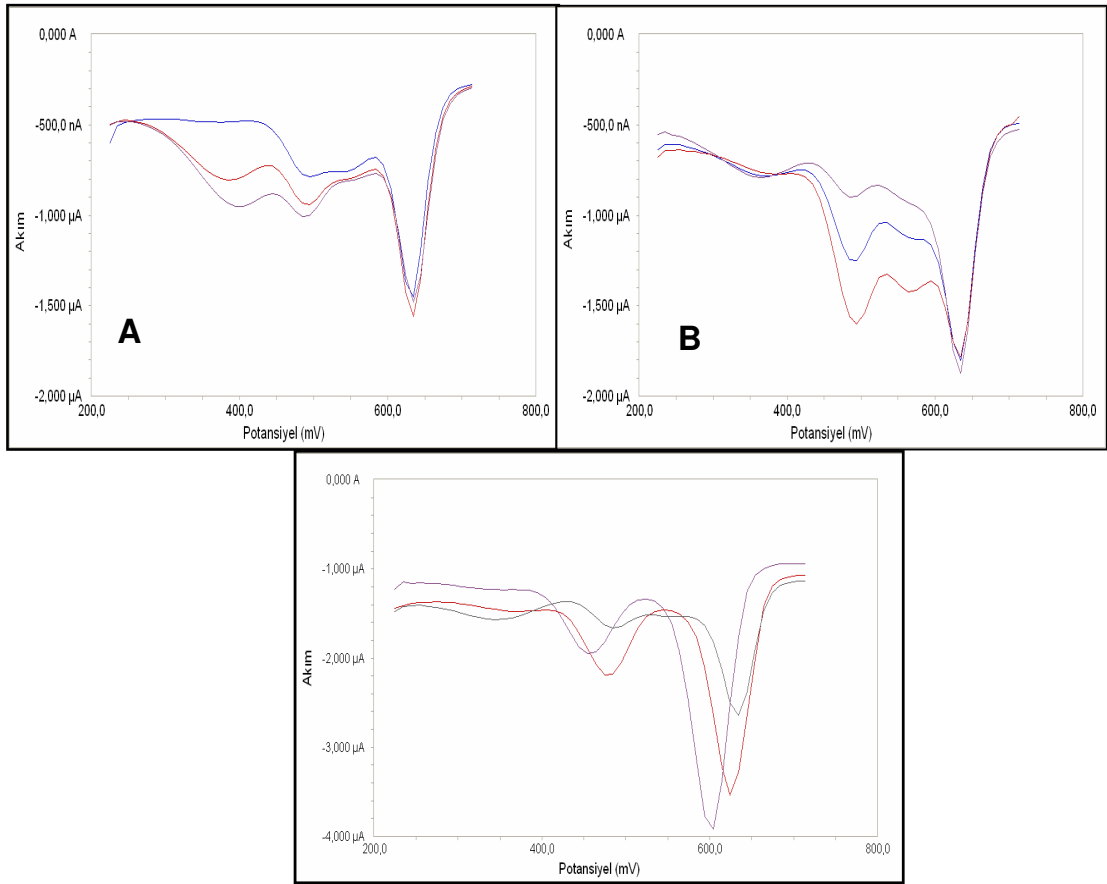


Şekil 6.25. AA, DA ve ÜA'nın molekül yapıları.

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarından da görülebileceği gibi 0-1000 mV potansiyel aralığında DA tersinir, AA ve ÜA ise tersinmez yükseltgenme davranışı göstermektedir.

pH 5 asetik asit-asetat, pH 7 fosfat tampon ortamları ile 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamlarında üç türün yükseltgenme piklerinin çeşitli oranlarda GC yüzeyinde girişim yaptıkları çalışmalarımızda görülmüştür. 0,01 M H₂SO₄ ortamı, literatürde karşımıza çıkan çalışmalarda biyolojik sıvıların pH'sından uzak olduğu için çok tercih edilmese de, AA ve DA'nın redoks prob olarak kullanıldığı elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında da kullanıldığından analitik çalışmalara uygunluğu incelenmiştir. Nitekim modifiye elektrotlarda pik örtüşmesinin en yüksek oranda giderildiği destek elektrolit ortamı 0,01 M H₂SO₄ olduğundan analitik çalışmalarda tercih edilmiştir. Geliştirilmesi hedeflenen seçimli kantitatif tayin çalışması insan vücudu içerisinde, doğrudan biyolojik ortamda yapılmayıp, türlerin vücut dışı biyolojik sıvılarda tayinini kapsadığından, seçilen destek elektrolit ortamının önemli bir sıkıntı yaratmayacağı düşünülmüştür.

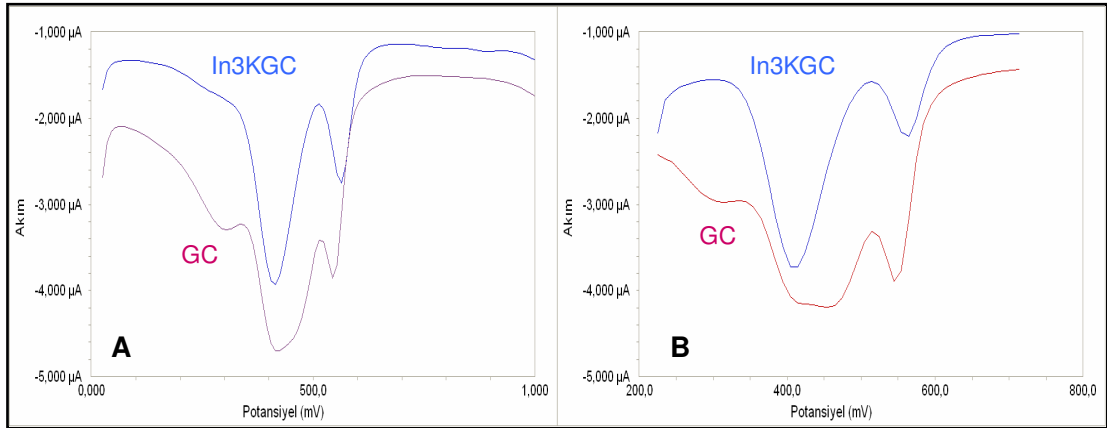
Analitik çalışmalarda duyarlılığı yüksek olduğundan daha düşük derişimlerin tayinine olanak sağlayan ve kantitatif çalışmalarda sıklıkla tercih edilen diferansiyel puls voltametrisi (DPV) tekniğı, GC çalışma elektrodu, Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektrodu ve platin tel karşıit elektrodunu içeren üçlü elektrot sistemi ile kullanılmıştır. Şekil 6.26'da GC çalışma elektrodu ile 0,01 M H₂SO₄ ortamında AA, DA ve ÜA karışımını içeren çözeltilerde türlerin yükseltgenme piklerinin örtüştüğü görülmektedir.



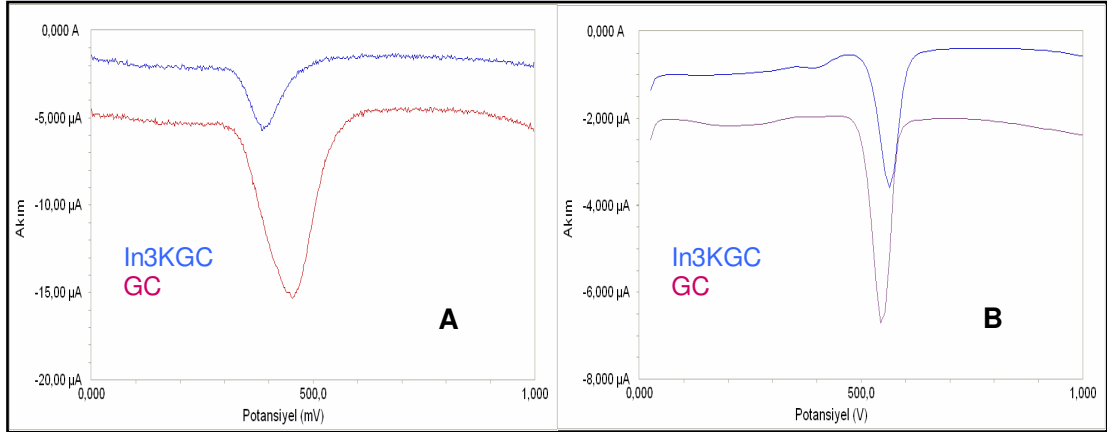
Şekil 6.26. GC çalışma elektrodu ile 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında
 A) Sabit miktarda DA ve ÜA içeren çözeltiye AA ilaveleri,
 B) Sabit miktarda AA ve ÜA içeren çözeltiye DA ilaveleri,
 C) Sabit miktarda DA ve AA içeren çözeltiye ÜA ilaveleri
 için diferansiyel puls voltamogramları.

Şekil 6.26’da görüldüğü gibi yalnız GC elektrot ile AA, DA ve ÜA’ye ait yükseltgenme pikleri değerlendirilerek türler için doğrudan kantitatif tayin olanağı yoktur. Üç türü içeren çözelti ortamında, türlerden birinin miktarının değişmesi, pik potansiyelleri ayrılmış gibi görünen yükseltgenme piklerinin tümünün girişim etkisiyle akım ve potansiyellerinin değişmesine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada hazırlanan In3KGC elektrodun, AA ve DA’in redoks prob olarak kullanıldığı elektrokimyasal karakterizasyon çalışmasında, AA’in elektron transferini tamamen engellerken, DA’in yüzeyde bulunduğu düşünülen pinhollerden difüzyonla elektron transferine kısmen izin verdiği, aynı zamanda da 0-1000 mV arasında elektroinaktif olduğu tespit edilmişti. Bu veriler ışığında, yapılan deneylerle, DA ve AA’e ek olarak ÜA’in de bulunduğu ortamda In3KGC elektrodun, türlerin pik potansiyellerinin girişim etkisi giderilerek ayrılmasına olanak sağladığı ve türlerin derişim artışlarına duyarlılık gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.27. GC ve In3KGC yüzeylerde 5×10^{-5} M AA, DA ve ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 ortamının
A) 0-1000 mV aralığında,
B) 200-700 mV aralığında,
diferansiyel puls voltamogramları.



Şekil 6.28. GC ve In3KGC yüzeylerde 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında A) DA, B) ÜA' in diferansiyel puls voltamogramları.

Şekil 6.27'de AA, DA ve ÜA karışımını içeren çözelti ortamında GC ve In3KGC elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanıldığı iki durum için diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve kıyaslanmıştır. GC elektrotta, AA, DA ve ÜA yükseltgenme pik potansiyellerinin girişimi pik şekillerinden de belirgin şekilde anlaşılmıştır. Aynı çözelti ortamında, In3KGC çalışma elektrodu kullanıldığında ise, AA'in elektron transferinin tamamen engellenmesi sebebiyle yükseltgenme piki gözlenmemiş ve ÜA'in elektron transferi yavaşlayarak pik potansiyelleri daha pozitif değere kaymıştır. Sonuç olarak, AA'in DA yükseltgenme piki üzerindeki girişiminin giderildiği ve ÜA'in yükseltgenme pikinin pozitif değere kayması ile DA ve ÜA piklerinin GC elektroda göre belirgin şekilde ayrıldığı tespit edilmiştir. Şekil 6.28'de ise 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında GC ve In3KGC çalışma elektrotlarında DA ve ÜA için diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. ÜA' e ait yükseltgenme piki GC elektrotta 544,5 mV'ta gözlenirken In3KGC elektrotta ÜA'in elektron transferi yavaşlayarak yükseltgenme pik potansiyeli 20 mV pozitif değere kaymış ve 564,5 mV'ta gözlenmiştir. DA ise, GC elektrotta 457,8 mV değerinde yükseltgenme pikine sahipken, In3KGC elektrotta elektron transferi hızlanarak, yükseltgenme pik potansiyeli daha negatif değere kaymış ve 393,9 mV'ta gözlenmiştir.

Çizelge 6.4. GC ve In3KGC elektrotlarla DA ve ÜA için ilk gözlenen derişim ve akım değerleri.

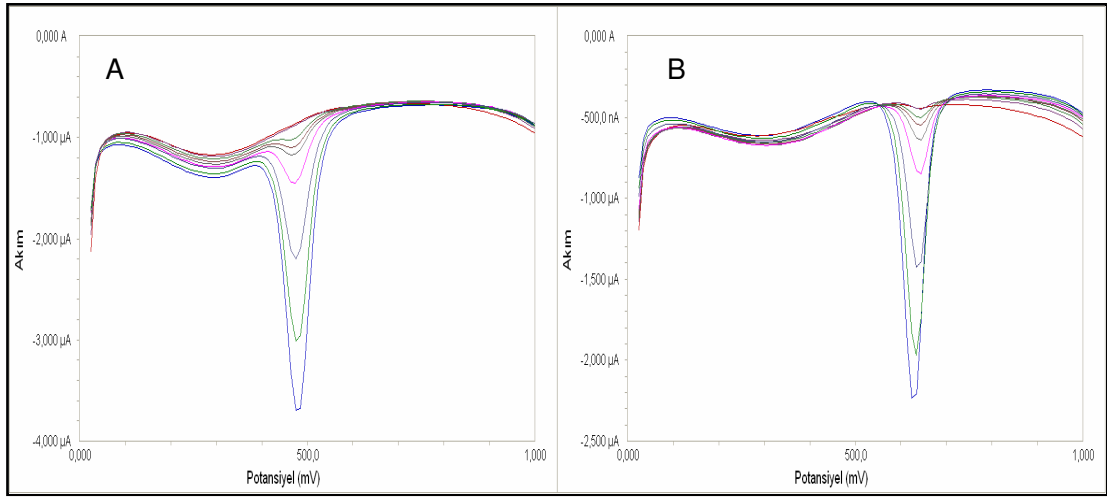
Elektrot	DA		ÜA	
	Derişim (μM)	Akım (μA)	Derişim (μM)	Akım (μA)
GC	4,9	0,033	4,9	0,089
In3KGC	7,9	0,039	9,9	0,063

Çizelge 6.4'te görüldüğü gibi hem DA hem de ÜA için, ilk gözlenen derişim değerleri GC için, In3KGC'nin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı duruma göre, daha düşük ve bu derişimlerde elde edilen akım değerleri ise GC elektrot için daha yüksektir. Bu durum, çözelti ortamında sadece DA veya sadece ÜA bulunduğu, yani türlerin birarada bulunmadığı ve de girişimin söz konusu olmadığı koşullarda söz konusudur. Aynı zamanda bu durum, voltamogramlardan da anlaşılabileceği gibi, hazırlanan modifiye yüzeyin türlere ait elektrokimyasal reaksiyonları katalizlemediğinin, diğer bir deyişle daha düşük derişimlerin tayinlerine olanak sağlayamayacağının, fakat girişim etkileri giderilebildiği takdirde GC elektrotta söz konusu olan girişim sıkıntısının kısmen azaltılabileceğinin ve türlere ait yükseltgenme piklerinin kantitatif tayinlerde doğrudan değerlendirilebileceğinin göstergesidir.

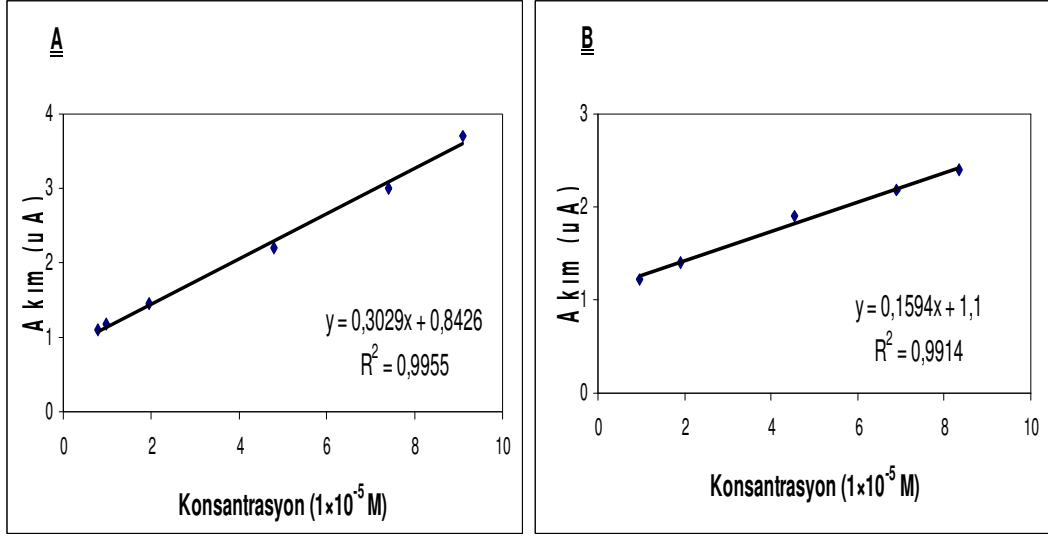
Bu çalışmada, In3KGC'nin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı koşullar için, 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında sadece DA ve ÜA türlerini, aynı zamanda da türlerin karışımlarını içeren çözelti ortamlarında diferansiyel puls voltamogramları incelenmiş ve kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır.

In3KGC elektrodun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı durumda çözelti ortamında sadece DA ve sadece ÜA bulunması halinde, türlerin çözelti ortamındaki çeşitli derişim değerleri için Şekil 6.29'da verilen diferansiyel puls voltamogramları ve Şekil 6.30'da verilen kalibrasyon grafikleri elde edilmektedir. Tüm karışım çalışmaları için, üst derişim sınırı, çözelti karışımında asidik çözelti ortamından

kaynaklanan etkileşimler sebebiyle renk değiştirme ve bozunmanın gözlemlendiği, 1×10^{-4} M olarak belirlenmiştir. Çalışmada öncelikle 10 mL 0,01 M H_2SO_4 ortamının 0-1000 mV arasında, yükseltgenme yönünde diferansiyel puls voltamogramı alınmış ve destek olarak kaydedilmiştir sonraki aşamada, destek elektrolit üzerine 1×10^{-3} M stok DA çözeltisinden eklemeler yapılarak aynı potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Aynı çalışma ÜA için de gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel puls voltamogramları, DA ve ÜA için çözelti ortamında türlerin derişim artışı ile gözlenen akım değerlerinin artış gösterdiğini ve Şekil 6.30'da görüldüğü gibi, çözelti ortamındaki DA ve ÜA derişimleri hacim düzeltmeleri gözönüne alınarak hesaplandığında, derişim-akım ilişkisinin doğrusal olduğunu göstermiştir.



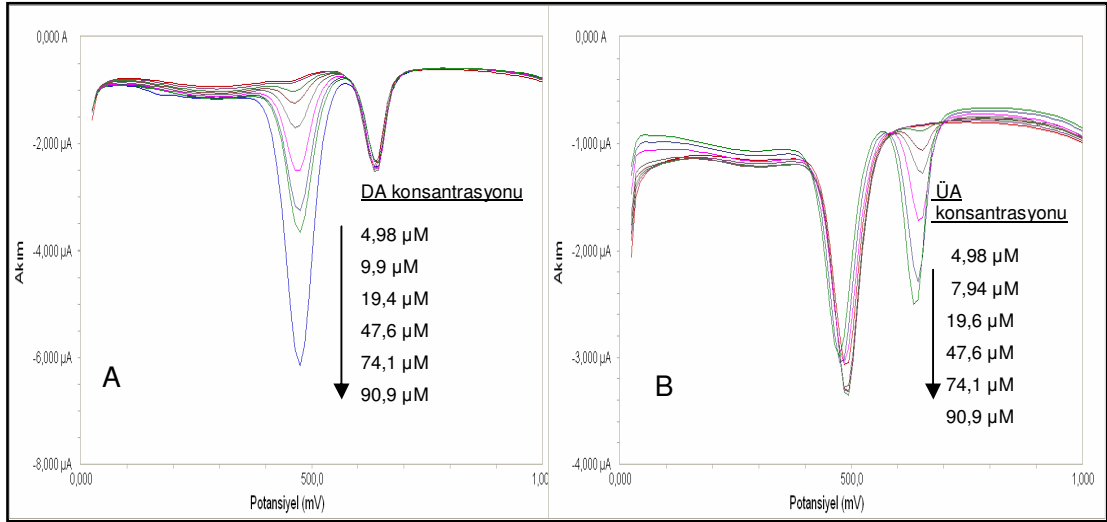
Şekil 6.29. In3KGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında A) DA ve B) ÜA eklemeleri ile elde edilen DPV voltamogramları.



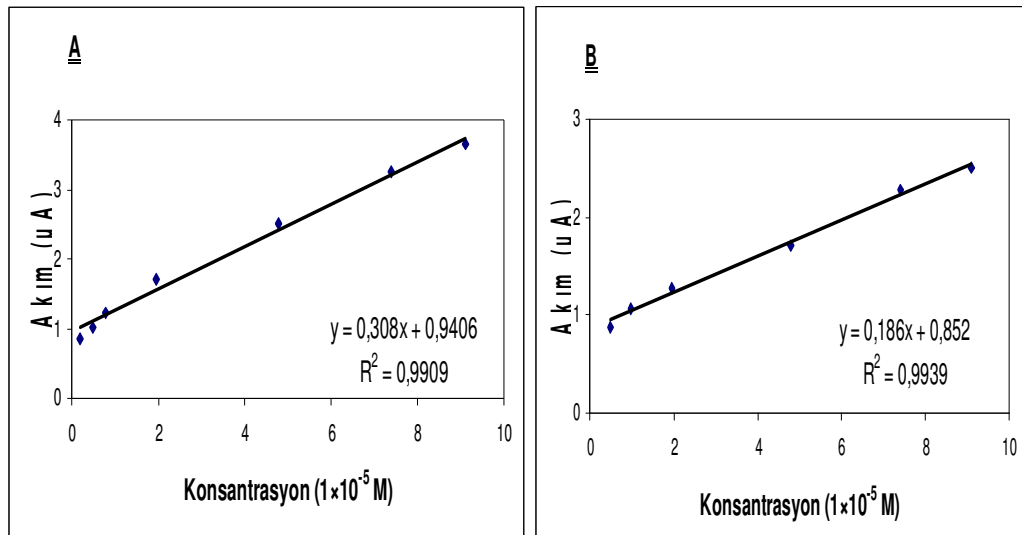
Şekil 6.30. In3KGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında A) DA ve B) ÜA eklemeleri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Çözelti ortamında, biyolojik sıvılarda olduğu şekilde, AA, DA ve ÜA'nin birlikte bulunduğu koşullarda, girişim etkisinin ne ölçüde giderilebildiğinin belirlenebilmesi geliştirilen yöntemin geçerliliğini belirlemek açısından önem taşımaktadır. Bu amaçla In3KGC ile AA, DA ve ÜA türlerini içeren çözelti ortamlarında konsantrasyon-akım ilişkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 1×10^{-4} M AA ve 1×10^{-4} M ÜA içeren 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit çözeltisine 1×10^{-3} M DA stok çözeltisinden standart eklemeler yapılmış ve 0-1000 mV arasında diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Benzer şekilde 1×10^{-4} M AA ve 1×10^{-4} M DA içeren 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit çözeltisine 1×10^{-3} M ÜA stok çözeltisinden standart eklemeler yapılmış ve 0-1000 mV arasında diferansiyel puls voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 6.31'de gösterilen voltamogram ve Şekil 6.32'de gösterilen kalibrasyon grafikleri ile, biyolojik sıvılardaki AA, DA ve ÜA türlerinin bulunma miktarlarına benzer sentetik çözelti ortamında diğer iki tür varlığında DA ve ÜA'nin tayininin mümkün olabileceği düşünülebilmektedir. Ayrıca In3KGC elektrot kullanıldığında, çözelti ortamında sadece DA ya da sadece ÜA'nin bulunduğu koşullar ile DA, AA ve ÜA karışımını içeren çözelti ortamında DA ve ÜA'nin konsantrasyon-akım ilişkisi kıyaslandığında, grafiklerin eğim değerlerinde belirgin bir farkın

olmaması akım değişiminin duyarlılığının çözelti ortamında diğer türün bulunması ile önemli ölçüde değişmediğinin göstergesidir.

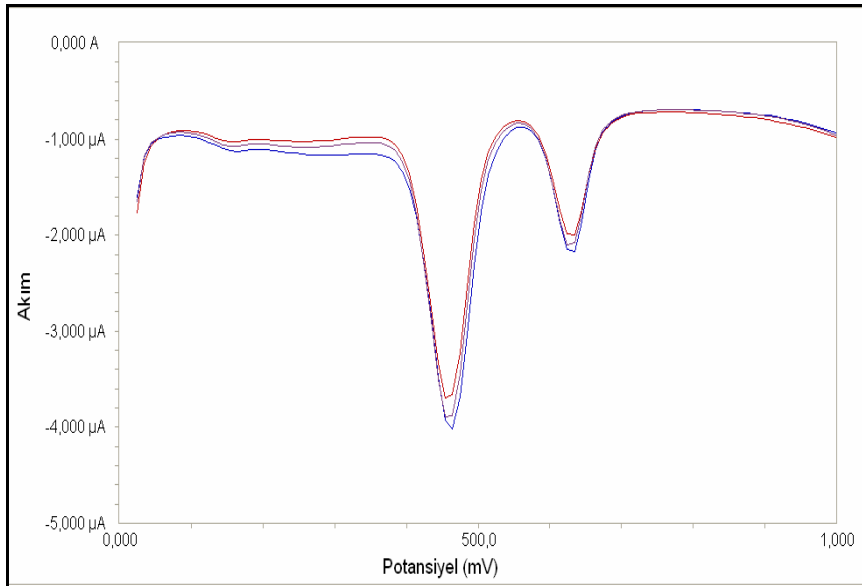


Şekil 6.31. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında
A) 1×10^{-4} M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri,
B) 1×10^{-4} M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri ile elde edilen DPV voltamogramları.



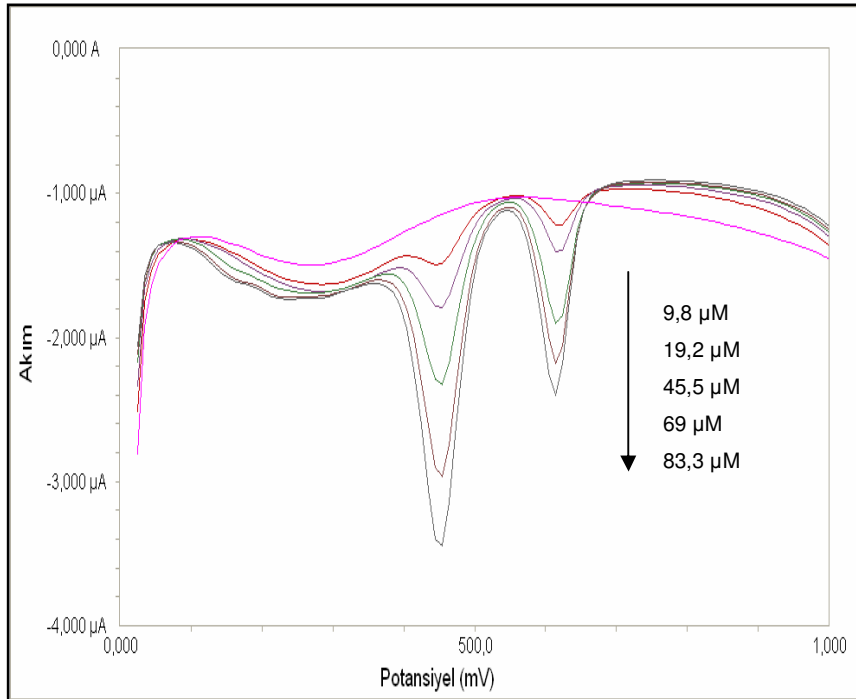
Şekil 6.32. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında
A) 1×10^{-4} M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri,
B) 1×10^{-4} M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.

In3KGC ile DA ve ÜA tayini üzerine AA girişiminin ne derecede giderilebildiğini tespit edebilmek amacıyla 1×10^{-4} M DA ve 1×10^{-4} M ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 çözelti ortamına 1×10^{-3} M AA stok çözeltisinden, çözelti ortamındaki AA derişimi 1×10^{-6} M, 1×10^{-5} M ve 1×10^{-4} M olacak şekilde, standart ilaveler yapılarak diferansiyel puls voltamogramı 0-1000 mV potansiyel aralığında elde edilmiştir. Şekil 6.33'te görüldüğü şekilde, GC elektrota kıyasla, In3KGC çalışma elektrodu kullanıldığında, AA derişiminin artışı ile DA ve ÜA türlerinin yükseltgenme pik akımlarındaki değişim, artık akım etkisi ve derişim değişimi de gözönüne alındığında yok denecek kadar azdır. Bu durum AA'nın, DA ve ÜA üzerindeki girişim etkisinin In3KGC elektrot ile neredeyse tamamen giderildiğini göstermiştir. GC elektrotta AA ilaveleri ile, DA'nın yükseltgenme pikinden önce gözlenen AA'nın yükseltgenme bölgesinde artışlar olmakla beraber özellikle DA'nın pik potansiyelinde ve pik akımında belirgin değişme gözlenmişti. In3KGC elektrot kullanıldığı durumda ise DA ve ÜA'nın pik potansiyellerinde değişim olmamış ve pik akımlarında ise çok düşük değişim gözlenmiştir.

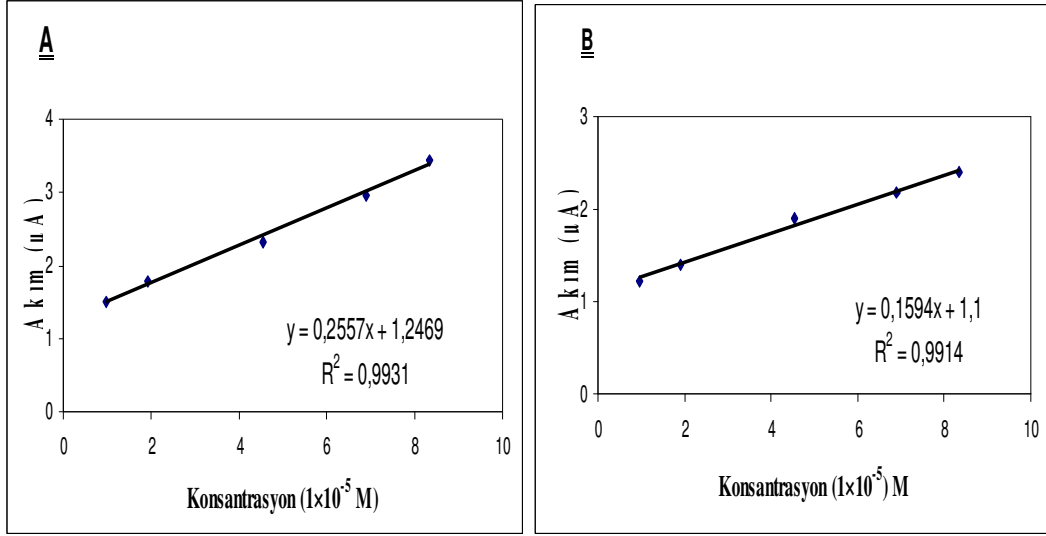


Şekil 6.33. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M DA ve 1×10^{-4} M ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 çözelti ortamına AA ilaveleri (çözelti ortamında AA derişimi 1×10^{-6} M, 1×10^{-5} M ve 1×10^{-4} M) ile elde edilen DPV voltamogramları.

Çalışmanın bir sonraki adımı olarak, çözelti ortamında AA varlığında, DA ve ÜA derişimlerinin aynı oranda değıştirilmesi ile DA ve ÜA'in birlikte tayininin mümkün olup olmadığı test edilmiştir. Bu amaçla 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 çözelti ortamına 1×10^{-3} M DA ve 1×10^{-3} M ÜA stok çözeltilerinden standart eklemeler yapılarak 0-1000 mV potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Şekil 6.34 ve Şekil 6.35'te görülebileceği şekilde AA varlığında DA ve ÜA'in derişimlerinin değışimi ile iki türe ait pik akımlarının doğrusal değışim gösterdiği belirlenmiştir. Aynı zamanda da, DA ve ÜA türlerinden birinin derişiminin sabit, diğerinin değışken olduğu çözelti ortamı ile kıyaslandığında, türlerin birlikte tayininde konsantrasyon-akım değışimi ilişkisinde ufak bir değışiklik olduğu ve DA ve ÜA için birlikte tayin çalışmasında çizilen grafiklerin eğim değerlerinde az da olsa bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum, birlikte tayin çalışmalarında akımın derişime duyarlılığında, nispeten düşüşün söz konusu olabileceğini göstermiştir.



Şekil 6.34. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleriyle elde edilen DPV voltamogramı.



Şekil 6.35. In3KGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleriyle elde edilen A)DA, B)ÜA kalibrasyon grafikleri.

Çalışmada, AA, DA ve ÜA karışımında, sabit AA ve DA yanında ÜA'ın; sabit AA ve ÜA yanında DA'ın miktarının In3KGC ile tayin edilebilmesinin mümkün olduğu görülmüş ve türlerin tayini için gözlenebilirlik sınırı (LOD) ile tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. In3KGC de AA ve ÜA yanında DA tayini için, akım değeri belirlenebilen en düşük DA derişimini içeren çözelti ortamında diferansiyel puls voltamogramı 8 kez alınarak LOD değeri $1,70 \times 10^{-6}$ mol/L, LOQ değeri ise $5,70 \times 10^{-6}$ mol/L olarak belirlenmiştir. AA ve DA yanında ÜA tayini için ise aynı şekilde LOD değeri $4,99 \times 10^{-6}$ mol/L, LOQ değeri ise $1,66 \times 10^{-5}$ mol/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmada, bir önceki aşamada incelenen AA, DA ve ÜA karışımlarını içeren çözelti ortamları için belirlenen akım-konsantrasyon ilişkilerinin sentetik numuneler için uygunluğu değerlendirilmiş ve 4 deney sonucu için %90 güven seviyesinde elde edilen veriler Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.5. In3KGC ile 1×10^{-4} M AA ve ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 sentetik numune çözeltisinde DA tayini (n=4)

Numune	Derişim (1×10^{-5} mol/L)		% Hata
	Eklenen	Bulunan $\pm t * s / \sqrt{n}$	
1	3	$3,18 \pm 0,11$	6,0
2	5	$4,60 \pm 0,17$	8,0
3	10	$10,50 \pm 2,20$	5,0

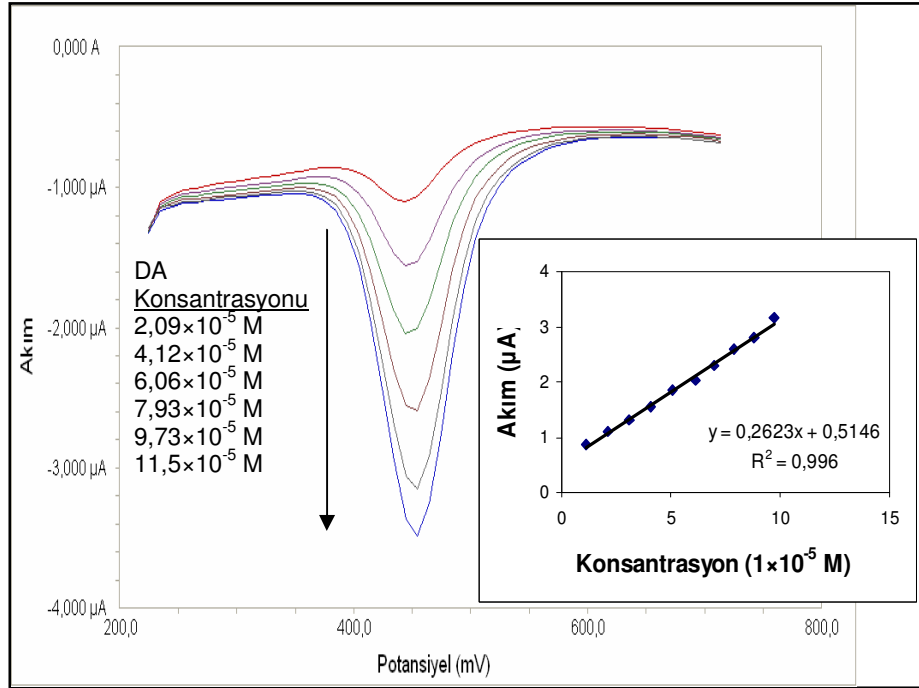
* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

Çizelge 6.6. In3KGC ile 1×10^{-4} M AA ve DA içeren 0,01 M H_2SO_4 sentetik numune çözeltisinde ÜA tayini (n=4)

Numune	Derişim (1×10^{-5} mol/L)		% Hata
	Eklenen	Bulunan $\pm t * s / \sqrt{n}$	
1	3	$3,08 \pm 0,36$	2,7
2	5	$5,33 \pm 0,11$	6,6
3	10	$10,10 \pm 0,30$	1,0

* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

DA tayini için geliştirilen yöntem, dopamin hidroklorür (40 mg/mL) içeren ticari serum formülasyonuna uygulandı. Öncelikle, serum formülasyonundan alınan 0,5 mL'lik kısmın 100 mL'ye saf su ile seyreltilmesi suretiyle $1,07 \times 10^{-3}$ M stok ilaç çözeltisi hazırlandı. Sonraki aşamada, stok ilaç çözeltisinden yapılan eklemelerle hazırlanan, $3,1 \times 10^{-5}$ M, $5,1 \times 10^{-5}$ M ve $8,8 \times 10^{-5}$ M dopamin hidroklorür serum içeren 10 mL 0,01 M H_2SO_4 destek çözeltilerinin voltamogramlarından elde edilen dopaminin yükseltgenme pikine ait akım değerleri, 1×10^{-3} M dopamin çözeltisinden 10 mL 0,01 M H_2SO_4 çözeltisine yapılan standart ilavelerle hazırlanmış olan kalibrasyon grafikleri kullanılarak değerlendirildi. Sonuçlar 4 deney tekrarı için %90 güven seviyesinde elde edildi.



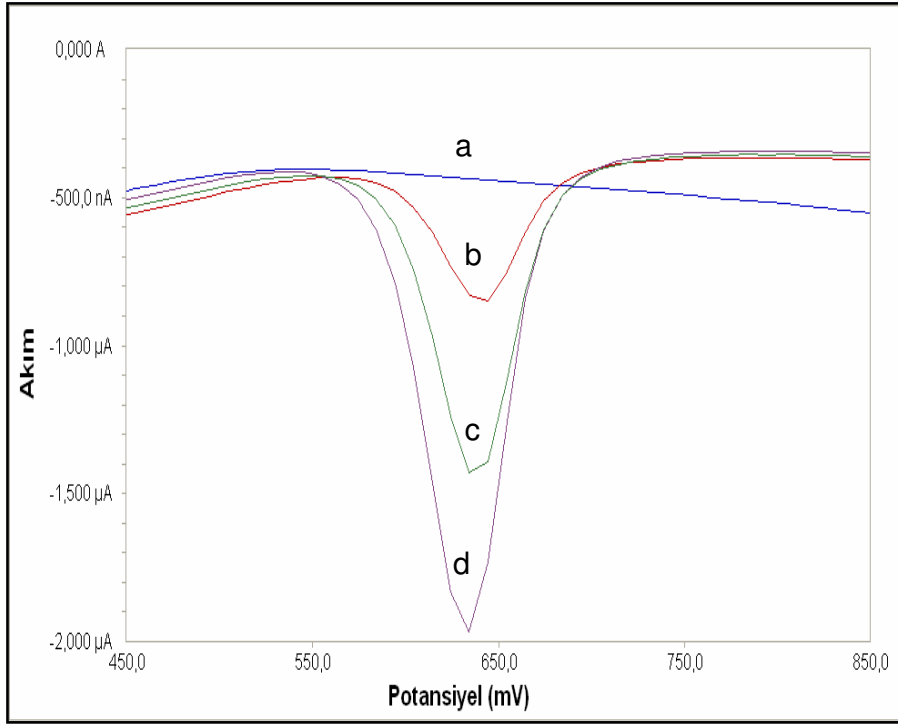
Şekil 6.36. In3KGC ile dopamin hidroklorür serum ticari formülasyonunda DA tayini için elde edilen kalibrasyon grafik ve voltamogramları.

Çizelge 6.7. In3KGC ile dopamin hidroklorür serum formülasyonunda DA tayini (n = 4).

Numune	Derişim (1×10^{-5} mol/L)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t * s / \sqrt{n}$	
1	3,1	$3,32 \pm 0,18$	7
2	5,1	$4,82 \pm 0,13$	5
3	8,8	$8,95 \pm 0,36$	2

* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

Sonraki aşamada, In3KGC elektrot ile geliştirilen yöntem, idrar numunesinde ÜA tayini için kullanılmıştır. Sağlıklı ve hasta yetişkin idrar numunelerinden alınan 1 mL'lik kısımlar destek elektrolit ortamına eklenmiş ve üzerlerine 1×10^{-3} M ÜA çözeltisinden standart eklemeler yapılarak idrar numunelerindeki ÜA miktarları ve hata değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar 4 deney tekrarı için %90 güven seviyesinde hesaplanmıştır.



Şekil 6.37. In3KGC ile idrar numunesinde ÜA miktar tayini.

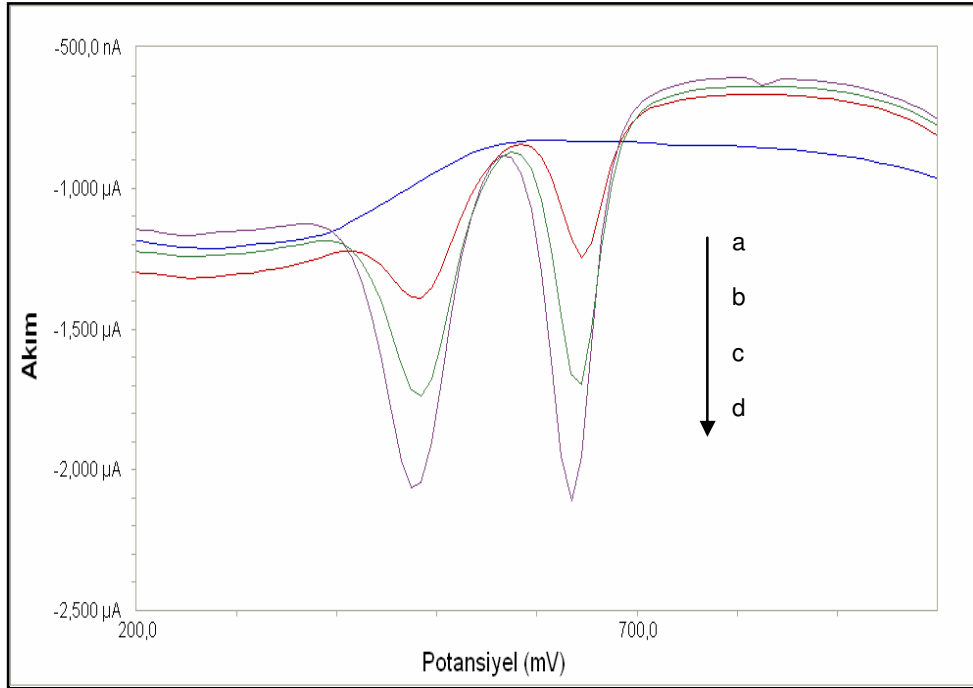
- a) 0,01 M H₂SO₄
- b) a + 1 mL idrar numunesi
- c) b + 0,3 mL 1×10⁻³ M ÜA çözeltisi
- d) c + 0,3 mL 1×10⁻³ M ÜA çözeltisi

Çizelge 6.8. In3KGC ile idrar numunesinde ÜA tayini(n = 4).

Numune	Derişim (mg/100 mL)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t^* s / \sqrt{n}$	
Sağlıklı yetişkin	3,8	3,94 $\pm$ 0,27	4
Hasta yetişkin	15,4	15,56 $\pm$ 0,56	1

* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

Bir diğer çalışmada, ÜA içerdiği bilinen idrar numunesine DA serum çözeltisinden ekleme yapılarak DA ve ÜA'in birarada bulunduğu gerçek numune ortamında tayinleri hedeflendi. 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamına 1 mL idrar numunesi ve 0,2 mL 1,07×10⁻³ M DA stok serum çözeltisinden ekleme yapıldı ve sonrasında DA ve ÜA'in 1×10⁻³ M'lık stok çözeltilerinden standart eklemeler yapılarak destek ortamına eklenen idrar ve serumdaki ÜA ve DA miktarları ve hata değerleri hesaplandı.



Şekil. 6.38. In3KGC ile idrar ve serumda DA-ÜA'nin birlikte tayini.

a) 0,01 M H₂SO₄

b) a + 1 mL idrar numunesi + 0,2 mL $1,07 \times 10^{-3}$ M DA serum

c) b + 0,3 mL 1×10^{-3} M ÜA çözeltisi + 0,3 mL 1×10^{-3} M DA çözeltisi

d) c + 0,3 mL 1×10^{-3} M ÜA çözeltisi + 0,3 mL 1×10^{-3} M DA çözeltisi

Çizelge 6.9. In3KGC ile serum içeren idrar numunesinde DA ve ÜA tayini(n = 4).

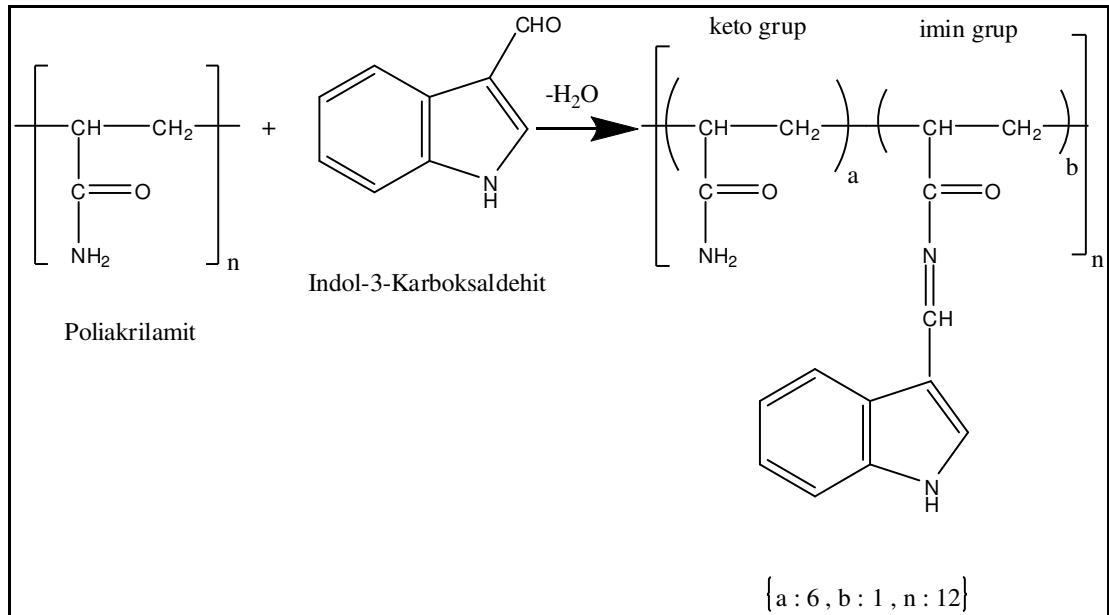
Numune	Değişim (mg/100 mL)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t * s / \sqrt{n}$	
ÜA	3,8	$3,88 \pm 0,77$	2
DA	4,0	$3,87 \pm 0,43$	3

* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

6.3. PAISBGC Modifiye Yüzeyin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Analitik Çalışmalara Uygulanması

6.3.1. PAISBGC modifiye yüzeyin hazırlanması

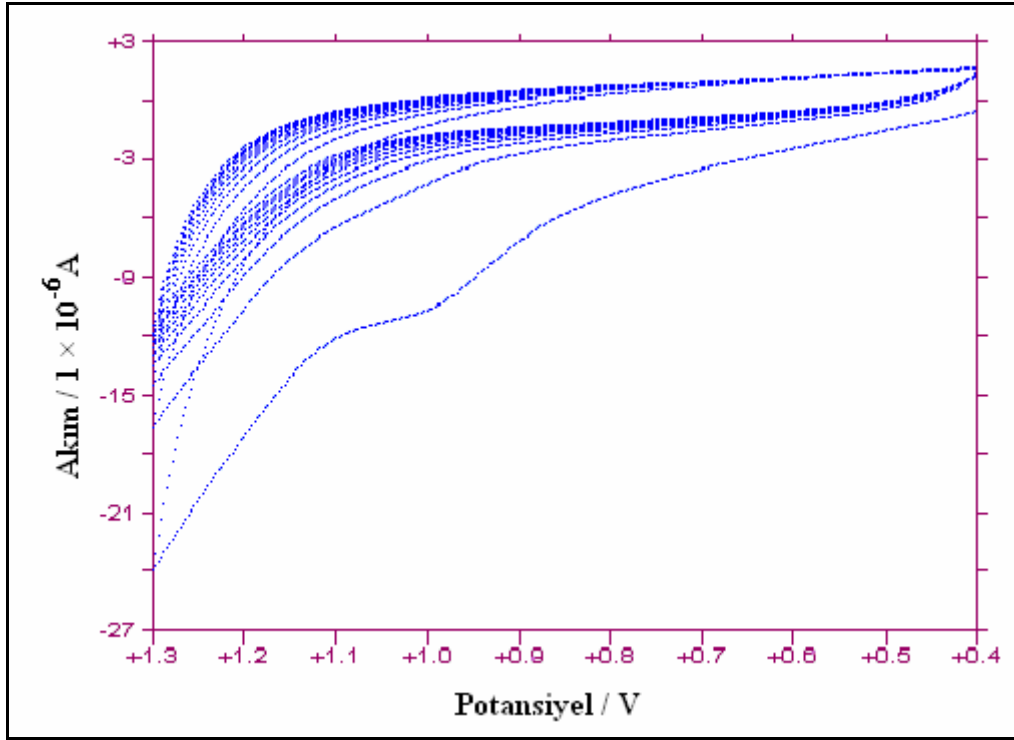
Poliakrilamit-indol-3-karboksaldehit polimerik schiff bazı (PAISB) sentez reaksiyonu Şekil 6.39’da görüldüğü gibidir. Poliakrilamit polimeri ile indol-3-karboksaldehit molekülünün kondenzasyon reaksiyonu sonucu, 1 mol su açığa çıkmasıyla, PAISB sentezlenmektedir. PAISB polimerik schiff bazı yapısında, 6 birim keto ve bir birim imin yapısı içeren ünite, bir zincir boyunca 12 kez kendisini tekrar etmektedir.



Şekil 6.39. PAISB polimerik schiff bazı sentez reaksiyonu.

Bu çalışmada, PAISB polimerik schiff bazının GC yüzeyine modifikasyonu hedeflenmiştir. PAISB’nin suda çözünebilme avantajı kullanılarak, modifikasyonun sulu ortamda yapılması, schiff bazı yapısını koruyabilmek amacıyla çok asidik ve çok bazik ortamlardan kaçınılması uygun görülmüştür. 0,1 M KCl ortamında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroda karşı dönüşümlü voltametri tekniğiyle yapılan modifikasyon çalışmasında, uç grup olan indolün polimerizasyonunda yükseltgenme

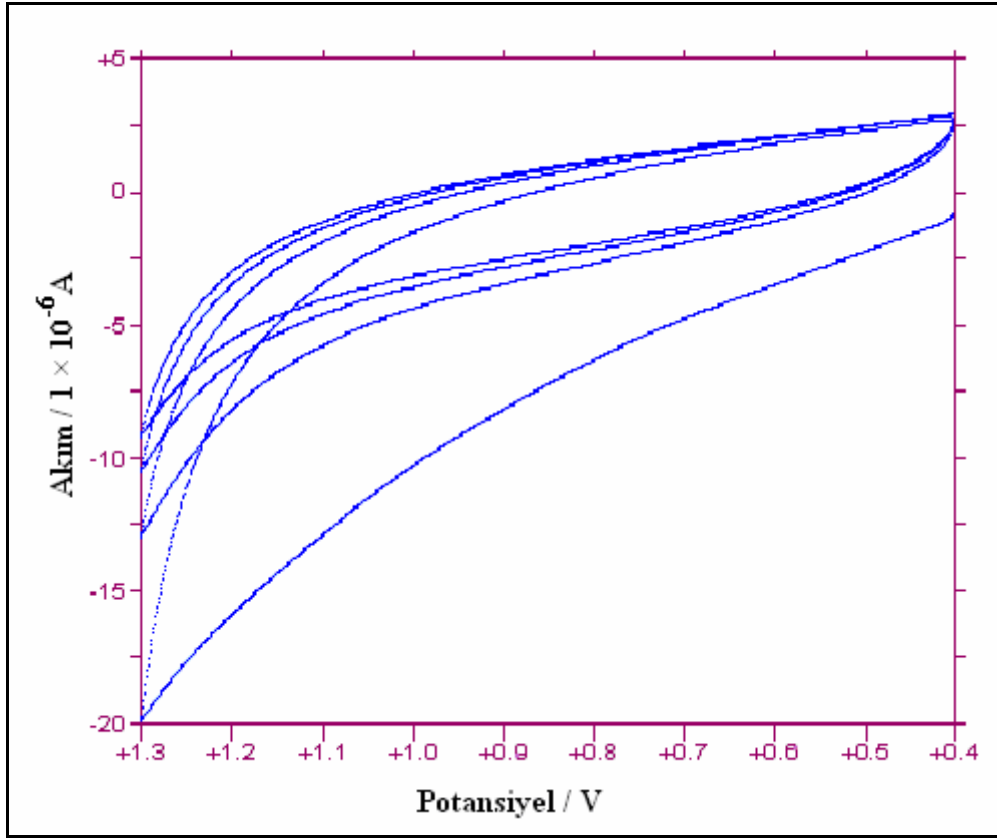
yönündeki taramaların etkili olması değerlendirilerek, pozitif bölge çalışma aralığında yükseltgenme yönündeki potansiyel taramaları kullanılmıştır.



Şekil 6.40. PAISB'nin 0,1 M KCl çözeltisinde GC elektrot yüzeyine modifikasyon voltamogramı (Ag/AgCl(s)/KCl_(doy)'a karşı $v = 200\text{mV/s}$ vs.).

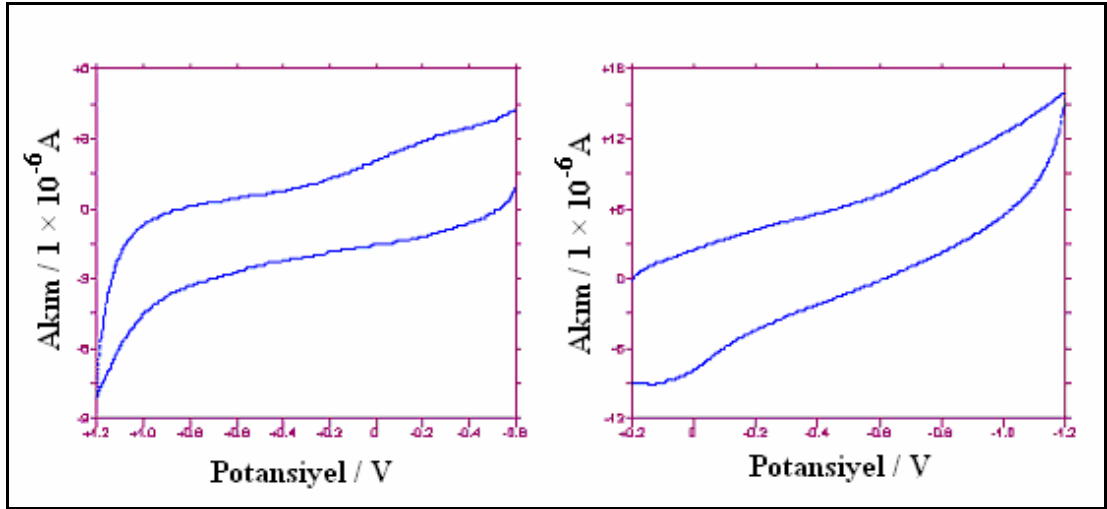
Şekil 6.40'ta PAISB'nin 0,1 M KCl ortamında modifikasyon voltamogramı görülmektedir. Yükseltgenme yönünde 400-1300 mV potansiyel aralıklarında yapılan çok çevrimli dönüşümlü voltametri çalışmasında 980 mV potansiyel değerinde ilk çevrimde polimerik schiff bazına ait yükseltgenme piki görülmüştür. Sonraki döngülerde ise pik akımı değerleri muhtemelen GC elektrot yüzeyinin polimerik schiff bazı ile kaplanarak pasifleşmesi sebebiyle gittikçe azalmıştır. İlk çevrimde elektrot yüzeyinin büyük bir kısmı film ile kaplanarak sonraki çevrimlerde yüzeyde olması muhtemel pinholler dolmuştur.

Modifikasyon voltamogramından, PAISB'nin GC elektrot yüzeyine modifiye olduğu düşünülmüş, sonraki aşamada modifiye yüzey elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleriyle değerlendirilmiştir.

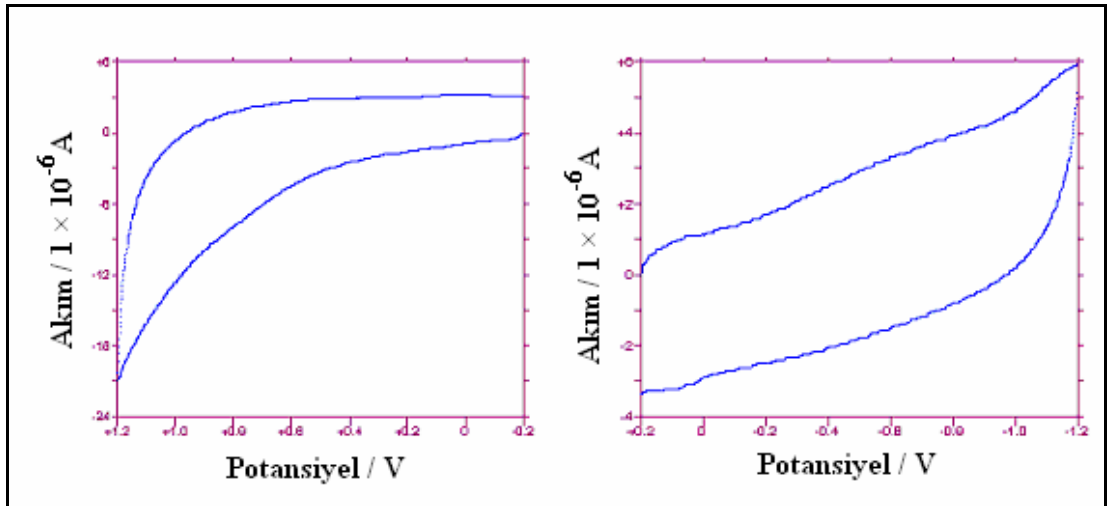


Şekil 6.41. GC elektrodun 0,1 M KCl çözeltisinde çok çevrimli CV voltamogramı (Ag/AgCl(s)/KCl_(doy)'a karşı $v = 200\text{mV/s}$).

GC elektrot, tüm deney koşulları aynı olmak kaydıyla, PAISB içermeyen 0,1 M KCl çözeltisinde, aynı potansiyel aralığında çok çevrimli CV taramasına maruz bırakıldığında (Şekil 6.41), 980 mV'taki yükseltgenme pikinin gözlenmemesi, modifikasyon voltamogramında gözlenen pikin polimerik schiff bazına ait elektrokimyasal reaksiyonu ifade ettiğini kanıtlanmıştır.



Şekil 6.42. PAISBGC yüzeyin 0,1 M KCl çözeltisinde yüzey voltamogramları. (Ag/AgCl(s)/KCl_(doy)'a karşı $v = 200\text{mV/s}$).



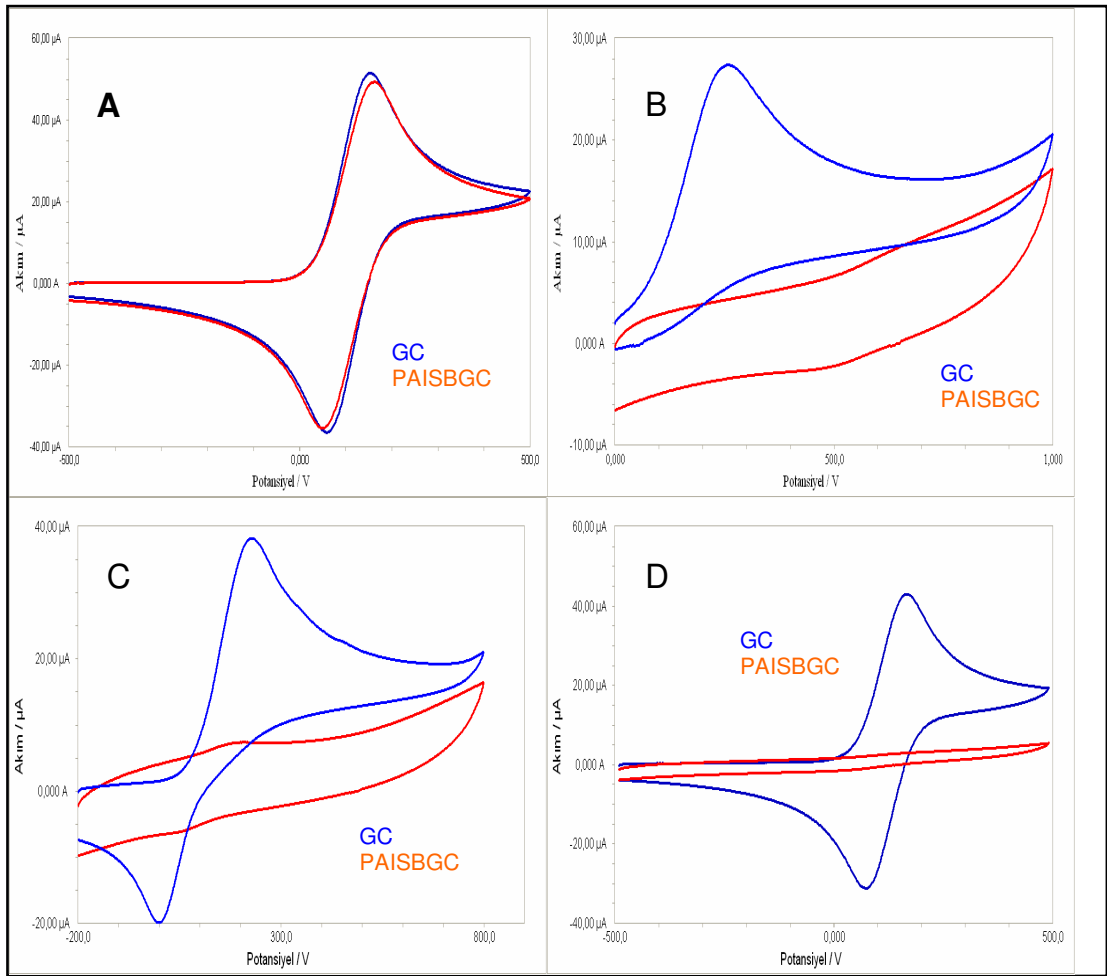
Şekil 6.43. PAISBGC yüzeyin 0,05 M TBATFB içeren asetonitril ortamındaki voltamogramı. (Ag/Ag⁺'a karşı $v = 200\text{mV/s}$).

Hazırlanan modifiye yüzeyin, elektroaktif olup olmadığını anlamak için sulu ve susuz destek elektrolit ortamlarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 6.42, Şekil 6.43). Voltamogramlarda, elektrot yüzeyindeki polimerik filme ait herhangi bir elektrokimyasal davranış gözlenmemiştir. 0,0 V civarında çözelti ortamındaki uzaklaştırılamamış olan O₂'e ait indirgenme pikinin gözlenmesi, elektrot yüzeyinin iletken olduğunu, fakat filme ait herhangi bir indirgenme ya da

yükseltgenme pikinin olmayışı hazırlanan yüzeyin elektroaktif olmadığını göstermiştir.

6.3.2. PAISBGC yüzeyin elektrokimyasal tekniklerle karakterizasyonu

Redoks proplar ve CV tekniği kullanılarak karakterizasyon



Şekil 6.44. PAISBGC ve GC yüzeylerin

- A) 1×10^{-3} M ferrosenin 0,05 M TBATFB içeren asetonitrildeki çözeltisinde,
- B) 1×10^{-3} M askorbik asidin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde,
- C) 1×10^{-3} M dopaminin 1×10^{-3} M H_2SO_4 'teki çözeltisinde,
- D) 1×10^{-3} M ferrisiyanürün 0,1 M KCl'deki çözeltisinde, dönüşümlü voltamogramları.

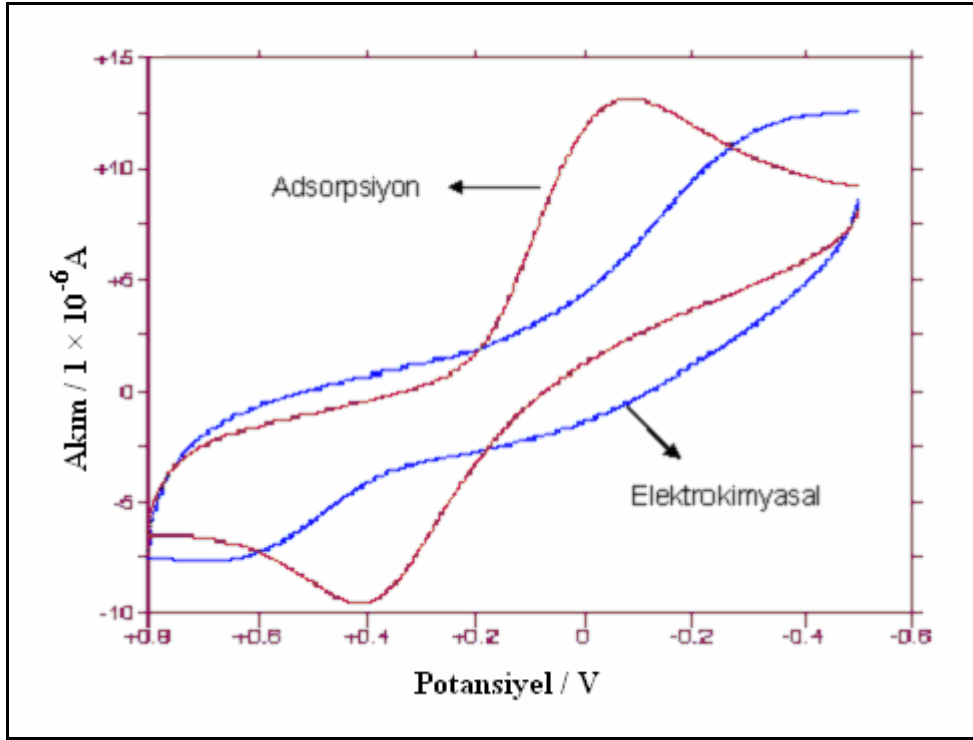
Şekil 6.44'te ferrosen, ferrisiyanür, dopamin ve askorbik asit redoks problemlerin GC ve PAISBGC elektrotlardaki elektrokimyasal davranışları gösterilmiştir. Redoks problemler yalın elektrot yüzeylerinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip, genelde tersinir karakterde türlerdir. Yalın elektrot yüzeyi üzeri bir film ile kaplandığı zaman redoks problemlerin elektron transfer hızlarındaki değişim, bize yüzeyin modifikasyonu, ya da yüzeydeki filmin bazı özellikleri hakkında bilgi verebilir. PAISBGC yüzeyin elektrokimyasal karakterizasyon aşamasında, redoks problemler ile yapılan çalışmalarda, ferrisiyanür ve askorbik asit türlerinin GC elektrotta gözlenen elektrokimyasal davranışları, PAISBGC yüzeyde tamamen bloke olmuştur. Başka bir deyişle, GC yüzeyde yükseltgenme piki olarak gözlenen askorbik asite ait elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonu elektron transferi PAISBGC yüzeyde tamamen engellenmiştir. Aynı şekilde ferrisiyanür redoks probu için söz konusu olan, GC elektrotta gözlenen Fe^{3+}/Fe^{2+} redoks çiftinin tersinir indirgenme/yükseltgenme reaksiyonuna ait elektron transferleri PAISBGC yüzeyde tamamen engellenmiştir. Ferrosen redoks probu ile yapılan çalışmada, ferrosene ait elektrokimyasal reaksiyonun GC yüzeyi ile PAISBGC yüzeyinde aynı elektron transfer kinetiğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, PAISBGC yüzeyin bazı türler için seçici olabileceğini, yüzeyde elektron transfer hızlarının farklılığından faydalanılarak sensör uygulamasının geliştirilebileceğini göstermiştir. Dopamin redoks probu ile yapılan çalışmada, dopaminin PAISBGC yüzeyde bir miktar indirgenip yükseltgenebildiğini göstermiştir. Dopamin, elektrokimyasal karakterizasyon aşamasında kullanılan özel bir moleküldür. Yalın elektrot yüzeylerinde çok hızlı tersinir elektron transfer kinetiğine sahip olmasının yanı sıra yüzeyde herhangi bir kirlilik söz konusu olduğunda elektron transferi tamamen bloke olabilir. Bu yüzden yüzey modifikasyon çalışmalarında yüzey modifiye olmuş mu sorusunun cevabı için dopamin redoks proba genellikle başvurulur. Bizim çalışmamızda, Dopaminin elektron transferinin GC yüzeyden farklı olarak PAISBGC yüzeyde büyük bir oranda engellendiği, fakat yüzeyde bulunması muhtemel pinhollerden difüzlenererek elektrot yüzeyinde indirgenip/yükseltgenebildiği gözlenmiştir. PAISBGC yüzeyin, 0-1000 mV aralığında elektroaktif özellikte olmaması, dopaminin elektron transferine kısmen izin vererek, askorbik asidin elektron transferini tamamen engellemesi bu

yüzeyin, biyolojik sıvılarda elektrokimyasal çalışmalarda girişimi önemli bir problem olan bu iki türün tayinine olanak sağlayabileceğini düşündürmüştür.

Redoks problemler ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları, başlangıç olarak, GC elektrodun PAISB polimerik türü ile modifiye olduğunu göstermiş, aynı zamanda da farklı redoks problemlerin PAISBGC yüzeyinde farklı elektrokimyasal kinetiklere sahip olması hazırlanan yüzeyin uygulama alanı açısından fikirler vermiştir.

Elektrot yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan malzemenin polimerik karakterde olması sebebiyle yüzeye tutunmada adsorpsiyon etkisi kaçınılmazdır. Fakat PAISB'nin yüzeye tutunmasında sadece adsorpsiyon mu etkilidir yoksa yüzeye tutunma elektrokimyasal etkilerle mi gerçekleşmiştir sorularının cevabı için yaptığımız deneme Şekil 6.45'te gösterildiği gibi malzemenin yüzeye modifikasyonunda elektrokimyasal kuvvetlerin etkisi olduğunu göstermiştir.

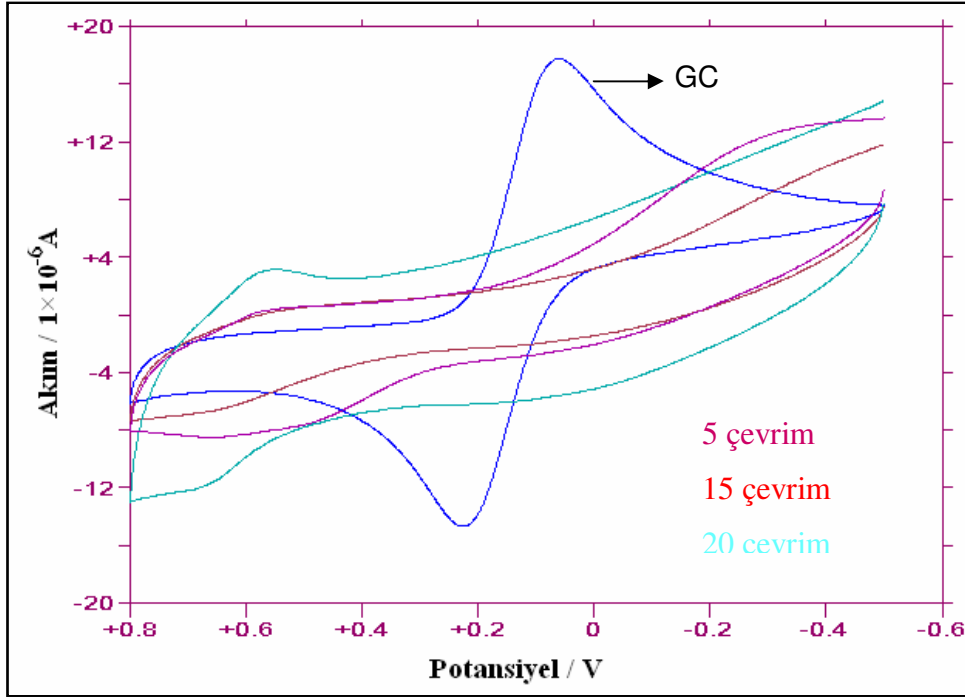
Bu çalışma için, zımparalanıp parlatılmış temiz bir GC elektrot 0,1 M KCl çözeltisinde pozitif yönde taramaya maruz bırakılarak elektrot yüzeyi modifikasyon ile aynı koşullarda aktifleştirilmiş, sonrasında $5,0 \times 10^{-4}$ M PAISB içeren 0,1 M KCl çözeltisinde 3 saat boyunca bekletilmiştir. Diğer bir GC elektrot ise elektrokimyasal olarak 0-1300 mV potansiyel aralığında çok çevrimli potansiyel taramalarına maruz bırakılarak modifiye edilmiştir. İki yüzeyde ferrisiyanür redoks probleminin davranışı incelendiğinde, adsorpsiyonun beklenildiği gibi söz konusu olduğu, fakat asıl yüzeye tutunmanın elektrokimyasal etkilerle gerçekleştiği gözlenmiştir. Üç saatlik bir çalışma sonrasında bile adsorpsiyon etkisi ferrisiyanürün elektron transferini tamamen engelleyebilecek miktarda değildir. Dolayısıyla elektrokimyasal bir modifikasyon işleminde elektrodun hücrede bekleme süresinde adsorpsiyon etkisinin oldukça düşük olacağı düşünülebilir.



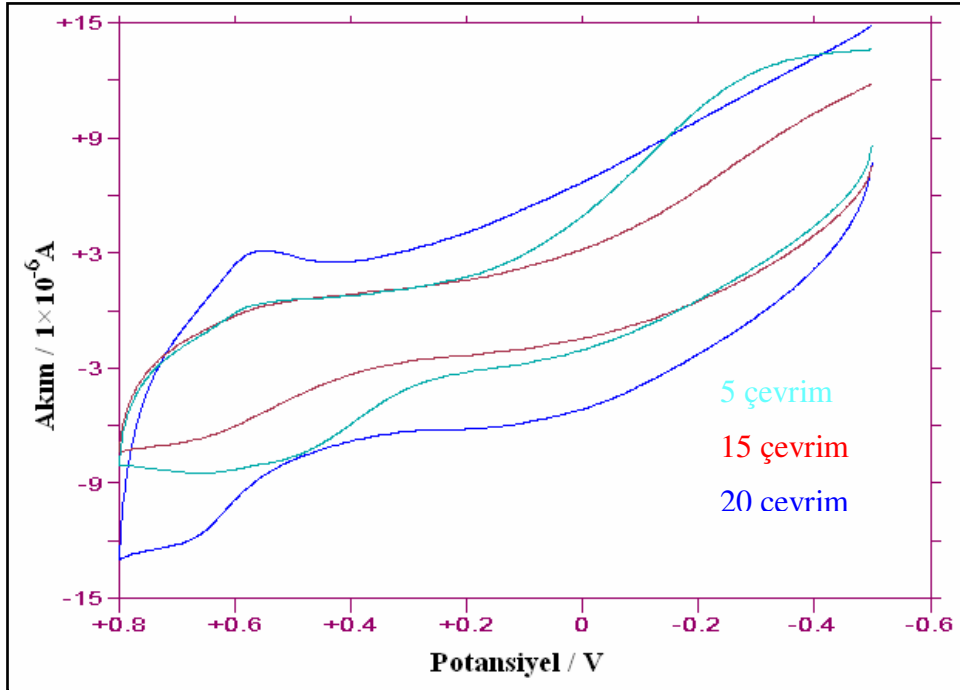
Şekil 6.45. PAISBGC yüzeyin hazırlanmasında adsorpsiyon ve elektrokimyasal kuvvetlerin etkisinin ferrisianür redoks probu ile testi.

PAISBGC yüzeyin hazırlanmasında, modifikasyon esnasında dönüşümlü voltametrde çevrim sayısının etkisi, en uygun parameterlerin belirlenmesi amacıyla incelenmiş, farklı çevrimlerle modifiye edilen yüzeyler üzerinde ferrisianür redoks probun davranışı incelenmiştir. Şekil 6.46 ve Şekil 6.47’de görüldüğü gibi 15 çevrimle hazırlanan modifiye yüzey, ferrisianürün elektron transferini tamamen bloke etmiş ve en düşük kapasitif akım değerini göstermiştir. Modifikasyonda, ilk çevrimde elektrot yüzeyinin büyük bir kısmının modifiye olduğu, sonraki çevrimlerde ise yüzeydeki boşlukların dolduğu daha önceki kısımlarda belirtilmişti. Dolayısıyla sonuçlar, 5 çevrimli dönüşümlü voltametri çalışmasının elektrot yüzeyinin modifikasyonunda yeterli olmadığını göstermiştir. Çevrim sayısının gereğinden fazla olması, özellikle de yükseltgenme yönünde yapılan çalışmalarda, yüzeye tutturulan malzemenin sıyrılmasına sebep olabilmektedir. Bizim çalışma sonuçlarımızda da, Şekil 6.47’de gösterildiği gibi, 20 çevrimli dönüşümlü voltametri çalışması ile hazırlanan modifiye yüzeyin ferrisianürün elektron transferine 15 çevrimle hazırlanan modifiye yüzeyden daha fazla izin verdiği görülmüştür. Bu

durum 15 çevrimden sonraki çevrimlerde yüzeyden bir miktar sıyrılmanın söz konusu olduğunu göstermiştir. Bu aşamadan sonraki, tüm PAISBGC yüzey hazırlama çalışmaları 15 çevrimli dönüşümlü voltametri çalışması ile yapılmıştır.

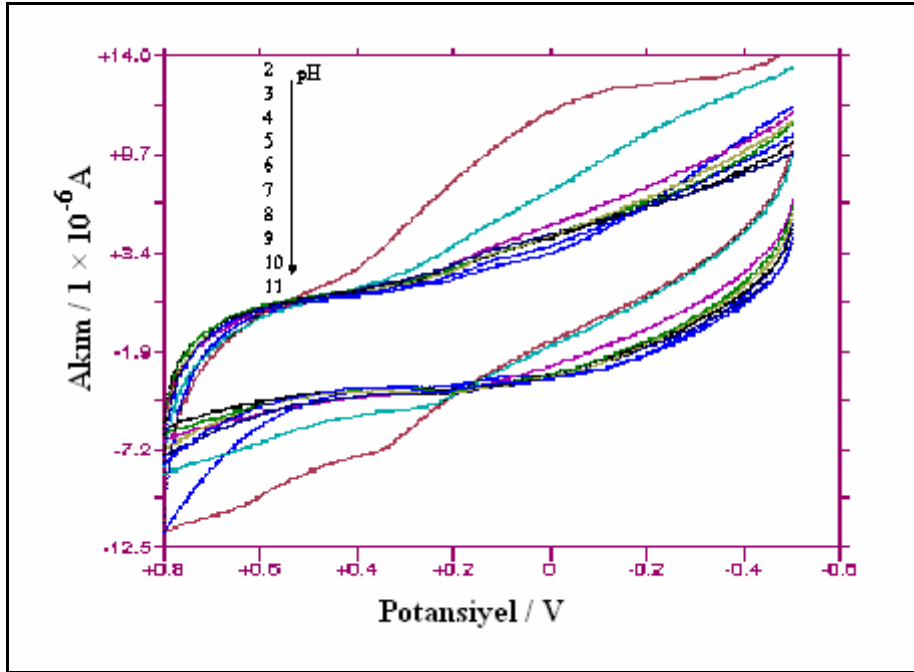


Şekil 6.46. GC ve farklı çevrimlerle hazırlanan PAISBGC yüzeylerinde ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışının gösterimi.



Şekil 6.47. Farklı çevrimlerle hazırlanan PAISBGC yüzeylerinde ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışlarının kıyaslanması.

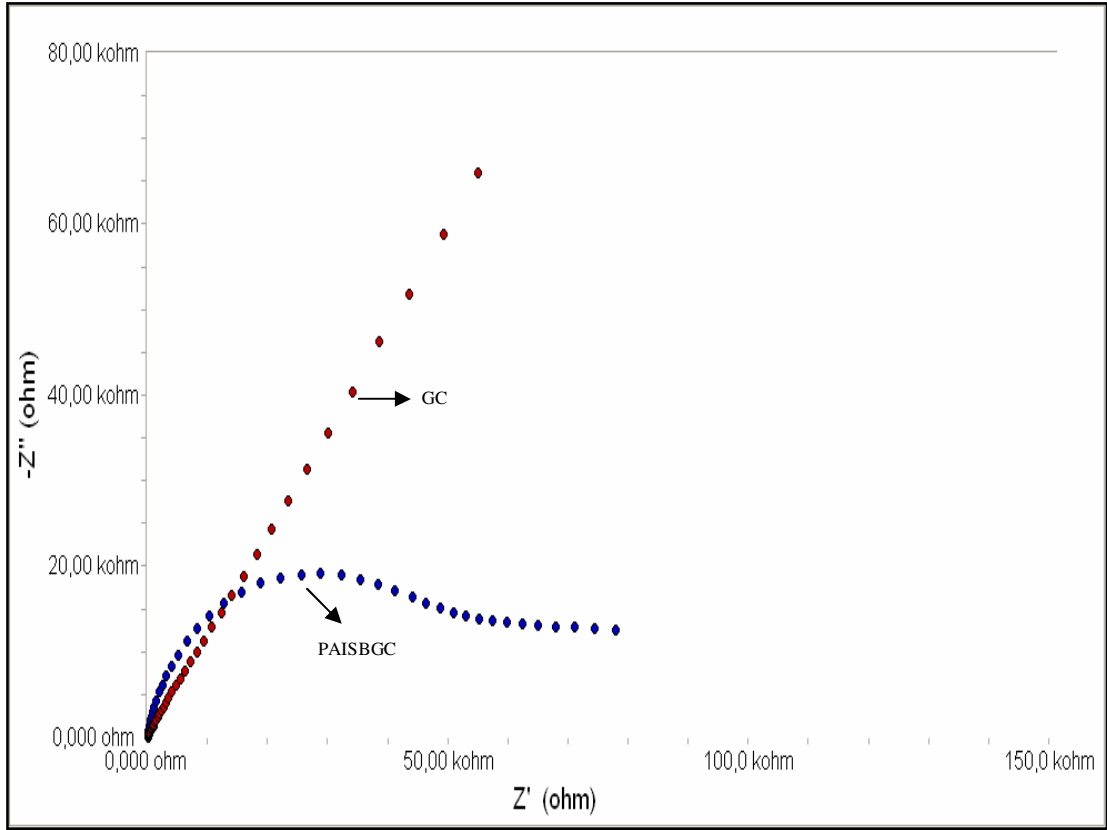
PAISBGC yüzey üzerine, çözelti ortamının pH'sının etkisini incelemek amacıyla, PAISBGC yüzeylerde, pH 2-11 aralığında BR tampon çözelti ortamlarında hazırlanan 1×10^{-3} M ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. pH 2 ortamında, yani çok düşük pH değerlerinde yüzeydeki schiff bazı yapısının bir miktar deformasyona uğraması ile düşük oranda elektron transfer reaksiyonunun gerçekleşmesi söz konusudur. Bunun dışında tüm pH ortamlarında, PAISBGC yüzeyde, ferrisiyanürün elektron transferinin neredeyse tamamen bloke olduğu gözlenmiştir. Bu durum, PAISBGC yüzeyde, elektrokimyasal yöntemlerle belirlenebilen, pH'ya duyarlı grup yada grupların bulunmadığını göstermiştir.



Şekil 6.48. PAISBGC yüzeyde pH 2-11 aralığında BR tampon ortamlarında hazırlanan 1×10^{-3} M ferrisiyanür redoks probun elektrokimyasal davranışı. (Ag/AgCl(s)/KCl_(doy)'a karşı $v=100\text{mV/s}$).

EIS tekniği ile karakterizasyon

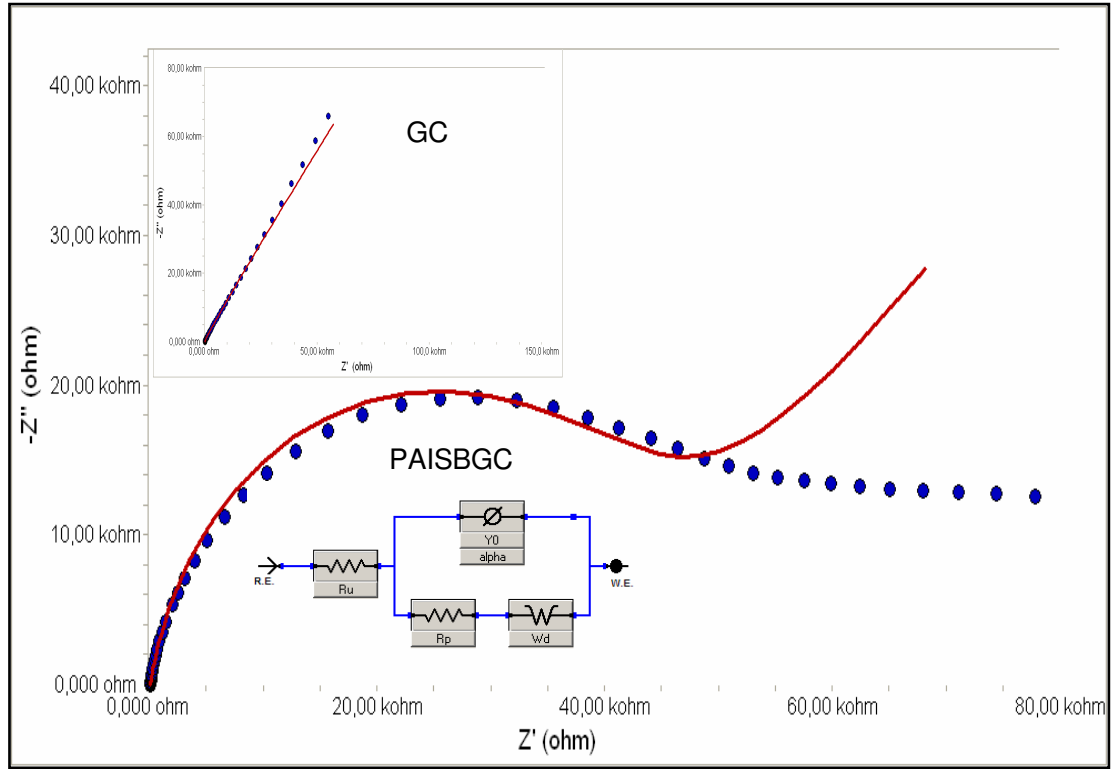
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarında, 0,1 M KCl'de hazırlanan $1,0 \times 10^{-3}$ M potasyum ferrisiyanür ve $1,0 \times 10^{-3}$ M potasyum ferrosiyanür çözeltileri karışımında öncelikle CV ile redoks probun denge potansiyeli belirlenmiş ve bu potansiyel EIS ölçümleri esnasında sisteme uygulanacak olan sabit doğru akım potansiyeli olarak seçilmiştir (170 mV). Deneyler, 0,05 Hz ile 300 kHz frekans aralığında yapılmıştır. GC elektrot ve PAISBGC elektrot ile $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist grafikleri Şekil 6.49'da görüldüğü şekilde elde edilmiştir. PAISBGC yüzeyde GC'den farklı olarak, düşük frekans bölgelerinde etkisini kaybederek difüzyon eğilimi gösteren, warburg eşdeğer devre modeli ile uyumlu, 40,03 kohm büyüklüğünde bir yük transfer direnci oluşumu gözlenmiştir. GC elektrotta da yüksek frekans bölgelerinde etkili olan düşük değerlerde yük transfer direnci mevcuttur.



Şekil 6.49. GC ve PAISBGC elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist grafikleri.

Elde edilen GC ve PAISBGC elektrotlara ait nyquist diyagramlarının warburg eşdeğer devre modeline göre simülasyonu yapılmış ve devre elemanlarının değerleri teorik olarak belirlenmiştir.

EIS çalışmaları ile yalın elektrot ve modifiye elektrot yük transfer dirençleri değerlendirilerek yüzeyin kaplanma oranını daha önce de belirtildiği gibi $\theta = 1 - Rct_{GC} / Rct_{MGC}$ eşitliği ile belirleyebilmek mümkün olabilmektedir. Burada θ yüzey kaplanma oranını gösterirken, Rct_{GC} ve Rct_{MGC} sırasıyla GC elektrot ve modifiye elektrot için simülasyon çalışmaları sonrasında teorik olarak belirlenen yük transfer dirençleridir.



Şekil 6.50. GC ve PAISBGC elektrotların $1,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde nyquist diyagramları, eşdeğer devre modeli ve simülasyonları

Çizelge 6.10. GC ve PAISBGC yüzeylerinin eşdeğer devre elemanları teorik değerleri.

Eşdeğer Devre Elemanları	GC	PAISBGC
R_u (ohm)	113,6	108,7
Y_0 (μS)	4,550	2,107
Alpha	0,802	0,867
W_d (μS)	18,86	38,24
R_p (kohm)	2,349	40,03

Çizelge 6.10'da da verilen yük transfer direnci değerleri belirtilen eşitlik ile değerlendirildiğinde PAISBGC yüzeyin yüzey kaplanma oranı %94,6 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, CV yöntemiyle redoks probalar kullanılarak yapılmış olan elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarıyla uyumlu olarak modifiye yüzeyde pinhollerin varlığını desteklemiştir.

6.3.3. PAISBGC modifiye yüzeyin spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu

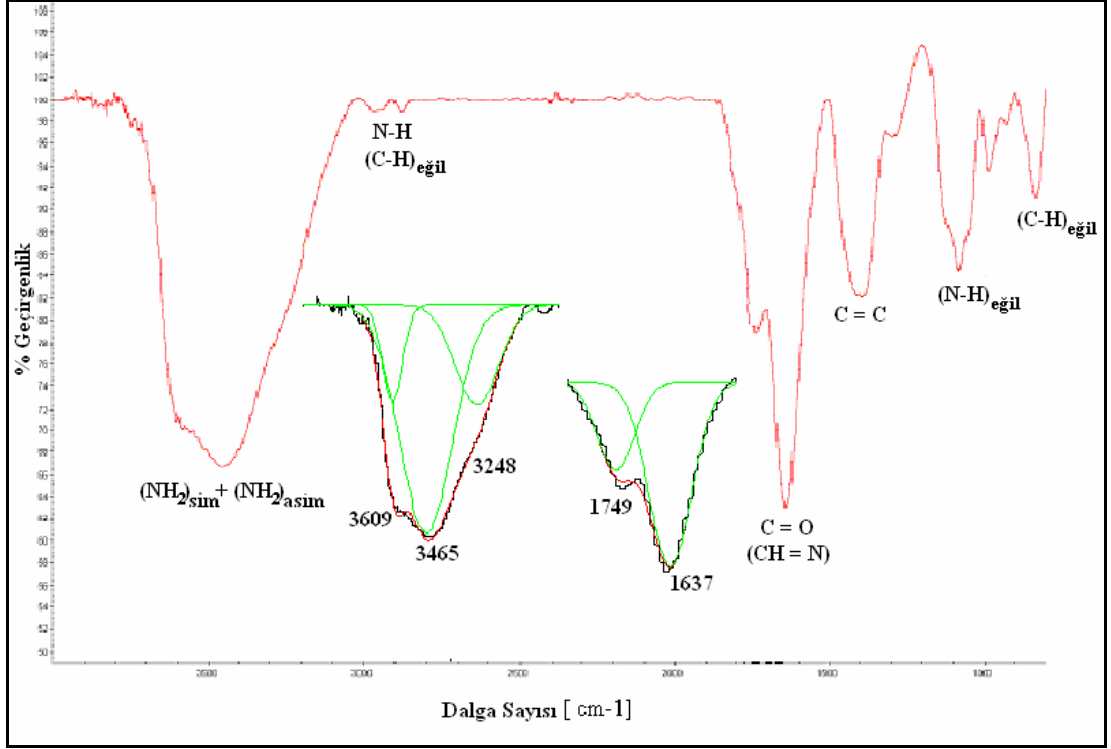
RAIRS tekniği ile karakterizasyon

Yansıtımlı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ile PAISBGC yüzeyin karakterizasyonunda öncelikle yalın GC yüzeyin RAIR spektrumu alınmış ve bu spektrum PAISBGC yüzeyin RAIR spektrumundan matematiksel olarak çıkarıldığında aradaki fark spektrum, yüzeydeki PAISB polimerik schiff bazına ait hale gelmiştir. Sonraki aşamada yüzeydeki molekül yapısını kıyaslamak amacıyla PAISB katısının RAIR spektrumu, katı hiçbir ön hazırlama işlemine tabi tutulmadan alınmıştır.

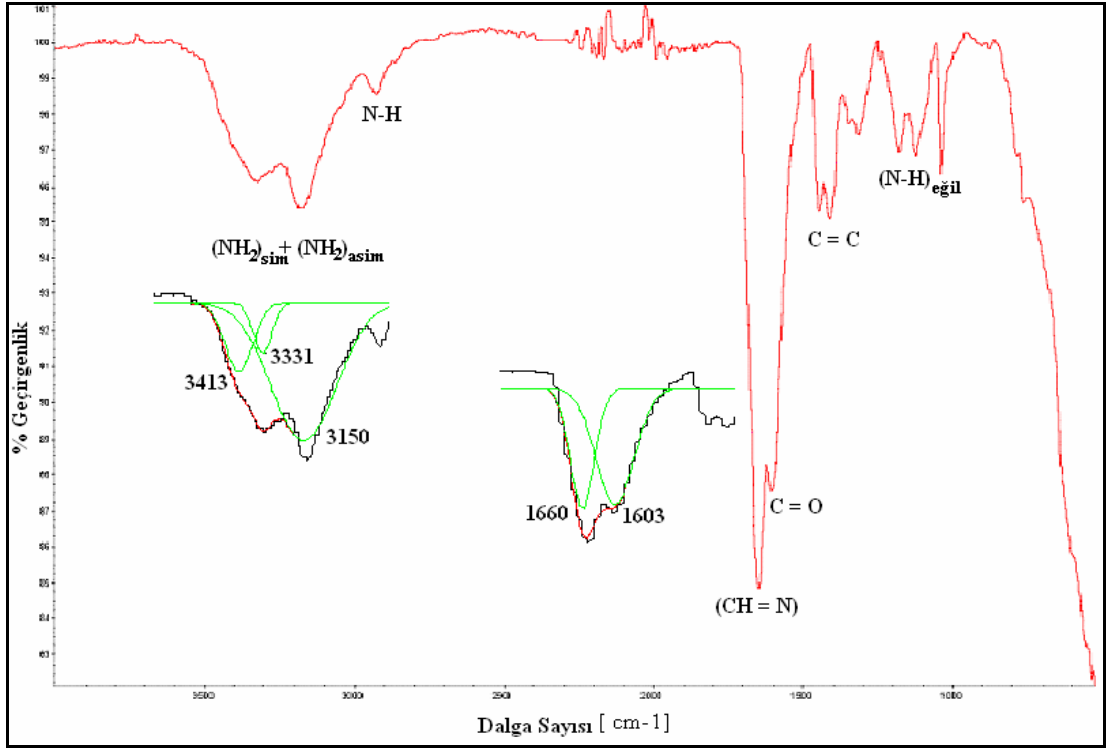
Spektrumlar, IR ışınlarının birçok kez yüzey ile temas etmesiyle çok ince filmlerin karakterizasyonuna olanak sağlayan yansıması azaltılmış (Attenuated Total Reflectance) FT-IR-ATR yöntemiyle alınmış, Ge kristalli ATR sistemi kullanılmıştır. Yüzey spektrumları alınırken dedektör olarak sıvı azot soğutmalı MCT (mercury-cadmium-tellurium) dedektör kullanılmıştır.

Şekil 6.51'de PAISBGC yüzeyin ve Şekil 6.52'de ise PAISB katısının RAIR spektrumu görülmektedir. Spektrumların benzerliği, yüzeyde PAISB yapısının bulunduğunu desteklemiştir. Tabii ki yüzey spektrumlarında katının spektrumlarına kıyasla kaymalar mevcuttur. PAISB yapısında 1660 cm^{-1} 'de gözlenen imin bağına ait C=N gerilmesi yüzeyde 1749 cm^{-1} değerine kaymıştır. Aynı şekilde C=O bağına ait gerilme titreşimi katıda 1603 cm^{-1} 'de iken yüzeyde 1637 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Poliakrilamite ait NH_2 simetrik ve asimetrik gerilme bandları sırasıyla 3413 cm^{-1} ve 3331 cm^{-1} değerlerinde gözlenirken bu gerilme titreşimlerine ait bandlar modifiye yüzeyin spektrumunda 3609 cm^{-1} ve 3465 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Ayrıca modifiye yüzeyin spektrumunda alifatik C-H bandına ait 2910 cm^{-1} de gerilme bandı mevcutken yapıdaki aromatik C-H gerilme titreşimine ait bandlar yayvan karakterde NH_2 simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandın 3000 cm^{-1} bölgesine kadar uzanması sebebiyle gözlenememiştir. Poliakrilamit yapısındaki karbonil

grubunun keto-enol tautomeri formunda olmasından dolayı band yayvanlaşması beklenen bir durumdur.



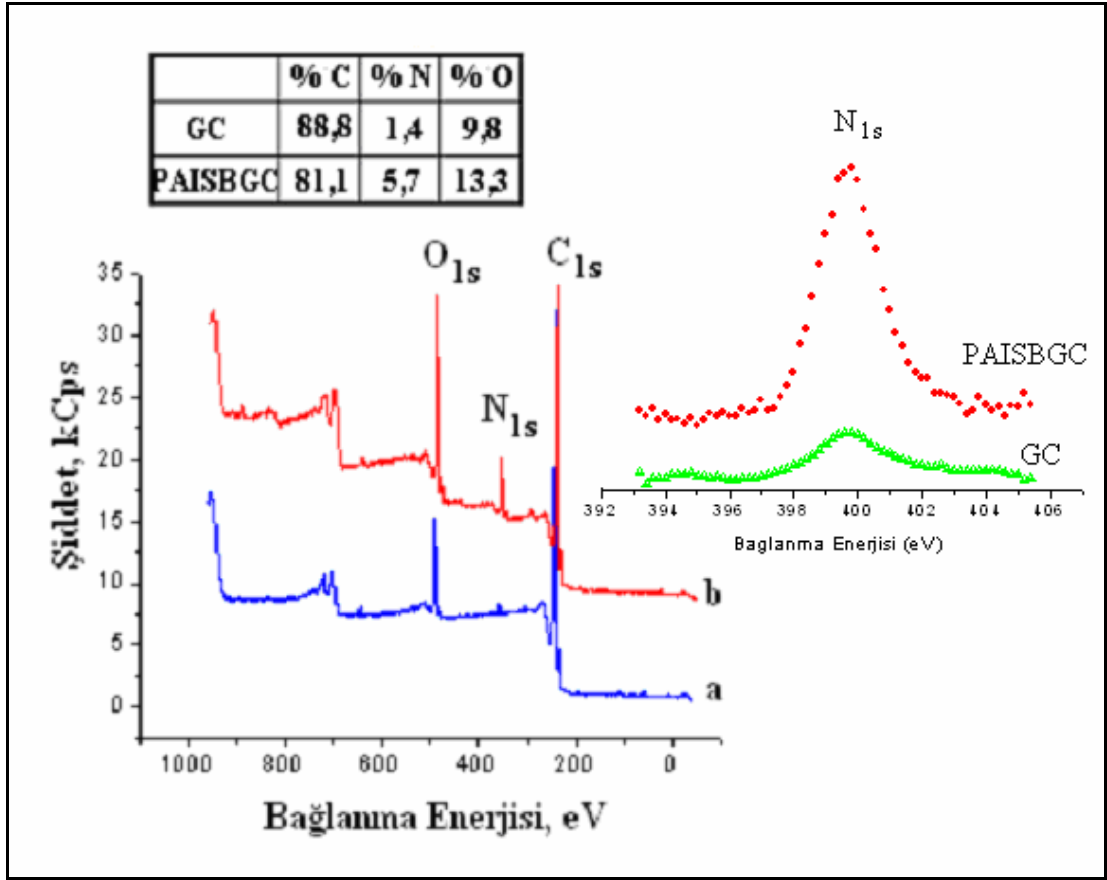
Şekil 6.51. PAISBGC yüzeyin RAIR spektrumu ve teorik yaklaşımları.



Şekil 6.52. PAISB katısının RAIR spektrumu ve teorik yaklaşımları.

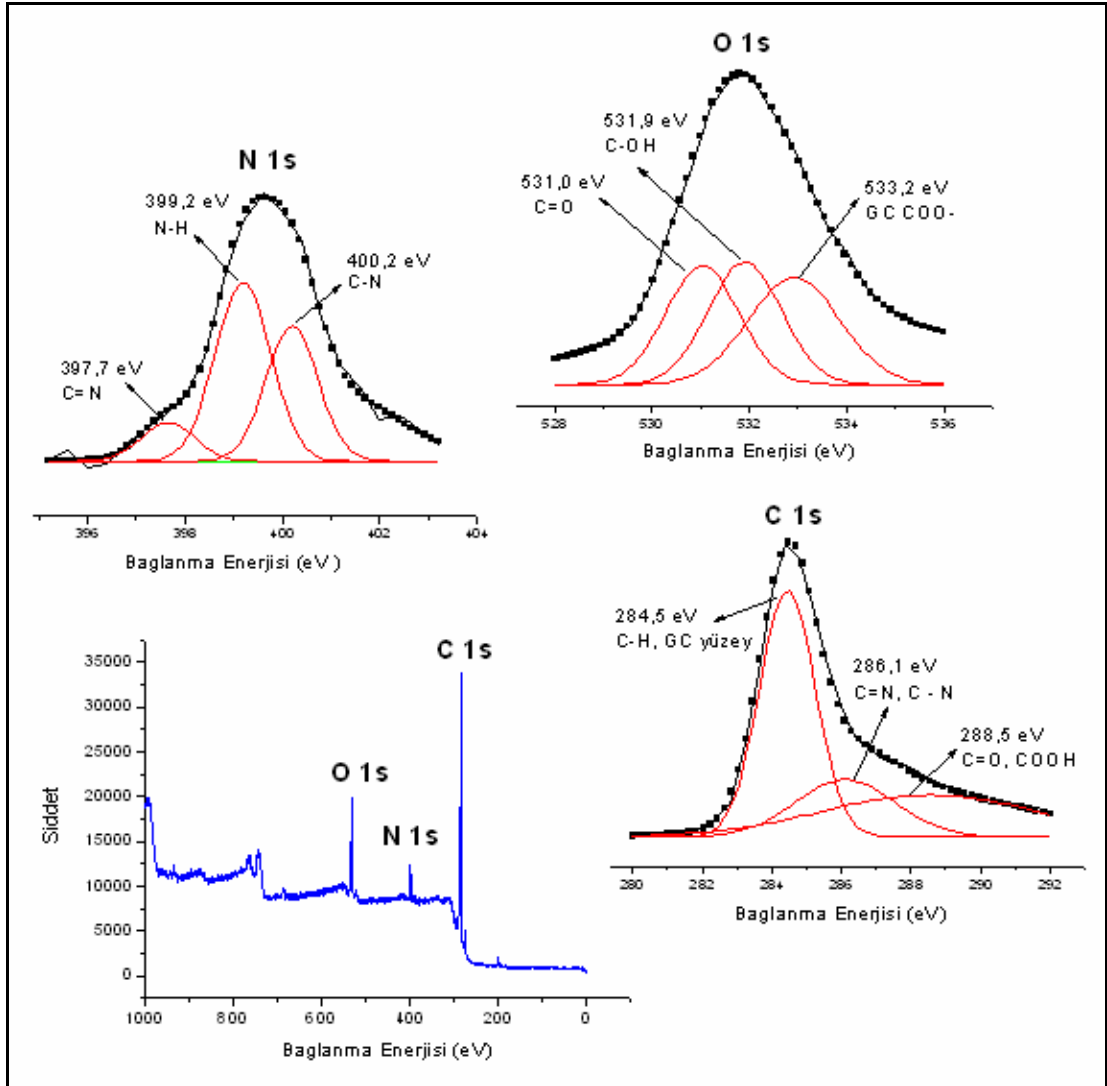
XPS tekniği ile karakterizasyon

PAISBGC yüzeyin XPS tekniğiyle karakterizasyonunda Tokai GC 20 elektrot yüzeyi PAISB polimerik malzemesi ile modifiye edilmiş, yalın GC ve PAISBGC yüzeyleri XPS spektrumları 0-1000 eV bağlanma enerjisi aralığında genel tarama ve yüzeylerde bulunması muhtemel C_{1s} , O_{1s} ve N_{1s} atomlarının bağlanma enerji aralıklarında kısmi taramalar olarak alınmıştır. Şek.6.53'de görüldüğü gibi GC yüzeyde yapısal özellikler itibariyle bulunması muhtemel atomlar karbon, yüzey oksitlenmelerinden kaynaklanan oksijen ve çok düşük miktarda azottur. GC ve PAISBGC yüzeylerin XPS genel tarama spektrumları karşılaştırıldığında, polimerik malzemede bulunan indol ünitesinden ve poliakrilamid polimer yapısından gelen azot atomlarından dolayı, PAISBGC yüzeyde azot yüzdesinin artmış olduğu göze çarpmaktadır. Aynı şekilde PAISBGC yüzeyde, oksijen atomlarının yüzdesi artmış ve GC yüzeyin farklı bir malzeme ile kaplanmasından dolayı modifiye yüzeyde karbon atomlarının yüzdesi azalmıştır.



Şekil 6.53. a) GC ve b) PAISBGC yüzeylerin XPS genel tarama spektrumları ve yüzeylerdeki C, N ve O atomlarının yüzde dağılımları.

Şekil 6.54'te PAISBGC yüzeyin C_{1s} , O_{1s} ve N_{1s} kısmi tarama bölgelerindeki XPS spektrumları görülmektedir. C_{1s} ve O_{1s} bağlanma enerji bölgelerinde daha önce de bahsedildiği gibi GC yüzeyin karbon yapısından kaynaklanan karbon bandları ve yüzeyin oksit tabakasından kaynaklı oksijen bandları görülmüştür. Bu bandların yanı sıra N_{1s} bölgesinde, PAISB schiff bazı polimerik yapısına ait, 397,7; 399,2 ve 400,2 eV değerlerinde sırasıyla C=N, N-H ve C-N bağ yapılarından kaynaklanan bandlar gözlenmiştir. Ayrıca O_{1s} spektrumunda, poliakrilamit polimerinin keto-enol formlarına ait 531,0 eV ve 531,9 eV değerlerinde C=O ve C-OH bandları mevcuttur. C_{1s} spektrumunda 286,1 eV değerinde gözlenen C=N bandı da yüzeydeki schiff bazı yapısını doğrulamaktadır.

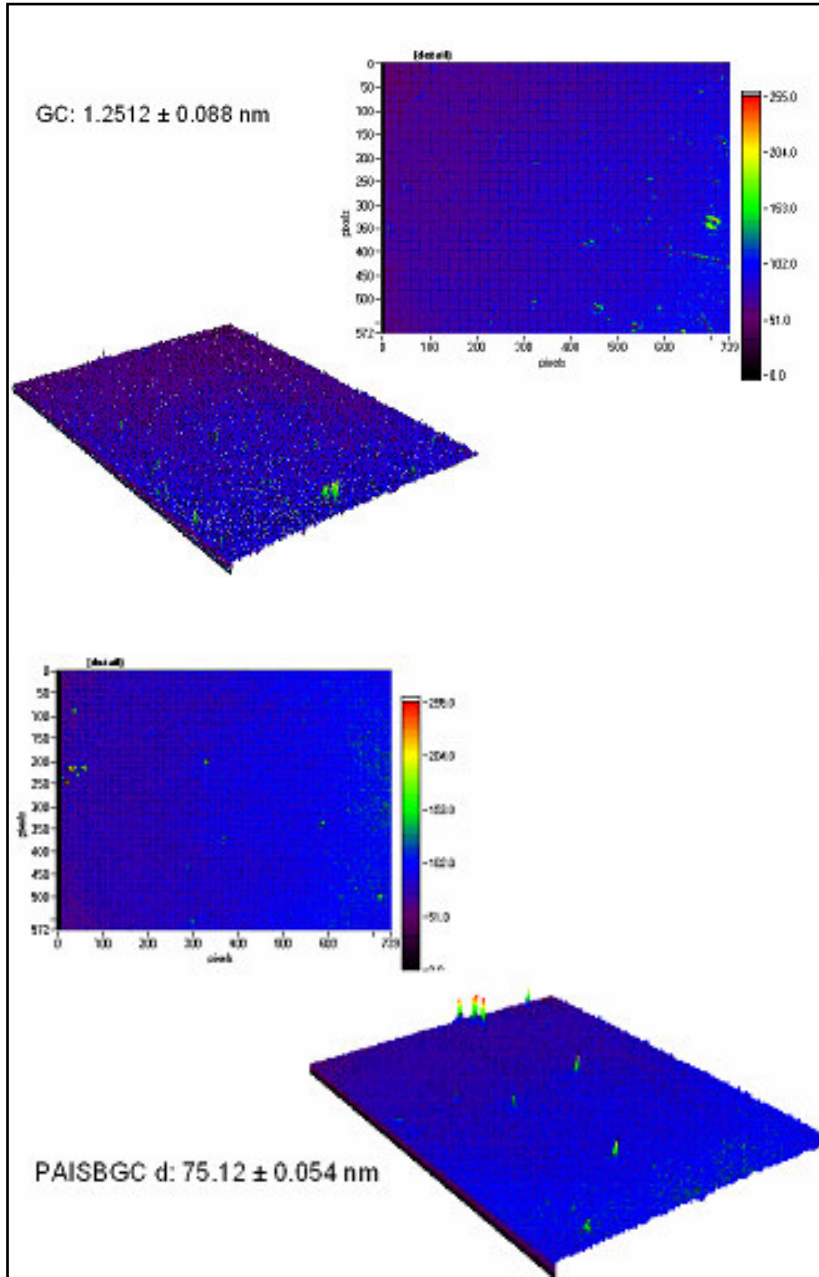


Şekil 6.54. PAISBGC yüzeyin C_{1s} , N_{1s} ve O_{1s} bölgelerinde XPS spektrumu ve teorik yaklaşımları.

PAISBGC yüzeyin XPS tekniği ile elde edilen C_{1s} , O_{1s} ve N_{1s} atomları için genel ve kısmi tarama spektrumları değerlendirildiğinde yüzeyde modifiye edici malzemeden kaynaklanan atom dağılım değişimi belirlenmiştir. Aynı zamanda kısmi taramaların teorik değerlendirmeleri sonucunda modifiye yüzeyde beklenen, bağ yapılarından kaynaklanan bandların gözlemlendiği ispat edilmiştir.

6.3.4. PAISBGC modifiye yüzeyin elipsometri tekniği ile karakterizasyonu

Elipsometri ölçümlerinde camsı karbon taban malzemesi olarak Tokai GC-20 elektrotlar tercih edilmiştir. GC ve PAISBGC yüzeyi üzerinde dört farklı noktadan, nanofilm EP3 (Germany) elipsometre cihazıyla, $50 \times 50 \mu\text{m}$ 'lik kısımlar seçilerek alınan ölçümler, dört faz (hava/organik tabaka/camsı karbon/grafit) olarak modellenen sistem için değerlendirilmiştir. Elipsometri ölçüm sonuçları ve elipsometri görüntüleri Şekil 6.55'te gösterilmiştir. GC yüzey kalınlığı, temiz GC yüzeyde temizlik aşamasından kalmış olması muhtemel alümina nano parçacıkları yada ortamdan elektrot yüzeyine adsorbe olan safsızlıklar sebebiyle $1,2512 \pm 0,088$ nm olarak ölçülmüştür. PAISBGC yüzeyin kalınlığı ise $75,12 \pm 0,054$ nm olarak ölçülmüştür. PAISBGC için ölçülen kalınlık, polimerik bir kaplama için beklenen değerdedir. Ayrıca yüzeyin 4 farklı noktasından alınan ölçümler ile hesaplanan standart sapma değerlerinin düşüklüğü modifiye yüzeyin yüksek oranda homojen ve pürüzsüz olduğunu düşündürmüştür.



Şekil 6.55. GC ve PAISBGC yüzeyin elipsometri ile belirlenen yüzey kalınlıkları ve elipsometri görüntüleri.

6.3.5. PAISBGC modifiye yüzeyin temas açısı ölçümleri ile karakterizasyonu

Temas açısı ölçümleri, diğer modifiye yüzeyde olduğu gibi, pH 2-10 aralığındaki BR tampon çözeltileri, yalın GC ve PAISBGC elektrot yüzeylerine damlatılarak 3 ölçüm sonucunun ortalaması olarak değerlendirilmiştir. PAISBGC yüzeyin temas açısı değeri GC yüzey temas açısı değerinden tüm pH değerlerindeki çözeltiler için yaklaşık 40° düşük gözlenmiştir. Yani yüzeye damlatılan sıvı, GC yüzeyde damla özelliğini korurken, PAISBGC yüzey üzerinde yayılma eğilimi göstermiştir. Bu durum GC ile PAISBGC yüzeylerinin farklılığını yani elektrot yüzeyinin modifikasyonunu ispatlamıştır. Aynı zamanda da PAISBGC yüzeyin GC yüzeyden daha hidrofilik karakterde olduğunu göstermiştir. PAISBGC yüzeyin temas açısı değerleri, In3KGC yüzeyin temas açısı değerlerinden de daha düşüktür. Bu durum PAISBGC yüzeyde bulunan, suyu seven, poliakrilamit polimerinden kaynaklanmaktadır. PAISBGC yüzeyin tüm pH'lardaki BR tampon çözeltileri için ölçülen temas açısı ölçümleri değerlendirildiğinde pH 6 civarında temas açısının bir yükselme gösterdiği gözlenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarında yüzeyde pH'ya duyarlı, pH ile değişime uğrayan grup yada gruplar bulunmadığı sonucuna varılmıştı. Temas açısı ölçümlerindeki bu farklılık, PAISBGC yüzeyde, redoks probalar kullanılarak elektrokimyasal ölçümlerle tespit edilemeyen, fakat temas açısı ölçümleriyle belirlenebilen, kısmen pH değişiminden etkilenen grupların varlığını göstermiştir. GC yüzeye bağlı PAISB polimerik malzemesinin yapısı düşünüldüğünde poliakrilamit polimerinde mevcut olan -NH₂ ve -NH gruplarının pH değişiminden etkilenmesi beklenen bir sonuçtur.

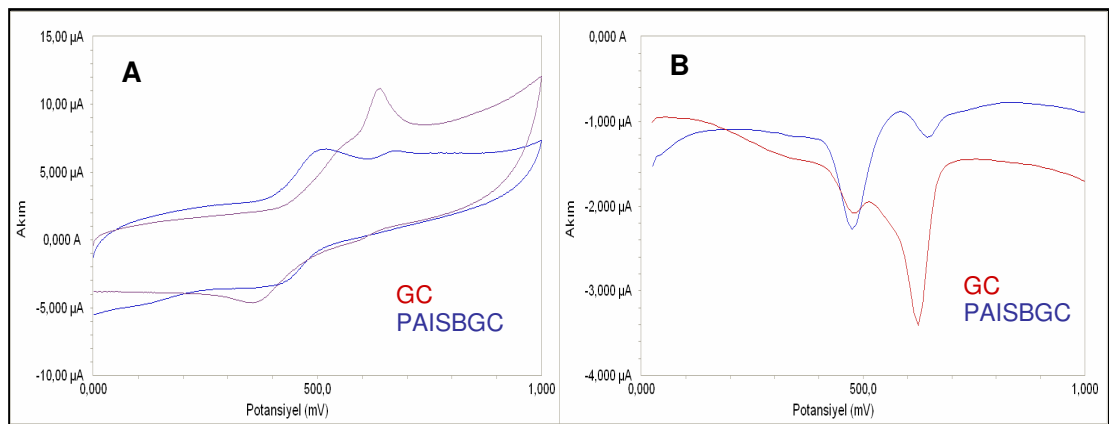
Çizelge 6.11. GC ve In3KGC yüzeylerde pH 2-10 aralığında BR çözeltileri için temas açısı ölçüm değerleri.

pH	2	4	6	8	10
GC	83,30 ± 0,17	75,63 ± 0,39	83,37 ± 0,48	82,33 ± 1,22	80,30 ± 0,50
PAISBGC	34,65 ± 0,15	36,89 ± 1,09	51,48 ± 0,32	35,05 ± 0,07	36,55 ± 0,85

6.3.6. PAISBGC modifiye yüzey ile AA varlığında DA ve ÜA tayini

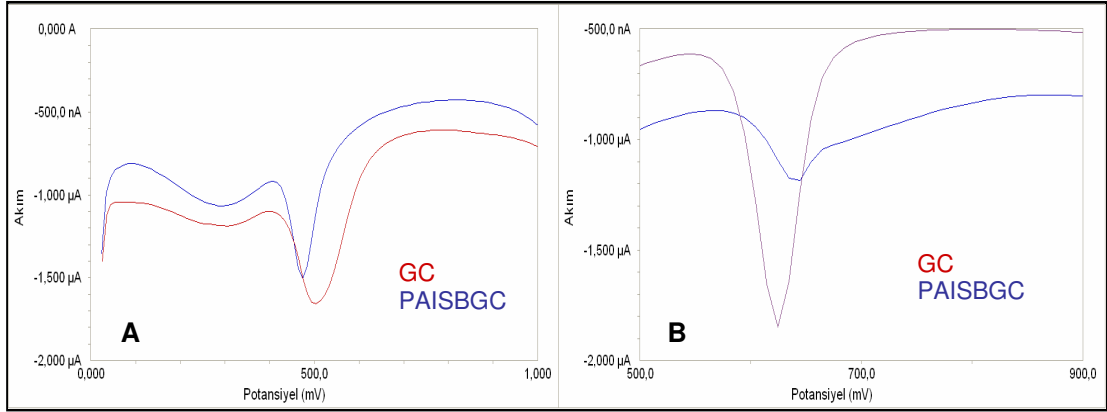
Bu tez çalışmasında hazırlanan ve karakterizasyonu yapılan bir diğer modifiye elektrot olan PAISBGC elektrot da In3KGC elektrot gibi biyolojik sıvılarda girişimi elektrokimyasal tayinlerde problem oluşturan AA, DA ve ÜA türlerinin tayinleri için kullanılmış, iki modifiye elektrot ile geliştirilen kantitatif tayin yöntemleri türler için girişim etkisini giderme, duyarlılık, tekrarlanabilirlik gibi açılardan kıyaslanmıştır. PAISBGC elektrotla DA ve ÜA'nın AA varlığında tayinini sağlayan yöntem, 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında geliştirilmiştir. GC ve PAISBGC çalışma elektrotları ile Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektrodu ve Pt tel karşıt elektrodunu içeren üç elektrotlu sistem ile diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılmıştır.

GC ve PAISBGC yüzeylerle, AA, DA, ÜA karışımını içeren 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit çözeltisinde alınan DPV ve CV voltamogramları Şekil 6.56'da görülmektedir. GC elektrotta üç türün yükseltgenme pikleri belirgin şekilde örtüşürken, PAISBGC çalışma elektrodu kullanıldığında AA'nın elektron transferi tamamen engellenerek yükseltgenme piki görünmemiş ve ÜA'nın elektron transferi yavaşlayarak yükseltgenme pik potansiyeli daha pozitif değere kaymıştır. Bu şekilde AA varlığında DA ve ÜA'nın tayinine olanak sağlayabilecek şekilde girişimin giderilmiş olduğu düşünülebilir.



Şekil 6.56. GC ve PAISBGC yüzeylerde 5×10^{-5} M AA, DA ve ÜA içeren 0,01 M H₂SO₄ ortamının A)CV, B) DPV voltamogramları.

Şekil 6.57’de ise aynı destek elektrolit ortamında GC ve PAISBGC çalışma elektrotlarında DA ve ÜA içeren çözeltilerin diferansiyel puls voltamogramları görülmektedir. DA için GC elektrotta 504,3 mV değerinde gözlenen yükseltgenme pik potansiyeli, PAISBGC elektrotta DA’ın elektron transfer hızının artması ile daha negatif değere kayarak 474,3 mV’ta gözlenmiştir. GC elektrotta 624,3 mV’ta gözlenen ÜA’e ait yükseltgenme piki ise daha pozitif potansiyele kaymış ve 644,3 mV değerinde gözlenmiştir. Yalnız voltamogramdan da görülebileceği üzere, ÜA’ın yükseltgenme pikinin şeklinde, muhtemelen modifiye yüzey yapısındaki polimerik malzemeden kaynaklanan, bir deformasyon söz konusudur.



Şekil 6.57. GC ve PAISBGC yüzeylerde 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında A) DA, B) ÜA’ in diferansiyel puls voltamogramları.

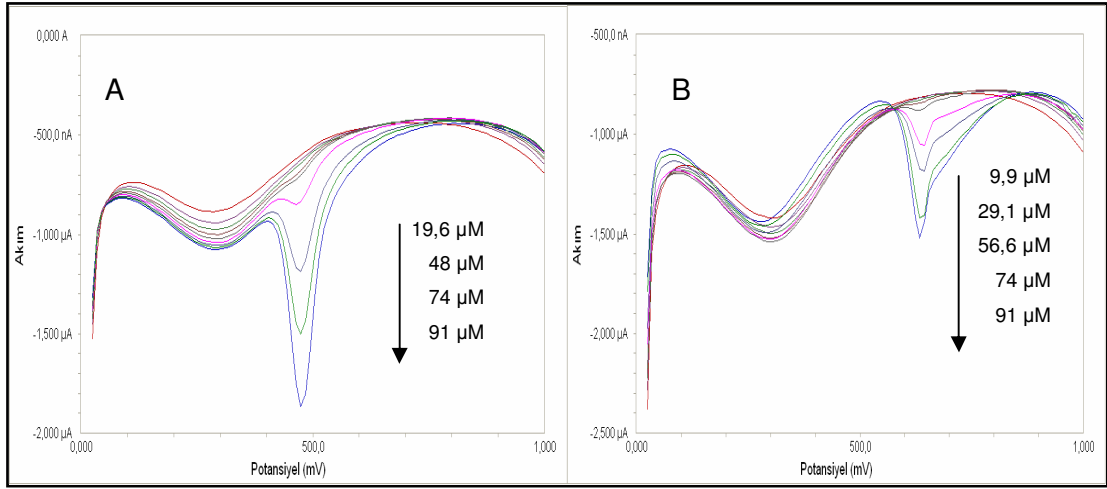
Çizelge 6.12. GC ve PAISBGC elektrotlarla DA ve ÜA için ilk gözlenen derişim ve akım değerleri.

Elektrot	DA		ÜA	
	Derişim (μ M)	Akım (μ A)	Derişim (μ M)	Akım (μ A)
GC	4,9	0,033	4,9	0,089
PAISBGC	7,9	0,031	9,9	0,048

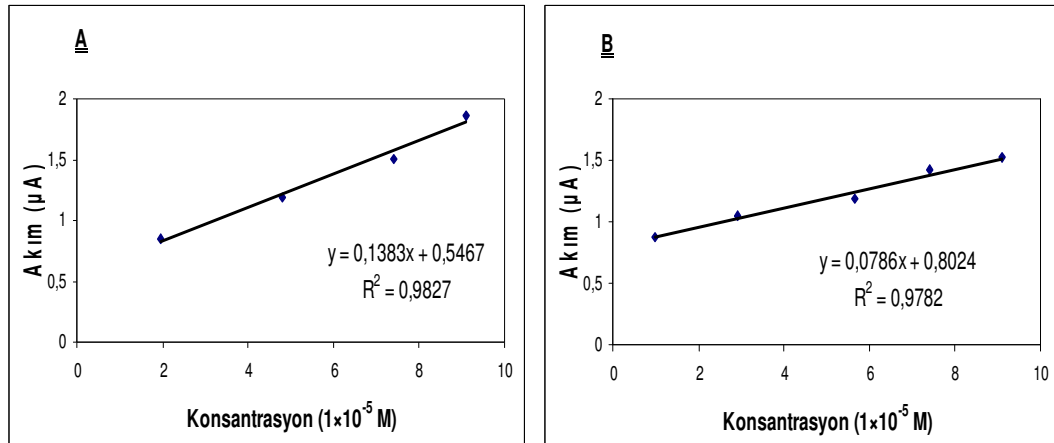
Çizelge 6.12’de görüldüğü gibi hem DA hem de ÜA için, ilk gözlenen derişim değerleri GC için, PAISBGC’nin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı duruma göre, daha düşük ve bu derişimlerde elde edilen akım değerleri ise GC elektrot için daha yüksektir. Tabi bu durum çözelti ortamında sadece DA veya sadece ÜA bulunduğu koşullarda geçerlidir. Çözelti ortamında DA, ÜA ve de AA karışımı bulunduğu zaman hem DA hem de ÜA tayinlerinde önceki kısımlarda bahsedilen girişim kaynaklı sıkıntılar söz konusudur.

Bu tez çalışmasında, PAISBGC’nin çalışma elektrodu olarak kullanıldığı koşullar için, 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında sadece DA ve ÜA türlerini, aynı zamanda da türlerin karışımlarını içeren çözelti ortamlarında diferansiyel puls voltamogramları incelenmiş ve kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır.

PAISBGC elektrodun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı durumda çözelti ortamında sadece DA ve sadece ÜA bulunması halinde, türlerin çözelti ortamındaki çeşitli derişim değerleri için Şekil 6.58’de görülen diferansiyel puls voltamogramları ve Şek.6.59’da görülen kalibrasyon grafikleri elde edilmektedir. Tüm karışım çalışmaları için, üst derişim sınırı, çözelti karışımında asidik çözelti ortamından kaynaklanan etkileşimler sebebiyle renk değiştirme ve bozunmanın gözlemlendiği, 1×10^{-4} M olarak belirlenmiştir. Çalışmada öncelikle 10 mL 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamının 0-1000 mV arasında, yükseltgenme yönünde diferansiyel puls voltamogramı alınmış ve destek olarak kaydedilmiştir sonraki aşamada, destek elektrolit üzerine 1×10^{-3} M stok DA çözeltisinden eklemeler yapılarak aynı potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Aynı çalışma ÜA için de gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel puls voltamogramları, DA ve ÜA için çözelti ortamında türlerin derişim artışı ile gözlenen akım değerlerinin artış gösterdiğini ve Şekil 6.59’da görüldüğü gibi, çözelti ortamındaki DA ve ÜA derişimleri hacim düzeltmeleri gözönüne alınarak hesaplandığında, derişim-akım ilişkisinin doğrusal olduğunu göstermiştir.



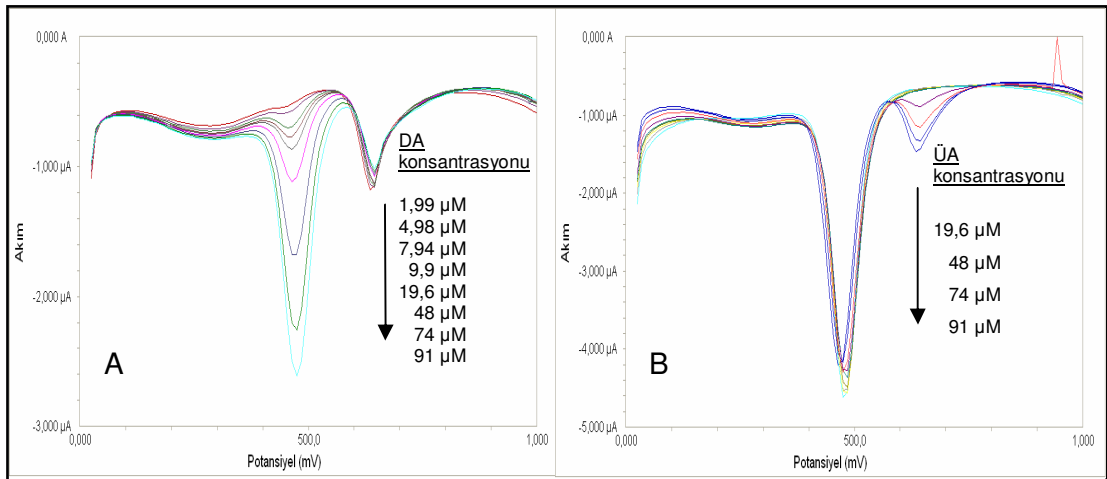
Şekil 6.58. PAISBGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında A)DA ve B)ÜA eklemeleri ile elde edilen DPV voltamogramları.



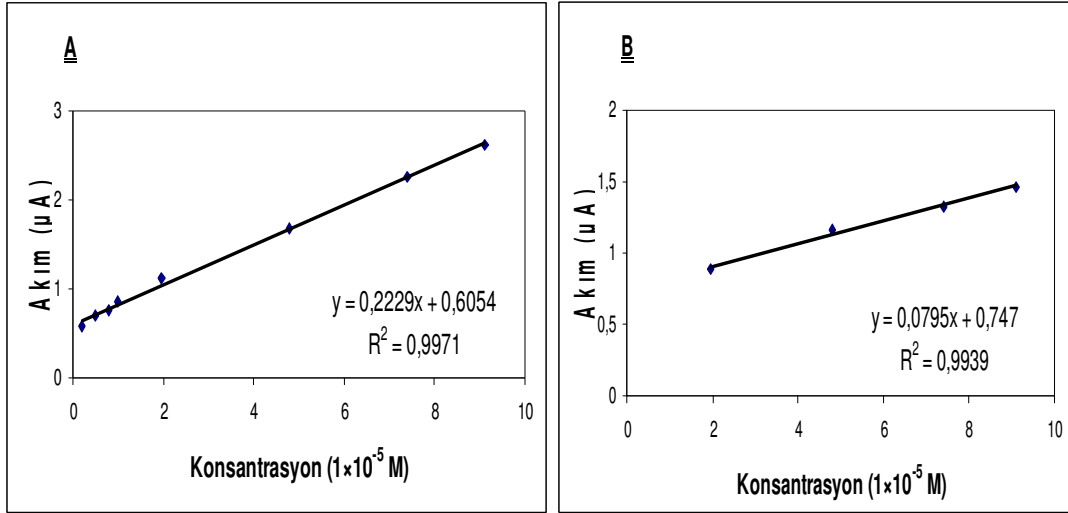
Şekil 6.59. PAISBGC çalışma elektrodu ile 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit ortamında A)DA ve B)ÜA eklemeleri ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Çözelti ortamında, biyolojik sıvılarda olduğu şekilde, AA, DA ve ÜA'nin birlikte bulunduğu koşullarda, girişim etkisinin ne ölçüde giderilebildiğinin belirlenebilmesi geliştirilen yöntemin geçerliliğini belirlemek açısından önem taşımaktadır. Bu amaçla PAISBGC ile AA, DA ve ÜA türlerini içeren çözelti ortamlarında derişim-akım ilişkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 1×10^{-4} M AA ve 1×10^{-4} M ÜA içeren 0,01 M H₂SO₄ destek elektrolit çözeltisine 1×10^{-3} M DA stok çözeltisinden standart eklemeler yapılmış ve 0-1000 mV arasında diferansiyel puls voltamogramları

alınmıştır. Benzer şekilde 1×10^{-4} M AA ve 1×10^{-4} M DA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit çözeltisine 1×10^{-3} M ÜA stok çözeltisinden standart eklemeler yapılmış ve 0-1000 mV arasında diferansiyel puls voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 6.60'da gösterilen voltamogram ve Şekil 6.61'de gösterilen kalibrasyon grafikleri ile, biyolojik sıvılardaki AA, DA ve ÜA türlerinin bulunma miktarlarına benzer sentetik çözelti ortamında diğer iki tür varlığında DA ve ÜA'nın tayininin mümkün olabileceği düşünülebilmektedir. Ayrıca PAISBGC elektrot ile, çözelti ortamında sadece DA'nın bulunduğu koşullara kıyasla DA, AA ve ÜA karışımını içeren çözelti ortamında DA'nın konsantrasyon-akım ilişkisinin daha duyarlı olduğu iki durumdaki grafiklerin değerlendirilmesi ile söylenebilir.

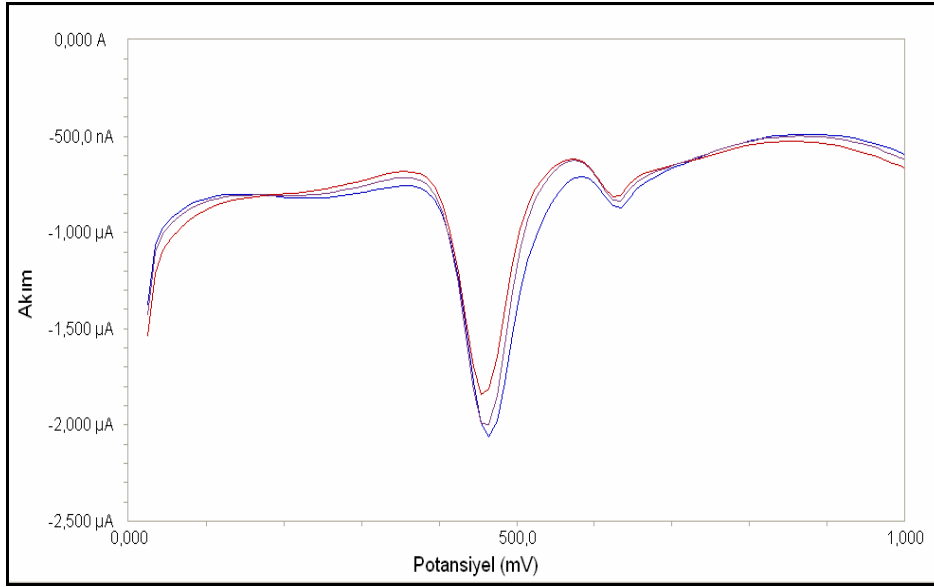


Şekil 6.60. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında
 A) 1×10^{-4} M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri,
 B) 1×10^{-4} M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri ile elde edilen DPV voltamogramları.



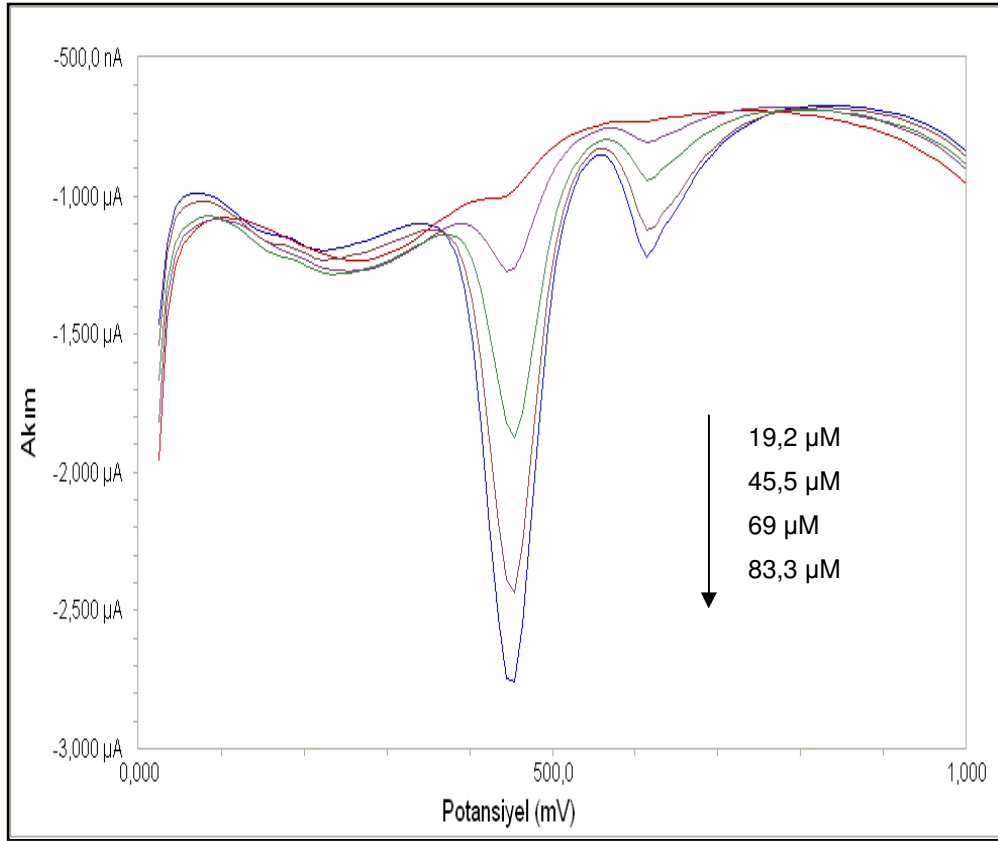
Şekil 6.61. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında
A) 1×10^{-4} M sabit miktarda ÜA varlığında DA ilaveleri,
B) 1×10^{-4} M sabit miktarda DA varlığında ÜA ilaveleri
ile elde edilen kalibrasyon grafikleri.

PAISBGC ile DA ve ÜA tayini üzerine AA girişiminin ne derecede giderilebildiğini tespit edebilmek amacıyla 1×10^{-4} M DA ve 1×10^{-4} M ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 çözelti ortamına 1×10^{-3} M AA stok çözeltisinden, çözelti ortamındaki AA derişimi 1×10^{-6} M, 1×10^{-5} M ve 1×10^{-4} M olacak şekilde, standart ilaveler yapılarak diferansiyel puls voltamogramı 0-1000 mV potansiyel aralığında elde edilmiştir. Şekil 6.62’de görüldüğü şekilde, GC elektrotla kıyasla, PAISBGC çalışma elektrodu kullanıldığında, AA derişiminin artışı ile DA ve ÜA türlerinin yükseltgenme pik akımlarındaki değişim, artık akım etkisi ve derişim değişimi de gözönüne alındığında yok denecek kadar azdır. Bu durum AA’in, DA ve ÜA üzerindeki girişim etkisinin PAISBGC elektrot ile neredeyse tamamen giderildiğini göstermiştir.

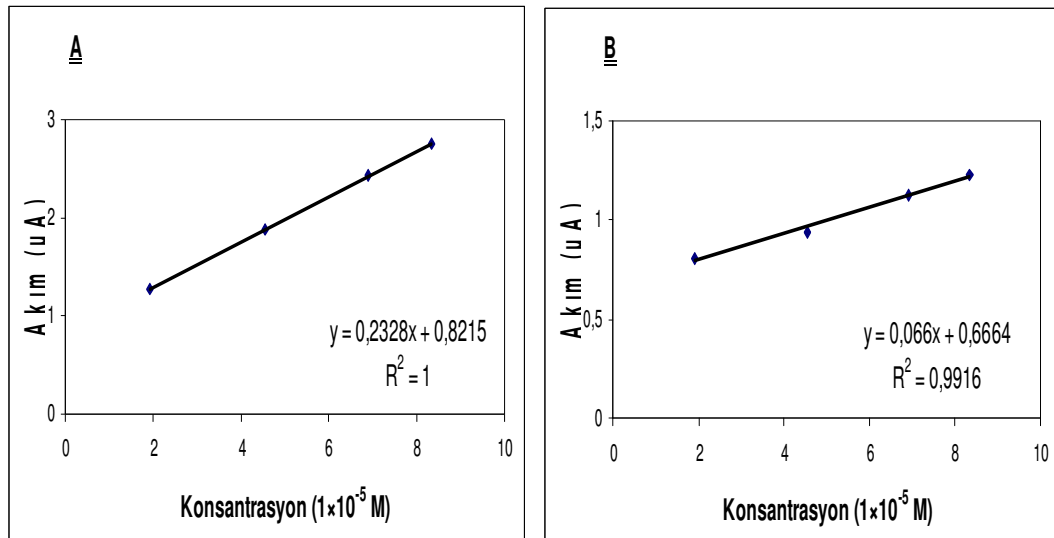


Şekil 6.62. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M DA ve 1×10^{-4} M ÜA içeren 0,01 M H_2SO_4 çözelti ortamına AA ilaveleri (çözelti ortamında AA derişimi 1×10^{-6} M, 1×10^{-5} M ve 1×10^{-4} M) ile elde edilen DPV voltamogramları.

Çalışmanın sonraki aşamasında ise, çözelti ortamında AA varlığında, DA ve ÜA derişimlerinin aynı oranda değıştirilmesi ile DA ve ÜA'in birlikte tayininin mümkün olup olmadığı test edilmiştir. Bu amaçla 1×10^{-4} M AA içeren 0,01 M H_2SO_4 çözelti ortamına 1×10^{-3} M DA ve 1×10^{-3} M ÜA stok çözeltilerinden standart eklemeler yapılarak 0-1000 mV potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Şekil 6.63 ve Şekil 6.64'te görülebileceği şekilde AA varlığında DA ve ÜA'in derişimlerinin değışimi ile iki türe ait pik akımlarının doğrusal değışim gösterdiği belirlenmiştir. Aynı zamanda da, DA ve ÜA türlerinden birinin derişiminin sabit, diğerinin değışken olduğu çözelti ortamı ile kıyaslandığında, türlerin birlikte tayininde konsantrasyon-akım değışimi ilişkisinde değışiklik olmadığı iki durumda da DA ve ÜA için çizilen grafiklerin eğim değğerlerinin yakın değğerlerde olmasından anlaşılmıştır.



Şekil 6.63. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren $0,01$ M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleri ile elde edilen DPV voltamogramı.



Şekil 6.64. PAISBGC çalışma elektrodu ile 1×10^{-4} M AA içeren $0,01$ M H_2SO_4 destek elektrolit ortamında DA ve ÜA eklemeleriyle elde edilen A)DA, B)ÜA kalibrasyon grafikleri.

Yapılan çalışmalarda, AA, DA ve ÜA karışımında, sabit AA ve DA yanında ÜA'in; sabit AA ve ÜA yanında DA'in miktarının tayin edilebilmesinin PAISBGC ile mümkün olabileceği görülmüş ve türlerin tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ile tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. PAISBGC de AA ve ÜA yanında DA tayini için, akım değeri belirlenebilen en düşük DA derişimini içeren çözelti ortamında diferansiyel puls voltamogramı 6 kez alınarak, LOD değeri $1,70 \times 10^{-6}$ mol/L ve LOQ değeri $5,67 \times 10^{-6}$ mol/L olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, AA ve DA yanında ÜA tayini için ise LOD değeri $2,64 \times 10^{-5}$ mol/L ve LOQ değeri $8,81 \times 10^{-5}$ mol/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmada, bir önceki aşamada incelenen AA, DA ve ÜA karışımlarını içeren çözelti ortamları için belirlenen akım-konsantrasyon ilişkilerinin sentetik numuneler için uygunluğu değerlendirilmiş ve 4 deney sonucu için %90 güven seviyesinde elde edilen veriler çizelge 6.13 ve çizelge 6.14'de verilmiştir. Veriler, doğrusal çalışma aralığında AA, DA ve ÜA karışım ortamında DA'in kantitatif tayinin mümkün olabileceğini göstermiştir. Ancak ÜA tayininde, doğrusal çalışma aralığının çok dar olması ve dolayısıyla bu aralıktaki düşük ve yüksek derişim değerlerinde hata miktarlarının yüksek olması sebebiyle, kantitatif değerlendirmenin uygun olmayacağını göstermiştir. Ayrıca elde edilen voltamogramlarda, ÜA'e ait yükseltgenme pikindeki deformasyon ve akım-konsantrasyon ilişkilerindeki düşük eğim değerleri de hata oranlarının yükselmesine sebep olmaktadır.

Çizelge 6.13. PAISBGC ile 1×10^{-4} M AA ve ÜA içeren 0,01 M H₂SO₄ sentetik numune ortamında DA tayini (n=4).

Numune	Derişim (1×10^{-5} mol/L)		% Hata
	Eklenen	Bulunan $\pm t * s / \sqrt{n}$	
1	2	$1,9 \pm 0,6$	6,5
2	5	$4,9 \pm 0,7$	2,4
3	10	$10,4 \pm 1,7$	4,0

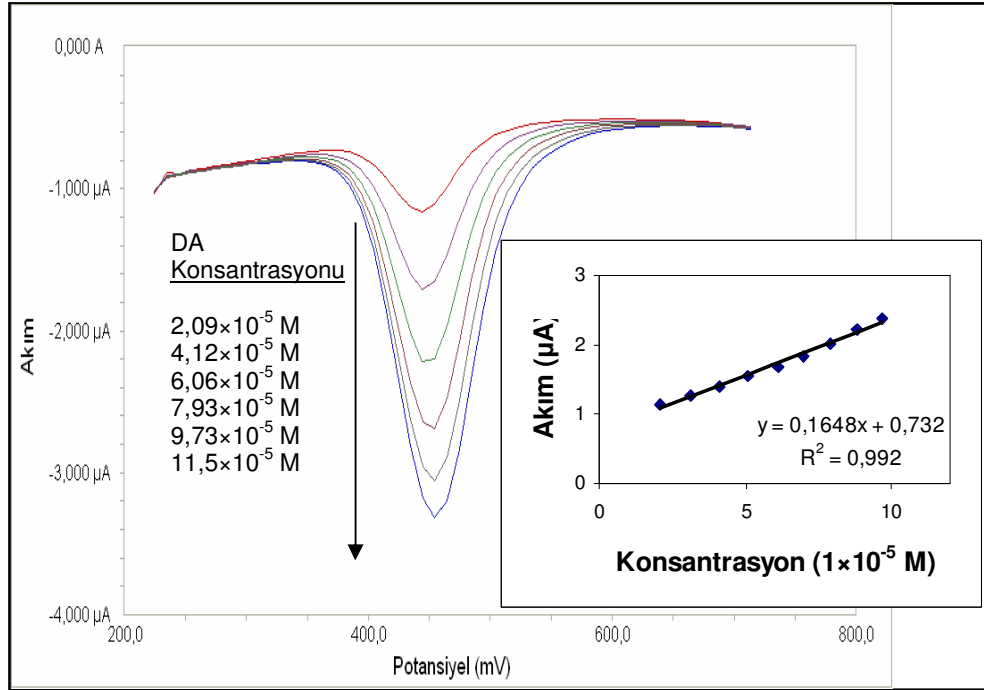
* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

Çizelge 6.14. PAISBGC ile 1×10^{-4} M AA ve DA içeren 0,01 M H_2SO_4 sentetik numune ortamında ÜA tayini.

Numune	Derişim (1×10^{-5} mol/L)		% Hata
	Eklenen	Bulunan $\pm t^* s / \sqrt{n}$	
1	3	$4,2 \pm 1,8$	40,0
2	5	$4,7 \pm 0,2$	6,0
3	10	$12,2 \pm 0,2$	22,0

* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

DA tayini için geliştirilen yöntem, dopamin hidroklorür (40mg/mL) ticari serum formülasyonuna uygulandı. Serum formülasyonundan alınan 0,5 mL'lik kısmın 100 mL'ye saf su ile seyreltilmesi suretiyle $1,07 \times 10^{-3}$ M stok ilaç çözeltisi hazırlandı. Sonraki aşamada, stok ilaç çözeltisinden yapılan eklemelerle hazırlanan, $3,1 \times 10^{-5}$ M, $5,1 \times 10^{-5}$ M ve $8,8 \times 10^{-5}$ M dopamin hidroklorür serum içeren 10 mL 0,01 M H_2SO_4 destek çözeltilerinin voltamogramlarından elde edilen dopaminin yükseltgenme pikine ait akım değerleri, 1×10^{-3} M dopamin çözeltisinden 10 mL 0,01 M H_2SO_4 destek çözeltisine yapılan ilavelerle hazırlanmış olan kalibrasyon grafikleri kullanılarak değerlendirildi. Sonuçlar 4 deney tekrarı için %90 güven seviyesinde elde edildi.



Şekil 6.65. PAISBGC ile Dopamin hidroklorür serum ticari formülasyonunda DA tayini için elde edilen kalibrasyon grafik ve voltamogramları.

Çizelge 6.15. PAISBGC ile dopamin hidroklorür serum formülasyonunda DA tayini (n = 4).

Numune	Derişim (1×10^{-5} mol/L)		% Hata
	Bilinen	Bulunan $\pm t * s / \sqrt{n}$	
1	3,1	$3,3 \pm 0,3$	5
2	5,1	$5,0 \pm 0,1$	1
3	8,8	$8,0 \pm 0,2$	9

* %90 güven seviyesinde 4 deney sonucu için.

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Genel anlamda, üç temel araştırma kısmından oluşan bu tez çalışmasının birinci aşamasında, daha önce elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmamış olan bir grup polimerik schiff bazının, elektrokimyasal davranışları incelenmiş, reaksiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Polimerik kısmını poliakrilamitin oluşturduğu polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal davranışlarında, organik uç grubun kuvvetle etkili olduğu gözlenmiştir. Bu aşamada incelenen PABSB, PACSB ve PAMSB polimerik schiff bazlarının yapılarındaki temel farklılık schiff bazı ünitesindeki aromatik halkaya bağlı bromür, klorür ve metil gruplarıdır. GC ve civa çalışma elektrotları ile yapılan denemelerde, metil türevi polimerik schiff bazına ait herhangi bir elektrokimyasal davranış gözlenmemesine karşın, bromür ve klorür türevli polimerik schiff bazlarına ait, civa çalışma elektrodu kullanıldığında, elektrokimyasal indirgenme davranışı tespit edilmiştir. Çalışmada, halojen türevli polimerik schiff bazlarının elektrokimyasal indirgenmelerine ait, protonların yer aldığı, tek elektron transferinin söz konusu olduğu ve halojen üzerinden yürüyen bir elektrot reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Elektrot reaksiyonunda, büyük hacimli polimerik malzemelerin kullanımından kaynaklanan adsorpsiyon etkisi, beklenildiği üzere tespit edilmiştir. Fakat difüzyon etkisinin de söz konusu olduğu dönüşümlü voltametri çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi ile belirlenmiştir. Ayrıca kronoamperometri çalışmaları ile PABSB ve PACSB polimerik schiff bazlarının difüzyon katsayıları sırasıyla $3,129 \times 10^{-8} \pm 0,024 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $3,465 \times 10^{-7} \pm 0,067 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak belirlenmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerik schiff bazları için elde edilen difüzyon katsayılarının değerleri, beklenildiği üzere oldukça düşüktür.

Çalışmanın sonraki aşamasında poliakrilamitin indol-3-karboksaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiş olan PAISB polimerik schiff bazı ve indol-3-karboksaldehit molekülünün GC elektrot yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. PAISB polimerik schiff bazının, poliakrilamitin malzemeye kazandırdığı suda çözünebilme ve kararlılığını koruyabilme özelliği dolayısıyla,

elektrot yüzeyine modifikasyonunun sulu ortamda ve tek aşamalı elektrokimyasal işlemle gerçekleştirilebilmesi pratik uygulamalar açısından önem taşımaktadır.

Hazırlanan iki modifiye elektrotun karakterizasyonunda elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemler ile elipsometri ve temas açısı ölçümleri kullanılmıştır. Yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonunda iletken oldukları, fakat elektroaktif özellik taşımadıkları tespit edilmiştir. Ayrıca redoks problemlerinin kullanımıyla CV yöntemi ile yapılan çalışmalarda her iki yüzeyde de türlerin difüzyonuna kısmen olanak sağlayan pinholler bulunduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, hazırlanan yüzeylerin seçici elektrot olarak kullanım olanağı sağlayabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda, PAISB modifiye GC elektrotun redoks problemleri içinde ferrosenin elektron transferine izin verirken diğer redoks problemlerinin elektron transferlerini engellemesi, modifiye elektrotun seçici özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. EIS ölçümleri ile iki modifiye yüzeyde de GC elektroda göre oldukça yüksek yük transfer direnci oluşumu gözlenmiş ve yüzey kaplanma oranları PAISBGC ve In3KGC yüzeyler için sırası ile %94,6 ve %98,9 olarak belirlenmiştir. Bu durum CV sonuçları ile uyumlu olarak modifiye yüzeylerde pinhollerin varlığını desteklemiştir. Aynı zamanda modifiye yüzeylerde GC elektroda kıyasla gözlenen yüksek yük transfer dirençleri de GC yüzeyin modifikasyonunu ispatlamıştır. Yüzeylerdeki atomların dağılımları ve kimyasal çevreleri hakkında bilgi verebilen bir teknik olan XPS tekniği ile elde edilen analiz sonuçları, iki modifiye yüzeyde de GC yüzeyden farklı olarak N_{1s} bandının varlığını göstermiştir. Bu band, In3KGC modifiye yüzey için indol molekülünden ve PAISBGC için ise indol molekülüne ilaveten polakrilamit polimerinden kaynaklanmaktadır. XPS analiz sonuçları teorik yaklaşımlarla değerlendirildiğinde N_{1s} bantlarındaki örtüşmelerin beklenen bağ yapılarıyla uyumlu bağlanma enerjileri değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. RAIRS çalışmaları, yüzeye modifiye edilen katı ve yüzeydeki halleri için değerlendirilmiş, iki durum için fonksiyonel gruplara ait titreşim bandlarındaki benzerlikler yüzeye modifikasyonu desteklemiştir. Elipsometri ölçümleri ile PAISBGC ve In3KGC yüzeylerin kalınlıkları, sırasıyla, $75,12 \pm 0,054$ nm ve $79,14 \pm 0,04$ nm olarak belirlenmiştir. PAISBGC için ölçülen değer polimerik bir malzeme için beklenen bir sonuçtur. Fakat In3KGC için ölçülen yüksek kalınlık değeri, literatürden elde edilen bilgiler

değerlendirildiğinde düşündürücüdür. İndol polimerizasyonu ile ilgili literatürlerde, indol halkasındaki -3 konumunun en aktif nokta olduğu ve bu konum bir grup ile kapalı olduğunda polimerizasyonun gerçekleşmesinin çok zor olduğu vurgulanmaktadır. Dolayısıyla bu bilgiler ışığında değerlendirildiğinde, In3KGC yüzey için ölçülen yüksek kalınlık değeri yüzeyde çok tabakalı bir oluşumun söz konusu olduğunu düşündürmektedir. Bir indol molekülünün yaklaşık 10 °A uzunluğunda olduğu düşünüldüğünde yaklaşık olarak seksen indol tabakasının elektrot yüzeyinde bulunduğu sonucuna varılabilmektedir. Bu tabakalaşma esnasında da yüzeyde, bazı türlerin difüzyonuna olanak sağlayabilecek, pinhollerin oluşumu kaçınılmazdır. Temas açısı ölçümleri, modifiye yüzeyler için elde edilen daha düşük değerleri ile, ilk aşamada In3K ve PAISB'nin GC elektrot yüzeyine modifikasyonunu desteklerken, aynı zamanda da GC elektrota kıyasla PAISBGC ve In3KGC yüzeylerin daha hidrofilik karakterde olduğunu göstermiştir. Ayrıca PAISBGC için elde edilen temas açısı değerlerinin, In3KGC için elde edilen değerlerden daha düşük olması da polimerik schiff bazı modifiye yüzeyin indol türevi modifiye yüzeyden daha hidrofilik karakterde olduğunu göstermiştir. Bu durum polimerik schiff bazı yapısındaki suyu seven poliakrilamit polimer zinciri düşünüldüğünde beklenen bir sonuçtur. Temas açısı ölçüm sonuçlarının yüzeye damlatılan farklı pH değerlerindeki tampon çözeltiler için belirgin bir farklılık göstermemesi In3KGC yüzeyde, elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları ile uyumlu olarak, pH değişimine duyarlı grup yada gruplar bulunmadığını göstermiştir. PAISBGC için ise temas açısı değerlerinde pH değişimiyle bir değişimin varlığı gözlenmiştir. Bu durum, polimerik schiff bazı yapısındaki poliakrilamit zincirinde bulunması muhtemel -OH, -NH ve -NH₂ gruplarından kaynaklanabilmektedir. PAISBGC yüzeyin pH'ya duyarlılığı elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri ile belirlenemeyecek büyüklüktedir.

Tez çalışmasının son aşamasında ise hazırlanan iki modifiye yüzey, biyolojik sıvılarda elektrokimyasal tayinleri yükseltgenme piklerinin örtüşmesi sebebiyle sıkıntılı olan DA ve ÜA'nın AA varlığında tayinini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon aşamasında modifiye yüzeylerin, 0-1000 mV aralığında elektroaktif olmaması ve AA'nın elektron transferini tamamen

engellerken DA'nın elektron transferine yüzeyde bulunan pinholler sayesinde kısmen izin vermesi sebebiyle girişimin giderilebileceği ve kantitatif tayinin mümkün olabileceği düşünülmüştür. GC elektrotta AA, DA ve ÜA'nın birarada bulunduğu koşullarda kantitatif tayini girişimleri sebebiyle mümkün değilken, In3KGC çalışma elektrodu kullanıldığında AA varlığında DA ve ÜA'nın ve PAISBGC çalışma elektrodu kullanıldığında ise AA varlığında DA'nın DPV yöntemiyle kantitatif tayininin mümkün olduğu görülmüştür. PAISBGC çalışma elektrodu ile ÜA'nın pik şeklindeki, muhtemelen yüzeyde bulunan polimerik malzemeden kaynaklı, deformasyon sebebiyle kantitatif tayininin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Modifiye elektrotlarla DA ve ÜA için modifiye elektrotların çalışma elektrodu olarak kullanımı ile geliştirilen basit, ucuz ve pratik kantitatif tayin yöntemleri dopamin hidroklorür ticari ilaç formülasyonu (40 mg/mL) ile idrar numunelerine uygulanmıştır. Bu şekilde, geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliği de ispatlanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma ile, bir grup polimerik schiff bazının elektrokimyasal davranış mekanizmaları aydınlatılmış ve sonrasında hazırlanan iki modifiye yüzey ile biyoanalitik çalışmalarda ön hazırlık gerektirmeden kullanımı mümkün, kolay, pratik ve aynı zamanda da ucuz bir yöntemin geliştirilebilmesi mümkün olmuştur. Ayrıca, çeşitli elektrokimyasal tekniklerin birarada kullanımına olanak sağlaması, modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan tekniklerin çeşitliliği ve hazırlanan modifiye yüzeylerin kendine uygun bir uygulama alanı bulabilmiş olması dolayısıyla, bu çalışma, alanında yeni çalışmalara olanak sağlayabilecek bir araştırma niteliğinde sunulmuştur. Sonraki dönemlerdeki çalışmalarla, tez çalışmasında hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılarak, metal tayinlerindeki girişim problemlerinin de çözümüne yönelik araştırmaların yapılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Schiff, H., “Über die aldehyd und amin reaktionen”, *Liebings Ann. Chem*, 148: 330-338 (1869).
2. Brown, W. H., “Organic chemistry”, *Saunders College Publishing*, 674-675 (1995).
3. Atakol, O., “o,o’-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-12 (1986).
4. Blower, P. J., “Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting”, *Transition Met. Chem*, 23: 109-112 (1998).
5. Reichert, D. E., Lewis J. S., Anderson C. J., “Metal complexes as diagnostic tools”, *Coordination Chem. Rev*, 184: 3-66 (1999).
6. Jose, L., Rajasekhoran, V. N., “Catalyse-like activity of divinylbenzene (DVB)-cross linked polyacrylamide supported amino metal complexes”, *European Polymer Journal*, 32(12): 1431-1435 (1996).
7. Maurya, M.R., Kumar, A., Manikandan, P. and Chand, S., “Synthesis and characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group”, *Applied Catalyses A:General*, 277(1-2): 45-53 (2004).
8. Li, W. and Wang, M., “Electrical and magnetic properties of conjugated Schiff base polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 62: 941-950 (1996).
9. Bottino, F. A., Finocchiaro, P., Emanuela, L., Reale, A. and Recca, A., “Metalselectivity properties of polymeric Schiff bases”, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 16(7): 417-421 (1980).
10. Kim, W. S. and Choi, Y. K., “Electrocatalytic effects of thionyl chloride reduction by polymeric Schiff base transition metal(II) complexes”, *Applied Catalysis A:General*, 252(1): 163-172 (2003).
11. Kale, C., “On tipindeki Schiff bazlarının susuz çözücülerde bazı elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 4-8 (2004).
12. Biswas, C., Chattopadhyay, S., Drew, M. G. B. and Ghosh, A., “Synthesis, crystal structure and hydrolysis of a dinuclear Copper(II) complex constructed by N₂O donor Schiff base and 4,4’-bipyridine: Discrete supra-molecular ensembles vs. oligomers”, *Polyhedron*, 26: 4411-4418 (2007) .

13. Lisdat, F., Wollenberger, U., Makower, A., Hörtnagi, H., Pfeiffer D. F. W., "Scheller catecholamine detection using enzymatic amplification", *Biosensors and Bioelectronics* 12(12): 1199-1211 (1997).
14. Wang, L., Huang, P., Wang, H., Bai, J., Zhang, L., Zhao, Y., "Covalent modification of glassy carbon electrode with aspartic acid for simultaneous determination of hydroquinone and catechol", *Annali di Chimica*, 97: 395-404 (2007).
15. Cosnier, S., Fombon, J.J., Labbe, P., Limosin, D., "Development of a PPO-poly(amphiphilic pyrrole)electrode for on site monitoring of phenol in aqueous effluents", *Sens. Actuators B*, 59: 134-139 (1999).
16. Mazzotta, E., Picca, R.A., Malitesta, C., Piletsky, S. A., Piletska, E. V., "Development of a sensor prepared by entrapment of MIP particles in electrosynthesised polymer films for electrochemical detection of ephedrine", *Biosensors and Bioelectronics*, 23: 1152-1156 (2008).
17. Qu, F., Yang, M., Jiang, J., Feng, K., Shen, G., Yu, R., "Novel poly (neutral red) nanowires as a sensitive electrochemical biosensing platform for hydrogen peroxide determination", *Electrochem. Commun.*, 9: 2596-2600 (2007).
18. Wightman, R. M., May, L. J., Michael, A. C., "Detection of dopamine dynamics in the brain", *Anal. Chem.*, 60: 769-779 (1988).
19. Heinz, A., Przuntek, H., Winterer, G., Pietzcker, A., "Clinical aspects and follow-up of dopamine-induced psychoses in continuous dopaminergic therapy and their implications for the dopamine hypothesis of schizophrenic symptoms", *Nervenarzt*, 66: 662-669 (1995).
20. Mo, J. W., Ogorevc, B., "Simultaneous measurement of dopamine and ascorbate at their physiological level using voltammetric microprobe based on overoxidized poly(1,2-phenylenediamine)-coated carbon fiber", *Anal. Chem.*, 73: 1196-1202 (2001).
21. Dutt, V. S. E., Mottola, H. A., "Determination of uric acid at the microgram level by a kinetic procedure based on a pseudo-induction period", *Anal. Chem.*, 46: 1777-1781 (1974).
22. Adams, R. N., "Probing brain chemistry with electroanalytical techniques", *Anal. Chem.*, 48: 1126-1138 (1976).
23. Stamford, J. A., Justice Jr., J. B., "Probing brain chemistry with electroanalytical techniques", *Anal. Chem.*, 68: 359-366 (1996).
24. Bard, A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical methods", *David Haris*, New York, Chapter 1, 5-7, (1980).

25. Wang, J., "Analytical electrochemistry", Second Edition, *A division of John Wiley and Sons*, New York, Chapter 1-4, 1-138, (2001).
26. Roy, P. R., Saha, M. S., Okajima, T., Ohsaka, T., "Electrooxidation and amperometric detection of ascorbic acid at gc electrode modified by electropolymerization of N-N-dimethylaniline" *Electroanalysis*, 16(4): 289-297 (2004).
27. Rahman, M.A., Won, M-S. and Shim, Y-B. "Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions", *Anal. Chem.*, 75: 1123-1129 (2003).
28. Zhong, C., Porter, M. D., "Deposition/desorption of organosulfur-containing monolayers at gold substrates", *Anal. Chem.*, 67, 709-716 (1995).
29. Mandler, D., Turyan, I., "Applications of self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry", *Electroanalysis*, 8(3): 207-213 (1996).
30. Downard, A. J., "Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes", *Electroanalysis*, 12(14): 1085-1096 (2000).
31. Solak, A. O., Eichorst, L. R., Clark, W. J. and McCreery R. L., "Modified carbon surfaces as "organic electrodes" that exhibit conductance switching" *Anal. Chem.*, 75: 296-305 (2003).
32. Schiller, C. A., Richter, F., Gulzow E. and Wagner N., "Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3: 374-378 (2001).
33. Tacconi, N. R., Rajeshwar, K., Lezna, R. O., "Electrochemical impedance spectroscopy and UV-VIS reflectance spectroelectrochemistry of Cobalt hexacyanoferrate films", *J. Electroanal. Chem.*, 587: 42-55 (2006).
34. Macdonald D. D., "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta*, 51: 1376-1388 (2006).
35. Huang, Q., Hui, R., Wang, B., Zhang, J., "A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis", *Electrochim. Acta*, 52: 8144-8164 (2007).
36. Bubert, H., Jenett, H., "Surface and thin film analysis", *Wiley*, Germany, Chapter 2, 4, 5, 6-288, (2002).
37. Sabbatini, L., Zambonin, P. G., "Surface characterization of advanced polymers", *VCH Publishers, Inc.*, New York, (1993).

38. Holmes-Farley, S. R., Reamey, R. H., McCarthy, T. J., Deutch, J., Whitesides, G. M., "Acid–base behavior of carboxylic-acid groups covalently attached at the surface of polyethylene—the usefulness of contact-angle in following the ionization of surface functionality", *Langmuir*, 1: 725–40 (1985).
39. Ghoneim, M. M., Mabrouk, E. M., Hassanein, A. M., El-Attar, M. A., Hesham, E. A., "Voltammetric and potentiometric studies of some sulpha drug-Schiff base compounds and their metal complexes", *Central European Journal of Chemistry*, 5(3): 898-911 (2007).
40. Menek, N., Karaman, Y., "Polarographic and voltammetric investigation of 8-hydroxy-7-(4-sulfo-1-naphthylazo)-5-quinoline sulfonic acid", *Dyes and Pigments*, 67: 9-14 (2005).
41. Menek, N., Karaman, Y., "Polarographic and voltammetric investigation of 6'-butoxy-2,6-diamino-3,3'-azodipyridine", *Dyes and Pigments*, 68: 101-108 (2006).
42. Arranz, A., Dolara, I., Betono, S. F., Moreda, J. M., Cid, A., Arranz, J. F., "Electroanalytical study and square wave voltammetric techniques for the determination of b-blocker timolol at the mercury electrode", *Anal. Chim. Acta*, 389: 225-232 (1999).
43. Barek, J., Pumera, M., Muck, A., Kaderabkova, M., Zima, J., "Polarographic and voltammetric determination of selected nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons", *Anal. Chim. Acta*, 393: 141-146 (1999).
44. Leroy, D., Martinot, L., Jerome, C., Jerome, R., "Determination of the stability constants of uranyl/polymer complexes by differential pulse polarography", *Polymer*, 42: 4589-4596 (2001).
45. Özkan, S. A., Uslu, B., Aboul-Enein, H. Y., "Voltammetric investigation of Tamsulosin", *Talanta*, 61: 147-156 (2003).
46. Gökmeşe, E., Gökmeşe, F., Solak, A. O., Bilge, S., Kılıç, Z., "Electrochemical behavior of a crown type polyether: 2,5,8 trioxa-16,20 diazatricyclo[20.4.0.0^{9,14}]-hexacosa-9,11,13,15,20,22,24,26-octaene", *Electroanalysis*, 17: 2026-2032 (2005).
47. Uçar, M., Solak, A. O., Menek, N., "Electrochemical behaviour of 2'-Halogenated derivatives of N-N-dimethyl-4-aminoazobenzene at mercury electrode", *Anal. Sci.*, 18: 997-1002 (2002).
48. Heinze, J., Rasche, A., "Electroreduction of 9-fluoro-10-cyanoanthracene", *Electrochem. Commun.*, 5: 776–781 (2003).

49. Kim, W., Choi, Y., “Electrocatalytic effects of thionyl chloride reduction by polymeric Schiff base transition metal(II) complexes”, *Applied Catalysis A*., 252: 163–172 (2003).
50. Boghaei, D. M., Bezaatpour, A., Behzad, M., “Synthesis, characterization and catalytic activity of novel monomeric and polymeric vanadyl Schiff base complexes”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245: 12–16 (2006).
51. Goddard, J. M., Hotchkiss, J. H., “Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds”, *Prog. Polym. Sci.*, 32: 698–725 (2007).
52. Yousef, U. S., “Electrooxidative polymerization of 3-[1-(2-amino-phenylimino)-ethyl]-6-methylpyran-2,4-dione Schiff base in acetonitrile and redox properties of the resulting platinum-film modified electrodes”, *European Polymer Journal*, 35: 133-143 (1999).
53. Tao, W., Pan, D., Liu, Y., Nie, L., Yao, S., “Characterization and electrocatalytic properties of Cobalt hexacyanoferrate films immobilized on Au-colloid modified gold electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, 572: 109–117 (2004).
54. Niu, H., Huang, Y., Bai, X., Li, X., “Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device”, *Materials Letters*, 58: 2979– 2983 (2004).
55. Khuhawar, M. Y., Mughai, M. A., Channar, A. H., “Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers”, *European Polymer Journal*, 40: 805–809 (2004).
56. Kong, D., Yu, Z., Yuan, S., “The blocking and structural properties of a Schiff base self-assembled monolayer on the surface of Au(111)”, *J Solid State Electrochem*, 9: 174–180 (2005).
57. Junior, G. C., Silva, A. P. S., Guinesi, L. S., “Synthesis, characterization and electropolymerization of a new polypyrrole Iron(II) Schiff-base complex”, *Polyhedron*, 23: 1953–1960 (2004).
58. Hathoot, A. A., “Electro-oxidative polymerization of Schiff-base of 1,8-diaminonaphthalene and 3-acetylthiophene. I. Preparation and study the redox behaviour of the resulting polymer”, *European Polymer Journal*, 36: 1063-1071 (2000).
59. Colilla, M., Mendiola, M. A., Procopio, J. R., Sevilla, M. T., “Application of a carbon paste electrode modified with a Schiff base ligand to mercury speciation in water”, *Electroanalysis*, 17(11): 933-940 (2005).

60. Kumar, K. G., John, K. S., "Complexation and ion removal studies of a polystyrene anchored Schiff base", *Reactive and Functional Polymers*, 66: 1427–1433 (2006).
61. Singh, A. K., Mehtab, S., "Polymeric membrane sensors based on Cd(II) Schiff base complexes for selective iodide determination in environmental and medicinal samples", *Talanta*, 74: 806–814 (2008).
62. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P., J. "Electrochemical polymerization of pyrrole", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14: 635-636, (1979).
63. Garnier, F., Tourillon, G., "Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material", *J. Electroanal. Chem.*, 148: 299-303 (1982).
64. Talbi, H., Monard, G., Loos, M., Billaud, D., "Theoretical study of indole polymerization", *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, 434: 129-134 (1998).
65. Talbi, H., Maarouf, E. B., Humbert, B., Alnot, M., Ehrhardt, J. J., Ghanbaja, J., Billaud, D., "Spectroscopic studies of electrochemically doped polyindole", *J. Phys. Chem. Solids*, 57: 1145-1151 (1996).
66. Talbi, H., Billaud, D., "Electrochemical properties of polyindole and poly (5-cyanoindole) in LiC10₄-acetonitrile and in HCl and HC10₄ solutions", *Synthetic Metals*, 93: 105-110 (1998).
67. Talbi, H., Humbert, B., Billaud, D., "Polyindole and poly(5cyanoindole) : electrochemical and FT-IR spectroscopic comparative studies", *Synthetic Metals*, 84: 875-876 (1997).
68. Talbi, H., Billaud, D., Louarn, G., Pron, A., "In-situ spectroscopic investigations of the redox behavior of poly(indole-5-carboxylic-acid) modified electrodes in acidic aqueous solutions", *Spectrochim. Acta Part A*, 57: 423–433 (2001).
69. Saraji, M., Bagheri, A., "Electropolymerization of indole and study of electrochemical behaviour of the polymer in aqueous solutions", *Synthetic Metals*, 98: 57-63 (1998).
70. Saraç, A. S., Özkara, Ş., "In-situ spectroelectrochemical investigation of indole polymerization", *International Journal of Polymeric Materials*, 53: 587-599 (2004).
71. Berlin, A., Canavesi, A., "Electrooxidation products of methylindoles: mechanisms and structures", *Tetrahedron*, 52(23): 7947-7960 (1996).

72. Udum, Y. A., Düdükçü, M., Köleli, F., “Electrochemical polymerization and spectroscopic investigation of 2-methylindole”, *Reactive and Functional Polymers*, 68: 861–867 (2008).
73. Bieganski, A. T., Michota, A., Bukowska, J., Jackowska, K., “Immobilization of tyrosinase on poly(indole-5-carboxylic acid) evidenced by electrochemical and spectroscopic methods”, *Bioelectrochemistry*, 69: 41–48 (2006).
74. Ghita, M., Arrigan, D. W. M., “Electrochemical overoxidation of polyindole and its cation-permselective behavior”, *Electroanalysis*, 16(12): 979–987 (2004).
75. Lin, X., Li, Y., “Monolayer covalent modification of 5-hydroxytryptophan on glassy carbon electrodes for simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid”, *Electrochim. Acta*, 51: 5794–5801 (2006).
76. Yabuki, S., Mizutani, F., “Preparation of amperometric glucose sensor based on electrochemically polymerized films of indole derivatives”, *Sensors and Actuators B*, 108: 651–653 (2005).
77. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., “Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance”, *Surface and Coatings Technology*, 200: 2301–2309 (2005).
78. Khaled K. F., “Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, 112(1): 290–300 (2008).
79. Düdükçü, M., Köleli, F., “Electrochemical synthesis of polyindole on 304-stainless steel in LiClO₄-acetonitrile solution and its corrosion performance”, *Progress in Organic Coatings*, 55: 324–329 (2006).
80. Avcı, G., “Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317: 730–736 (2008).
81. Popova, A., Christov, M., “Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds”, *Corrosion Science*, 48: 3208–3221 (2006).
82. Roman, G., Pappas, A. C., Demertzi, D. K., Prodromidis, M. I., “Preparation of a 2-(4-fluorophenyl)indole-modified xerogel and its use for the fabrication of screen-printed electrodes for the electrocatalytic determination of sulfide”, *Anal. Chim. Acta*, 523: 201–207 (2004).

83. Zejli, H., Cisneros, J. L., Rodriguez, I. N., Temsamani, K. R., "Stripping voltammetry of silver ions at polythiophene-modified platinum electrodes", *Talanta*, 71: 1594–1598 (2007).
84. Morita, K., Yamaguchi, A., Teramae, N., "Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition", *J. Electroanal. Chem.*, 563: 249–255 (2004).
85. Balamurugan, A., Chen, S., "Poly (3,4-ethylenedioxythiophene-co-(5-amino-2-naphthalenesulfonic acid)) (PEDOT-PANS) film modified glassy carbon electrode for selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid", *Anal. Chim. Acta*, 596: 92–98 (2007).
86. Hou, S., Zheng, N., Feng, H., Li, X., Yuan, Z., "Determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using poly(3,5-dihydroxy benzoic acid) film modified electrode", *Anal. Biochem.*, 381(2): 179-184 (2008).
87. Milczarek, G., Ciszewski, A., "2,2-Bis(3-Amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane modified glassy carbon electrodes as selective and sensitive voltammetric sensors. selective detection of dopamine and uric acid", *Electroanalysis*, 16(23): 1977-1983 (2004).
88. Lin, X., Kang, G., Lu, L., "DNA/Poly(p-aminobenzenesulfonic acid) composite bi-layer modified glassy carbon electrode for determination of dopamine and uric acid under coexistence of ascorbic acid", *Bioelectrochemistry*, 70: 235–244 (2007).
89. Lin, L., Chen, J., Yao, H., Chen, Y., Zheng, Y., Lin, X., "Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at poly (Evans Blue) modified glassy carbon electrode", *Bioelectrochemistry*, 73(1): 11-17 (2008).
90. Zare, H. R., Nasirizadeh, N. N., Ardakani, M. M., "Electrochemical properties of a tetrabromo-p-benzoquinone modified carbon paste electrode. Application to the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid", *J. Electroanal. Chem.*, 577: 25–33 (2005).
91. Ramesh, P., Sampath, S., "Selective determination of uric acid in presence of ascorbic acid and dopamine at neutral pH using exfoliated graphite electrodes", *Electroanalysis*, 16: 866–869 (2004).
92. Aguilar, R., Davila, M. M., Elizalde, M. P., Mattusch, J., Wennrich, R., "Capability of a carbon-polyvinylchloride composite electrode for the detection of dopamine, ascorbic acid and uric acid", *Electrochim. Acta*, 49: 851–859 (2004).

93. Selvaraju, T., Ramaraj, R., "Simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid and uric acid at poly (o-phenylenediamine) modified electrode", *J. Appl. Electrochem.*, 33: 759–762 (2003).
94. Zhao, Y., Gao, Y., Zhan, D., Hui, H., Zhao, Q., Kou, Y., Shao, Y., Li, M., Zhuang, Q., Zhu, Z., "Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid by a carbon nanotubes-ionic liquid gel modified electrode", *Talanta*, 66: 51–57 (2005).
95. Zen, J., Hsu, C., Hsu, Y., Sue, J., Conte, E. D., "Voltammetric peak separation of dopamine from uric acid in the presence of ascorbic acid at greater than ambient solution temperatures", *Anal. Chem.*, 76: 4251–4255 (2004).
96. Zen, J., Chen, P., "A selective voltammetric method for uric acid and dopamine detection using clay-modified electrodes", *Anal. Chem.*, 69: 5087–5093 (1997).
97. Gao, Z. Q., Huang, H., "Simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid at an ultrathin film modified gold electrode", *Chem. Commun.*, 19: 2107–2108 (1998).
98. Zang, L., Sun, Y., "Covalent modification of glassy carbon electrodes with β -alanine for voltammetric separation of dopamin and ascorbic acid", *The Japan of Anal. Chem.*, 17: 939-946 (2001).
99. Sari, N., "First example of Schiff bases containing poly(acryl amid) in the synthesis and characterization", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43: 1609–1618 (2006).
100. Sari, N. and Özcan, S., "Synthesis, characterization, and selectivity studies of poly(acrylamide) incorporating Schiff bases", *Chinese Journal of Polymer Science*, in press, (2009).
101. Ji, X., Jin, B., Ren, J., Jin, J., Nakamura, T., "Electrochemical characterization of poly(acrylamide) membrane coated on a gold disk electrode in acetonitrile", *J. Electroanal. Chem.*, 579: 25–31 (2005).
102. Aouada, F. A., Guilherme, M. R., Campese, G. M., Girotto, E. M., Rubira, A. F., Muniz, E. C., "Electrochemical and mechanical properties of hydrogels based on conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) and Paam", *Polymer Testing*, 25: 158–165 (2006).
103. Menek, N., Başaran, S., Turgut, G., Odabaşoğlu, M., "Polarographic and voltammetric investigation of 3-allyl-4-hydroxyazobenzene", *Dyes and Pigments*, 61: 85–91 (2004).

104. Fry, J., "Synthetic organic electrochemistry 2nd ed. ", *John Wiley and Sons*, New York, 140-143 (1989).
105. Gavrilova, G. V., Moiseeva, A. A., Beloglazkina, E. K., Gavrilov, A. A., Butin, K. P. "Electrochemical study of the sequence of reductive dehalogenation of 2-bromo-5-dibromomethyl-4-dichloromethyl-4-methylcyclohexa-2,5-dien-1-one and its analogs", *Russian Chemical Bulletin*, 55(9): 1617-1623 (2006).
106. Dolaz, M., Mckee, V., Gölcü, A., Tümer, M., "Synthesis, structural characterization, thermal and electrochemical studies of the N-N'-bis[(3,4-dichlorophenyl)methylidene]cyclohexane-1,4-diamine and its Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal complexes", *Spectrochimica Acta Part A*, 71: 1648–1654 (2009).
107. Uçar, M., Polat, K., Aksu, M. L., Ünver, H., "Electrochemical reduction of 1-[[4-halophenyl]imino]methyl}-2-naphtols in aprotic media", *Anal. Sci.*, 20: 1179-1183 (2004).
108. Quan, Z., Chen, S., Li, S., "Protection of copper corrosion by modification of self-assembled films of Schiff bases with alkanethiols", *Corrosion Science*, 43, 1071-1080 (2001).
109. Anariba, F., Viswanathan, U., Bocian, D. F. and McCreery, R. L., "Determination of the structure and orientation of organic molecules tethered to flat graphitic carbon by ATR-FTIR and Raman spectroscopy", *Anal. Chem.*, 78: 3104-3112 (2006).
110. Palacin, S., Bureau, C., Charlier, J., Deniau, G., Mouanda, B. and Viel, P., "Molecule-To-Metal bonds: electrografting polymers on conducting surfaces", *Chem. Phys. Chem.*, 5: 1468 – 1481 (2004).
111. Nowak, A. M., and McCreery, R. L., "Characterization of carbon nitroazobenzenetitanium molecular electronic junction with Photoelectron and Raman spectroscopy", *Anal. Chem.*, 76: 1089-1097 (2004).
112. Sabbatini, L., Malitesta, C., Giglio, E., Losito, I., Torsi, L., Zambonin, P. G., "Electrosynthesised thin polymer films: the role of xps in the design of application oriented innovative materials", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 100: 35–53 (1999).
113. Shen, W., Li, Z. and Liu, Y., "Surface chemical functional groups modification of porous carbon", *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1: 27-40 (2008).
114. Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M.S. and Güven, O., "Surface properties of binary blend films of poly(n-ninyl-2-pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol) with sodium alginate", *Journal of Polymer Science*, 44: 426-430 (2005).

115. Çaykara, T., Eroğlu, M. S. and Güven, O., “Surface free energy analysis of vinyl triethoxy silane-methyl methacrylate copolymers and their homopolymer blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, 69: 1551-1556 (1998).
116. Erdoğan, G. “Elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 111, (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : DELETİOĞLU, Didem

Uyruğu : T.C.

Doğum Tarihi ve yeri : 07.10.1979 Antakya / HATAY

Medeni Hali : Evli

Telefon : 0 (312) 202 14 97

e-mail : ddeletioglu@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	M.K.Ü. / Kimya Bölümü	2003
Lisans	İ.T.Ü / Kimya Bölümü	2000
Lise	Antakya Kurtuluş Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2000-2004	M.K.Ü.	Araştırma Görevlisi
2004-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce