



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**2-(2,4,5-TRİMETOKSİFENİL)-1-(3-KLORFENİL)AKRİLONİTRİL'İN  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN VE DOPAMİN ANALİZİNDE  
SENSÖR ELEKTROT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**AYŞE KÜBRA AKCA**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Kimya Anabilim Dalı**

**Kasım - 2022**

**KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır**

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### 2-(2,4,5-TRİMETOKSİFENİL)-1-(3-KLORFENİL)AKRİLONİTRİL'İN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN VE DOPAMİN ANALİZİNDE SENSÖR ELEKTROT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Ayşe Kübra AKCA

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU

2022, 86 Sayfa

Yüksek Lisans Tezi olarak yapılan bu çalışmada, yeni sentez maddesi olan 2-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-1-(3-chlorophenyl)acrylonitrile ve TMPCPAN olarak kısaltılan molekül kullanılmıştır. Yapı aydınlatması FTIR ve NMR teknikleri ile yapılan molekülün elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak sulu ve susuz ortamlarda incelenmiştir.

TMPCPAN molekülü dönüşümlü voltametri tekniği ile camı karbon ve kalem grafit elektrotların yüzeyine modifiye edilip Dopamin'in duyarlı ve seçimli olarak tayininin yapılabilirliği incelenmiştir. Elektroanalitik teknik olarak, dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılmıştır. Bu tekniklerin yanı sıra modifiye camı karbon elektrotun yüzey karakterizasyonu için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılmıştır. Dopamin ve diğer çözeltilerin hazırlanmasında fosfat (PBS) ve Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri, susuz ortam çözeltilerinin hazırlanmasında ise tetrabutylamonyum tetrafloroborat ( $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) çözeltisi kullanılmıştır. Önerilen yöntemde geliştirilen sensör elektrot sayesinde Dopamin'in başarılı bir şekilde tayin edilebileceği ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Dönüşümlü Voltametri, Diferansiyel Puls Voltametri, Dopamin, Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu, Sensör Elektrot

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

#### **INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 2-(2,4,5-TRIMETOXYPHENYL)-1-(3-CHLORPHENYL)ACRYLONITRILE AND ITS USAGE AS A SENSOR ELECTRODE IN DOPAMINE ANALYSIS**

**Ayşe Kübra AKCA**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**Advisor: Prof. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU**

**2022, 86 Pages**

In this study, which was done as a Master's Thesis, a new synthesis substance 2-(2, 4,5-Trimethoxyphenyl)-1-(3-chlorophenyl)acrylonitrile and a molecule abbreviated as TMPCPAN were used. The electrochemical properties of the molecule, whose structural illumination was made by FTIR and NMR techniques, were investigated in aqueous and non-aqueous media using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The feasibility of sensitive and selective determination of dopamine was investigated by modifying the TMPCPAN molecule on the surface of glassy carbon and pencil graphite electrodes with the alternating voltammetry technique. As the electroanalytical technique, CV and differential pulse voltammetry (DPV) were used. In addition to these techniques, EIS technique was used for the surface characterization of the modified glassy carbon electrode. Phosphate (PBS) and Britton-Robinson (BR) buffer solutions were used in the preparation of dopamine and other solutions, and tetrabutylammonium tetrafluoroborate (NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>) solution was used in the preparation of non-aqueous media solutions. Thanks to the sensor electrode developed in the proposed method, it has been demonstrated that Dopamine can be successfully determined.

**Keywords:** Cyclic Voltammetry, Differential Puls Voltammetry, Dopamine, Surface Modification and Characterization, Sesnsor Electrode

## ÖNSÖZ ve TEŞEKÜRLER

Yüksek Lisans tez çalışmamda, her konuda desteğini esirgemeyen, ihtiyaç duyduğum her türlü imkânı sağlayan, yapıcı konuşmalarıyla her zaman cesaret ve ümit veren, özellikle yapmış olduğu yönlendirmeler ile katkı sağlayan, azmini örnek aldığım danışmanım, saygıdeğer hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ayşen DEMİR MÜLAZIMOĞLU'na tez çalışmam boyunca önerileri ve yardımları dolayısıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine Yüksek Lisans tez çalışmamda, değerli öngörülerini ve isabetli yorumlarıyla kendisinden çok şey öğrendiğim, her soruma cevap bulabildiğim, bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, çok değerli hocam Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU'na rehberliğinden, sabrından ve bana da aşılacağı şevkenden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca destekleri ve önerileri için Prof. Dr. Ecir YILMAZ hocama çok teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca beni desteklemekten vazgeçmeyen canım ailem, vazgeçtiğimde ya da düştüğümde beni ayağa kaldıran Büşra GEZEN ve ne zaman arasam bana yardımcı olan Beyza ARMAĞAN ve Şeyma KORKMAZ'a sonsuz teşekkürler.

Tezimin son zamanı 'yetiştiremeyeceğim' korkusu yaşarken bana desteklerini esirgemeyen hep yanımda olan Çağrı ARSAN'a ve onun arkadaşları İlknur Aslı ŞAHİN, Emre ZÜLBAHAR'a ve iş arkadaşlarım Hayrunnisa BÜYÜKKARAGÖZ ve Elif SÖNMEZ ÜYE'ye sonsuz teşekkürler.

İyiki varsınız

**Ayşe Kübra AKCA**  
**KONYA - 2022**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	I
ABSTRACT.....	II
ÖNSÖZ ve TEŞEKÜRLER .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Nöron.....	1
1.2. Nörotransmitler .....	2
1.3. Dopamin (3,4-dihidroksifeniletılamin) .....	3
1.4. Elektrokimya .....	4
1.6. Elektrokimyasal Teknikler .....	5
1.6.1. Kondüktometri.....	7
1.6.2. Kulometri.....	7
1.6.3. Potansiyometri .....	8
1.6.4. Voltametri.....	8
1.7. Voltametrik Cihazlar .....	9
1.7.1. Voltametride Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler.....	9
1.7.2. Çalışma Elektrotları .....	10
1.7.2.1. Civa Elektrot .....	11
1.7.2.2. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal Elektrotlar .....	12
1.7.2.3. Karbon Elektrotlar .....	13
1.7.2.4. Karbon Pasta Elektrotlar .....	13
1.7.2.4.1. Camsı Karbon Elektrot.....	14
1.7.2.4.2. Kalem Grafit Elektrot (PGE) .....	14
1.7.3. Referans Elektrotlar .....	16
1.7.3.1. Gümüş-Gümüş Klorür Elektrotlar .....	16
1.7.3.2. Ag/Ag <sup>+</sup> Referans Elektrot .....	17
1.7.3.3. Kalomel Referans Elektrot.....	17
1.7.3.4. Standart Hidrojen Elektrot (SHE).....	18
1.7.3.5. Karşıt elektrotlar .....	18
1.7.4. Modifiye Elektrotlar .....	19
1.8. Modifikasyon Metotları .....	20

1.8.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu.....	21
1.8.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu.....	21
1.8.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu.....	22
1.9. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	23
1.9.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	23
1.9.1.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	24
1.9.1.2. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	24
1.9.1.3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV).....	26
1.9.1.4. Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	28
1.9.2. Tersinir Reaksiyonlar.....	28
1.9.3. Tersinmez reaksiyonlar.....	32
1.10. Elektrot Mekanizmasının CV ile incelenmesi.....	33
1.10.1. CE Mekanizması.....	34
1.10.2. EC Mekanizması.....	34
1.10.3. ECE Mekanizması.....	34
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>35</b>
<b>3. METARYAL ve METOT.....</b>	<b>45</b>
3.1. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması.....	52
3.2. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu.....	53
3.3. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları.....	54
3.3.1. Fosfat Tamponu Hazırlanması.....	55
3.3.2. TMPCPAN Çözeltisinin Hazırlanması.....	55
3.3.3. Dopamin çözeltisinin Hazırlanması.....	55
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>56</b>
4.1. TMCPAN'ın GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu.....	56
4.2. TMPCPAN'ın GC Elektrot Karakterizasyon Çalışmaları.....	57
4.3. TMPCPAN GC Elektrot ile Kararlılık Çalışmaları.....	62
4.4. TMPCPAN PGE Elektrot ile Karakterizasyon İşlemleri.....	68
4.5. TMPCPAN'ın Analitik Uygulamaları.....	70
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>72</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>73</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR

SHE	Standart hidrojen elektrot
DPV	Diferansiyel puls voltametri
SWV	Kare dalga voltametri
CV	Dönüşümlü voltametri
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
$E_i$	Başlangıç potansiyeli
$E_r$	Sınır potansiyeli
$E_p^k$	Katodik pik potansiyeli, V
$E_p^a$	Anodik pik potansiyeli, V
Ox	Yükseltgenen tür
$e^-$	Elektron
E	Uygulanan potansiyel, (V)
$E_o$	Standart potansiyel, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
$I_p$	Akım yoğunluğu, A/cm <sup>2</sup>
D	Difüzyon katsayısı, cm <sup>2</sup> /s
V	Tarama hızı, V/s
$C_o$	Ox 'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm <sup>3</sup>
$I_p$	Akım yoğunluğu, (A/cm <sup>2</sup> )
$E_p$	Pik potansiyeli, (V)
$E_{p1/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
$i_{ss}$	Ultra mikro elektrotla elde edilen sınır akımı, (A)
mV	Milivolt
N	Aktarılan toplam elektron sayısı
$\alpha$	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
K	Kimyasal basamağın denge sabiti
°C	Derece Santigrat
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
$i_1$	İleri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım
$i_2$	Geri yöndeki pulsun sonunda ölçülen akım

$T_p$	Puls genişliği
f	Frekans
ES	Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkı
ESW	Her bir dalğanın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısıdır
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
I	Akım (amper)
t	Zaman (sn.)
N	Elektroliz edilen maddenin mol sayısı, (mol)
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
$\Delta$	Eliptik derece (Delta)
DAS	Diazonyum tuzu
$HBF_4$	Tetrafloroborik asit
GC	Camsı karbon
SPE	Ekran baskılı elektrot
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
$NBu_4BF_4$	Tetrabutülamonyum tetrafloroborat
$CH_3CN$	Asetonitril
DA	Dopamin
PGE	Kalem grafit elektrot
Pt	Platin
HCl	Hidro Klorik
Au	Altın
HOPG	Pirolik grafit
XRD	X ışını kırınımı
TEM	Transmisyon elektron mikroskopu
LSV	Tarama hızı tekniği



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Sinir hücresi olan nöronun temel yapısı	1
Şekil 1.2.	Sinirsel iletim	2
Şekil 1.3	Dopamin sentez mekanizması	3
Şekil 1.4.	Dopamin molekül yapısı	4
Şekil 1.5.	Geleneksel 3 elektrot hücre şeması	4
Şekil 1.6.	Elektroanalitik teknikleri sınıflandırma şeması	6
Şekil 1.7.	Voltametri için potansiyostat gösterimi	9
Şekil 1.8.	Çalışma elektrotlarının şematik gösterimi	11
Şekil 1.9.	Civa damla elektrot çeşitleri (a) civa damla elektrotu, (b) asılı civa damla elektrotu, (c) statik civa damla elektrotu	12
Şekil 1.10.	Karbon pasta elektrot hazırlama şeması	13
Şekil 1.11.	Camsı karbon elektrot örneği	14
Şekil 1.12.	Kalem grafit elektrot (PGE) örneği	15
Şekil 1.13.	Ag/AgCl referans elektrot örneği	17
Şekil 1.14.	Kalomel elektrotun şematik gösterimi ve kalomel kristalin şematik gösterimi	18
Şekil 1.15.	Karşıtlı platin elektrot örneği	19
Şekil 1.16.	Grafitin tabaka yapısı	20
Şekil 1.17.	Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali	21
Şekil 1.18.	Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey	21
Şekil 1.19.	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	23
Şekil 1.20.	Dönüşümlü voltametri akım-potansiyel eğrisi	25
Şekil 1.21.	Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyel eğrileri	25
Şekil 1.22.	Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali	27
Şekil 1.23.	Kare dalga voltametri için uyarma sinyali	28
Şekil 3.1.	TMPCPAN'ın sentez mekanizması ve molekül yapısı	47
Şekil 3.2.	Çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal sistemler ve C3 hücre sistemi	48
Şekil 3.3.	0.1 mg duyarlılıkta tartım yapan elektronik terazi	49
Şekil 3.4.	Ultrasonik banyo	49
Şekil 3.5.	Ultra saf su cihazı	50
Şekil 3.6.	Manyetik karıştırıcı	50
Şekil 3.7.	Elektrokimyasal deneylerin gerçekleştiği geleneksel 3 elektrot hücre sistemi	51
Şekil 3.8.	Çıplak GC yüzeyi için ferrosen testi	53
Şekil 3.9.	Çıplak GC yüzeyi için HCF (III) testi	54
Şekil 4.1.	TMPCPAN modifikasyon voltamogram grafiği +0.3 V ile +2,6 V potansiyel aralığında 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında ve 40 döngülü CV voltamogramı	56
Şekil 4.2.	TMPCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30,40 döngü sonrası ile fcn testi, -0,1/+0,5 V potansiyel aralığında, tarama hızı 100 mV s <sup>-1</sup> , CV voltamogramları	57
Şekil 4.3.	TMPCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30, 40 döngü sonrası ile HCF(III) testi, +0,1/-0,5V potansiyel aralığında, tarama hızı 100 mV s <sup>-1</sup> , CV voltomogramda	58
Şekil 4.4.	TMCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30, 40 döngü sonrası ile EIS testi	60
Şekil 4.5.	TMPCPAN'ın 10, 25. 50, 100, 200. 300. Ve 400 mV s <sup>-1</sup> tarama hızlarında çakıştırılmış görüntüsü	61
Şekil 4.6.	LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen I <sub>p</sub> -v <sup>1/2</sup> grafiği.	61

<b>Şekil 4.7.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası hava ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri	62
<b>Şekil 4.8.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri	63
<b>Şekil 4.9.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası CH <sub>3</sub> CN ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri	63
<b>Şekil 4.10.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri	64
<b>Şekil 4.11.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası CH <sub>3</sub> CN sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri	64
<b>Şekil 4.12.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası hava ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri	65
<b>Şekil 4.13.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri	66
<b>Şekil 4.14.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri	66
<b>Şekil 4.15.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası CH <sub>3</sub> CN ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri	67
<b>Şekil 4.16.</b>	GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası CH <sub>3</sub> CN sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri	67
<b>Şekil 4.17.</b>	TMPCPAN modifikasyon voltamogram grafiği +0.5 V ile +1.8 V Potansiyel aralığında 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında ve 40 döngülü CV voltamogramı	68
<b>Şekil 4.18.</b>	TMPCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30, 40 döngü sonrası fcn 0/+0.7 V potansiyel aralığında, tarama hızı mV s <sup>-1</sup> , CV voltamogramlar	69
<b>Şekil 4.19.</b>	TMPCPAN modifiye PGE elektrot 10, 20, 30, 40 döngülü EİS testi	70
<b>Şekil 4.20.</b>	PBS tampon (pH=7,2) içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan dopamin çözeltilerinin TMPCPAN- GC elektrot ile -0,5 mV /+ 0,5 mV arası DPV Voltamogramı	71
<b>Şekil 4.21.</b>	PBS tampon (pH=7,2) içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan dopamin çözeltilerinin TMPCPAN- GC elektrot ile -0,5 mV /+ 0,5 mV arası SWV Voltamogramı	71

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 3.1.</b>	Deneyler sırasında kullanılan elektrot türleri	51
<b>Çizelge 3.2.</b>	Deneylerde kullanılan çözeltiler	54



## 1. GİRİŞ

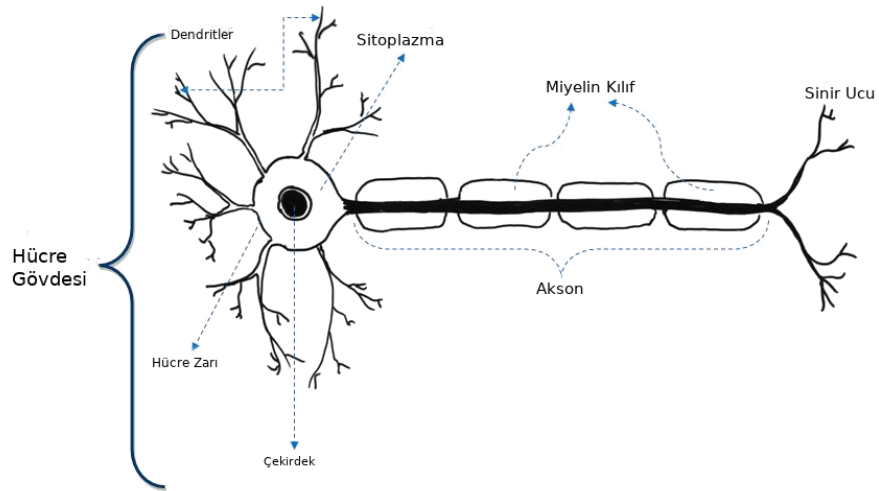
İnsan beyni uzun yıllar boyunca araştırmalar için ilgi çekici olmuştur. Hayatımızda bir yere sahip olan obezite, parkinson, depresyon, unutkanlık gibi birçok hastalığın nedeni sinir iletimleri sırasında nöronlar tarafından salgılanana nörotransmitler de meydana gelen anormallikler sonucu ortaya çıkmaktadır. İnsan beyni günümüzde hala gizemini korumaktadır. İnsan beynindeki bu nöron transferleri ve nörotransmitler yıllarca bilim adamlarının ilgisini çekmiştir.

Beynin yapısı ve işleyişinde yer alan dopamin molekülünün elektrokimyasal davranışlarını incelenmiştir. Nörolojik olarak birçok hastalığın teşhisi uzun süren rahatsızlığı kısa sürede tespit etmeye yardımcı olacak bilgiler elde etmek amaçlanmıştır.

Uzun zaman alan tahlil sürelerini daha kısa zamanlara düşürmek amaçlanmıştır. Böylelikle nötron kaynaklı birçok hastalığın kısa sürelerde, pratik ve ucuz yollarla teşhis edilmesi için yola çıkmıştır.

### 1.1. Nöron

Sinir demetinin en önemli parçası olan nöronlar birbirleri ile elektriksel olarak bir devre oluştururlar. Bu devrenin en temel elemanı olan nöronlar yapısal olarak baş ve kuyruk kısmın olmak üzere ikiye ayrılır.



Şekil 1.1. Sinir hücresi olan nöronun temel yapısı

Hücre gövdesi, tüm yapısal kısımların bulunduğu temel kısımdır. Akson adı verilen uzantısı sayesinde hücre gövdesinden alınan sinyaller sinir uçlarına yani sinapslara iletilir. Sinapslara diğer nöronlar ile dendritler ile bağlanarak alınan sinyalleri saniyeler içerisinde birbirlerine iletmektedir. Sinaps ve dendrit arasındaki bağlantıya sinaptik bağlantı denir. Sinaptik bağlantılar, iki nöron arasında 200-300 Å'lık bir açıklık bulunur ve bu açıklığa '**sinaptik yarık**' denir. İki sinir hücresi arasında 60 mV'luk aksiyon potansiyeli olarak adlandırılan bir potansiyel fark bulunur (mustafaaltinisik.org, 2016). Bu potansiyel fark nedeni ile nörotransmit maddeler elektrokimyasal olarak bir biri ile etkileşim sağlayarak sinirsel iletimi oluşturmaktadırlar.



Şekil 1.2. Sinirsel iletim gösterimi

## 1.2. Nörotransmitler

Nörotransmitler, hücreler arasında iletişimi sağlayan kimyasal yapılardır. Sinir hücrelerinin arasındaki sinyaller bu kimyasal yapılar sayesinde hızlıca sağlanmaktadır. İki sinir hücresi arasında sinyalin geldiği hücre tarafından bir nörotransmitler diğer hücre tarafından algılanarak sinyalin aktarılması sağlanmaktadır.

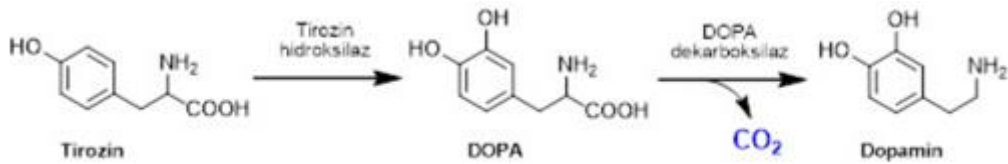
Temel olarak iki grup nörotransmit madde bulunmaktadır. Bunlar, uyarıcı (eksit edici) ve engelleyici (inhibe edici) maddelerdir. Uyarıcı nörotransmitler sinir iletimini sağlarken, inhibe edici nörotransmitler sinir iletimini engellemektedir.

Bazı nörotransmitler şu şekildedir;

- Asetilkolin
- Dopamin
- Serotonin
- GABA ( gama aminobütirik asit)
- Histamin
- Adrenalin
- Noradrenalin

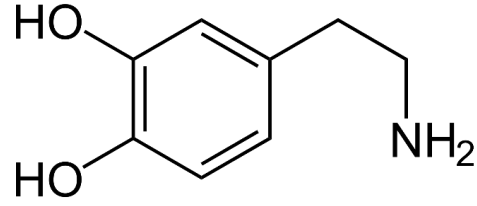
### 1.3. Dopamin (3,4-dihidroksifeniletilamin)

Dopamin, ilk kez 1950 yılında Arvid Carlsson tarafından tanımlanmıştır. Kimyasal formülü  $(C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2)$  şeklindedir. İnsan vücudunda doğal olarak üretilmektedir. Merkezi sinir sisteminde yer alan tirozin amino asidinden sentezlenmektedir.



Şekil 1.3. Dopamin sentez mekanizması

Beyinde hipotalamusta da salgılanır kana karışarak nörohormon görevi yapar. Nörohormon olarak görev aldığı kısım hipofiz kısmından salgılanır. Dopaminin kanda belirli miktarlarda bulunması motivasyon, haz, uyku, motor hareketler ve öğrenme konusunda büyük rol oynar.

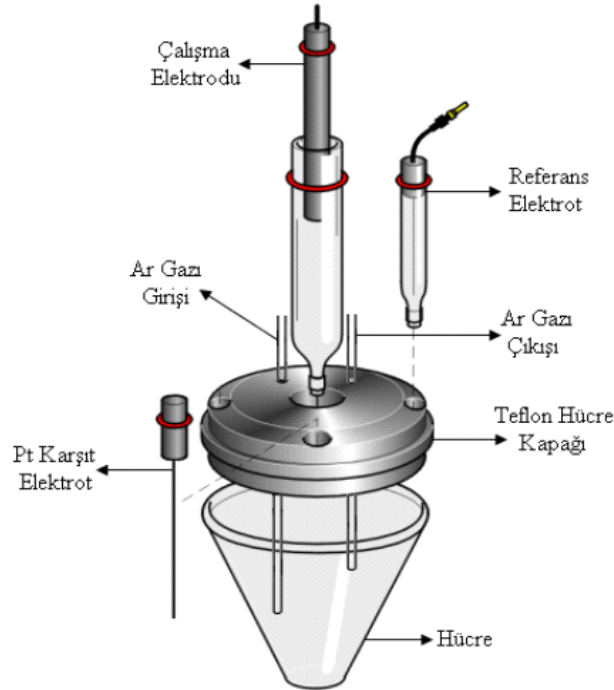


Şekil 1.4. Dopamin molekül yapısı

#### 1.4.Elektrokimya

Kimya biliminin bir alt dalı olan elektrokimya, kimyevi tepkimeler ile elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi inceler. Bu ilişki indirgenme-yükseltgenme başka bir deyişle redoks olaylarını inceleyen bilim dalıdır. Redoks reaksiyonları elektron alış-verişi olan reaksiyonlardır. Anot yükseltgenmenin katot ise indirgenmenin gerçekleştiği elektrottur.

Elektrokimyasal olarak incelenecek bir sistemde, analizi yapılacak maddeyi içeren bir çözeltiye (elektrolit), maddenin dönüşüme uğradığı elektrotlara ve elektrotları birbirine bağlayan çevrim sistemine (dış devre) ihtiyaç vardır (Yılmaz, 2012).



Şekil 1.5. Geleneksel 3 elektrot hücre şeması

Elektrokimyasal sistemler; bataryalar, redoks titrasyonları, eser ölçü madde incelemeleri, elementlerin yükseltgenme ve indirgenme basamaklarının tanımlanması,

kimyevi tepkinlerin sürat ve denge değışmezleri, geçirgen polimer birleşimi gibi bir hayli alanda yer alabilir. Bazı maddelerin yüzeylerinin kaplanması veya saf olarak elde edilmesinde elektrokimyasal usuller kullanılır.

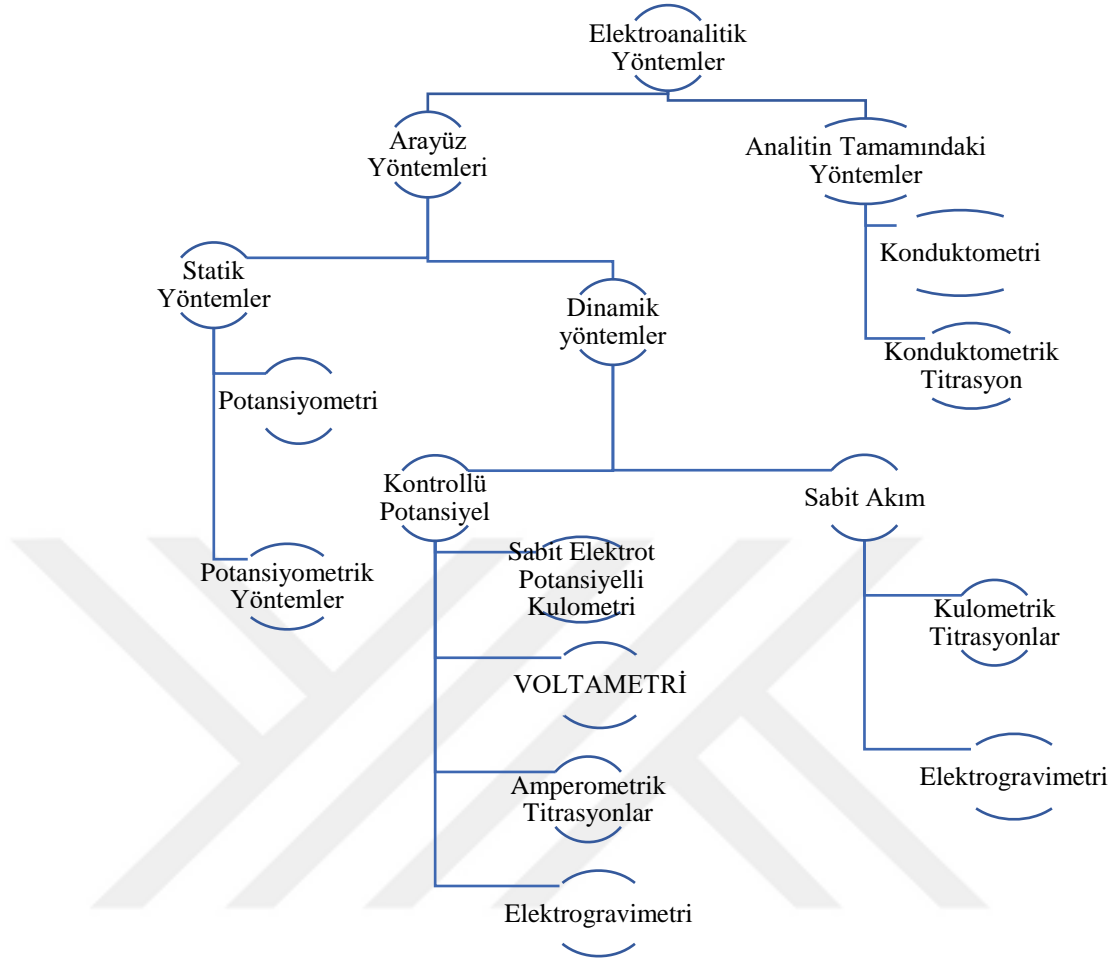
## **1.6. Elektrokimyasal Teknikler**

Elektrokimyasal teknikler, zaman, akım ve potansiyel parametreleri sayesinde bazı ölçümler yapılır. Bu ölçümler yapılırken maddeye elektrik enerjisi verilir. Elektrik enerjisi sayesinde maddenin kimyasal dönüşümleri ve fiziksel değışimleri incelenir. İnceleme esnasında kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü inceleyen tekniktir.

Kullanılan parametreler bizim için önemlidir. Çünkü bu parametreler bizlere kullandığımız tekniğin adını belirtir. Örneğin; kronoamperometri; zaman-akım, voltametri; potansiyel-akım, kronokulometri; zaman-yük parametreleri kullanılarak çalışılan tekniklerdir. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine verilen akım sayesinde bir elektriksel etki yapılır ve bu etki sayesinde sistemden cevap beklenir. Bu cevap sayesinde sistemin özellikleri hakkında bilgi sağlanır. Bazı durumlarda, bir elektrokimyasal tekniğin adından, sistemin verdiği cevaptan ve elektriksel etkinin türü anlaşılabilir.

Elektroanalitik metotların çok çeşitli sınıflandırmaları mevcuttur, kabul görmüş olan sınıflandırma Şekil 1.6'de şema halinde verilmiştir.





Şekil 1.6. Elektroanalitik teknikleri sınıflandırma şeması

Elektroanalitik teknikler şemasında da görüldüğü gibi genel olarak sınıflama statik ve dinamik olarak ikiye ayrılır. Dinamik metotlarda gözlemlendiğimiz bir net akım vardır. Bundan dolayı dinamik metotlar genellikle potansiyel ve akım kontrolüdür. Statik metotlarda bir net akım yoktur sıfır olarak gözlemlenir. Ancak bu akımın sıfır olması sistemin dengeden uzak olduğunun göstergesidir.

Elektroanalitik tekniklerden; kimyasal reaksiyonların kinetiğinin incelenmesi, kalitatif ve kantitatif analizler, elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesi, denge sabitlerinin ve difüzyon katsayısının bulunması, standart indirgenme potansiyellerinin bulunması, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi gibi birçok alanda yararlanılır.

Elektrokimyasal tekniklerin diğ er analitik tekniklere göre birçok avantajı vardır. Bunlar; az numune ile çalışabilme, ucuz olması, tayin sınırının düşük olması, hızlı olması, duyarlı olması gibi avantajlar sayılabilir.

Elektrokimyasal teknikler eğer sıralanacak olur ise kulometri, kondüktometri, potansiyometri, voltametri olarak sınıflandırmak mümkündür.

Çalışma sırasında kullandığımız teknik voltametri olduğu için diğ er tekniklere daha yüzeysel değ inilmiştir.

### **1.6.1. Kondüktometri**

Elektrolit çözeltilerde elektrik akımının iletilmesiyle oluşan tekniktir. Kondüktometri katyonların katoda, anyonların anoda doğru hareket etmesiyle ortaya çıkar.

Taneciklerin kinetik enerjileri sıcaklık artışıyla doğru orantılıdır. Bu sebeple sıcaklığın artışı çözeltilerde, erimiş tuzlarda ve karı yarı iletkenlerde iletkenliği artırır. Metallerin iletkenliği ise sıcaklık ile ters orantılıdır. Sıcaklığın artmasıyla iletkenlik azalır.

### **1.6.2. Kulometri**

Elektroliz esnasında analitin farklı bir yükseltgenme basamağına taşımak için gerçekleştirilen bir kimyasal reaksiyondur. Reaksiyonun başından sonuna kadar harcanan elektrik miktarının ölçülmesine dayanır. Bu yöntemin temel ilişkisi Faraday Yasalarına dayanır. Bu yasalar;

- Bir elektrotta hücreden geçen akım miktarıyla elektrokimyasal değ işikliğ e uğ rayan maddenin kütlesi orantılıdır.
- Aynı ş iddette verilen akım miktarının neden olduğu değ işme miktarı her madde için farklıdır ve maddelerin eşdeğ er ağırlığına bağlıdır.

### 1.6.3. Potansiyometri

Bu teknik diğerlerinden biraz farklıdır. Potansiyometri elektrokimyasal hücrelerden potansiyel geçmeden ölçüm yapar. Yaygın olarak titrimetrik analizlerde kullanılır. Termodinamik denge sabitlerinde, deniz bilimcilerin sudaki değişkenleri tayininde, klinik laboratuvarlarda, pH değerlerinin ölçümünde, sanayi ve şehir atık sularının ölçülmesinde potansiyometrik yöntemler kullanılır. Bu teknik için kullanılan cihazlara potansiyometri denir. Bu cihazlar temel olarak üç kısımdan oluşur. Bunlar;

- Referans elektrot,
- İndikatör (çalışma) elektrot,
- Potansiyel ölçüm cihazıdır.

### 1.6.4. Voltametri

Voltametri bir çalışma elektrotuna uygulanan potansiyele karşı akımın ölçmesine dayanan elektroanalitik bir tekniktir. Voltametri dengede durumundaki elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge durumundan farklı bir potansiyel uygulanırsa sistem dengeye ulaşmaya çalışır, bu sayede elektrot tepkimesi oluşur ve devreden akım geçer.

Tekniği kullanırken genellikle yüzey alanı birkaç  $\text{mm}^2$  olan mikro elektrotlar kullanılır. Bu mikro elektrotlara çalışma elektrotları denir. Çalışma elektrotları ile referans elektrotlar kullanılır. Çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında zamanla değişen bir potansiyel uygulanarak hücrede akımın değişimi incelenir. Bu akım değişimine karşı bir grafik çizilir bu grafiğe *voltamogram* denir.

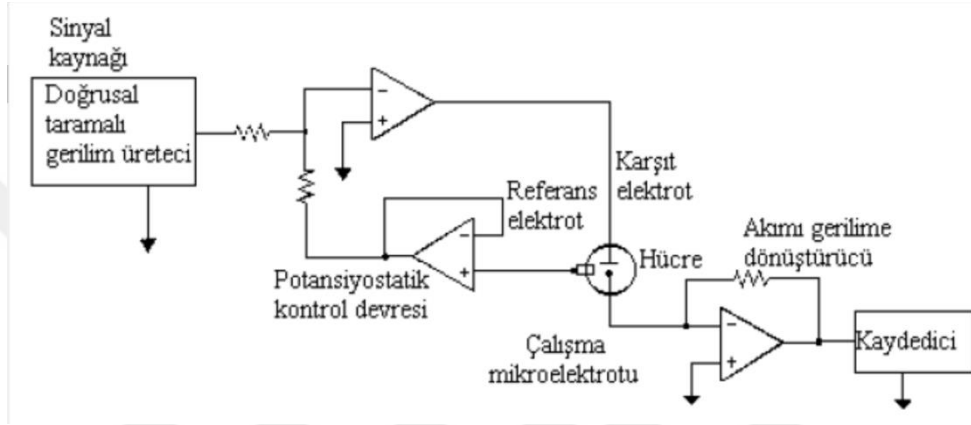
Voltametri, çalışma elektrotuna kimyasal ortamda yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri incelenir. Elektrotta çalışma yapılırken kimyasal ortamda modifikasyon yapılır bu sayede elektrotun yüzeyinde bazı olaylar meydana gelir bu meydana gelen olayların incelenmesini sağlayan yaygın bir yöntemdir.

Elektro analitik kimyada voltametri teknik iki elektrotlu ya da üç elektrotlu sistemler kullanılır. İkili sistemlerde referans ve çalışma elektrotu kullanılırken üçlü sistemlerde referans, çalışma elektrotu ve karşıt elektrotu mevcuttur.

Üçlü sistemlerde voltametri tekniğinin çalışma şekli, referans elektrotu ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyele karşı hücrede çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akımı inceler.

### 1.7. Voltametrik Cihazlar

Üç elektrotlu sistem; doğrusal taramalı voltametrik ölçümleri yapmak için kullandığımız sistemdir (Şekil 1.8).



Şekil 1.7. Voltametri için potansiyostat gösterimi

Üç elektrotlu sistemde hücre destek elektrot, analizi edilecek maddenin çözeltisinde oluşur. Elektrotlar; çalışma, referans ve karşıt elektrottan oluşan bir sistemdir. Cihaz üzerinde ölçüm yapılırken çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot aynı anda hazırlanan çözelti içerisine daldırılır. Üzerinde çalışma yaptığımız elektrot karbon temelli bir elektrottur. Çalışma sırasında potansiyeli sabit tutulması çalışma elektrotu sayesinde gerçekleşir. Karşıt elektrotun görevi ise devreden geçen akımı kaynaktan başlayarak çözeltiden geçirdikten sonra çalışma elektrotuna ulaştırır.

#### 1.7.1. Voltametrizde Kullanılan Destek Elektrolit ve Çözücüler

Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanabilmektedir. Polarografide iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve bu sebepten en aza indirilmesi gerekmektedir. Bu iyonik göçü engellemek için elektroaktif maddenin analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir. Ortamda fazlaca

bulundurulmalıdır. Destek elektrolit konsantrasyonu reaktantın konsantrasyonundan oldukça fazla olduğunda elektrot ile yüklü tanecikler arasındaki itme ve çekmenin sebep olduğu iyonik göç, ihmal edilebilir düzeye iner ve polarizasyon istenildiği gibi difüzyon kontrollü olur.

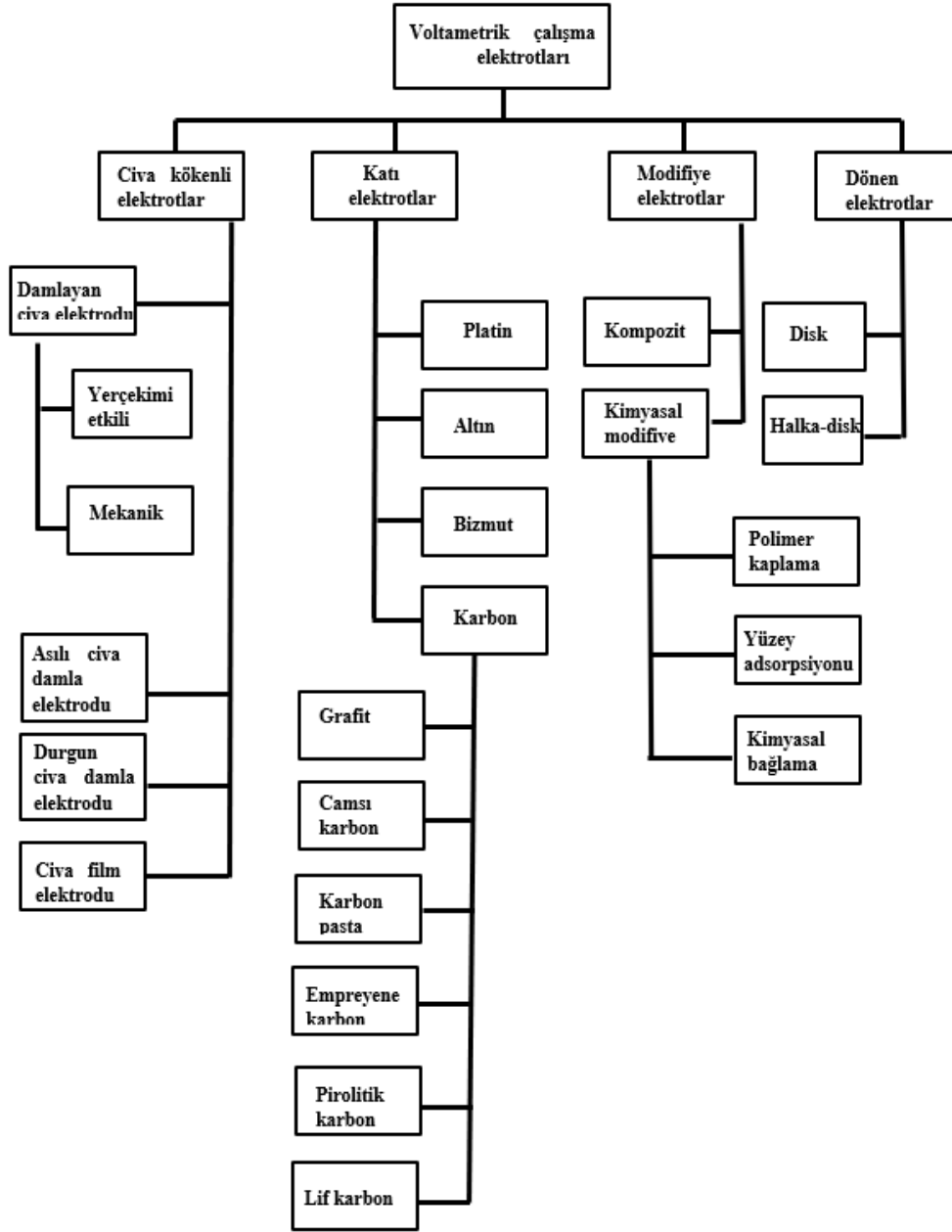
Elektrokimyasal deneylerin başlangıcında önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal inertlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, dielektrik sabiti, viskozite, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücülere örnek dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), tetrabutylamonyum tetrafloroborat ( $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) ve tetrabutylamonyum tetrafloroperklorat (NBAP)'dir. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur (Mülazımoğlu, 2008).

### **1.7.2. Çalışma Elektrotları**

Deneylerimiz de kullandığımız çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç  $\text{mm}^2$  daha küçük olan mikroelektrotlardır. Bu elektrotların yüzeyinde redoks tepkimeleri gerçekleştirilir. Çalışma elektrotların yapımında platin veya altın gibi iletken metal, pirolitik grafen ya da camsı karbon; kalay oksit gibi yarı iletken veya civa film ile kaplanmış metaller kullanılır.

Çalışma elektrotlarımız da aradığımız bazı özellikler vardır. Bunlar; iletkenlik, inertlik, işlenebilirlik, negatif potansiyel sınırının yüksek olması vb.

Voltametri tekniğinde bazı kullanılan çalışma elektrotları vardır. Bunlar; civa kökenli elektrotlar, katı elektrotlar, modifiye elektrotlar, dönen elektrotlar.

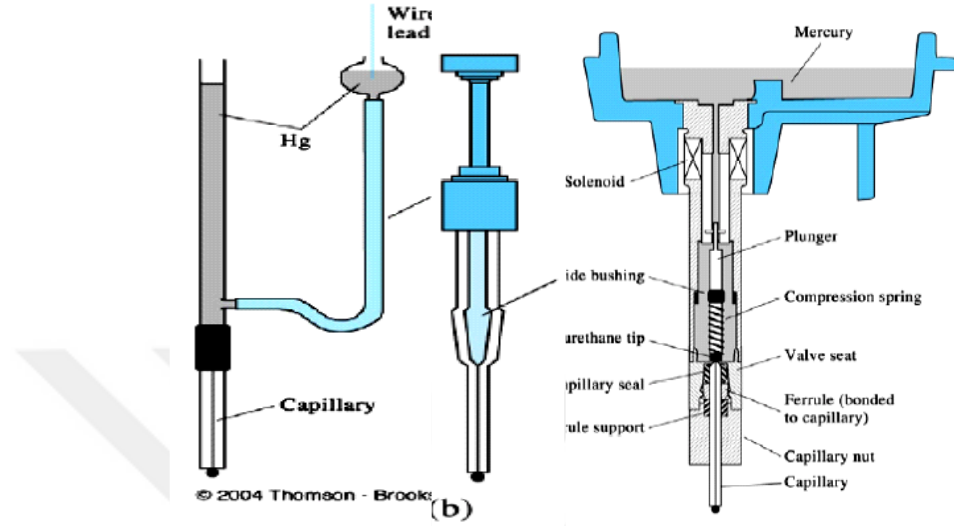


Şekil 1.8. Çalışma elektrotlarının şematik gösterimi

### 1.7.2.1. Cıva Elektrot

Cıvayı diğer elektrotlardan farklı kılan özelliklerden birisi de cıvanın diğer metallerde göre düşük sıcaklıklarda sıvı olarak bulunmasıdır. Cıva elektrotlarının yaygın olarak voltametri kullanılması sağlayacak daha birçok sebep vardır. Bunlardan biri negatif potansiyel sınırının çok yüksek olmasıdır. Ayrıca, kolayca diğer metaller ile cıva film elektrotları oluşturulabilir. Bu oluşturulan amalgam yüzeyinde birden çok indirme reaksiyonu gerçekleştirilebilir.

Civa elektrotlarının temizlenmesi de çok kolay olarak gerçekleşir. Kirliliklerden arındırmak için  $\text{HNO}_3$  ile kolayca temizlenebilir. Fakat bazı maddelerce yüzeyin kolayca absorbanımasının bu elektrotun dezavantajıdır.



Şekil 1.9. Civa damla elektrot çeşitleri (a) civa damla elektrotu, (b) asılı civa damla elektrotu, (c) statik civa damla elektrotu

### 1.7.2.2. Platin, Altın ve Diğer Soy Metal Elektrotlar

Au ve Pt gibi soy metallerin elektrotlarda yaygın olarak kullanılır. Bunun nedeni diğer metallerden farklı olarak açık havada çok zor oksitlenmesidir. Ayrıca bu metaller çok kolay işlenebilir, kolay şekil alırlar, yüksek saflıkta imal edilebildikleri için tercih sebebidir. Çalışmalar sırasında çözeltinin özelliklerine göre çalışma elektrotları belirlenebilir. Örneğin Au, yaygın olarak katodik çalışmalarda kullanılır. Bunun nedeni ise Hidrojeni fazla absorbe etmemesidir. Bunun yanı sıra Pt Hidrojeni kolaylıkla absorbe eder. Dolayısıyla absorbanmış Hidrojen miktarından Pt'in gerçek yüzeyi hesaplamak mümkündür. Genellikle sulu ortam voltametik çalışmalarında Pt kullanılmaz. Pt kolay işlendiği için sayılan metaller arasında en fazla kullanılan metallerdir.

### 1.7.2.3. Karbon Elektrotlar

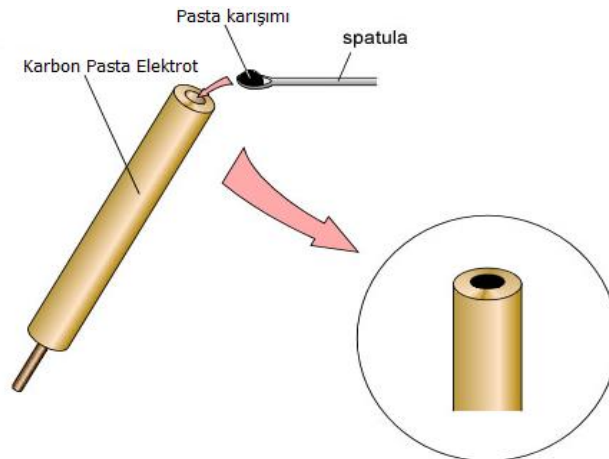
Voltametri tekniklerde en yaygın olarak kullanılan elektrotlardır. Geniş potansiyel aralığında çalışması, inert olması, ucuz olması gibi birçok nedeni vardır. Karbon elektrotlar, üzerinde geniş çalışma aralıklarında redoks tepkimler bu aralıklarda kullanılır. En çok kullanılan karbon elektrotlar;

- Karbon pasta
- Camsı karbon
- Grafit

### 1.7.2.4. Karbon Pasta Elektrotlar

Modifiye karbon pasta elektrotlar, içeriğini suda çözülmemesi için kullanılan çeşitli organik bağlayıcılar ve grafen tozunun belirli oranlarda karışmasıyla yapılır. Karbon pasta hazırlandıktan sonra bir tüp içerisine konulur. Elektrik iletkenliği için de çeşitli metaller kullanılır ancak en yaygın olanları tercih edilir. Bunlar bakır ya da platin teldir. Hazırlanan karbon pasta elektrotta karbon kaynağı grafitir. Hazırlanırken kullanılan organik yağlar bağlayıcı olarak kullanılan mineral yapılarıdır. Hazırlanan bu karbon pasta elektrot bize geniş potansiyel aralık imkânı sunar.

Karbon pasta elektrot yapımı oldukça kolaydır. Yapımı sırasındaki bileşenleri Tipik bir karbon pasta bileşimi %2-15 modifiye edici, %63-50 grafit tozu ve %35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991).



Şekil 1.10. Karbon Pasta Elektrot Hazırlama Şeması



#### 1.7.2.4.1. Camsı Karbon Elektrot

Camsı karbon elektrot sert ve yapıştırıcı olmayan malzemeden yapılan grafit tozunun elektrot gövdesine sıkıştırılması ile elde edilir. Camsı karbon elektrotun yüzeyi diğer karbon elektrotlara göre daha küçük olduğu için daha fazla tercih sebebidir. Camsı karbon elektrotun karbon pasta elektroda göre yüzeyi daha pürüzsüzdür. Su veya hava geçirmeyen elektrottur. Karbon çok kolay okside olabildiğinden dolayı modifikasyon öncesinde muhakkak temizlenmesi gerekir.



Şekil 1.11. Camsı karbon elektrot örneği

#### 1.7.2.4.2. Kalem Grafit Elektrot (PGE)

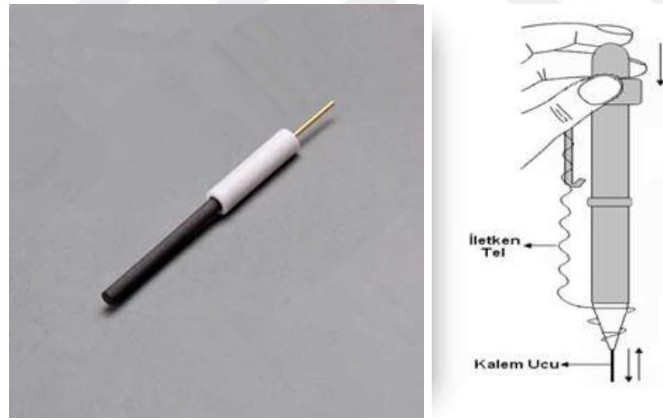
Son yıllarda GC elektrotlar anodik voltametri, rutin analitik tayinlerinde tercih edilmemeye başlandı. Daha çok araştırma amaçlı kullanılmaya başlandı. Analizler sırasında sıkça meydana gelen doğruluk ve hassasiyet gibi bazı öncüllerde yaşanan düşüşler elektrot yüzeyinin pasifleşmesine neden oldu. Bu pasifleşmenin en büyük nedeni ise elektrotların temizlik aşamasında yeterince özenli davranılmamasından yaşanmaktadır. Katı elektrotların temizlik aşaması eğer özenli yapılmaz ise elektrot yüzeyinde yükseltgenmeyen maddeler bir süre sonra birikerek ince bir film tabaka meydana getirir. Bu meydana gelen tabaka elektrot ile yapılan çalışmalarda tekrarlanan bilirliliği etkiler. Bu olumsuzluklar sonucunda tek kullanımlık ve daha yüksek karbon yüzeyine sahip elektrotların doğmasına sebep olmuştur.

İlk olarak 1990'lı yıllarda bazı organik bileşiklerin tayinleri için el yapımı kalem grafit (PGE) elektrotlar kullanılmaya başlanmıştır. PGE'ler diğer elektrotlara göre daha uyguna mal edildiği için sıkça tercih edilen bir alternatif haline gelmiştir. PGE elektrot,

yüksek elektrokimyasal reaktifliğe, mekanik sağlamlığa, düşük maliyete, düşük teknolojiye ve kolaylıkla hazırlanabilme özelliklerine sahiptir (Wang ve ark., 2000).

Grafitin, kil ve balmumu ile karışması sonucunda kalem uçları elde edilmeye başlanmıştır. Farklı boyut, sertlikte kalem uçları elde edilmek için farklı derecelerde ısıl işlemler uygulanması sonucunda elde edilmiştir. Kalem uçlarının seriliğini sağlayan en büyük etken grafitin oranıdır. Grafit ne kadar çok ise kalem uçlarının yumuşaklık ve kalınlığı etkilenir.

PGE elektrotlar ne CPE kadar kırılğan ne de GC kadar serttir. Çalışma yapılırken temizlik aşamasına da ihtiyaç duyulmadığı için zamandan da tasarruf sağlanmaktadır. Ayrıca PGE elektrotların yüzeyleri ilk kullanım avantajı sağladığı için tekrarlana bilirligi yüksektir. Tek kullanımlık olmasına rağmen ekonomik oldukları için ilerleyen zamanlarda perde baskılı elektrotlara benzemeleri beklenmektedir. Kullanımı tamamlanan elektrot boyunun küçüklüğü ve çevreyi kirletmeyişi de diğer bir cazibe sebebidir (Bond ve ark., 1997; Demetriades ve ark., 2004; Önal G., 2018).



Şekil 1.12. Kalem Grafit Elektrot (PGE) örneği

### 1.7.3. Referans Elektrotlar

Referans elektrotlar, çözeltilerin özelliklerinden etkilenmeyen ve potansiyeli değişmeyen elektrotlardır. Referans elektrotlar için tercih edilen bazı ideal özellikler vardır. Bunlar;

- Belli bir akım aralığında tersinir davranmalıdır.
- Nernst eşitliğine uymalıdır yani zamanla potansiyeli değişmemelidir.
- Küçük bir akım uygulandıktan çok kısa süre sonra gerçek potansiyeline hemen geri dönebilmelidir.
- Potansiyelin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalıdır. Sıcaklık değişimlerine çok az bir değişim göstermelidir.
- Kolay hazırlanabilir olmalıdır.
- Tekrarlanabilen potansiyel değerini hızlı bir şekilde okunmalıdır.
- Polarize edilemeyen bir elektrot olmalıdır.

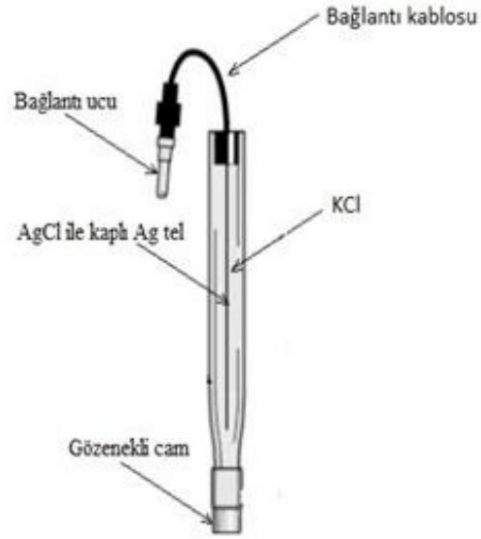
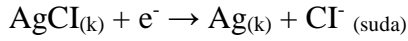
Referans elektrotlardaki gümüş ve civa(I) iyonu çok fazla madde ile reaksiyona girdiğinden ve sonrasında elektrotların üzerindeki temas noktalarının tıkanma ihtimaline karşı referans elektrotlar ile çalışma yapılırken dikkatli davranılması gerekmektedir. Bunun engellenmesi için çalışılan çözeltilerin üzerinde tutmalıyız. Böylelikle numune çözeltinin elektrotlara girmesini engelleriz. Durağan potansiyele sahip olan referans elektrotlar, karşılaştırma için kullanılır. Ag/AgCl, Hg/HgCl referans elektrotlarını sulu ortam çalışmalarında Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrotlarını ise susuz ortamlar için kullanırız.

Referans elektrot olarak yaygın olarak kullanılan elektrotlar vardır. Bunlar; Gümüş-gümüş klorür, kalomel elektrotlar vb.

#### 1.7.3.1. Gümüş-Gümüş Klorür Elektrotlar

Sulu ortam için yaygın olarak kullanılan gümüş-gümüş klorür referans elektrotu bu kadar çok tercih edilmesinin nedeni yüksek sıcaklıklara kadar kullanılabilmesidir. Ayrıca gümüş iyonlarının civa(I) iyonlarına göre daha az sayıda madde ile tepkimeye girer.

Gümüş telin, elektrolitik yoldan AgCl ile kapladıktan sonra Cl<sup>-</sup> iyonu içeren bir çözeltiliye daldırılması ile gümüş-gümüş klorür referans elektrotu elde edilir. Elektrot potansiyeli de 25 °C'de 0.199 V'tur.



Şekil 1.13. Ag/AgCl referans elektrot örneği

### 1.7.3.2. Ag/Ag<sup>+</sup> Referans Elektrot

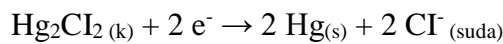
Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu içerisindeki iyon yerine AgNO<sub>3</sub> ilave edilerek elde edilen bir referans elektrot çeşididir. Çalışmalarda susuz ortamda kullanılır.

### 1.7.3.3. Kalomel Referans Elektrot

Doygun kalomel elektrotun yaygın olarak tercih edilmesinin nedeni hazırlanması kolaydır.

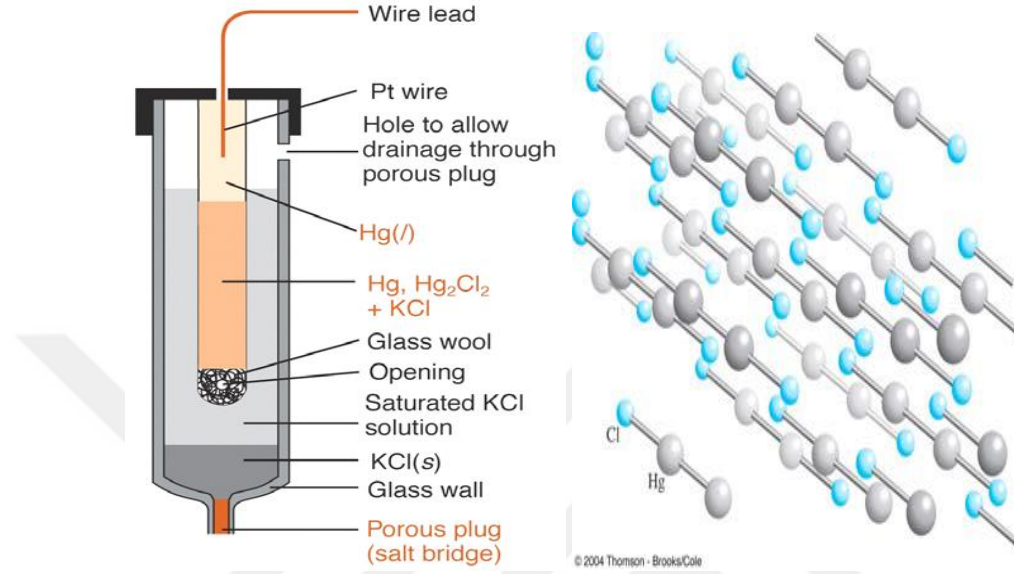
Doygun kalomel elektrottaki 'doygun' kelimesi elektrot derişiminin değil elektrot hazırlanırken kullanılan KCl'nin derişimini ifade eder. Kalomel elektrotların hepsinde Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (kalomel) yönüyle doygundur.

Elektrotta;



Reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyonun potansiyeli ortamdaki çözülmeyen tuzun iyonlarına bağlıdır.

Doygun kalomel referans elektrotlarının bazı dezavantajları vardır. Sıcaklık kat sayısının yüksek olması tüm sistemler için elverişli değildir. Kalomel elektrotlar 80°C'nin üstünde kullanılamazlar.



Şekil 1.14. Kalomel Elektrotun Şematik Gösterimi ve Kalomel Kristalin Şematik Gösterimi

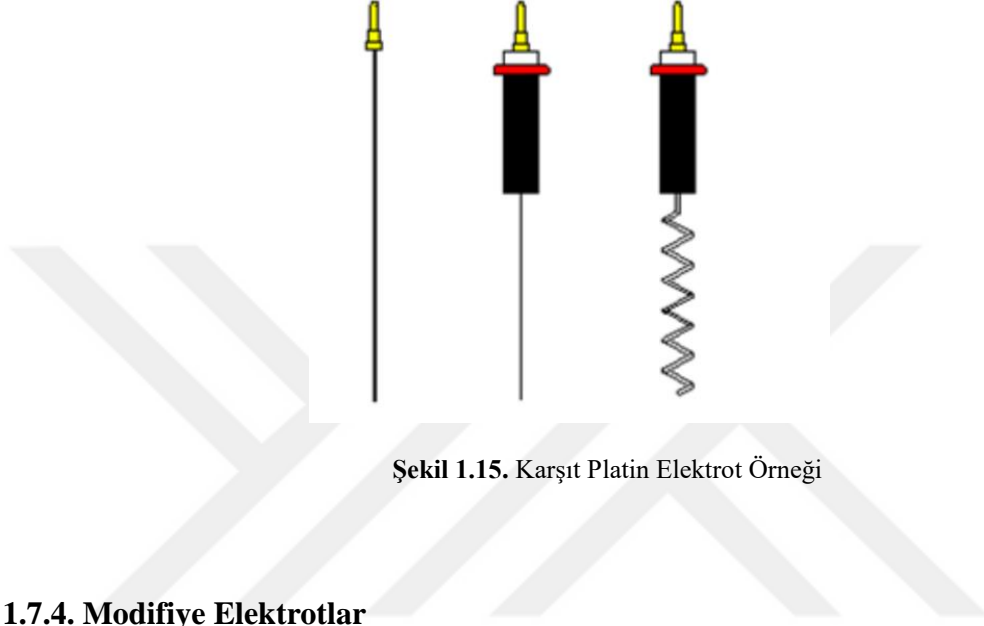
#### 1.7.3.4. Standart Hidrojen Elektrot (SHE)

1 M hidrojen iyonu içeren çözeltiliye platin tel batırılarak elde edilen, 1 atm basınçtaki hidrojen gazı ile doyurulması ile elde edilen elektrotlardır.

Elektrokimyada ilk olarak kullanılan elektrottur. En çok pH ölçümlerinde ve hücre potansiyeli ölçümlerinde kullanılır. Çok fazla yaygın kullanılmasına karşılık bu elektrotunda bazı dezavantajları vardır. Saf hidrojen gazı temininde zorluk yaşanması ve aktifliği bir olan HCl çözeltisini hazırlamak güç olduğundan pratik değildir. Bu yüzden diğer referans elektrotlara öncelik tanınmıştır.

#### 1.7.3.5. Karşıt elektrotlar

Sinyal kaynağından gelen elektriğin, çözeltilinin içinden geçerek çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayan yardımcı (karşıt) elektrottur (Cin, 2007). Karşıt elektrot olarak yaygın olarak platin tel kullanılır. Potansiyel tayinin de genellikle yer almazlar. Platin, grafit, tungsten gibi soy metallerin karşıt elektrot olarak kullanılmasının en büyük nedeni akımın bu elektrotlar üzerinden geçmesidir.



Şekil 1.15. Karşıt Platin Elektrot Örneği

#### 1.7.4. Modifiye Elektrotlar

Katı elektrotların son yıllarda kullanımının artma nedeni modifiye edilmeye elverişli olmasıdır. Elektroanaliz, elektrokataliz, elektro sentez ve enerji dönüşüm amacıyla birçok alada modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmaktadır. Ayrıca modifikasyon için kullanılan malzemeler mekanik erkiler ve korozyonu önlemek içinde kullanılır.

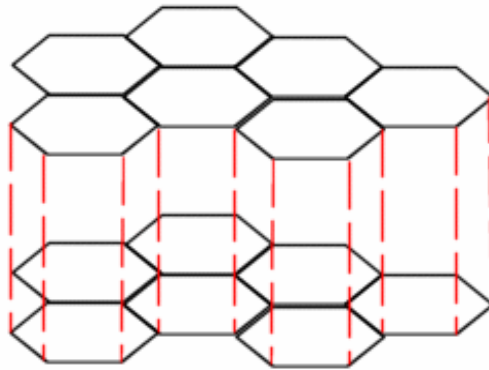
Elektrot yüzeyi modifikasyon ile aktif hale gelir. Elektrot yüzeyine kimyasallar iki şekilde tutunur. İlk olarak kendiliğinde tutunurlar. İkinci olarak dışardan etki sayesinde yüzeye tutunma sağlamak mümkündür. Elektrotların modifikasyonu bizlere bir nebze olsa elektron aktarım hızının değiştirir, yaptığımız modifikasyon işlemi elektrotların sadece yüzeyinde değişiklik yapmamızı sağlar, elektrotun iç kısmında herhangi bir değişiklik yapmaz. Modifiye elektrot hazırlanması çok zor değildir, katı elektrotun elektro aktif ince bir filmle kaplanması sonucu oluşur.

Katı elektrotların civa elektrotlardan farkı modifikasyon işlemine uygun olmalarıdır. Elektriği ileten maddeler elektrokimyasal yöntemler ile modifiye

edilebilirler. Karbon; bir metal, bir yarı iletken veya iletken veya bir iletken polimer, substrat malzeme olarak kullanılabilir. İyi substratın belirli özellikler vardır.

- Elektrik iletkenliği iyi olmalıdır.
- Çözelti içerisinde kararlı olmalıdır.
- Substrat yüzeyi kovalent bağlara karşı uygun olmalıdır.
- Elektrot yüzeyi kimyasal ve mekanik açıdan kararlı olmalıdır.

Kararlı yapıda olan Au ve Pt modifikasyon işlemlerinde çok fazla tercih edilir. Metaller alümina tozu ya da elmas kullanılarak modifikasyon öncesi parlatma işlemi yapılır. Parlatma işleminden sonra elektrot yüzeyinin temizlenmesi için nitrik asit ve su kullanılır. Son olarak da sonikasyon işlemi ile elektrottaki kirlilikler temizlenir. Karbonun birçok türü elektrot materyali olarak tercih edilmektedir. Tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camısı veya seramik karbon en çok rastlanan türlerdir. Grafit, hegzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir. Grafitin yapısı Şekil 1.16'de gösterilmiştir (İşbir, 2007; Özdemir, 2006).



Şekil 1.16. Grafitin tabaka yapısı

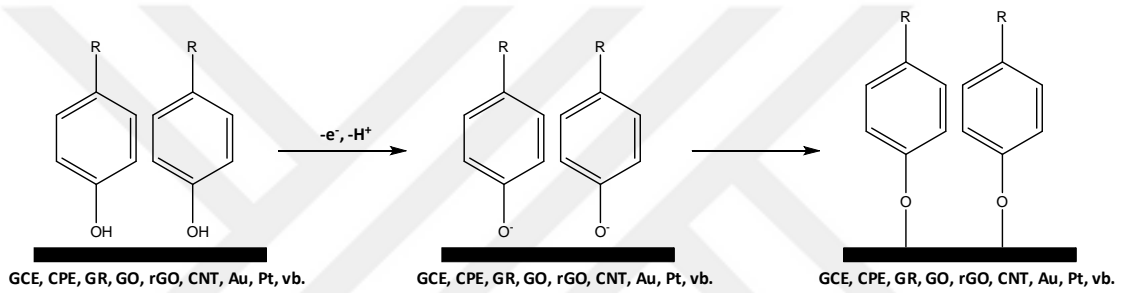
## 1.8. Modifikasyon Metotları

Bir modifikasyon işlemi sırasında çalışma yapacağımız maddeye göre modifiye edeceğimiz kimyasalları uygun bir şekilde seçmemiz gerekir. Elektrotların modifiye işlemi uygulanırken çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar şu şekildedirler;

- Alkol oksidasyonu modifikasyonu.
- Amin oksidasyonu modifikasyonu.
- Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu.

### 1.8.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

Alkol oksidasyonu modifikasyonu, bu modifikasyon şeklinde moleküllerin yapısında bulunan hidroksil grubu oksidasyonu genellikle katı elektrotlar yüzeyinde gerçekleşir. Çalışma elektrotları olarak kullanılan camsı karbon, platin veya altın gibi metaller kullanılır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alkol grubu çalışma elektrotuna tutturulur. Şekil 1.17’te basitçe ifade edilmiştir. Modifiye edilen elektrotların tekrar kullanılması için temizlenmesi ile kullanılabilecek hale gelirler. Alkol oksidasyonu modifikasyonu sulu ortamda gerçekleştirilir.



Şekil 1.17. Alkol oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

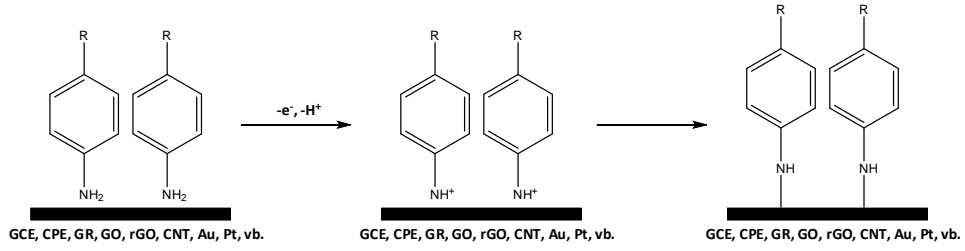
### 1.8.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyon, molekülün yapısında fonksiyonel gruplardan amin grubuna bağlı ise aynı alkol oksidasyonunda olduğu gibi genellikle katı elektrot yüzeyinde gerçekleşir. Çalışma elektrotları olarak kullanılan camsı karbon, platin veya altın gibi metaller kullanılır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak amin grubu çalışma elektrotuna tutturulur. Modifikasyon şematik olarak Şekil 1.19’te gibidir.

Dönüşümlü voltametri yönteminde voltamogram çizilirken pozitif yönlü tarama yapılır, bu şekilde amin bileşiğinin yüzeye tutunma piki belirgin bir şekilde fark edilir. Bu pik bağlanma piki olarak adlandırılır. Bağlanma piki modifikasyon sırasında ilkinde gözlenir ve genellikle daha sonraki döngülerde bu bağlanma piki belirginliğini kaybeder. Amin oksidasyonu ile modifiye edilmiş yüzeyler alkol oksidasyonunda olduğu kadar kararlı değildir. Modifiye elektrotun temizliği de aynı alkol modifikasyonundaki gibidir tekrar tekrar kullanılabilir. Amin oksidasyonu ile yüzeye modifikasyonları, moleküller



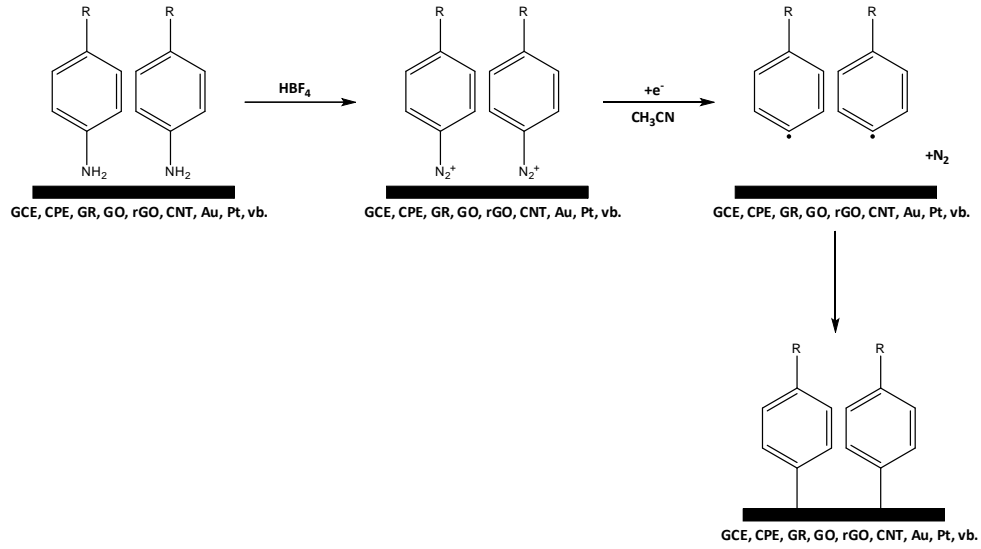
polar ve hidrofilik gruplar olduğundan çözücü olarak su kullanılan tamponlar varlığında gerçekleştirilir.



Şekil 1.18. Amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

### 1.8.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu

Diazonyum tuzu (DAS) indirgenmesi modifikasyonu sırasında, yapısında fonksiyonel grup bulunduran fonksiyonel grup olarak amin grubu bağlı moleküller için alternatif bir yöntemdir. Sentez sırasında sıcaklığın 0°C de sabit tutulması gerekmektedir. Diazonyum tuzu sentezi sırasında sıcaklığın 0 °C'i geçmemesi gerekir. Sıcaklık faktörü nedeni ile ekzotermik olan çıkış maddesi, tetrafloroborik asitte (HBF<sub>4</sub>) çözünür ve diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu oluşturulmuş olur. Sentezlenen diazonyum tuzu, susuz ortamda dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, çalışma elektrotuna modifiye edilir bir yüzey elde edilir (Mülazımoğlu İ.E., 2008, Pinson ve Podvorica, 2005). İlk döngüde elektrot yüzeyinde oluşan pinhollerini önlemek için modifikasyon işlemi çok döngülü olacak şekilde yapılır. Böylelikle yüzey tam olarak kaplanabilir. İlk döngüde tam olarak kaplanamayan elektrot yüzeyi, ikinci ve daha sonraki döngülerde kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



Şekil 1.19. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

## 1.9. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Modifiye yüzeylerde karakterizasyon genel olarak 3 bölüme ayrılır. Bunlar;

- Elektrokimyasal yöntemler,
- Spektroskopik yöntemler,
- Mikroskobik yöntemler,

### 1.9.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrot yüzeylerin karakterizasyonunun da elektrokimyasal karakterizasyon yöntemlerine çok fazlaca başvurulur. Bu yöntem çıplak elektrot yüzeyi ve modifiye elektrot yüzey arasındaki farkı karşılaştırma yaparak ortaya koymamızı sağlar.

Başlıca elektrokimyasal modifikasyon yüzeylerinde kullanılan yöntemler şu şekildedir.

- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS),
- Spektroskopik yöntemler,
- Mikroskobik Yöntemler.
- Dönüşümlü voltametri (CV),

### **1.9.1.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)**

EIS tekniği, yüzeyde bulunan molekülün elektrot aktarımına hangi oranda direnç gösterdiğini yorumlaya bileceğimiz yüzey karakterizasyon tekniğidir. Bu teknik sistem denge halinde iken incelendiği için diğer elektrokimyasal tekniklere göre bir adım öne çıkar.

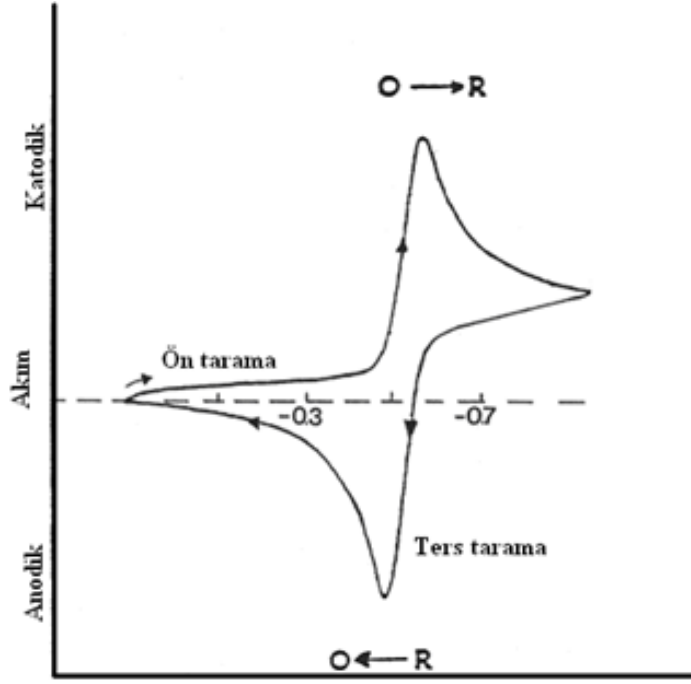
EIS'de sistemin dengede kalmasının nedeni ölçüm esnasında sisteme gönderildiği sinyal alternatif akım potansiyeli olması ve bu akım sinyalinin çok düşük genlikte olmasıdır. Diğer voltametrik yöntemlerde sisteme sinyal gönderme ve cevap alma yönündedir. Ancak sistemden cevap alınana kadar denge bozulmuş olur.

Elektrokimyasal impedans ölçümleri genellikle frekans değişimine göre ölçüm yapıldığı için elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. Bu tekniğin çok fazla kullanım alanları vardır. Bunlar; biyolojik sistemlerin incelenmesi, piller, sensörler, karakterizasyon, yarı iletken elektrotlar vs.

### **1.9.1.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)**

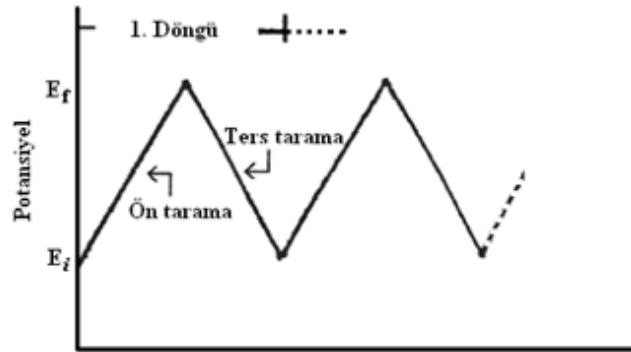
Dönüşümlü voltametri tekniği, çözelti ve elektrot ara yüzeylerindeki elektroaktif yüzeylerin incelenmesinde sıklıkla tercih edilen bir yöntem olmasına karşın, madde miktarı tayinleri için analitik kimyada sıklıkla kullanılmaz. Redoks tepkimelerinin ilerleyişinde, oluşan ara ürünlerin gözlenmesinde ve deney sonunda elektrot yüzeyinde oluşan ürünlerin tespitinde kullanılan bir yöntemdir.

Bu metottan uygulanması sırasında elektrot üzerinde bazı potansiyeller uygulanır. Bu potansiyeller ileri ve geri yönde tarama potansiyelidir. Elektrota uygulanan bu tarama potansiyeli sonrasında bir akım-potansiyel grafiği elde edilir bu da dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır.



Şekil 1.20. Dönüşümlü voltametri akım-potansiyel eğrisi

Dönüşümlü voltametrede tarama yapılırken üçgen form dalga sinyali kullanılır. Bu sinyal akım-zaman grafiği olarak adlandırılır. Çalışma elektrotunda önce başlangıç potansiyelinden bitiş potansiyeline doğru ( $E_{baş} - E_{bitiş}$ ) önce ileri daha sonra geri yönde elektrot üzerine elektrot üzerinde uygulama gerçekleşir. Bu döngüler defalarca gerçekleştirilebilir.



Şekil 1.21. Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyel eğrileri

Dönüş potansiyelleri birden fazla türün difüzyon kontrollü indirgenme-yükseltgenmesine izin verecek şekilde seçilmelidir. İlk taramanın yönü başlangıç potansiyel değerinden ( $E_{baş}=+0,8$  V) daha negatif değerlere doğru ise ( $E_{bitiş} = -0,5$  V) buna İleri Tarama bunun tam tersine ise Geri Tarama adı verilir (Skoog. ve ark., 2004).

Dönüşümlü voltametriye yapılan ileri ve geri yöndeki taramalarda, madde ileri yöndeki taramada indirgenir ve katodik pik ( $E_{pk}$ ) geri yöndeki tarama sırasında ise elektrottaki madde yükseltgenir ve anodik pik ( $E_{pa}$ ) meydana gelir.

Polografik yarı dalga potansiyeli ile tersinir tepkimelerin dönüşümlü voltamogramlarda okunan değerleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$E_p = E_{1/2} \pm 1,109 (RT/nF) \quad (1)$$

T = 298 0 K için denklem,

$$E_p = E_{1/2} \pm (0,0295/n) \quad (2)$$

$$E_{pa} = E_{1/2} + (0,0295/n) \quad (3)$$

$$E_p = E_{1/2} - (0,0295/n) \quad (4)$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0,0592/n \quad (5)$$

Denklemlerde görüldüğü gibi anodik pik potansiyeli ve katodik pik potansiyeli arasında  $0,0592/n$  V'luk bir potansiyel farkın olması gerekmektedir. Çünkü bu fark tersinir sistemlerde bir mol'lük elektronun aktarılabilmesi için gereklidir.

İleri yönde tarama yapılırken oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı, katodik pik akımına eşittir. Ürün eğer kararlı değil ise anodik pik akımı, katodik pik akımından daha küçük olur, anodik pik akımının küçük olması ürünün daha hızlı tüketilmesine neden olur ve anodik pik akımı tamamen kaybolur.

$\Delta E_p$  değeri elektrot tepkimesinde bir hız ölçütüdür. Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pik birbirinden daha uzak ve yayvan olarak gözlemlenir.

### 1.9.1.3. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

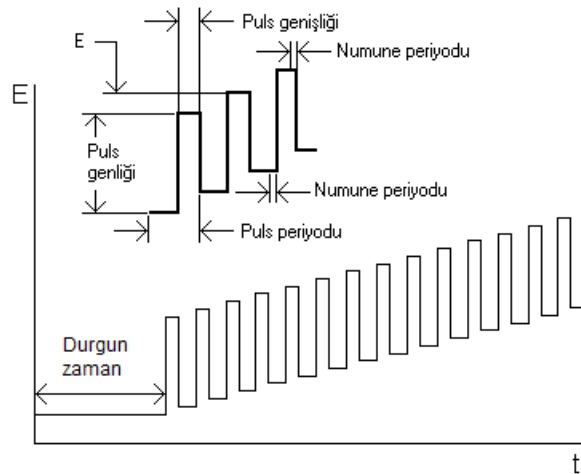
1960'lerden itibaren artık doğrusal taramalı polografik metotlar güncelliğini yitirerek yerlerini daha düşük belirlenme sınırları sağlayabilen spektroskopik yöntemlere

bırakmaya adım atmıştır. Bu da elektroanalitik kimyacıları daha hızlı, daha düşük belirleme sınırları sağlayabilen elektrotlar ve teknikler geliştirmeye sevk etmiştir. Geliştirilen ve hala güncelliğini koruyarak spektroskopik metotlara bakılırsa daha rahat uygulanabilen puls teknikleri olmuştur. Puls teknikleri içinde en mühim olanları SWV ve DPV teknikleridir.

Normal voltametrik teknikler elektrokimyasal hücredeki elektroduna devamlı artan yahut azalan yönde bir potansiyel uygulamasına mukabil ölçülen akım değerlerinin grafiğini elde etmeye dayanırken artık akım yöntemin duyarlılığını etkisinde bırakır. Puls tekniklerinde ise uygulanan potansiyel belirli aralıklarla pulslar şeklinde uygulanır ve pulsun uygulanmadan ilkin ve uygulamadan sonraki akım değerleri ile bir voltamogram elde edilir. Ölçülen akım içerisinde kapasitif akımın payını giderek azaltarak sadece faradayik akıma ulaşmayı elde eden teknikler puls teknikleridir. Kapasitif akımın faradayik akım içindeki payını en aza indirerek seçiciliği çoğaltmak amacıyla puls uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonraki akımı ölçme temeline dayalı voltametrik tekniğe DPV denir.

Puls voltametrelerinde çoğu zaman pik akımı doğrusal olarak analit konsantrasyonu artarken bununla beraber pik akımı da doğrusal bir şekilde pik puls genliği ile artar. Yapılan çalışmalarda 100 mV'tan yüksek potansiyel değerindeki puls uygulamaları pik genişliğini ve çözünürlüğünü önemli ölçüde engellediği için daha büyük pulslar uygulanmaz (Özcan, 2014).

Duyarlılık sınırının 100 nM – 10 nM 'dır. Duyarlılık sınırının yüksek olmasının iki sebebi vardır. Bunlardan birincisi faradayik akımın artması, faradayik olmayan akımın azalmasıdır.



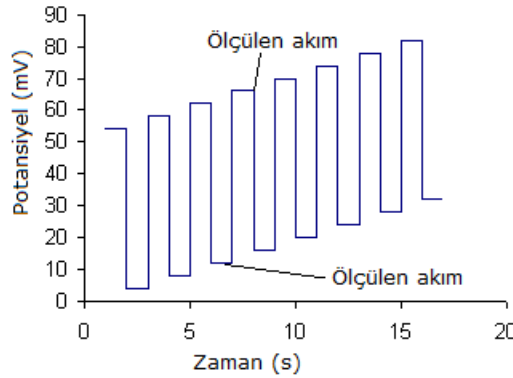
Şekil 1.22. Diferansiyel puls voltametrisi için uyarma sinyali

#### 1.9.1.4. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Teknikte elde edilmiş akım-potansiyel verilerinin tümüne 10 ms'den daha kısa bir vakitte ulaşılması ve hızlılığın yanı sıra yüksek duyarlılık sağlayan puls tekniğidir. Bu özelliklerine ilave olarak tayin sınırlarında 10-18 M kadar düşük konsantrasyonlarda çözümüleme yapabilme imkânı sunmaktadır.

SWV'de ortalama olarak 5 ms olan puls süreci ile basamaklı sinyalin potansiyel aralığı ( $\Delta E_s$ ) 10 mV olarak tüm basamaklarda aynıdır. Tersinir bir sistemde oluşan pulsun boyutu ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak büyüklüktedir. İleri puls bir katodik akım oluştururken geri puls ise anodik bir akımı oluşturarak voltamagramlar bu iki akım arasındaki farkın potansiyele karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilir (Skoog D.A. Ve ark.,1998).

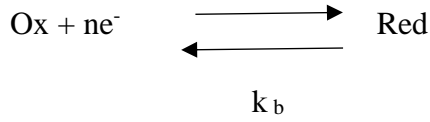
Ölçümler oldukça kısa sürelerde yapılabildiğinden teknikte aynı taramanın birkaç defa katılımı analizin kesinliğini artırır. Günümüzde bu tekniğin organik ve anorganik türlerin tayini için mühim bir yer tutacağı oldukça öncelerden öngörülmüştür.



Şekil 1.23. Kare dalga voltametrisi için uyarma sinyali

#### 1.9.2. Tersinir Reaksiyonlar

Başlangıç çözeltide yalnız Ox maddesinin olduğu tersinir bir indirgenme reaksiyonunda elektrot reaksiyonunu;



şeklinde düşünelim. Bu tepkime oluşumu sırasında herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadığını bir de absorpsiyonun meydana gelmediğini kabul edelim. Bu tepkime gerçekleşirken iki durum meydana gelmektedir. Birincisi potansiyel tarama hızı çok hızlı olduğudur. İkinci ise potansiyel tarama hızı çok yavaşladığı durumdur.

Tarama hızı yavaş olana i-E bir potansiyelle geçip sınır akımına ulaşır ve bu potansiyelden bağımsızdır. Hızda oluşan bu değişim pik yüksekliğini artırır. i-E grafiğinde pik şeklinde gözlenir. Pik yüksekliği ve tarama hızı arasında doğru orantılıdır. Bir potansiyelin elektrot yüzeyinde reaktif konsantrasyonu sabit olması halinde kararlı hal mevcuttur. Buda tarama hızının yavaşlığı gösterir. Derişim farkıyla oluşan ‘Nernst difüzyon tabakası’ ile elektrot yüzeyine yakın bir tabakadaki gradiyenti doğrusaldır. Tersinir bir reaksiyon için  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  oranı potansiyelle Nernst eşitliğiyle bağlıdır. Negatif potansiyel değeri konsantrasyon gradiyenti artırır.

Aşağıda verilen eşitlikten durum reaktifin elektrot yüzeyindeki durum sıfır oluncaya kadar devam eder ve bu durum kolayca gözlemlenebilir.

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln [\text{Red}] / [\text{Ox}]$$

Bu artış sistemdeki akımı da artırır. Bu potansiyelden sonra konsantrasyon gradientinin değişimi olmaz ve akım sabitleşir.

Difüzyon hızı tarama hızının yüksek olduğu durumda dengeye ulaşabilecek hıza sahip değildir. Bundan dolayı konsantrasyon profili doğrusal değildir ve potansiyel  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  ilişkisi Nerst eşitliği ile ifade edilmez. Akım bu gibi durumlarda Ox’un indirgenileceği potansiyelle ulaşmaya başlar. Ulaştığı bu potansiyelde çözelti konsantrasyonu ve yüzey konsantrasyonu birbirlerine eşittir. Ox’nun indirgenmeye başladığı bu potansiyeldeki elektrik yüzeyi ve çözültideki Ox konsantrasyonu arasında bir fark oluşur. Bu farktan dolayı aralarında konsantrasyon gradient meydana gelir. Bu etki ile elektronegatif madde elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır ve sonucunda akım oluşturur. Potansiyel değerinin negatifleşmesi elektrot yüzeyindeki Ox konsantrasyonu



çözeltideki değerine göre daha da azalır ve belli bir potansiyel de Ox'un elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur.

Ox konsantrasyonunun sıfır olması konsantrasyon gradiyenti de azalır ve akım da bundan dolayı azalır. Bu etkilerle i-E grafiği pik şeklinde olur ve tarama hızındaki artışla beraber pikin yüksekliği de artar.

Geriye doğru yapılan potansiyel tarama hızı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar Red bulunur  $E^0$  değerinden itibaren daha pozitif potansiyelerde Red yüzey konsantrasyonu azaltır ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gider. İleri taramadaki düşünce şekliyle geri taramada bir pik elde etmek mümkündür. Ama deney sırasındaki yüzeydeki Red, çözeltiliye doğru difüzyonlandığı için ters pik akımı katodik akımdan daha düşük olur.

CV'de pik akımının değeri ( $I_p$ ) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve  $D_{Ox} = D_{Red} = D$  kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik üretilir.

$$I_p = 0.4463 \text{ nF (nF/RT)}^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki formüle dönüşür.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) \text{ n}^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

$I_p$ : Akım yoğunluğu, A/cm<sup>2</sup>

D: Difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s

v: Tarama hızı, V/s

$C_o$ : Ox'un ana çözelti konsantrasyonu, mol/cm<sup>3</sup>

Bu olaylardan da anlaşıldığı gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Kullanılan elektrotun ultra mikro elektrot olması durumunda bu eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$i_{ss} = 4 r \text{ nF } C_o D_o$$

Burada ultramikro elektrotun yarıçapı; r ile sembolize edilmiştir.

CV verilerinden faydalanarak reaksiyonun tersinir olup olmadığını anlayabilmek mümkündür.  $I_p-v^{1/2}$  grafiği doğrusalsa ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Ama anlayabilmek için bu yeterli değildir. Bazı özelliklerin bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği değerler;

1.  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$
2.  $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
3.  $|I_{pa} / I_{pk}| = 1$
4.  $I_p \propto v^{1/2}$
5.  $E_p, v$  den bağımsızdır.
6.  $E_p$ 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde  $I^2 \propto t$ 'dir.

Sistemin tersinir ve geçerli olabilmesi için değerlerin hepsinin geçerli olması gerekir. Yukarıda belirtilen değerler hepsinin geçerli olması gerekmektedir.  $I_p$  ve  $E_p$ 'nin  $v$  ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmektedir.

Fick kanunları olarak ifade edilen diferansiyel denklemlerin genişleyen küresel elektrot için çözülmesi ile ortalama akım için aşağıdaki Ilkoviç eşitliği elde edilir.

$$i = 0.627 nFCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

Bu eşitlikteki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir:

- i: damla ömrü sonundaki akım, A;
- n: aktarılan elektron sayısı, eq/mol;
- F: Faraday sabiti, C/eq;
- C: ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, mol/cm<sup>3</sup>;
- D: difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s;
- m: civanın akış hızı, g/s;
- t: damla ömrü, s.

Bir polarografik deneyde civa sütununun yüksekliği (h) düzenli tutulursa civanın akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalır. Deney düzenli sıcaklıkta yapılırsa difüzyon katsayısı da sabit olacağından Ilkoviç eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_d = kC$$

Bu eşitlikte C, ana çözelti konsantrasyonu olduğu için polarografi, kantitatif analizlerde kullanılabilir. Yukarıda verilen Eşitlik 2.2, koordinat sisteminin sıfır noktasından geçen bir doğru denklemdir.

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımı haricinde kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımda bulunabilir. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonunun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma kinetik akım adı verilir. Adsorpsiyon akımı, elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu ile kontrol edilir.

### 1.9.3. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemlerdeki bir potansiyel kütle aktarım elektron aktarım hızından küçük olup elektrot yüzeyinde Nerst eşitliği geçerlidir. Fakat tersinmez sistemlerde bu hız yeterince büyük olmadığı için Nerst eşitliği geçerli değildir. CV voltamogramının şekli bu durumda farklıdır. Tersinmez durumlarda, potansiyel tarama hızının çok düşük olması halinde kütle aktarım hızı elektron aktarım hızından daha düşüktür ve bu sebepten sistem tersinir gibi gözlemlenebilir. Tarama hızının artmasıyla kütle aktarım hızı da artar ve elektron aktarım hızıyla aynı seviyeye gelir. Tarama hızı arttıkça katodik ve anodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşır.

Sınır değerlerinde çözünen Fick'in ikinci kanunu tersinmez sistemin inde çözülürse tersinmez sistemin 25 °C'de pik akımı şu şekilde ulunur.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_o D_o \nu^{1/2}$$

$n_\alpha$  aktarılan toplam elektron sayısını ifade eder. Hız tayin basamağından aktarılan elektron sayısı da dâhildir. Pik akımı konsantrasyon ve tarama hızını kare kökü ile doğru orantılıdır.

Tersi her zaman doğru olmasa da ters tarama pikinin gözlemlenmesi tamamıyla tersinmez bir sistemin göstergesidir. Mesela ürün elektron basamağını takip eden çok hızlı kimyasal reaksiyonda oluşuyorsa hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceğiinden ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda  $E_{pk}$ , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda,  $v$  ile aşağıdaki eşitlik denkleminde göre değişir.

$$E_{pk} = K - (2.3RT) / (2 \alpha_c n_a F) \log v$$

Bu eşitlikte, tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı yükseldikçe negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik  $v$  artışına karşı  $25^\circ\text{C}$ 'de  $30 / \alpha_c n_a \text{ mV}$  dur.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2.  $I_{pk} \propto v^{1/2}$
3.  $E_{pk}$  kayması  $25^\circ\text{C}$ 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada  $30 / \alpha_c n_a \text{ mV}$ 'dur.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa  $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n_a) \text{ mV}$  'dur.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1.  $I_p$ ,  $v^{1/2}$  ile artar ancak doğrusal değildir.
2.  $I_{pa} / I_{pk} = 1$  dir. (Eğer  $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$  ise)
3.  $\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$  ve  $\Delta E_p$ ,  $v$  ile artar.
4.  $E_{pk}$ ,  $v$  'nin artması ile negatif değerlere kayar

### 1.10. Elektrot Mekanizmasının CV ile incelenmesi

En çok rastlanan mekanizmalar CE, EC, ECE'dir. Bu mekanizmalarda dönüşümlü voltametri reaksiyon tepkimelerindeki redoks tepkimeleri sırasındaki kimyasal reaksiyon basamaklarını ve reaksiyon oluşumunu ifade etmeye yarayan metotlardır. Kısaltmalarda yer alan E; elektrot yüzeyi üzerindeki tek elektrot transferini, C; elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonu ifade eder.

### 1.10.1. CE Mekanizması

CE mekanizmasında; elektrot yüzeyi üzerinde bir tepkime gerçekleştiği sırada elektron aktarım basamağı öncesinde elektroaktif türün oluşmasını sağlayan kimyasal tepki basamağıdır.

Bu tip mekanizmaların elektro aktif bir başlangıç basamağı olamamaktadır. Dolayısıyla redoks tepkimesi vermezler. Fakat kimyasal tepkime basamağı sonunda oluşan madde elektroaktif maddedir. Yeni oluşan bu tür hücrede elektrokimyasal dönüşümü sağlar.

Mekanizmada ilk basamakta kimyasal tepkime çok ağır ilerliyorsa ve sonrasında elektroaktif bir madde oluşuyor ise CV de pik görülmez. Sade haldeki civa pornografisine benzeyen bir voltamogram grafiği elde edilir. Oluşan bu voltamogram sınır akım değerlerinden yararlanılarak Randles-Sevcik eşitliğine göre tepkimelere ait hız sabitlerine ulaşılabılır.

### 1.10.2. EC Mekanizması

Elektrot reaksiyonu sırasında önce elektron aktarım reaksiyonu (E) gerçekleşip arkasından kimyasal reaksiyon gerçekleşiyor ise EC mekanizması olarak adlandırılır.

Oluşan tepkime elektrokimyasal tepkime basamağında tamamen tersinmez ise tepkimenin voltamogram pik değeri okunmaz. Çünkü tersinmez tepkimenin voltamogram hiçbir etkisi olmayacağı için kinetik bir gözleme yapılamaz. Ancak elektrokimyasal tepkimelerin tersinir olduğu durumlarda kimyasal tepkimenin hızı düşük ise anodik pik gözlemek mümkün iken kimyasal tepkime hızı yüksek ise anodik pik yine gözlemleyemeyiz. (Mülazımoğlu, 2008)

### 1.10.3. ECE Mekanizması

ECE mekanizması CV tekniği uygulanılarak belirlenebilir. Bir elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektron aktarım basamağında devamlı homojen bir kimyasal tepkime ile bu tepkimeyi takip eden bir homojen kimyasal reaksiyon gerçekleşiyorsa bu tür mekanizmalara ECE mekanizmaları denir (İsbir,2007).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tong ve arkadaşları (2021), Dopamin (da), askorbik asit (AA) ve urik asidin (UA) eş zamanlı tayin etmek için son derece hassas katyonik poliflorlu azobenzen/azaltılmış graen oksit ( $C_3F_7\text{-azo}^+/\text{RGO}$ ) nanokompozit elektrokimyasal yöntem kullanılarak bir sensör sentezlemiştir. Nanokompozit, zıt olarak şarj edilmiş graene oksit nanoplarından (GO) ve poliflorlu azobenzim ( $C_3F_7\text{-azo}^+$ ) elektrokimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilmiştir. Yapı ve elektrokimyasal özellikler X ışını difüzyonu ( $\text{XRD}^{\text{TM}}$ ), enerji dağılım spektrometresi analizi (EDS), iletim elektron mikroskop (TEM) ve tarama elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.  $C_3F_7\text{-azo}^+/\text{RGO}$ 'nun elektrokimyasal özelliği dönüşümlü voltametre (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve diferansiyel puls voltametresi (DPV) ile karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlardan,  $C_3F_7\text{ azo}^+/\text{RGO}$  ile modifiye elektrotun ( $C_3F_7\text{-azo}^+/\text{RGO}/\text{GCE}$ ) da, AA ve UA'yı eş zamanlı olarak tayin edildiği için parazit önleyici performansa sahip olduğu açıkça gözlenmiştir. Tayin sınırları sırasıyla 57.28–134.28  $\mu\text{m}$ , 0.04–6.01  $\mu\text{m}$ , 9.23–23.45  $\mu\text{m}$  aralıklarında olarak belirlenmiştir.

Fini ve arkadaşlarını(2019), nitrik oksit (NO), tüm omurgalılarda her yerde bulunan bir sinyal molekülüdür. NO kan akışını ve sinirsel aktiviteyi düzenler. Nitrit anyonu en önemli NO kaynaklarından biridir. Nitrit NO'ya indirgenir vasküler sistemde hemoglobin ile indirgeme dâhil olmak üzere çeşitli fizyolojik mekanizmalar gözlemlenir. Bu çalışmada, hemoglobinin nitrit redüktaz aktivitesi (NRA), dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel plus voltametrisi (DPV) +0.3 V ila 1.3 V (Ag / AgCl'ye kıyasla) arasında geniş bir potansiyel aralığında incelenmiştir. Hemoglobinin NRA'sına ayrıntılı bir bakış burada ilk kez önerilmiştir. Sonuçlarımız Nitritin Fe(II) ve Fe(I) hallerinde hemoglobin tarafından indirgenmesi için iki farklı reaksiyon belirtmiştir. Her ikisi de reaksiyonlar, deneylerin zaman ölçeğinde tersine çevrilebilir bir davranış göstermiştir. İlk indirgeme normal bir redoks davranışı sergilerken, ikincisi katalitik bir elektro-indirgeme / oksidasyon özelliklerine sahiptir. Fe(II) halindeki azalma, bir didodesildimetil amonyum bromür (DDAB) sıvı kristal filmde doğal benzeri koşullar altında hemoglobin (Hb) ve hemoglobin-S'nin (Hb-S) NRA'sını karşılaştırmak için bir araç olarak seçilmiştir.

Zapp ve arkadaşları (2022), çalışmalarında yüzey aktif maddeleri nanomalzeme ve biyomolekül yapılarına dâhil edilerek yeni bir biyosensör geliştirmek istemişlerdir. Biyosensörlerin yapımında grafit kullanılmıştır. Karbon pasta elektrot (CPE) yüzey modifiye edilmiştir. Modifiye elektrot NMR ve ESI-MS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Modifiye elektrot dopamin ile kara dalga voltametri (SWV) tekniği kullanarak dopamin (DA) ile tayin edilmiştir. SWV grafiğinin değerleri 0,99-67.8  $\mu\text{M L}^{-1}$  aralığında dopamin için doğrusal bir grafik çizilmiştir. Biyosensör, ilaç numunelerinde bulunan dopamin tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Yeni sensör elektrot %97.6 ile %108.7 arasında geri kazanım sağlanmıştır. LAC-HNT-ImS3-14/CPE biyosensörü moleküler seviyede elektrokimyasal biyosensörler ile etkileşim sağladığı ortaya konmuştur.

Diouf ve arkadaşları (2020), insanların yaşadığı nefes ile ilgili problemlerine değinmişlerdir. Günlük hayatımızda yapmış olduğumuz nefes alma işleminde atmosferden oksijen ile nitrit ( $\text{NO}^{2-}$ )’de bunlardan biridir. Bu çalışmada non-invazif ve ucuz bir elektrokimyasal sensör geliştirilerek analizler yapılmıştır. Bunun içinde öncelikle; sodyum nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) ilk önce baskılı altın elektrot (Au-SPE) üzerine kendiliğinden birleştirilmiş 2-aminotiyofenol (2-ATP) üzerinde stabil hale getirilmiştir. Daha sonra glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanan polivinil alkol (PVA)’den oluşan bir polimer elde edilmiştir. Altın nanopartiküller (Au-NP’ler) ile modifiye edilmiş Au-SPE’yi kaplamak ve iyon baskılı üretimini tamamlamak için Polimer (IIP) sensör kullanılmıştır. Sensörün elektrokimyasal ölçümleri sırasında dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve diferansiyel plus voltametri (DPV) yöntemleri kullanılmıştır. Kalibrasyon grafikleri 0,5–50  $\mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyon aralığında çizilmiş ve 4  $\mu\text{mol L}^{-1}$  nitrik tayin edilmiştir.

Yin ve arkadaşları (2020), gıda içerisinde bulunan nitrit ve tartrazinin belirlenmesi için bir sensör geliştirmek istemişlerdir. Bu çalışmaları sırasında polimelmin (PMel), daha sonra melamin monomerinin elektropolimerizasyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Bu işlemler sırasında taramalı elektron mikroskobu (SEM), dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile karakterize edilmiştir. Arkasından PMel ile modifiye edilmiş GCE (PMel/GCE) eş zamanlı nitrat tayini  $\text{NO}^{2-}$  ve parametreleri tayin edilmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda yüksek seçicilik ve tekrarlanabilirlik gözlenmiştir. Aktif çalışma sırasında PMel / GCE

yüzeyinde nitrit ve tartrazinin elektrokimyasal oksidasyonunun bir tipik yüzey kontrollü elektrot işlemi yapılmıştır.

Rostami ve arkadaşları (2019), asetik asit kısımları ( $Fe_3O_4 / GO / COOH$ ) ile demir oksit manyetik nanoparçacıklar / grafen oksit sentezlenmiştir. Sulu çözeltilerde ( $Fe_3O_4 / GO / COOH / GC$  elektrot) yeni bir sensör geliştirmişlerdir. Asetik asit, kloroasetik asidin, grafen oksit yüzeyinde hidroksil veya epoksi grupları ile nükleofilik reaksiyonu yoluyla eklenmiştir. Fabrikasyon nanomazemlerin bileşimleri, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve çeşitli spektroskopik cihazlar ile karakterize edilmiştir.  $Fe_3O_4 / GO / COOH / GC$  elektrotunun elektrokimyasal performansı ise elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri teknikleri (DPV) ile değerlendirilmiştir. DPV sonuçları ile analitik grafik elde edilmiştir. Bu grafik sonucuna göre,  $-85 \mu M$  ve  $90-600 \mu M$  aralığında artan nitrit konsantrasyonu ile 0,99 korelasyon katsayısı ile modifiye edilmiş elektrotun doğrusal sonucunu elde edilmiştir. Sonuçlar nitrit konsantrasyonu için modifiye edilmiş elektrot kullanımının kolay ve ucuz olduğu göstermiştir.

Arian ve arkadaşları (2019), gümüş nanoparçacıklarını kitosan ile işlevsizleştirdikten sonra (Chit-AgNP) nitritin belirlenmesi için karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNT) ile modifiye ederek dönüşümlü voltametri yöntemi ile açıklamıştır. Gümüş nanoparçacıklarını sabitleştirmek için kitosan kullanarak bir prosedür hazırlamışlardır. pH 4 olarak hazırlanan tamponda kitosan, AgNP ve MWCNT ajanlarını birleştirerek nitritin elektrot üzerinde birikmesini sağladılar. Bu sayede analitin duyarlılığını arttırdılar. İşlemlerin sonucunda optimize edilmiş ortamlarda oksidasyon pik akımı  $100 \text{ nM}$  ila  $50 \mu M$  nitrit konsantrasyon aralığında doğrusal olarak artan ve tayin sınırı  $30 \text{ nM}$  olan bir analitik grafik elde ettiler. Bu yöntem ile diğer iyonların varlığında bile nitritin yüksek seçiciliğini ortaya koymuştur.

Zare (2020), elektrokimyasal indirgeme davranışını incelemek için camsı karbon elektrot (GCE) üzerine modifiye edilmiş hemoglobin (Hb) nitrit polipirol nanofiber filmler kullanmıştır. Polipirol nanofiberler, elektrokimyasal teknik uygulanarak GCE üzerinde inşa edilmiştir ve bu yaygın yöntemle elektrot üzerinde çeşitli polimerlerin modifikasyonunu sağlamıştır. Edinilen yapının elektrot ve elektrokimyasal davranış taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edildi. Dönüşümlü voltametri (CV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) modifiye edilmiş Hb,  $0.1M$  pH



4.5 asetat tamponda Ag / AgCl'ye -0.72V 'luk modifiye elektrot elde edilmiştir. Hb, nitrit ile indirgenmesi elektrokatalitik aktivite sağlanmıştır. Optimum koşullar altında, nitrit konsantrasyonları  $2,0 \times 10^{-4}$  ile  $46,0 \times 10^{-4}$  M aralığındadır ve tayin sınırı  $6,2 \times 10^{-5}$  M'dir. Ortaya çıkan biyosensör başarıyla uygulanmıştır. Gerçek su örneklerinde nitrit tayinini başarıyla gerçekleştirilmiştir. Nitrit tayin etmek için üretilen modifiye elektrot, ortak iyon ve katyon araştırılmış ve büyük seçicilik sergilemiştir.

Demir Mülazımoğlu (2009), çalışmasında literatür metotlarından faydalanarak 7 farklı Schiff bazını sentezlemiştir. Sentezlenen Schiff bazları CV ve tekniği ile GC elektrot yüzeyine modifikasyon yapmıştır. Modifikasyon işlemleri sonrasında sentezlenen 7 farklı Schiff bazının yapıları FT-IR, Elementel analiz ve  $^1\text{H-NMR}$  teknikleri ile aydınlatılmıştır. Bazı Schiff bazlarının yapıları  $^{13}\text{C-NMR}$  ve LC-MS ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bazı Schiff bazları dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak GC elektrot yüzeyinde modifikasyonu de yüzey karakterizasyon işlemleri yapılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının antibakteriyel aktiveleri tespit edilmiştir.

Fernandes ve arkadaşları (2020), 3-kloropropil silika jelinin (SG) 5-amino-1,3,4-tiadiazolil-2-tiol'ü kızılötesi nükleer manyetik rezonans spektroskopisi gibi spektroskopik teknikler kullanarak bir organo fonksiyonelizasyon tarif ederek karakterizasyonu sağlar. Bu karakterize edilen bileşiği bakır iyonları ( $\text{Cu}^{2+}$ ) absorbe ettirmişlerdir. Bu işlemin ardından potasyum hekzasiyanoferat ( $\text{CuSATTH}$ ) ile voltametrik davranışı ile sistematik bir çalışma yürütmüşlerdir.  $\text{CuSATTH}$  ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotunun dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Klasik voltamogramda C(I) / Cu(II) ve Fe iki rezonans ve 0.12 V değer aralığında bir pik gözlemlenmişlerdir. Farklı nitrit konsantrasyon değer aralıklarında  $\text{CuSATTH}$  ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotu duyarlılığı gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen analitik eğrilerin,  $6,0 \times 10^{-6}$  ila  $9,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$  konsantrasyon aralıklarındaki standart sapması  $\pm\%2,5$  olarak gözlemlenmiştir.

Mülazımoğlu ve Demir Mülazımoğlu (2012), yapısal olarak bir birlerinden farklı 10 farklı flavonoidin GC elektrot yüzeyine modifiye ederek dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal yapısını incelenmiştir. Nitrofenil diazonyum tuzunu öncelikli olarak GC elektrot yüzeyine modifiye etmişlerdir. Nitro gruplarını amin gruplarına indirgemek için 100 mL HCl ortamında nitrofenil ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotla aktif

yüzey oluşturmuşlardır. Daha sonra dönüşümlü voltametri tekniği ile 10 farklı flavonoid türevinin antioksidan etkisini belirlemek için aminofenil ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanmışlardır.

Mülazımoğlu (2008), 7 farklı flavonoid türevini CV tekniği ile GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Modifiye elektrotun yüzey karakterizasyonu için CV tekniği yanında EIS, elipsometri, temas açısı, AFM teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

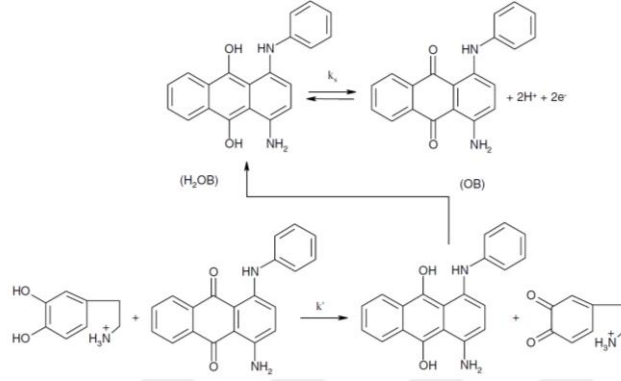
Demir Mülazımoğlu (2012), çalışmasında fenilalanin'den sentezlenen ve meyve ve sebzelerde doğal bitkisel boya olarak kullanılan bitkisel boyları incelemişlerdir. 2-amino-3-hidroksipiridin kullanılarak bir sensör elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilen bu sensör elektrot ile kuersetin gibi maddelerin tayin edilebilirliğini incelemek için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak ayrı ayrı eş zamanlı olarak incelenmiştir. Modifiye elektrotların yüzey karakterizasyon işlemleri sırasında CV, EİS ve taramalı elektron mikroskopu teknikleri kullanılmıştır. GC elektrot yüzeyine modifikasyon işlemleri  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında -150 ile +600 mV potansiyel aralığında incelenmiştir. Bazı flavonoidlerin kara dalga tekniği kullanılarak tayin edilebilirliği incelenmiştir.

Dünder (2019), 5 farklı nörotransmitlerin (Dopamin, Serotonin, Epinefrin, Norepinefrin ve Histamin) elektrokimyasal davranışlarını ve özelliklerini incelemiştir. Her bir nörotransmit için uygun çözücülerde 1mM konsantrasyonlarda GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Modifiye elektrot yüzeyle karakterizasyonu için CV ve EİS teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Tüm nörotransmitlerin tayini için dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametri (SWV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılmıştır.

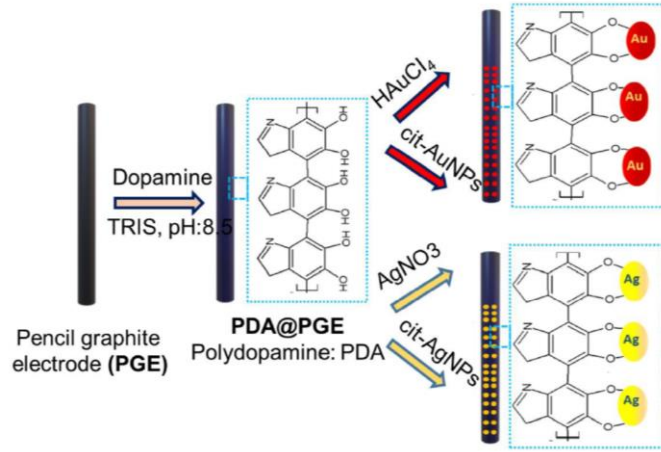
Sağır (2018), çalışmasında öncelikle MPMHC molekülünü GC elektrot yüzeyine CV tekniği ile modifiye etmiştir. Modifiye elektrot ile yüzey karakterizasyonlarını incelemek için EIS ve SEM teknikleri kullanılmıştır. CV teknikleri sonrasında geliştirilen sensör elektrot ile uygun çözücü ortamlarında dopamin, askorbik asit, ve ürik asiti kare dalga voltametri (SWV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniklerini kullanarak tayin etmiştir.

Zare ve arkadaşları (2006), oraset mavisi (OB) ile modifiye edilen camı karbon elektrotun elektrokimyasal davranışını dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Modifiye elektrot farklı koşullar altında ince bilmesi için elektrolizlenmiş filmler hazırlayarak stabilitesi incelenmiştir. OB ve GC elektrot arasındaki elektron aktarım kat

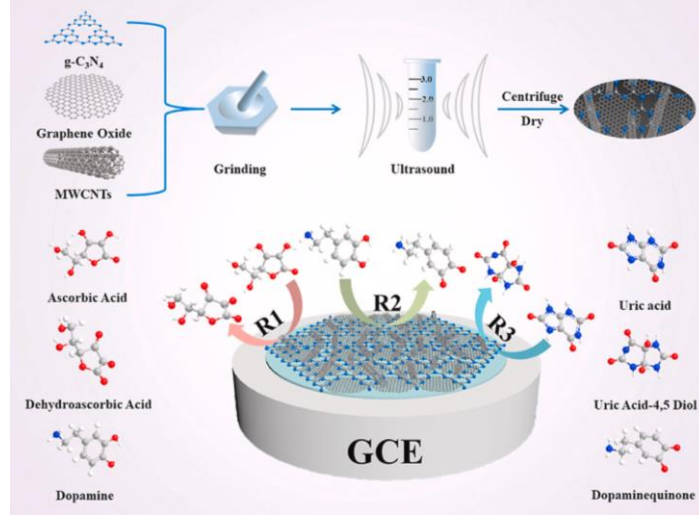
sayısı A ve transfer hızı sabiti sırasıyla 0,56 ve  $45.98 \pm 0.78 \text{ s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. OBMGCE elektrot dopamin, askorbik asit ve ürik asidin diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılarak çeşitli konsantrasyonlarda incelenmiştir. Kalibrasyon eğrileri konsantrasyon için doğrusal değerler verdiği gözlenmiştir.



Yazan ve arkadaşları (2021), bu çalışmada, dopamin hassas tayini için bir elektrokimyasal sensör, iki farklı şekilde modifiye edilmiş kalem grafit elektrot (PGEs) göre geliştirilmiştir. İlki polidopamin (PDA) modifiye PGEs (PGE-PDA), hazırlanmıştır. Gümüş (r-AgNP) veya altın iyonları (r-AuNP) azaltarak metalik NPs ile modifiye edilmiştir. Modifiye elektrotların karakterizasyonu, alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu, enerji dağılımlı x ışını spektroskopisi, ultraviyole-görünür absorpsiyon spektrumları ve dönüşümlü voltammetre ile incelenmiştir. AuNP şle modifiye edilmiş PDA@PGEs, kalibrasyon ve doğrulama çalışmalarında dopamin elektrokimyasal analizi için de kullanılmıştır. Dopamin tayini için kare dalga voltammetre tekniği için tayin sınırı 0.53 ve 1.77  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Diferansiyel puls voltammetre tekniği için tayin sınırı 0.96 ve 3.2  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. AuNP ile modifiye edilmiş PGEs'lerin yüksek doğruluk, hassasiyet, tekrarlanabilirlik ve güvenilirlik sağladığını gözlemlenmiştir. . Deneysel sonuçların %95 güven seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Geliştirilmiş sensör, biyolojik sıvılarda dopamin tayini için uygulanmıştır.



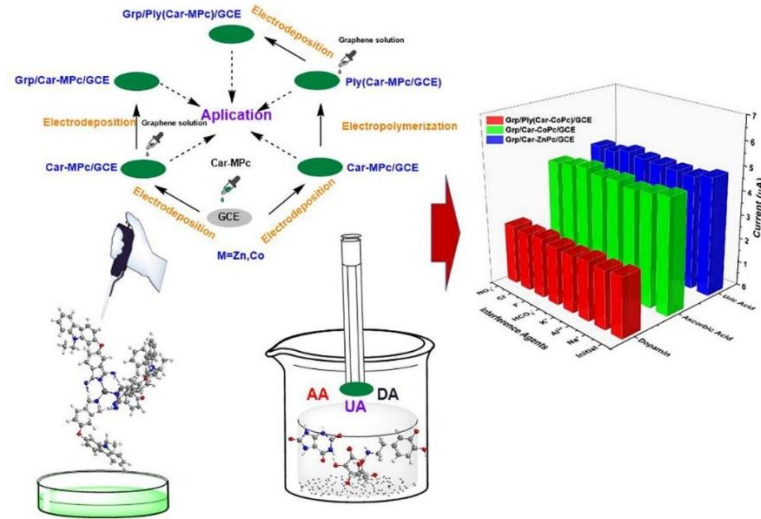
Wang ve arkadaşları (2022), Askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asidin (UA) eşzamanlı tayini için bir elektrokimyasal sensör olarak üç boyutlu bir g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MWNTs}/\text{GO}$  hibrit modifiye elektrot geliştirilmiştir. MWCNT elektrotunun yüksek iletkenliği ve g- $\text{C}_3\text{N}_4$  ile GO arasındaki güçlü sinerji ve üçünün kombinasyonu, AA, DA ve UA oksidasyonu için modifiye elektrotun elektrokatalitik aktivitesini etkili bir şekilde geliştirilmiştir. Oluşturulan sensörün elektrokimyasal performansı, dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile araştırılmıştır. AA, DA ve UA pik aralıkları sırasıyla 0,2–7,5 mM, 2–100  $\mu\text{M}$  ve 4–200  $\mu\text{M}$  olarak tespit edilmiştir. Üç gruptan alınan serum örneklerinde AA, DA ve UA geri kazanımları %92.82–106.50 ve bağıl standart sapmalar %2'den az olarak gözlemlenmiştir. Sonuçlar, yapılandırılmış g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MWNTs}/\text{GO}$  modifiye elektrotunun basitlik, yüksek hassasiyet ve iyi seçicilik avantajlarına sahip olduğunu ve aynı anda AA, DA ve UA'yı belirlenebileceğini göstermiştir.



Bergamini ve arkadaşları (2022), bu çalışmada, elektrokimyasal olarak iki farklı maddenin Pd, Ag ve karbon destekli elektrokatalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve analitik uygulamaları incelenmiştir. Yakıt hücreleri ve elektrokimyasal sensörler daha iyi anlaşılması için, tarama ve transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını toz kırınımı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile morfolojik ve elektrokimyasal karakterizasyonlar boyunca, materyaller, önerilen uygulamalarla karakterize edilmiştir. Daha sonra dönüşümlü voltametri tekniği ile Pd<sub>50</sub>Ag<sub>45</sub>Bi<sub>05</sub>/C kompoziti, 30.59 mA cm<sup>-2</sup> 'de 19.70 mW cm<sup>-2</sup> maksimum güç yoğunluğu ile çekici etanol kataliz davranışı incelenmiştir. Ayrıca dopamin tayini için kara dalga tekniği kullanılmıştır. Bu iki farklı mekanizmada sırasıyla 0,2 ila 1,0 ve 4,0 ila 40 µmol L<sup>-1</sup> arasında değişen iki doğrusal davranış elde edilmiştir. Bu daha yüksek aktivite, kullanılan metaller arasındaki sinerjiye ve iki işlevli elektronik etkilere katkıda bulunan orantılar elde edilmiştir. Sentetik numune araştırmalar yapılırken elektrokimyada bir ara yüz kompoziti olarak önerilen malzemeyi ortaya koymuştur.

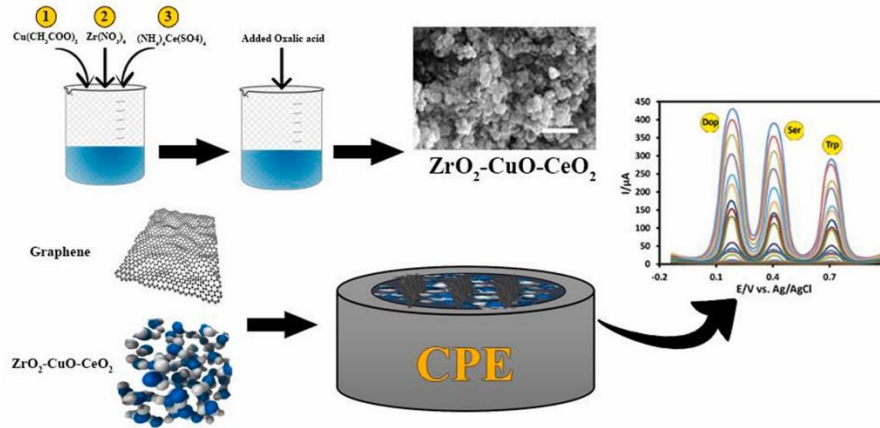
Gürek ve arkadaşları (2022), çalışmalarında simetrik olarak karbozol bağlı Zn (II) ve Co(II) ftalosiyanimler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Karakterizasyon işlemleri sırasında Fourier Transform Kızılötesi (FT-IR), ultraviyole görünür spektroskopiler (UV-vis) teknikleri kullanılmıştır. Hedeflenen metaloftalosiyanimlerin elektrokimyasal performansı dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) ile gösterilmiştir. Nihai ftalosiyanimler, modifiye camı karbon elektrotunun (GCE)

hazırlanması için hibrit malzemeler olarak kullanılmıştır. Hibrit malzemeler daha sonra bir elektropolimerizasyon veya elektrodepozisyon yöntemi ile GCE üzerine modifiye edilmiştir. Hibrit elektrotların yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) kullanılarak araştırılmıştır. Hibrit elektrotların yüzeyini değerlendirmek için IR, UV-vis ve Raman spektroskopileri yapıldı. Hedeflenen bileşiklerinin performansını geliştirmek için N-etilkarbazol kısmı ve redoks aktif Zn(II), Co(II) metalleri kullanılmıştır. Ayrıca, hibrit malzeme-grafen ile modifiye edilmiş GCE analitik aktiviteyi karşılaştırmak için tasarlanmıştır. Tasarlanan elektrotların özellikleri, dopamin (DA), askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA) gibi elektrokimyasal olarak aktif biyomolekülleri hem fosfat tamponu (PBS), hem de musluk suyu örneğinde araştırılmıştır. Grp/Ply(Car-CoPc)/GCE elektrodu yalnızca 16 nM düşük limit sınırı ile DA olarak algılanmıştır. Öte yandan Grp(Car-CoPc)/GCE'nin alt limit sınır değerleri voltametrik analizlerle AA ve UA için sırasıyla 3,38  $\mu$ M ve 0,62  $\mu$ M olarak belirlenmiştir. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılarak DA ve UA'nın eş zamanlı tayini için tasarlanan elektrotların performansları incelenmiştir.



Fazl ve arkadaşları (2022), bu çalışmada dopamin, seretonin ve triptofan gibi biyomoleküllerin incelenmesi için  $ZrO_2$ -CuO-CeO<sub>2</sub> üçlü nano kompoziti içeren bir karbon pasta elektrot oluşturulmuştur. Hazırlanan üçlü nanokompozit karakterizasyonu

için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen veriler,  $ZrO_2-CuO-CeO_2/Gr$  ve bu üç metal oksit nanoparçacıklarını kullanmanın sinerjik etkisinin, elektron transfer kinetiklerini etkili bir şekilde iyileştirebileceğini ve yüksek bir elektrokatalitik aktivite sergileyerek biyomolekül analizi için güçlü bir araç olarak hizmet etmesini sağladığını göstermiştir. Analitlerin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için diferansiyel puls voltametri (DPV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılmıştır. Alınan sonuçlar karşılaştırıldığında düşük tayin sınırının ve en geniş doğrusal aralığa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrileri dopamin 0,008–7,2 ve 7,2–185  $\mu M$ , Serotonin için 0,008–7,9 ve 7,9–205  $\mu M$  ve triptofan için 0,009–8,6 ve 8,6–194  $\mu M$  aralığında doğrusal olarak gözlenmiştir. Hesaplanan alt limit sınırı Dopamin, serotonin ve triptofan için sırasıyla 3.09, 3.49 ve 5.32 nM olarak tespit edilmiştir. Gerçek örneklerde analizin geri kazanım yüzdesi 95.6 ile 104.74 arasındaydı; ayrıca  $ZrO_2-CuO-CeO_2/Gr/CPE$  ile Dopamin, Serotonin ve Triptofan belirlemek için verilen HPLC verilerine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuç,  $ZrO_2-CuO-CeO_2/Gr/CPE$  iyi seçicilik, kararlılık, tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu ve Dopamin, serotonin ve Triptofan'ın rutin analizi için kullanılabilirliğini göstermiştir.



Rizalpurri ve arkadaşları (2022), vücuttaki dopamin konsantrasyonu anormallikleri, Parkinson, Tourette sendromu ve depresyon gibi çeşitli rahatsızlıklara ve hastalıklara neden olabilir. Bu çalışmada, dopamini hassas ve seçici bir şekilde tayin

etmek için grafen oksit (GO), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile modifiye edilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılmıştır. [Fe(CN)<sub>6</sub>] solüsyonu üzerinde CV ile test sonuçları, GO ile yapılan bir modifikasyonun 0.0127 cm<sup>2</sup> maksimum etkili yüzey alanı değeri verdiğini göstermiştir. GO'nun sensörün etkin alanını ve iletkenliğini artırabileceğini kanıtlanmıştır. DPV testi, GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kullanılarak dopamin tayini için 0,48 µM ve 1,6 µM konsantrasyon çalışmalarında 1-10 µM konsantrasyonda doğrusal bir aralığa sahip olduğu gözlemlenmiştir. GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ayrıca, en yakın enterferans bileşiği olan askorbik asit ile pik akımının 0,245 V ile ayrıldığı durumlarda iyi seçicilik göstermiştir.

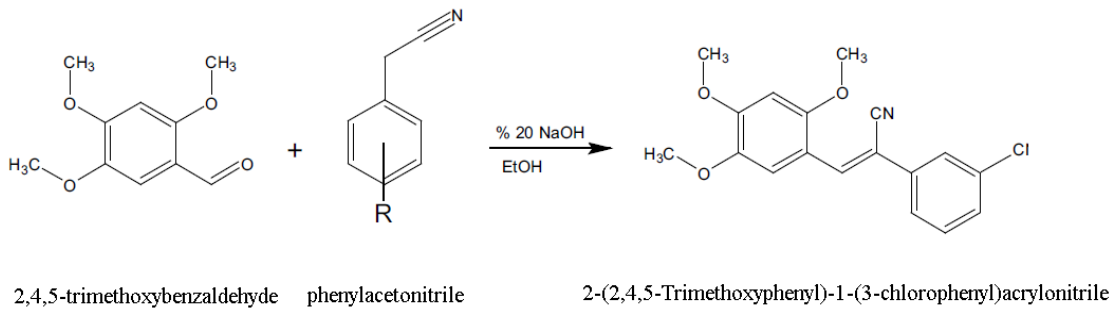
### **3. METARYAL ve METOT**

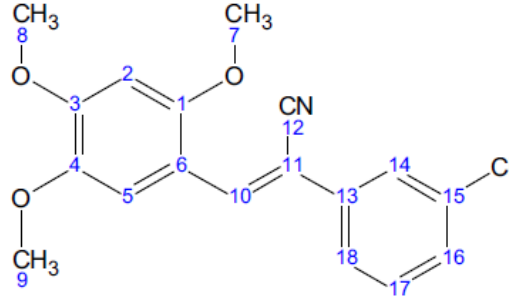


Bu tez çalışmasında kullanılan ve TMPCPAN olarak kısaltılan 2-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-1-(3-chlorophenyl) acrylonitrile (Özen ve ark. 2016) molekülü daha önce herhangi bir elektrokimyasal çalışmada kullanılmamış orijinal bir maddedir. Çalışmada öncelikle TMPCPAN maddesinin elektrokimyasal yöntemlere karşı olan davranışları ilk kez incelenmiştir. Geleneksel olarak kullanılan elektrokimyasal tekniklerin yanında yeni nesil yöntemlerde kullanılmıştır. Farklı katı elektrotlar kullanılarak sentez maddesi elektrokimyasal olarak modifiye edilmiştir ve yine farklı elektrokimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir. Çalışmada modifikasyonla elde edilen yeni elektrot sisteminin dopamin tayininde kullanılıp kullanılmayacağı da incelenmiştir.

Molekülün sentezinde izlenen yol ve karakterizasyon sonuçları kısaca şu şekildedir;

50 mL etil alkol içerisinde 15,0 mmol 2,4,5-trimetoksibenzaldehyt ve 16,5 mmol fenilasetonitril karıştırılarak hazırlanan çözelti 70 °C'ye ısıtıldı ardından %25'lik NaOH çözeltisi reaksiyon karışımına damla damla karıştırılarak ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buz ilave edildi, sıcak su ile yıkanıp süzöldü. Süzölen ürün etanolde tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. Reaksiyon mekanizması ve oluşan ürün Şekil 3.1'de verilmiştir.





**Şekil 3.1.** TMPCPAN'ın sentez mekanizması ve molekül yapısı

TMPCPAN molekülünün sentezinin yapı aydınlatmasına ait  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve FTIR sonuçları;

2,4,5-trimetoksibenzaldehit (1h) (1.60 g, 5.4 mmol) ve 3-klorbenzilsiyanit (h) (0.82 g, 5.4 mmol) kullanılmıştır. %90 (1.60 g) verimle elde edilen ürün yeşil renkli bir katıdır ve erime noktası m.p. 164–165 °C'dir. FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) m: 3050, 3009 (Ar-CH), m: 2196 (C:N), m: 1612, 1580, 1510 (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d 3.99 (3H, s, H8), 3.97 (3H, s, H9), 3.93 (3H, s, H7), 6.54 (1H, s, H2), 7.33-7.40 (2H, m, H16 and H17), 7.58 (1H, d, H18), 7.67 (1H, s, H5), 7.95–7.99 (2H, s, H14, H10).  $^{13}\text{CNMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d 56.1 C8, 56.4 C9, 56.8 C7, 96.1 C2, 106.1 C11, 110.1 C5, 113.9 C6, 118.8 C12, 124.0 C14, 125.7 C16, 128.4 C18, 130.1 C17, 134.9 C15, 137.1 C13, 137.4 C10, 143.0 C4, 152.6 C3, 154.1 C1.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClNO}_3$  (MW: 329.78) molekülü için analitik hesaplamalar: C, %65.56; H, %4.89; N, %4.25 ve C, %65.61; H, %4.82; N, %4.30 şeklindedir.

Çalışmada TMPCPAN molekülünün GC elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak modifiye edilmesi, elektrokimyasal teknikler kullanılarak karakterize edilmesi incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar sırasında Gamry Framework, Echem Analyst, Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemistry Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlara sahip, Gamry Series 750 ve Reference 600+ Potensiyostat/Galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Warminster, USA) cihazları ile tüm voltametrik ölçümler yapılmıştır.

Çözelti hazırlamada kullanılan saf su Mp Minipure Marka Ultra Saf Su cihazından elde edilen su ile sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Katı maddeleri tartmak için kullandığımız

A&D COMPANY N92 model, 0,1 mg a kadar duyarlı olan hassas elektronik terazi ile yapılmıştır.



Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal sistemler ve C3 hücre sistemi



Şekil 3.3. 0.1 mg duyarlılıkta tartım yapan elektronik terazi



Şekil 3.4. Ultrasonik banyo



Şekil 3.5. Ultra saf su cihazı



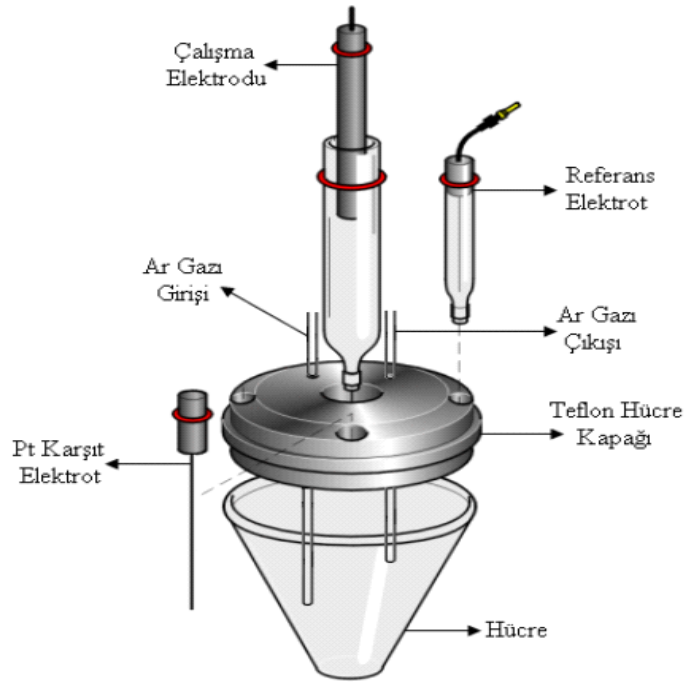
Şekil 3.6. Manyetik karıştırıcı

Araştırmamız sırasında kullanmış olduğumuz tüm elektrotlar türleri sırasıyla Çizelge 3.1’de belirtilecektir.

**Çizelge 3.1.** Deneyler sırasında kullanılan elektrot türleri.

Elektrot türü/ görevi	Elektrot adı	Elektrot özellikleri
Çalışma elektrotu	Camsı karbon (GC) elektrot	BAS marka MF-2012 GC elektrot
	Kalem grafit elektrot (PGE)	Faber-Castell marka 0,7 2B kalem ucu
Referans elektrot	Ag/Ag <sup>+</sup> referans elektrot Susuz ortam referans elektrotu	BAS model MF-2024 marka Ag/Ag <sup>+</sup> (10 mM AgNO <sub>3</sub> in 100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> ) elektrot
	Ag/AgCl referans elektrot Sulu ortam elektrotu	BAS model MF-2063 marka Ag/AgCl/ 3 M KCl elektrot
Karşıtlı elektrot	Karşıtlı elektrot	BAS model MW-1032 marka platin tel

Elektrokimyasal tekniklerde bilinen geleneksel tür olan üçlü elektrot sistemi; çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıtlı elektrot olmak üzere üç elektrot bulunduran bir sistemdir.



**Şekil 3.7.** Elektrokimyasal deneylerin gerçekleştiği geleneksel 3 elektrot hücre sistemi

Sistemde çözelti içerisine batırılmış halde bulunan kapiler bir boru da bulunur. Kapiler boru yardımıyla deneylerimize başlamadan yaklaşık 10 dakika önce Argon gazı salınımı gerçekleştirilir. Ar gazı deney sırasında bize negatif olaylar yaratacak oksijen gazını ve negatif bölge çalışmalarında (-700/-800 mV civarında) yapılan taramalarda kullanılır. Yapmış olduğum deneylerde oksijeni bertaraf etmek ya da negatif bölgede çalışma yapmadığım için Ar gazı kullanılmamıştır.

### **3.1. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması**

Çalışmalar sırasında kullanmış olduğumuz GC elektrotu yüzeyinde bulunan herhangi bir kirlilik çalışmamız sırasında bizlere bazı olumsuzluklar yaşatabilir. Bu olumsuzlukların en başında CV voltamogramda okumuş olduğumuz pik potansiyellerinde düşüş veya pik gözlenmeme sorunu olarak grafiklerimize yansımaktadır.

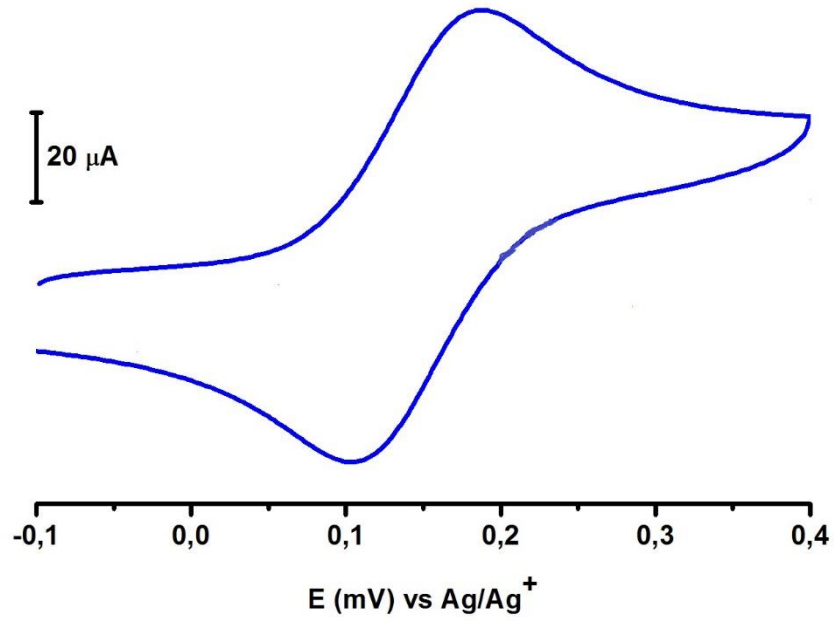
Elektrotların temizlenmesi için önce 2400 sonra 4000'lik Buehler zımpara kullanılır. Arkasından saf su ile yıkama işlemine tabi tutulur. Zımparalama işlemi bittikten sonra alümina çamuru ile temizleme işlemlerine devam edilir.

GC elektrotlarımızı Alfa Aesar marka 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,5 µm tanecik boyutlarına sahip alümina süspansiyonları kullanılır. Temizleme esnasında keçe üzerine dökmüş olduğumuz alümina süspansiyonu üzerinde saat yönü, saat yönü tersi ve sonsuz işareti (∞) gibi küçük daireler şeklinde eşit sayılar ile temizlenmiştir. Temizleme işlemi keçeden sonra sonikasyon cihazında 10 dakika saf su içerisinde daha devam eder. Daha sonra asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tabi tutulur. Bu temizleme işlemleri sonunda elektrot yeni bir modifikasyon işlemine hazır hale gelir.

### 3.2. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

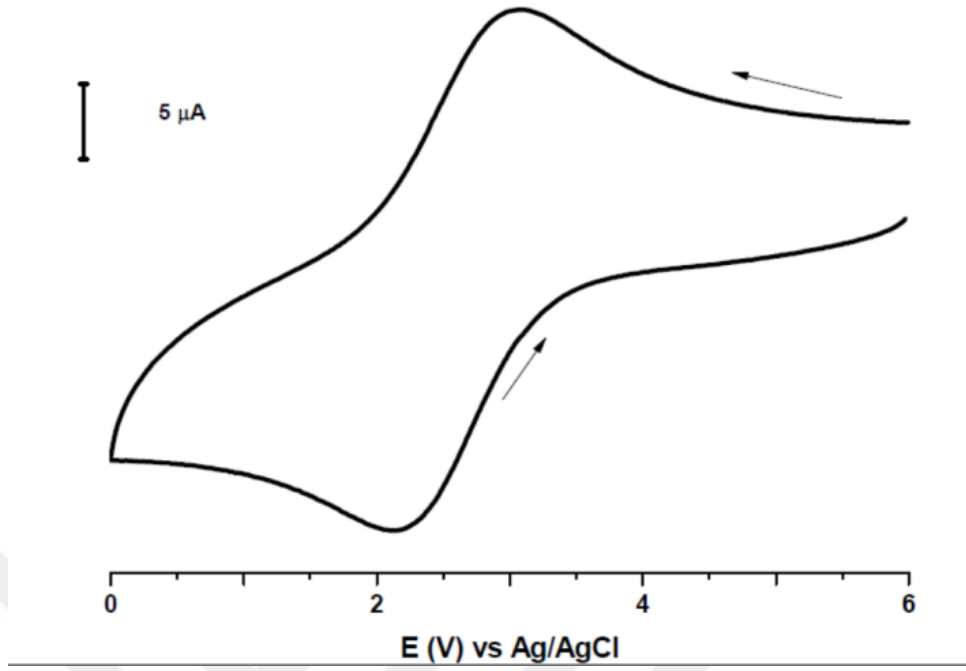
Çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini anlamak için kullanılan bir tekniktir. Bu teknite çalışma elektrotlarına, referans elektrotlara ve karşıt elektrotlara mutlaka uygulanmalıdır.

Kalibrasyon işlemleri günlük olarak her deney öncesi tekrar edilmiştir. Kalibrasyon işlemleri sırasında 1 mM ferrosen ile susuz ortamda pozitif yönde tarama ve sulu ortamda 1 mM HCF ile negatif yönde tarama yapılmıştır. Yapılan taramalar sonucunda anodik ve katodik pik değerleri arasındaki fark 59 mV' tan büyük, 118 mV'tan küçük olmamalıdır.



Şekil 3.8. Çıplak GC yüzeyi için ferrosen testi, -0,1 / +0,4 V potansiyel aralığında ve  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında alınan CV voltamogramı





Şekil 3.9. Çıplak GC yüzeyi için HCF (III) testi, +0,6/0,0 V potansiyel aralığında ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında alınan CV voltamogramı

### 3.3. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

Çalışma süresince kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Tüm deneyler ve çalışmalar oda koşullarında ( $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ) yapılmıştır. Kullanılan çeşitli konsantrasyonlardaki dopamin çözeltileri standart çözeltilerin kademeli olarak seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Susuz ortam çalışmalarında asetonitril içerisinde hazırlanmış  $100 \text{ mM}$  konsantrasyona sahip  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  destek elektroliti kullanılmıştır.  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  içerisinde hazırlanan çözeltiler mümkün olduğunca küçük hacimlerde (tartım yapılabilecek düzeyde olmak şartı ile) hazırlanmıştır. Çalışma sürecinde kullanılan çözeltiler günlük olarak hazırlanmıştır.

**Çizelge 3.2.**deneylerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanma koşulları

<b>Madde</b>	<b>Konsantrasyon</b>	<b>Çözelti hacmi (mL)</b>	<b>Alınan miktar</b>	<b>Çözücü</b>
NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	100 mM	1000	32,927 g	Asetonitril
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1 mM	500	7.0920 g	Saf Su
KCl	100 mM	500	3,727 g	Saf Su
HCl	100 mM	500	4,15 g	Saf Su
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 mM	500	2,72 mL	Saf Su
K <sub>3</sub> Fe (CN) <sub>6</sub>	1 mM	50	0,0165 g	100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K <sub>3</sub> Fe (CN) <sub>6</sub> / K <sub>4</sub> Fe (CN) <sub>6</sub> *	1 mM	50	0,0165 g 0,0211 g*	100 mM KCl
Ferrosen	1 mM	50	0,0164 g	CH <sub>3</sub> CN/100 mM NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>

### 3.3.1. Fosfat Tamponu Hazırlanması

Fosfat tamponu hazırlanırken 500 mL'lik balon joje alınır. Potasyum dihidrojen fosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) katısından 6,8045 g ve dipotasyum hidrojen fosfat (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) katısından 8,709 g tartılarak balon joje ye konulur üzerine saf su ilave edilerek 500 mL'ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltilde pH 6,9-7,1 aralığındadır.

### 3.3.2. TMPCPAN Çözeltisinin Hazırlanması

Sentez maddesi olan TMPCPAN katısını çözmek için NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> çözeltisini kullanıldı. TMPCPAN çözeltisini hazırlamak için; TMPCPAN katısından 0,0032 g tartıldı arkasından 10 mL NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek tamamlandı.

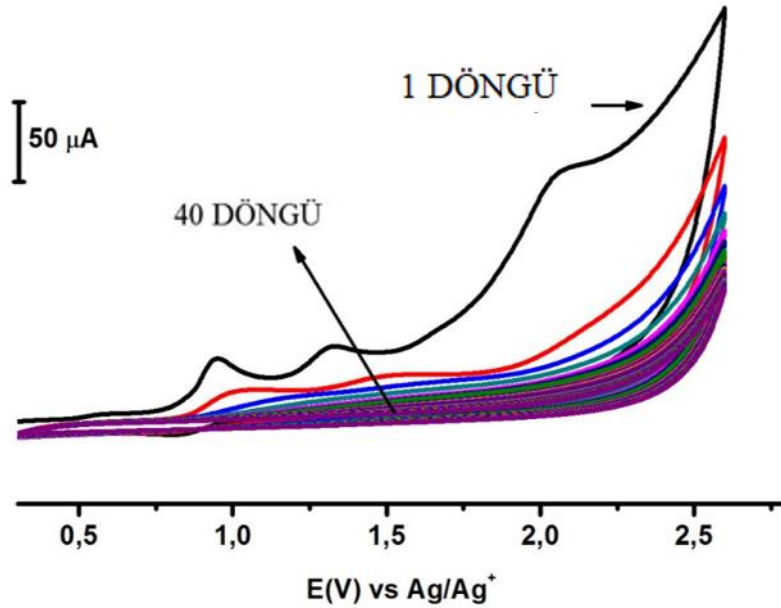
### 3.3.3. Dopamin çözeltisinin Hazırlanması

Dopamin katısını çözmek için Fosfat tampon çözeltisini kullanıldı. Dopamin çözeltisini hazırlamak için; dopamin katısından 0,0019 tartılarak 10 mL PBS tampon çözeltisi eklenerek tamamlandı.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. TMPCPAN'ın GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyonu

Çalışmada analitik uygulamadan önce üzerinde çalışma yapılmamış yeni madde olan TMCPAN molekülü elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Davranışları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda öncelikle susuz ortamda 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  destek elektroliti ile hazırlanmış olan 1mM TMPCPAN çözeltisi kullanılarak GC elektrot yüzeyinde CV tekniği ile 300 mV/ 2600 mV potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV}^{-1}$  tarama hızında 40 döngülü olarak modifiye edilmiştir. TMCPAN molekülünde bulunan azot grubu üzerinde bulunan probunun ayrılması ile modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Burada modifikasyonun gerçekleşmesi için amin oksidasyonu metodu kullanılmıştır.

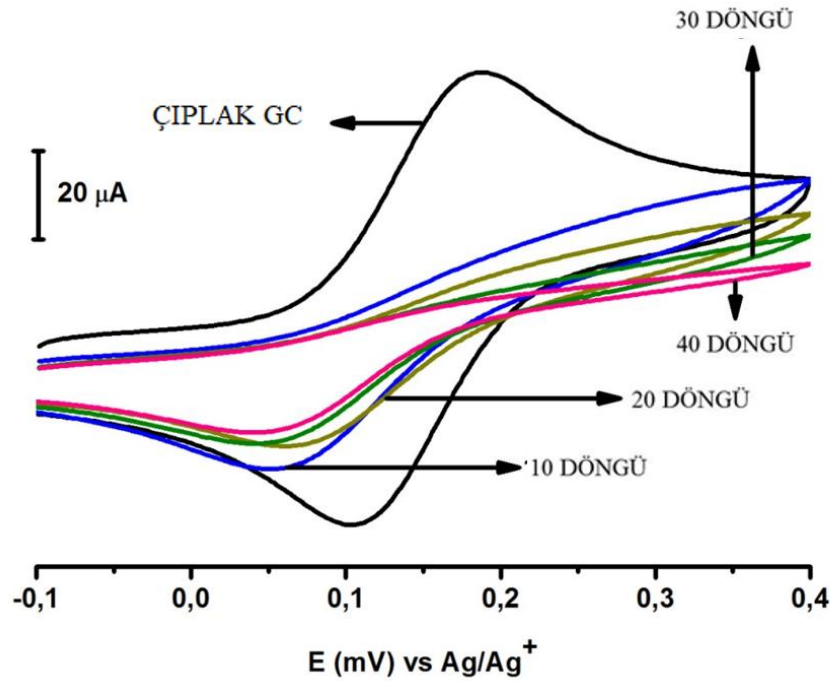


Şekil 4.1. TMPCPAN modifikasyon voltamogram grafiği +0.3 V ile +2,6 V potansiyel aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 40 döngülü CV voltamogramı

## 4.2. TMPCPAN'ın GC Elektrot Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları, TMPCPAN maddesinin elektrot yüzeyine gerçekten modifiye olup olmadığını belirlediğimiz çalışmalardır. Karakterizasyon çalışmalarında susuz ortamda ferrosen çözeltisi ile sulu ortamlarda HCF çözeltisi CV tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  karışımı ise EIS tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

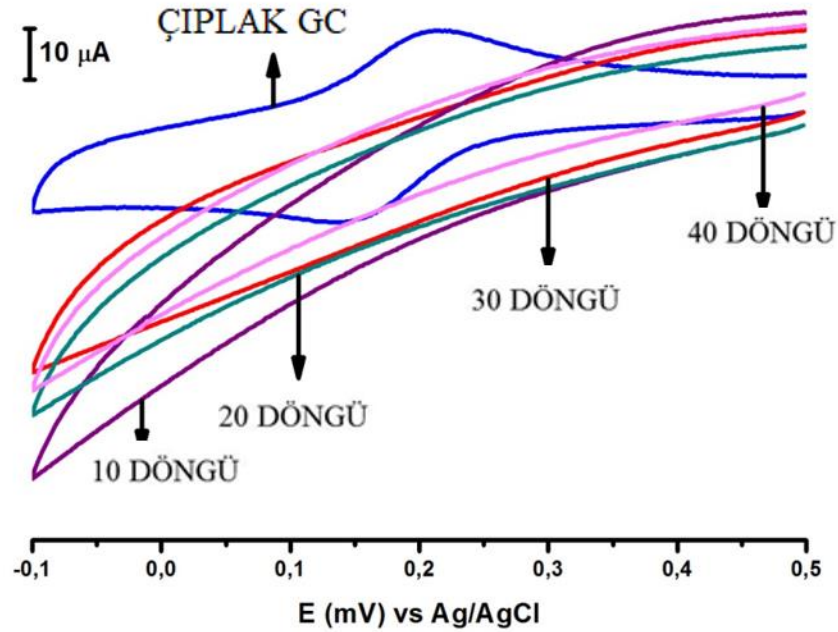
CV tekniği gerçekleştirilerek yapılan karakterizasyon çalışmalarında önce susuz ortam çalışmaları yapılmıştır. Susuz ortamda kullanılan fersen çözeltisi 1 mM olarak 100 mM  $NBu_4BF_4$  destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve voltamogramlar  $-0,1/+0,4$  V potansiyel aralığında  $100\text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında tek döngülü olarak alınmıştır.



Şekil 4.2. TMPCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30,40 döngü sonrası ile fcn testi,  $-0,1/+0,4$  V potansiyel aralığında, tarama hızı  $100\text{ mV s}^{-1}$ , CV voltamogramları

Çakıştırılmış voltamogramlarda (Şekil 4.2) görüldüğü gibi çıplak GC elektrot yüzeyinde ferrosen çözeltisinde bulunan  $Fe^{2+}$  iyonları önce  $Fe^{3+}$  iyonlarına yükseltgenirken, sonrasında ise  $Fe^{3+}$  iyonları  $Fe^{2+}$  iyonlarına indirgenmektedir. 40 döngülü TMPCPAN modifikasyon sonucunda kapanma gözlemlenmiştir. Buda GC elektrot üzerinde ferrosen molekülünün yükseltgenme veya indirgenme piki görülmemektedir. Pik olmaması GC elektrotun modifiye olduğunu göstermektedir.

Susuz ortamda yapmış olduğumuz karakterizasyon çalışmalarının benzerini sulu ortamda HCF kullanarak yapılmıştır. Bu işlemdeki amacımız susuz ortamda görülen davranışların sulu ortamda da görülüp görülmeyeceğinin belirlenmesidir. CV tekniği kullanarak 1 mM olarak HCF(III) çözeltisi 100 mM  $H_2SO_4$  çözelti içerisinde hazırlanmıştır. Voltamogramlar -0,1/ +0,5 V potansiyel aralığında  $100\text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında tek döngülü olarak alınmıştır.

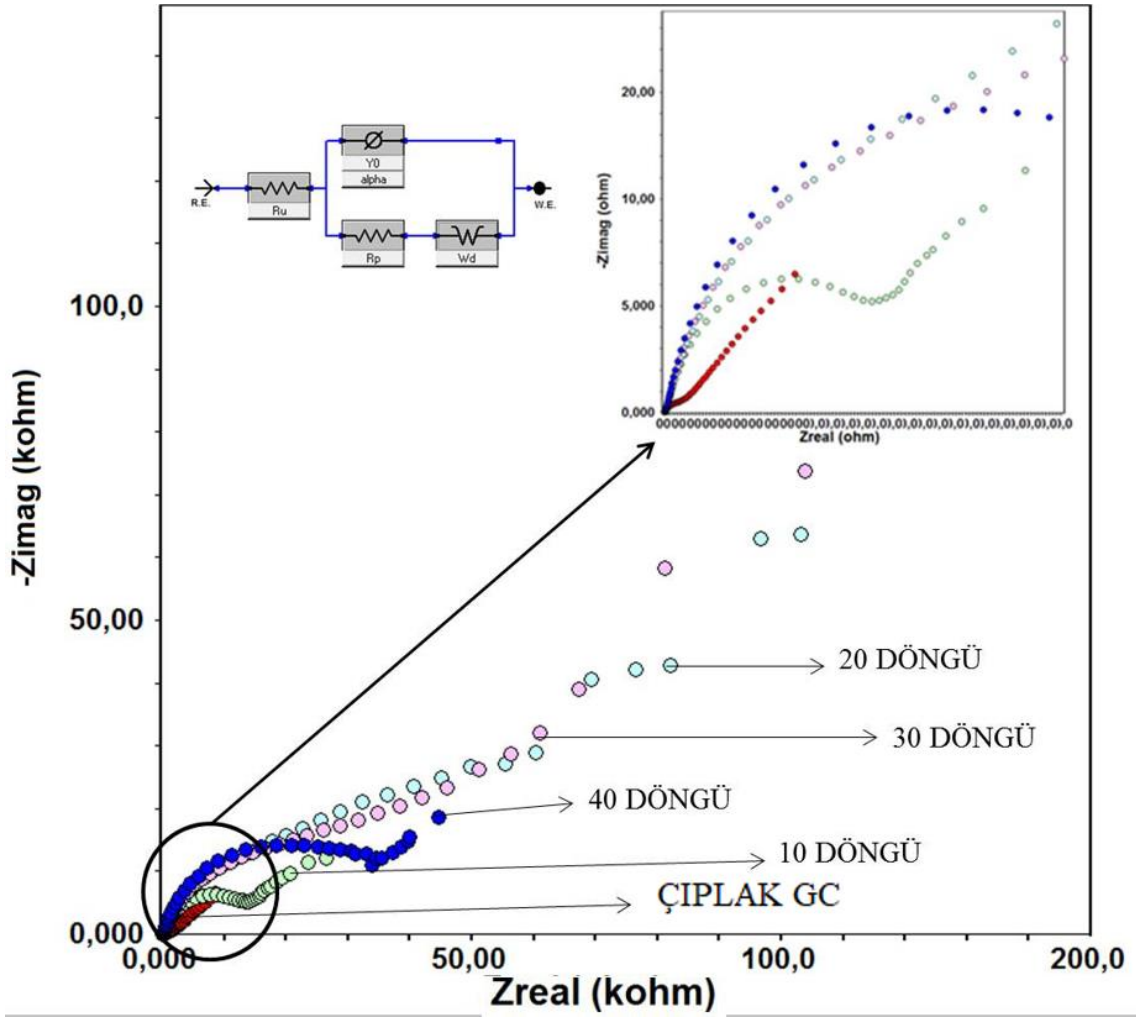


Şekil 4.3. TMPCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30, 40döngü sonrası ile HCF(III) testi, -0,1/+0,5V potansiyel aralığında, tarama hızı  $100\text{ mV s}^{-1}$ , CV voltamogramları

Çakıştırılmış voltamogramlarda (Şekil 4.3) görüldüğü gibi çıplak GC elektrot yüzeyinde önce indirgenme daha sonra yükseltgenme pikleri görülmektedir. 40 döngülü TMPCPAN modifikasyon sonucunda kapanma gözlemlenmiştir. Buda GC elektrot

üzerinde HCF molekülünün yükseltgenme veya indirgenme piki görülmemektedir. Pik olmaması GC elektrotun modifiye olduğunu göstermektedir.

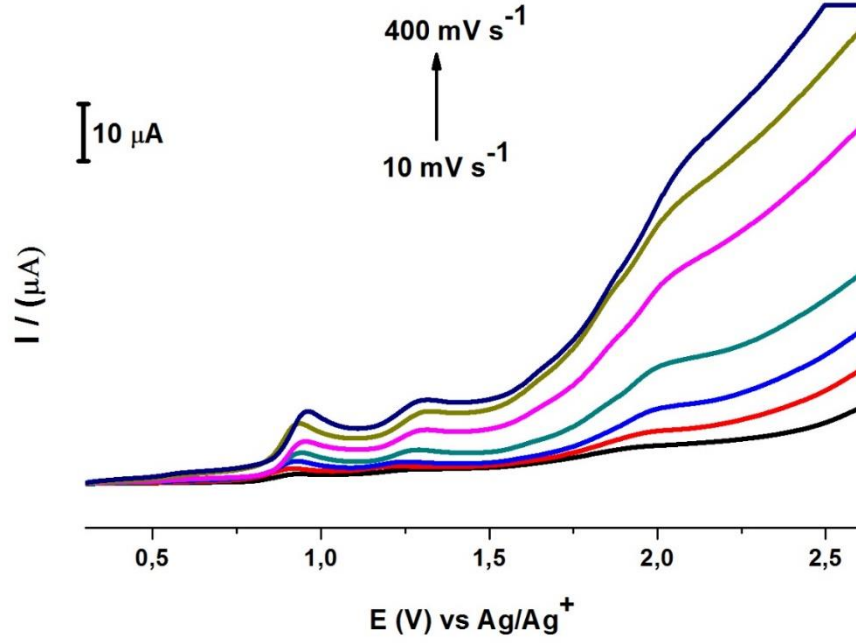
CV tekniğini kullanarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemleri sonrasında yine elektrokimyasal bir teknik olan EİS tekniği kullanılarak karakterizasyon işlemlerine devam edilmiştir. EİS tekniği ile yapmış olduğumuz karakterizasyon işlemlerinin amacı CV tekniğindeki bir birini destekleyen sonuçların uygunluğu incelenmiştir. EİS tekniği ile yapılan işlemlerde elde edilen eğriler Nyquist eğrileri olarak adlandırılır. Eğrilerin genel görünüşü, yüzeyde bulunan molekülün elektron aktarımına ne derece direnç gösterdiği başka bir ifade ile elektron aktarımına ne derece izin verdiği yorumlanabilir. EIS çalışmaları için,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  karışımı olan çözelti 1:1 oranında 1 mM olacak şekilde 100 mM KCl destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. 0.01 Hz ile 100.000 Hz frekans aralığında ve yaklaşık 10 mV kadar potansiyel altında impedans ölçümleri yapılmış ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilen üst üste çakıştırıldığında 10 döngü ile yapılan modifikasyonda görülen elektron direncinin daha az olduğu, 40 döngülü modifikasyonda elektron direncinin olduğunu ve elektron aktarımına izin vermediği görülmektedir.



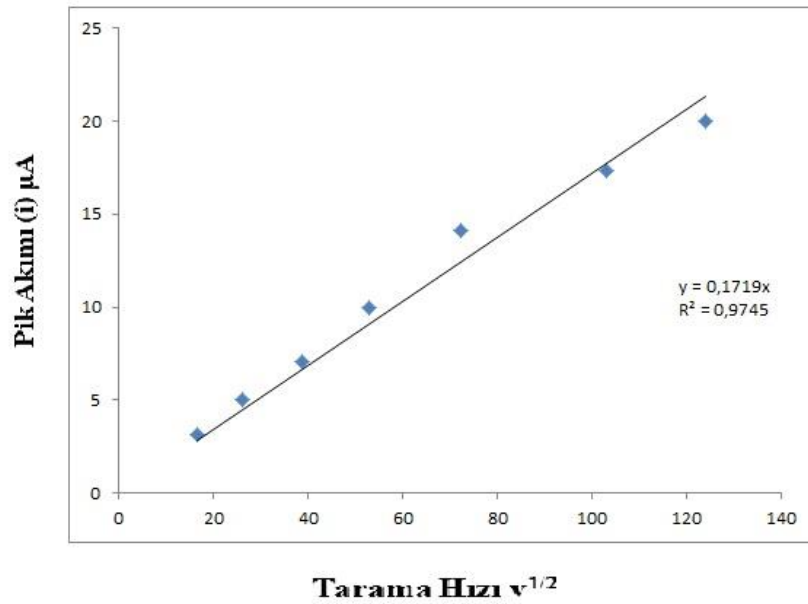
Şekil 4.4. TMPCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30 40 döngü sonrası ile EIS testi

TMPCPAN  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ 'da hazırlanan 1 mM çözelti kullanarak GC elektrot yüzeyine elektrokimyasal modifikasyonu 300/2600 mV potansiyel aralığında  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü ile başlayarak 40 döngüye kadar CV tekniği ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon işleminden hemen sonra susuz ortamda ferrosen, sulu ortamda ise ferrisiyanür ve ferri/ferro siyanür karışımı kullanılarak hem CV ile hem de EIS ile yüzey karakterizasyonları yapılmıştır.

Modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri arkasından TMPCPAN molekülünün çözelti içerisine GC elektrot yüzeyine potansiyel uygulanmıştır. GC elektrota uygulanan potansiyel ile elektrot yüzeyine difüzyonunu kontrollü olarak ulaşip ulaşmadığını incelemek için LSV tekniği kullanılarak 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 ve  $500 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızlarında tarama yapılmıştır.



Şekil 4.5. TMPCPAN'ın 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızlarında çakıştırılmış görüntüsü



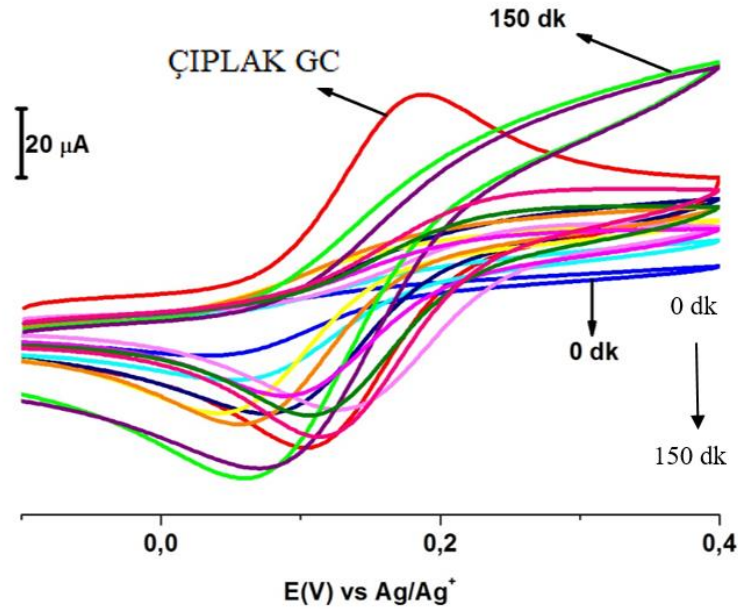
Şekil 4.6. LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen  $I_p-v^{1/2}$  grafiği.



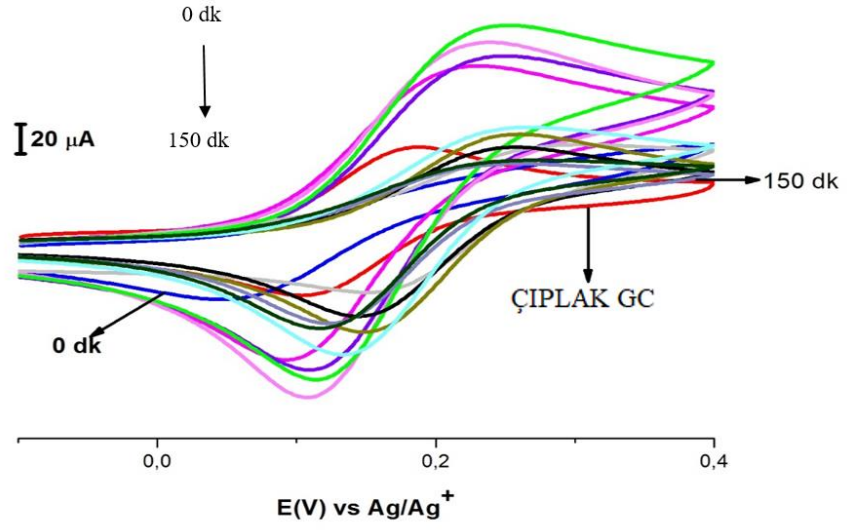
Randles-Sevcik eşitliğine göre pik akımı ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak taşındığını göstermektedir.

### 4.3. TMPCPAN GC Elektrot ile Kararlılık Çalışmaları

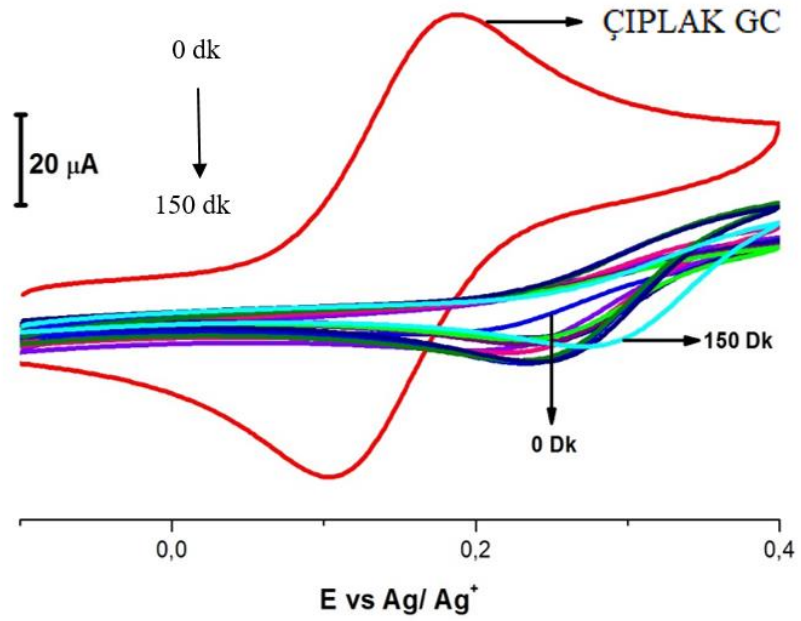
Kararlılık Çalışmaları, modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri sonrasında molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlandığı belirlendikten sonra sensör elektrot geliştirmek için önemli bir aşama olan kararlılık çalışmalarına başlanmıştır. Kararlılık çalışmalarına CV tekniği kullanılarak voltamogramlar çeşitli ortamlarda karşılaştırılarak elde edilmiştir. TMPCPAN ile modifiye edilen elektrot hava, su ve  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamlarında kararlılıkları test edilmiştir. Bu kısımda 0, 15, 30, 45, 60, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakikalarda yapılan çalışmalardan elde edilen voltamogramlar sırasıyla verilmiştir.



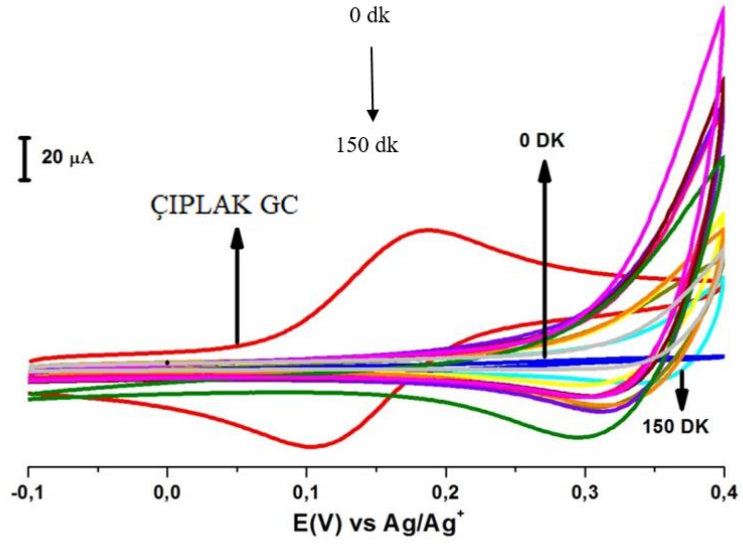
**Şekil 4.7.** GC elektrot yüzeyinde TMPCPAN modifikasyonu sonrası hava ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri



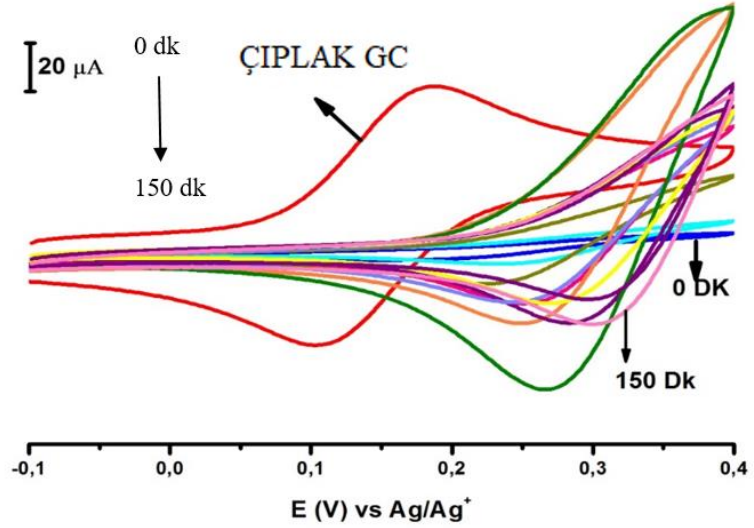
**Şekil 4.8.** GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri



**Şekil 4.9.** GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası  $\text{CH}_3\text{CN}$  ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri

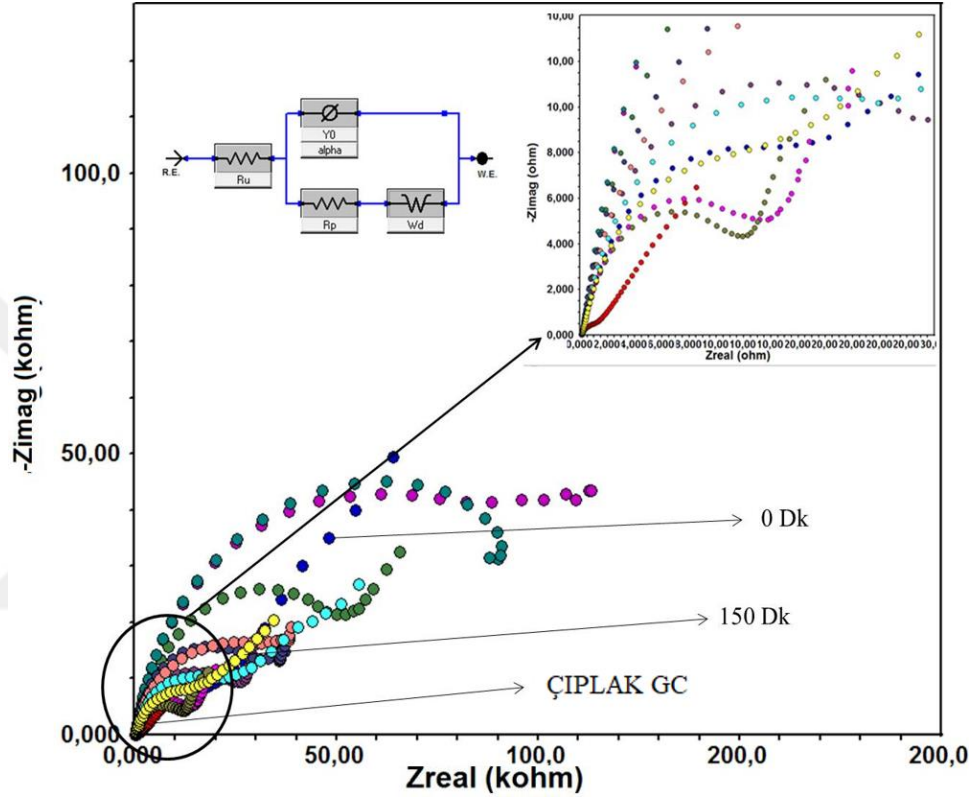


**Şekil 4.10.** GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri

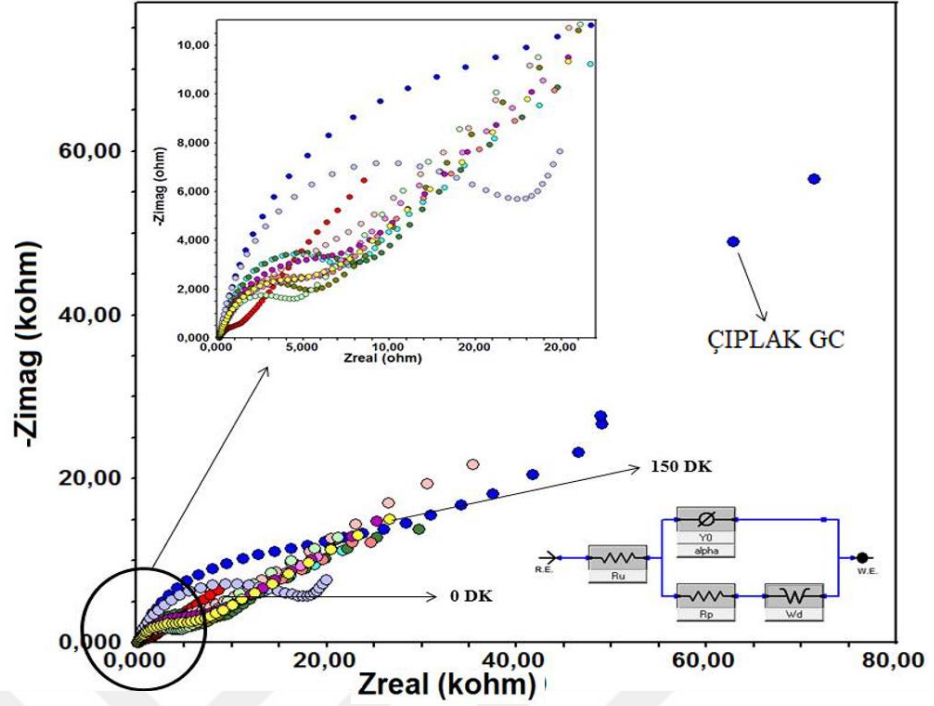


**Şekil 4.11.** GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası  $\text{CH}_3\text{CN}$  sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan voltamogram görüntüleri

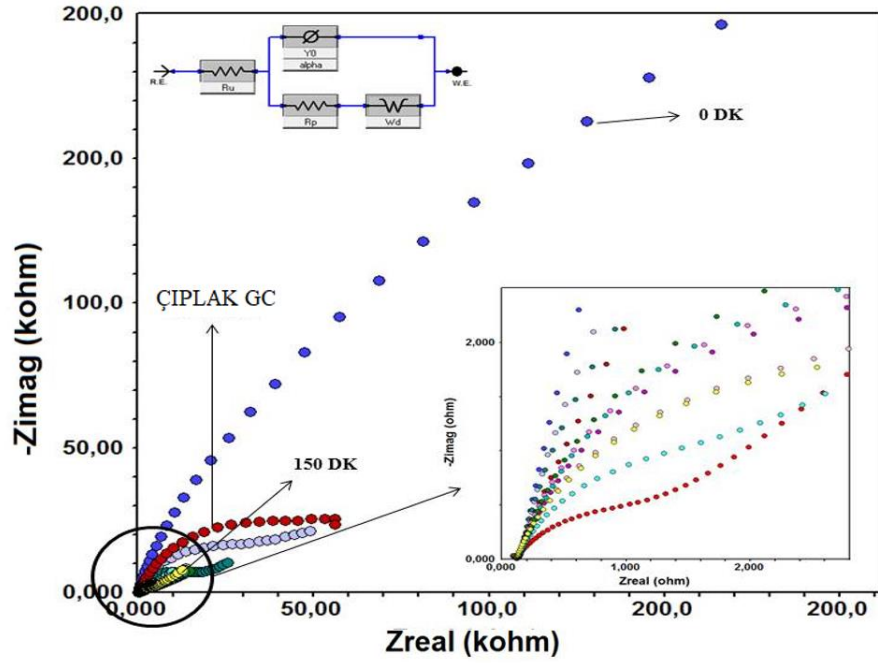
CV tekniği kullanılarak yapılan çalışmalardan sonra benzer karalılık çalışmaları her bir ortam için aynı alışmalar EİS tekniği kullanılarak yapılmıştır. 0, 15, 30, 45, 60, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakikalık surelerde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen Nyquist eğrileri çakıştırılarak sırasıyla verilmiştir.



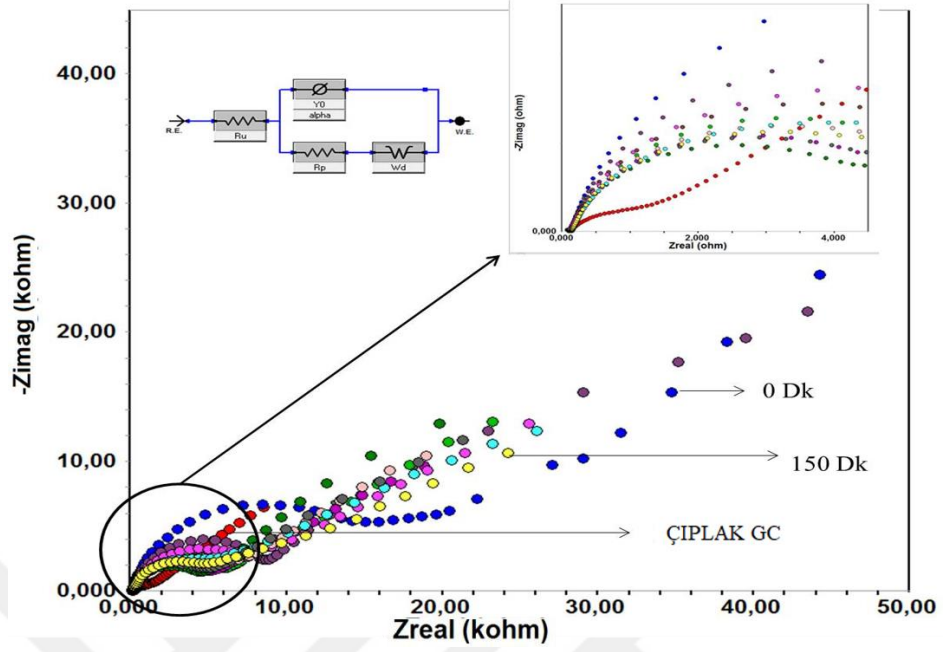
şekil 4.12. GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası hava ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri



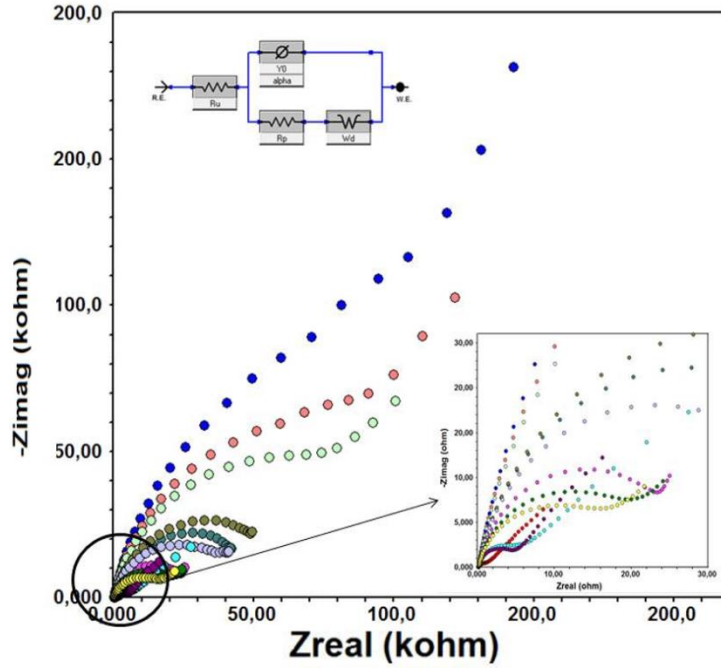
Şekil 4.13. GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri



Şekil 4.14. GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası su sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri



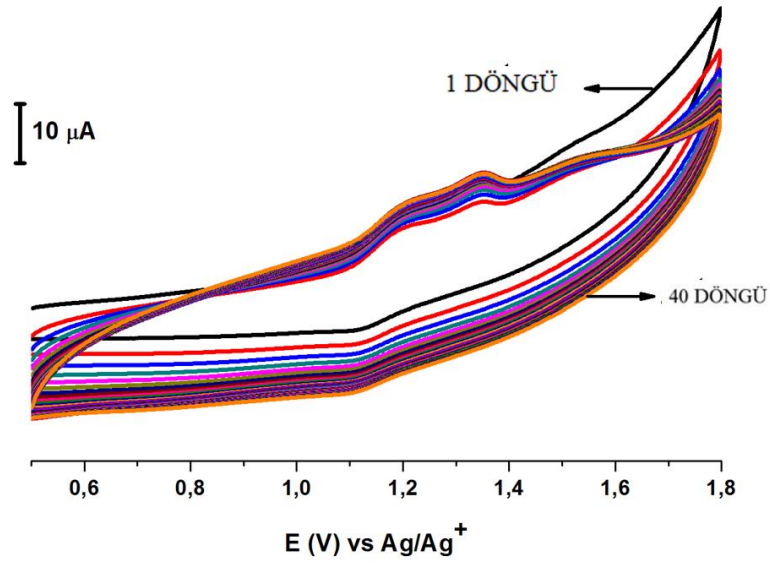
Şekil 4.15. GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası  $CH_3CN$  ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri



Şekil 4.16. GC yüzeyinde TMPCPAN modikasyonu sonrası  $CH_3CN$  sonikatör ortamında modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 dakikalarda bekletilmesi sonucunda ortaya çıkan Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri

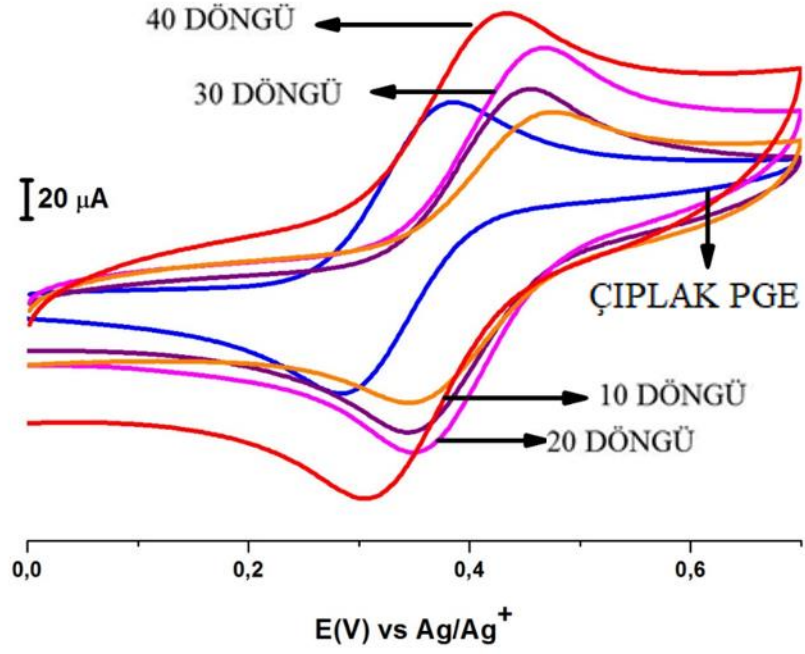
#### 4.4. TMPCPAN PGE Elektrot ile Karakterizasyon İşlemleri

TMPCPAN,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ 'te hazırlanan 1 mM çözelti kullanarak PGE elektrot kullanılarak elektrokimyasal modifikasyonu +0,5/+1,8 V potansiyel aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngü ile 40 döngülü olarak CV tekniği ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.17.** TMPCPAN modifikasyon voltamogramı +0.5 V ile +1.8 V potansiyel aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 40 döngülü CV voltamogramı

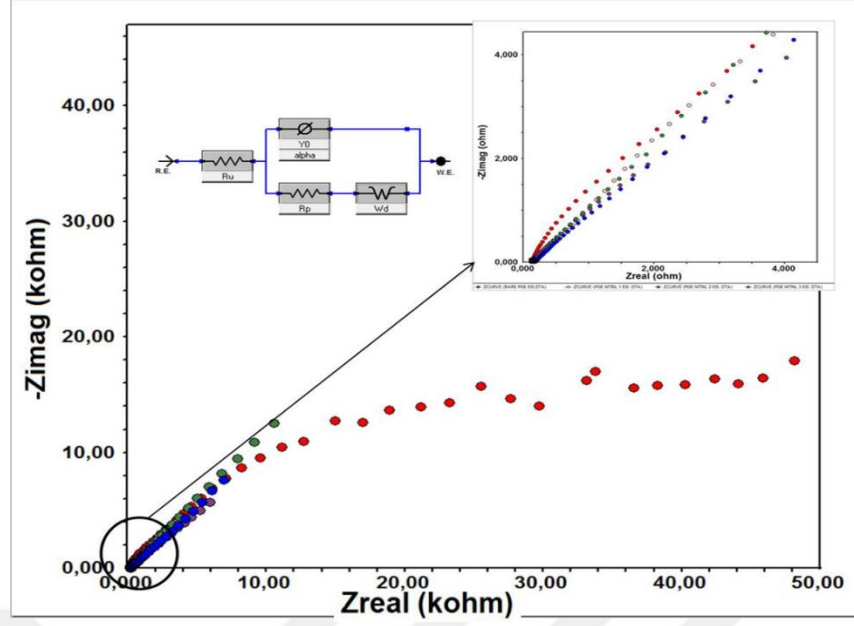
CV tekniği kullanılarak yapılan karakterizasyon çalışmaları ilk önce susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. Susuz ortam olarak kullanılan ferrosen çözeltisi 1 mM olarak  $100 \text{ mM NBu}_4\text{BF}_4$  destek elektrolit çözeltisi kullanılarak 0/+0,7 V potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızıyla tek döngülü olarak alınmıştır.



**Şekil 4.18.** TMPCPAN modifiye GC elektrot 10, 20, 30, 40 döngü sonrası fcn 0/+0.7 V potansiyel aralığında, tarama hızı  $\text{mV s}^{-1}$ , CV voltamogramları

CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinden sonra başka bir elektrokimyasal teknik olan EİS tekniği kullanılarak yüzey karakterizasyon işlemi yapılmıştır. EİS işlemleri sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri üst üste çakıştırılmıştır.





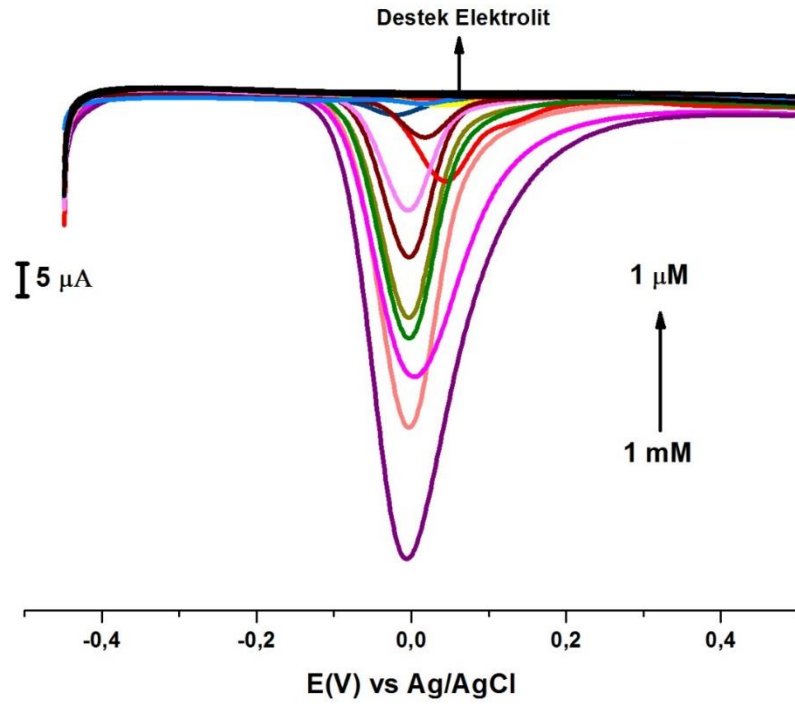
Şekil 4.19. TMPCPAN modifiye PGE elektrot 10, 20, 30, 40 döngülü EİS testi

Nyquist eğrileri incelendiğinde 10 döngü ile yapılan modifikasyon elde edilen elektrot yüzey direncin daha az olduğunu 40 döngülü modifikasyon sonrasında direncin daha yüksek direnç gösterdiği ve elektron aktarımına izin vermediği görülmektedir.

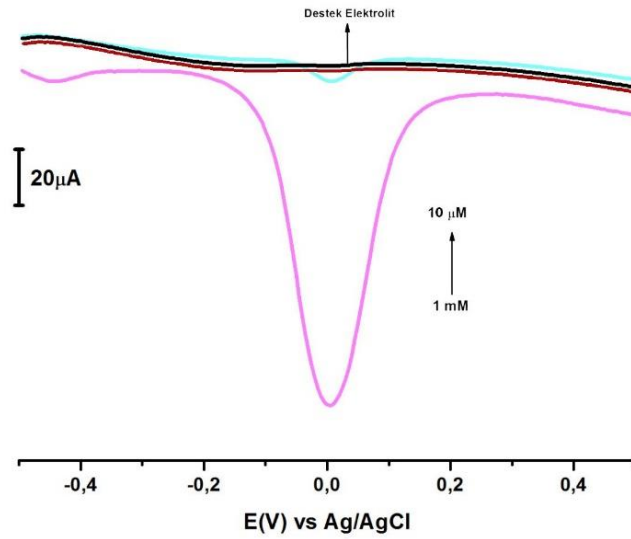
#### 4.5. TMPCPAN'ın Analitik Uygulamaları

TMPCPAN molekülünün GC elektrot yüzeyinde elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan tün çalışmalar sonrasında modifiye elektrotun sensör elektrot olarak kullanılmıştır.

Dopamin molekülü için PBS tamponu pH 7,2'de birbirinden seyreltilerek hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri DPV ve SWV teknikleri ile çalışılmıştır. SWV tekniğinde konsantrasyon çalışmalarında düşük limit değerlerine ulaşamadığı için DPV tekniği ile çalışmaya devam edilmiştir. DPV tekniği için -0,5/+0,5 V potansiyel aralığında TMPCPAN modifiye GC elektrot yüzeyine dopamin çözeltileri 1  $\mu$ M konsantrasyona kadar tayin edilmiştir.



Şekil 4.20. PBS tampon (pH=7,2) içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan dopamin çözeltilerinin GC/TMPCPAN elektrot ile -0,5 V /+ 0,5 V arası DPV voltamogramı



Şekil 4.21. PBS tampon (pH=7,2) içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan dopamin çözeltilerinin GC/TMPCPAN elektrot ile -0,5 mV /+ 0,5 mV arası SWV voltamogramı

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmamızda, GC ve PGE yüzeyinde modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Bu hazırlanan elektrotlar ile GC/TMPCPAN kullanılarak dopamin molekülünün kantitatif tayini için farklı voltametrik metotlar kullanılmıştır. Voltametrik metotlar ile almış olduğumuz analitik veriler sonucunda dopamin analizleri için yöntemler geliştirilmiştir.

TMPCPAN molekülünün yapı aydınlatılması ile başlayan çalışmamız sırasında; GC elektrot yüzeyleri CV tekniği kullanılmıştır. CV tekniği ile beraber EIS teknikleri kullanılarak modifiye yüzeyler için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. TMPCPAN'ın ile modifiye edilmiş GC elektrot yüzeyin de dopamin tayin yapılmıştır. Tayin yönteminde DPV tekniği kullanılarak voltametrik yöntem geliştirmiştir. Çalışmalarda PBS tamponunda en duyarlı pik akımı elde edilmiştir. TMPCPAN modifiye GC elektrot yüzeyine dopamin tayini için 10  $\mu$ M konstrasyonda çalışılmıştır.

PBS tampon (pH=7,2) içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan dopamin çözeltilerinin TMPCPAN/GC elektrot ile -0,5 mV /+ 0,5 mV potansiyel aralığında DPV voltamogramları alınarak, dopamin molekülünün tayin edilebilirliği araştırılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Acta Microchimica** Voltammetric determination of nitrite by using a multiwalled carbon nanotube paste electrode modified with chitosan-functionalized silver nanoparticles 2019
- Akbaş M., Cabaroğlu T.** Ülkemizde üretilen bazı üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma. *Gıda Dergisi*. 2010;35(3):183-188.
- Altınışik, M.**, 2016, Nörotransmitterler [online], [mustafaaltinisik.org.uk](http://mustafaaltinisik.org.uk)
- Bergamini M**, Pd, Ag and Bi carbon-supported electrocatalysts as electrochemical multifunctional materials for ethanol oxidation and dopamine determination
- Cin I.**, 2007, Elektrokimyasal Genosensör ile DNA Dizi Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 8, 9, 12, 20-21.
- Çiftçi, A.**, 2009, Diazonyum tuzu indirgenmesi ile hazırlanan yüzeylerin elipsometrik ve elektrokimyasal metotlarla incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-22.
- Demir Mülazımoğlu A.**, 2009, Bazı Schiff Bazlarının Sentezi, Antibakteriyel Aktivitelerinin ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2-4.
- Demir Mülazımoğlu A.**, 2012 elektrochemical behaviors of 2-amino-3-hydroxypyridine onto the glassy carbon sensor electrode: Simultaneous and independent determinations of Quercetin, Galangin, 3-Hydroxyflavone and Chrysin
- Demir Mülazımoğlu A. ve Mülazımoğlu İ.E.**, 2012 Electrochemical Properties of MDA/GC Electrode and Investigation of Usability as Sensor Electrode for Determination of Que, Kae, Lut and Gal Using CV, DPV and SWV, *Food Anal. Methods*, 6, 141-147.
- Demir Mülazımoğlu A., Yılmaz E., Mülazımoğlu İ.E.**, 2012, Dithiooxamide Modified Glassy Carbon Electrode for the Studies of Non-Aqueous Media: Electrochemical Behaviors of Quercetin on the Electrode Surface, *Sensors*, 12, 3916-3928.
- Dündar E.**, Nörotransmitterlerin tayini için gc, cpe ve pge elektrotların sensör elektrotları olarak kullanılabilirliklerinin incelenmesi
- Fazl F.**, High performance electrochemical method for simultaneous determination of dopamine, serotonin and tryptophan by ZrO<sub>2</sub>-CuO co doped CeO<sub>2</sub> modified carbon paste electrode
- Gang S.**, 1991., Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators., Ph. D. Thesis, Oklahoma State University, Oklahoma City.

- Gürek A.**, Comparative study on sensing and optical properties of carbozole linked noval zinc (II) and cobalt (II) phthalocyanines.
- İsbir A.A.**, 2007, Bazı dibenzo- bis- imino podandların camsı karbon ve modifiye camsı karbon elektrotta elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 28.
- Mülazımoğlu İ.E. ve Demir Mülazımoğlu A.**, 2012, Investigation of Sensitivity Against Different Flavonoid Derivatives of Aminophenyl-Modified Glassy Carbon Sensor Electrode and Antioxidant Activities, Food Analytical Methods, 5, 1419-1426.
- Mülazımoğlu, İ. E.**, 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 17-45.
- Nasraui S.** Investigation of Laser Induced Graphene Electrodes Modified by MWNT/AuNPs for Detection of Nitrite 2019
- Özcan, A.S.**, 2010, Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun (II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir.
- Özdemir N.**, 2006, Karbon ve metal elektrotların bazı aromatik aminlerle elektrokimyasal modifikasyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9-16.
- Özen F., Tekin S., Koran K. Sandal S., Görgülü A. O.**, Synthesis, structural characterization, and in vitro anti-cancer activities of new phenylacryloylTMPCPANE derivatives, Appl. Biol. Chem. 2016, 59(2), 239–248
- Öztürkcan S. Arda, Acar Sıla;** Yaygın Olarak Kullanılan Antimikrobiyal Gıda Katkı Maddeleri ile İlgili Genel Bir Değerlendirme, 2017
- Pinson J. and Podvorica F.**, 2005, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salt, The Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev., 34, 429.
- Rizalputri L.N.**, facile synthesis of graphane oxide Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for electrochemical sensing on derermination of dopamine
- Sağır S.**, Dopamin, Askorbik Asit ve Ürik Asit'in Bağımsız ve Eşzamanlı Tayinleri için Elektrokimyasal Sensör Elektrot Geliştirilmesi (2018)
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A.**, 1998, Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace & Company, Florida.
- Tong Z.**, Construction of cationic polyfluorinated azobenzene/reduced graphene oxide for simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid

**Uzm.Dr. BOĞA Ayper Yrd. Doç.Dr. BİNOKAY Seçil**, 2010, Gıda Katkı Maddeleri Sağlığımıza Etkileri Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi

**Üstündağ Z.**, 2008, Katyonlarda duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-57.

**Yazan Z.**, 2021, A sensitive nanocomposite desing via poldopamine mediated Au and Ag nanoparticles: voltammetric assay for dopamine in biological samples

**Yılmaz S.**, 2012, Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 2.cilt, Kriter Yayınları, İstanbul, 235-261.

**Zapp E.**, Biosensor based on laccase-halloysite nanotube and imidazolium zwitterionic surfactant for dopamine determination

**Zare R.**, Voltammetric studies of an oracet blue modified glassy carbon electrode and its application for the simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid (2006).