



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KARBONSU ELEKTROTLAR YÜZEYİNDE
-OH VE -NH₂ GRUPLARI BAĞLI
BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Havva KARATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

**Mart-2022
KONYA**

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBONSU ELEKTROTLAR YÜZEYİNDE -OH VE -NH₂ GRUPLARI BAĞLI BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Havva KARATAŞ

NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

2022, 88 Sayfa

Yüksek lisans tez çalışması olarak yapılan bu araştırmada, DMPHP şeklinde kısaltması yapılan ve yapısında bulunan -OH grubu yardımıyla elektrot yüzeyine modifikasyonu gerçekleştirilen polifenolik yeni sentez maddesinin (3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on) elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışmalar süresince modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri uygulanmış, bu işlemlerin gerçekleştirilmesinde dönüşümlü voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniklerinden faydalanılmıştır. Camsı karbon elektrotla başlanan çalışmalar, platin, altın ve karbon pasta elektrotlar da kullanılarak genişletilmiştir. Modifikasyon işlemlerinin susuz ortamda gerçekleştirildiği çalışmalarda karakterizasyon işlemleri hem susuz hem de sulu ortamlarda gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbonsu elektrot, karbon pasta elektrot, modifikasyon, karakterizasyon, yüzey analizi.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF COMPOUNDS BOUND TO -OH AND -NH₂ GROUPS ON CARBONACEOUS ELECTRODES SURFACE

Havva KARATAŞ

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

Advisor: Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

2022, 88 Pages

In this research, which was carried out as a master thesis, the electrochemical behavior of the new polyphenolic synthesis material (3-(2,4-Dimethoxyphenyl)-1-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one), which is abbreviated as DMPHP and modified on the electrode surface with the help of the -OH group in its structure, was investigated. During the studies, modification and characterization processes were applied, and cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to perform these processes. The studies that started with the glassy carbon electrode have been extended by using platinum, gold and carbon paste electrodes. In studies where modification processes were carried out in non-aqueous medium, characterization processes were carried out both in non-aqueous and aqueous medium.

Keywords: Carbonaceous Electrode, carbon paste Electrode, modification, characterization, surface analysis.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince, çalışmalarımın her aşamasında soru ve sorun ne olursa olsun kapısını çaldığımda her zaman olumlu ve hoşgörülü tavrıyla yardımlarını, desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU'na teşekkür eder saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yine Yüksek Lisans tez çalışmam süresince, değerli bilgi ve katkılarıyla beni yönlendiren, yapıcı konuşmalarıyla her zaman cesaret ve ümit veren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, destekleri ve önerileri için değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ecir YILMAZ'a,

Özellikle yapmış olduğu yönlendirmeler ile çalışmalarımın katkı sağlamış, azmini ve merakını örnek aldığım kıymetli hocam Prof. Dr. Ayşen Demir Mülazımoğlu'na,

Tez çalışmam boyunca önerileri ve motive edici konuşmaları ile manevi huzur veren değerli hocam Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK'e,

Ayrıca, sadece tez çalışmam boyunca değil tüm öğrenim hayatım boyunca bana olan inançları, sevgileri ve güvenleriyle her zaman motive olduğum, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çalışmalarım boyunca bana güç ve destek veren; sevgili babam Mustafa KARATAŞ'a, sevgili annem Fatma KARATAŞ'a, sevgili anneannem Emine AKTÜRK'e, rahmetli babaannem Havva KARATAŞ'a, sevgili kardeşlerim Ahmet KARATAŞ ve Mevlüt KARATAŞ'a,

sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Havva KARATAŞ
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektrokimyasal Teknikler	1
1.1.1. Elektroanalitik Tekniklerde Kütle Aktarım Türleri	1
1.2. Elektroanalitik Yöntem Türleri	3
1.3. Polarografi ve Voltametri.....	4
1.3.1. Voltametrik Tekniklerle Akım Türlerinin Belirlenmesi.....	7
1.3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	7
1.3.1.1.1. Elektrot Mekanizmasının CV İle İncelenmesi.....	11
1.3.1.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV).....	12
1.3.1.3. Puls Voltametri.....	13
1.3.1.3.1. Normal Puls Voltametri (NPV).....	13
1.3.1.3.2. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV).....	14
1.3.1.4. Kare Dalga Voltametri (SWV).....	15
1.3.1.5. Sıyırma Voltametri.....	16
1.4. Voltametrik Cihazlar.....	17
1.4.1. Voltametrik Elektrotlar.....	18
1.4.1.1. Çalışma(İndikatör) Elektrotu... ..	19
1.4.1.2. Referans(Karşılaştırma) Elektrotu... ..	20
1.4.1.3. Karşıt(Yardımcı) Elektrot.....	21
1.4.2. Voltametriye Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler.....	22
1.5. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	23
1.5.1. Modifikasyon ve Modifikasyon Metotları.....	23
1.5.1.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu.....	23
1.5.1.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu.....	24
1.5.1.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu.....	25
1.5.2. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	26
1.5.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	26
1.6. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği.....	26
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	46

3.1. GC, Pt ve Au Elektrotların Temizlenmesi ve Parlatılması	50
3.2. CPE Hazırlanması, Parlatılması ve Temizlenmesi.....	50
3.3. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları.....	50
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	51
4.1. 3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)-prop-2-en-1-on (DMPHP) Bileşiğinin Sentezi.....	52
4.2. 3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)-prop-2-en-1-on (DMPHP) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	53
4.3. DMPHP Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyon Ve Karakterizasyon İşlemleri	55
4.3.1. DMPHP Molekülünün GC Elektrot Yüzeyindeki Kararlılık Çalışmaları...63	
4.4. DMPHP Molekülünün Pt Elektrot Yüzeyine Modifikasyon Ve Karakterizasyon İşlemleri	67
4.5. DMPHP Molekülünün Au Elektrot Yüzeyine Modifikasyon Ve Karakterizasyon İşlemleri	73
4.6. DMPHP Molekülünün CPE Elektrot Yüzeyine Modifikasyon Ve Karakterizasyon İşlemleri	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	83
6. KAYNAKLAR	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
D	Difüzyon katsayısı, cm^2/s
i_p	Pik akımı, (A)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
C	Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, (mol/cm^3), (mol/L)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
N	Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)
Q	Devreden geçen yük miktarı, (C)
E	Uygulanan potansiyel, (V)
E_p	Pik potansiyeli (V)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (V)
i_d	Difüzyon akımı, (A)
E^0	Standart potansiyel, (V)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
Γ	Elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı, (mol/cm^2)
k_f	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
k_b	Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm/s)
V	Tarama hızı (V/s), (mV/s)
E_p^a	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_p^k	Katodik pik potansiyeli, (V)
ΔE_p	Potansiyel farkı
I	Akım (A/cm^2)
E	Potansiyel
$E_{\text{baş}}$	Başlangıç potansiyeli
$E_{\text{bitiş}}$	Bitiş potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
K	Kimyasal basamağın denge sabiti

Ox	Yükseltgenen tür
e ⁻	Elektron
R	Ultramikro elektrodun yarıçapı
T	Zaman (sn)
mV	mili Volt
V	Volt
°C	Derece Santigrat
F	Frekans
n	Mol sayısı
v ^{1/2}	Tarama hızı karekökü
v	Tarama hızı
nM	Nanometre
M	Molarite
-OH	Hidrokil fonksiyonel grubu
-NH ₂	Amin fonksiyonel grubu

Kısaltmalar

DPV	Diferansiyel puls voltametri
CV	Dönüşümlü voltametri
CE	Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EC	Elektrokimyasal-Kimyasal Mekanizma
ECE	Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal Mekanizma
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LSV	Doğrusal Taramalı Voltometri
GC	Camsı karbon
CPE	Karbon pasta elektrot
Pt	Platin
Au	Altın
Ag	Gümüş
AC	Alternatif akım
DAS	Diazonyum tuzu
NBu ₄ BF ₄	Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
CH ₃ CN	Asetonitril
BR	Britton-Robinson tampon çözeltisi
EtOH	Etil Alkol
NaOH	Sodyum hidroksit
KCl	Potasyum klorür
HCl	Hidrojen klorür

CH ₃ COOH	Asetik asit
K ₃ Fe(CN) ₆	Potasyum ferrisiyanür
K ₄ Fe(CN) ₆	Potasyum ferrosiyanür
HCF (II)	Hegzasiyanoferrat II
HCF (III)	Hegzasiyanoferrat III
LOD	Alt tayin sınırı
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
LOQ	Tespit sınırı
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
NPV	Normal puls voltametrisi
SHE	Standart hidrojen elektrot
SCE	Kalomel elektrot
FCN	Ferrosen
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
LiClO ₄	Lityum perklorat
KNO ₃	Potasyum nitrat
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HBF ₄	Tetrafloroborik asit
DMPHP	3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on

ŞEKİL VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil	Açıklama	Sayfa
Şekil 1.1.	Geleneksel elektrokimyasal 3 elektrotlu hücre şeması	1
Şekil 1.2.	Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması	4
Şekil 1.3.	Voltametrde kullanılan farklı uyarma sinyalleri ve voltamogramları türleri	6
Şekil 1.4.	Dönüşümlü voltametrde potansiyel-zaman ve tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri (voltamogram)	8
Şekil 1.5.	a) Tersinir bir hücrede CV voltamogramı b) yarı tersinir bir hücrede CV voltamogramı c) tersinmez bir hücrede CV voltamogramı	9
Şekil 1.6.	Doğrusal Taramalı Voltametrde a) elektrota uygulanan potansiyelin zamana karşı grafiği b) elde edilen voltamogram	13
Şekil 1.7.	Normal puls voltametrisinde a) uyarma sinyali ve b) elde edilen voltamogram	14
Şekil 1.8.	DPV’de (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram	15
Şekil 1.9.	1 mg/L kadmiyum ve kurşun iyonları karışımı için a) normal puls ve b) diferansiyel puls voltamogramları	15
Şekil 1.10.	Kare dalga voltametrde potansiyel-zaman değişim voltamogramı (ESW: puls genişliği, ΔE : basamak yüksekliği, τ : periyot, Td: bekleme süresi, 1-2: akımın ölçüldüğü noktalar)	16
Şekil 1.11.	Sıyırma voltametrisinde A) çalışma elektrot yüzeyinde gerçekleşen iki temel basamak, B) sıyırma voltamogramı	17
Şekil 1.12.	Voltametri tekniğinde kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi	18
Şekil 1.13.	Katı çalışma elektrotu	19
Şekil 1.14.	Ag/AgCl referans elektrot	21
Şekil 1.15.	Karşı Pt elektrot türleri	22
Şekil 1.16.	Alkol oksidasyonu modifikasyonu ile elde edilen yüzey	24
Şekil 1.17.	Amin oksidasyonu modifikasyonu ile elde edilen yüzey	24
Şekil 1.18.	Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey	25
Şekil 3.1.	Voltametri ve impedans deneylerinin gerçekleştirildiği GAMRY reference 600+ ve Series 750 elektrokimyasal analizörleri ve C3 hücre sistemi.	47
Şekil 3.2.	A&D COMPANY N92 model, 0.1 mg duyarlılıkla tartım yapan elektronik terazi.	48
Şekil 3.3.	Üç elektrotlu hücre düzeneği.	48
Şekil 3.4.	Karbon pasta elektrot hazırlanması.	50
Şekil 4.1.	DMPHP’nin molekül yapısı.	52
Şekil 4.2.	DMPHP molekülünün sentez mekanizması.	53
Şekil 4.3.	DMPHP bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).	53
Şekil 4.4.	DMPHP bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).	54
Şekil 4.5.	DMPHP bileşiğinin ¹³ C-APT NMR spektrumu (DMSO-d ₆).	54
Şekil 4.6.	Çıplak GC yüzeyi için fcn testi, -200/+400 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	56
Şekil 4.7.	Çıplak GC yüzeyi için HCF testi, +400/-100 mV poansiyel aralığında ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	56
Şekil 4.8.	Çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi.	57

Şekil 4.9.	DMPHP molekülünün GC elektrot yüzeyine +100/+1500 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 40 döngülü CV voltamogramı.	58
Şekil 4.10.	GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcn testi, -200 /+400 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CV voltamogramları.	58
Şekil 4.11.	DMPHP modifiye GC elektrot ile -200/+400 mV potansiyel aralığında fcn testi.	59
Şekil 4.12.	GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası HCF(III) testi, +400 /-100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CV voltamogramları.	59
Şekil 4.13.	DMPHP modifiye GC elektrot ile +400/-100 mV potansiyel aralığında hcf testi.	60
Şekil 4.14.	GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).	60
Şekil 4.15.	GC elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).	61
Şekil 4.16.	1 mM DMPHP çözeltisinin GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV s ⁻¹ tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri.	62
Şekil 4.17.	DMPHP'nin LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen I _p -v ^{1/2} grafiği.	62
Şekil 4.18.	GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.	63
Şekil 4.19.	GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.	64
Şekil 4.20.	GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH ₃ CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.	64
Şekil 4.21.	GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.	65

- Şekil 4.22. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri. 65
- Şekil 4.23. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri. 66
- Şekil 4.24. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri. 66
- Şekil 4.25. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri. 67
- Şekil 4.26. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri. 67
- Şekil 4.27. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri. 68
- Şekil 4.28. Çıplak Pt yüzeyi için fcn testi, 0,00/+600 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s^{-1} tarama hızında. 69
- Şekil 4.29. Çıplak Pt yüzeyi için fcn testi, +500/0,00 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s^{-1} tarama hızında. 69
- Şekil 4.30. Çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi. 70
- Şekil 4.31. DMPHP molekülünün Pt elektrot yüzeyine +100/+1500 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında, 10 döngülü CV voltamogramı. 70
- Şekil 4.32. DMPHP modifiye Pt elektrot ile 0,00/+600 mV potansiyel aralığında fcn testi. 71
- Şekil 4.33. DMPHP modifiye Pt elektrot ile +500/0,00 mV potansiyel aralığında hcf testi. 71
- Şekil 4.34. Pt elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında). 72
- Şekil 4.35. 1 mM DMPHP çözeltisinin Pt elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV s^{-1} tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri. 72

Şekil 4.36.	DMPHP'nin LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen $I_p-v^{1/2}$ grafiği.	73
Şekil 4.37.	Çıplak Au yüzeyi için fcn testi, 0,00/+600 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	74
Şekil 4.38.	Çıplak Au yüzeyi için hcf testi, +500/-100 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	74
Şekil 4.39.	Çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi.	75
Şekil 4.40.	DMPHP molekülünün Au elektrot yüzeyine +100/+1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 40 döngülü CV voltamogramı.	75
Şekil 4.41.	Au elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcn testi, 0,00 /+600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CV voltamogramları.	76
Şekil 4.42.	Au elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası HCF testi, +500 /-100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CV voltamogramları.	76
Şekil 4.43.	Au elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).	77
Şekil 4.44.	Au elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).	77
Şekil 4.45.	Çıplak CPE yüzeyi için fcn testi, 0,00/+700 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	78
Şekil 4.46.	Çıplak CPE yüzeyi için HCF testi, +600/-250 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s ⁻¹ tarama hızında.	79
Şekil 4.47.	Çıplak CPE yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi.	79
Şekil 4.48.	DMPHP molekülünün CPE elektrot yüzeyine 0,00/+1300 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 30 döngülü CV voltamogramı.	80
Şekil 4.49.	CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcn testi, 0,00 /+700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CV voltamogramları.	80
Şekil 4.50.	CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcn testi, 0,00 /+700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CV voltamogramları.	81
Şekil 4.51.	CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası hcf testi, +600 /-250 mV potansiyel aralığında, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında CV voltamogramları.	81
Şekil 4.52.	CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak CPE yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).	82

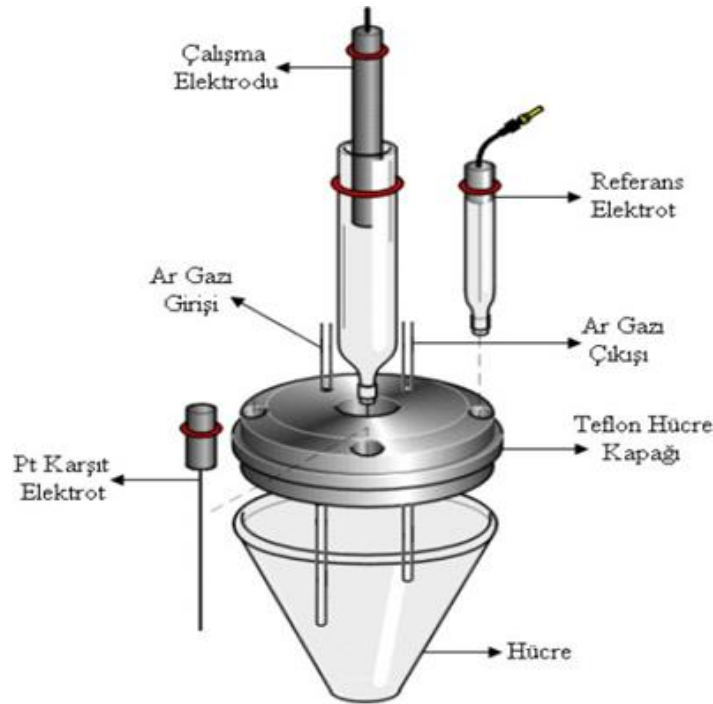
Şekil 4.53.	CPE elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak CPE yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).	82
Çizelge 3.1.	Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan elektrot türleri.	49
Çizelge 3.2.	Kullanılan çözeltiler ve hazırlanma koşulları.	51
Çizelge 4.1.	DMPHP bileşiğinin karakterizasyon sonuçları.	55
Çizelge 5.1.	DMPHP maddesinin çözücü ortamları çalışılan elektrot çeşitleri ve voltametrik çalışma şartları.	83

1. GİRİŞ

1.1. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimya, maddelerin elektriksel ve kimyasal etkilerin karşılıklı ilişkisi ile ilgilenen kimya dalıdır. Genel olarak kimyasalların elektrik akımının geçişinin neden olduğu değişiklikler ve kimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi inceleyen kimya biliminin büyük bir alanını kapsayan alt dallarından biridir.

Elektrokimyasal teknikler ile incelenecek elektrot- çözeltili sistemi için elektrolit, elektrot ve dış devre gereklidir. Bu sistem; analizi yapılacak maddeyi içeren çözeltiliyi (analit), maddenin dönüşüme uğramasında etkili olacak elektrotları (referans, çalışma, karşıt elektrot) ve bu elektrotları birbirine bağlayan çevrim sistemini (dış devre) (Şekil 1.1) içerir (Yılmaz, 2012).



Şekil 1.1. Geleneksel elektrokimyasal 3 elektrotlu hücre şeması

1.1.1. Elektroanalitik Tekniklerde Kütle Aktarım Türleri

Elektrokimyasal tekniklerle yapılan çalışmalarda, çalışma elektrotun yüzeyine modifikasyonu yapılacak çözeltilerde bulunan iyon ya da moleküllerin taşınması konveksiyon, difüzyon ve göç olmak üzere üç farklı mekanizma ile gerçekleşebilir.

Difüzyon: Konsantrasyon farkı temeline dayanan, bir analitteki iyonların veya moleküllerin konsantrasyonu çok olan bölgeden konsantrasyonu az olan bölgeye doğru kendiliğinden gerçekleşen hareket olayıdır. Bu kütle aktarım türünde bulunan iyonların veya moleküllerin hareketi, analitteki her bölgede konsantrasyonlar eşit oluncaya kadar yani denge durumuna ulaşılan kadar devam eder. Analitteki bölgeler arasında konsantrasyon farkının fazla olması difüzyon hızının da o oranda fazla olmasını sağlar. Difüzyon hızı konsantrasyon farkından etkilendiği gibi elektroaktif maddenin yapısından ve kullanılan çözücü türünden de etkilenir (Mülazımoğlu, 2008).

Göç (Migrasyon): Elektrostatik çekim kuvveti temeline dayanan, elektrik alan etkisi altında analitteki iyonların katot ile anot elektrotları arasındaki hareketi olayıdır. Bir iyonun hareket hızı, iyonun yükü ile doğru orantılı iyonun büyüklüğü ile ters orantılıdır. İyon geçişi sonucu anot ile katot elektrotları arasında bir elektrik akımı oluşuyorsa; elektron verme kapasitesi yüksek olan elektrottan, elektron verme kapasitesi düşük olan elektroda doğru bir akım gerçekleşecektir. Elektrotların elektron verme kapasiteleri arasındaki farkın fazla olması elektrotlar arasında oluşan gerilimde o oranda fazla olmasını sağlar (Mülazımoğlu, 2008).

Karıştırma (Konveksiyon): Analitin karıştırılması gibi basit bir işlemle gerçekleşen yani elektrottan analite ya da analitten elektrota doğru meydana gelen aktarım türüdür. Bazı yöntemlerde kütle aktarımının etkisi sonucunda elektrot yüzeyinde gerçekleşen difüzyon tabakasının kalınlığındaki azalmaya karıştırma sebep olur. Bu nedenle difüzyon kontrollü yöntemlerde genellikle çözeltileri karıştırma işleminden ya da titreşimden etkilenmemelerine dikkat edilir. Böylelikle konsantrasyon farkından kaynaklanan akım izlenerek derişimdeki polarizasyonun düştüğü görülür(Yılmaz, 2012). Ayrıca analitteki moleküllerin elektrot yüzeyine ya da elektrot yüzeyinden analite taşınmasında sıcaklık ve yoğunluk farkından oluşan doğal konveksiyon önemli rol oynar(Mülazımoğlu, 2008; Bard ve Faulkner, 2001; Skoog ve ark., 1996).

1.2. Elektroanalitik Yöntem Türleri

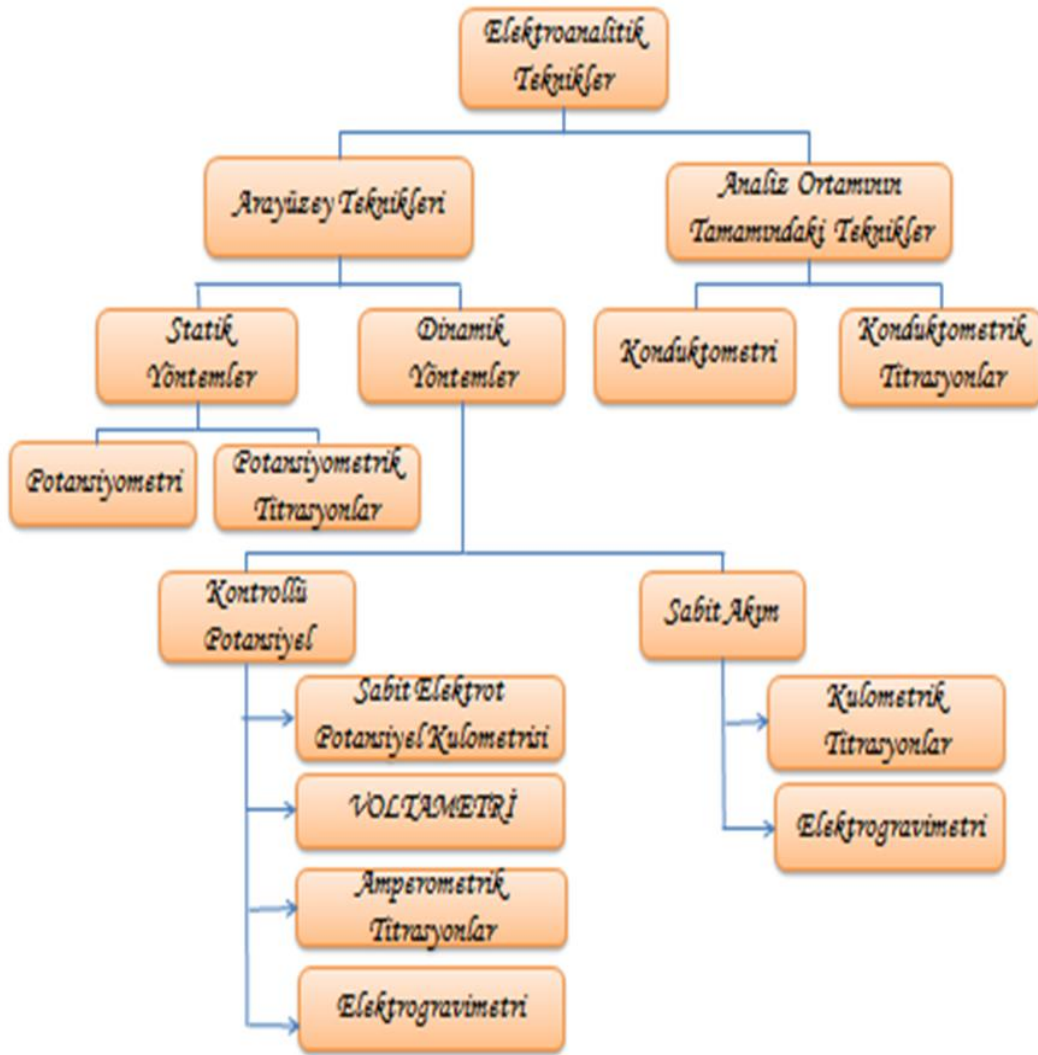
Elektroanalitik tekniklerin çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın sınıflandırma çeşidinde, reaksiyonun gerçekleştiği yer önemli bir özellik olarak karşımıza çıkar. Bu nedenle elektroanalitik teknikler ikiye ayrılır. Elektrokimyasal tepkimeler ara yüzde gerçekleşiyorsa ara yüzey tekniği olarak adlandırılır. Eğer elektrokimyasal tepkimeler tüm analiz ortamında gerçekleşiyor ise analiz ortamının tamamındaki teknikler olarak adlandırılır.

Ara yüzey teknikleri elektrot yüzeyi ile elektrot yüzeyine temas halinde olan ince çözelti tabaka arasında gerçekleşen olayları içerir. Ara yüzeyde gerçekleşen teknikler daha geniş kullanım alanlarına sahip olup kendi arasında ikiye ayrılır. Bunlar; statik metotlar ve dinamik metotlardır. Statik metotlarda net akım sıfır olduğunda denge durumu oluşur. Dinamik metotlarda ise denge durumu gözetmeksizin net akımın oluşmasıdır. Dinamik yöntemler potansiyel kontrollü ya da akım kontrollü olarak incelenir. Bu tekniklerde parametreler büyük genlikli ya da küçük genlikli olarak uygulanır. Büyük genlikli teknikler diğer tekniklere göre daha çok kullanılır (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998). Tüm analiz ortamı tekniklerini oluşabilecek ara yüzey etkilerinden korunması gerekir.

Elektroanalitik yöntemler maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi, denge sabitlerinin bulunması, elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi, standard indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi gibi çoğu alanda etkilidir.

Ara yüzey tekniğinin alt dallarından biri olan voltametri tekniği tez çalışmamızın temelini oluşturur. Bu tekniklerin ucuzluğu, yüksek oranda seçicilik sağlaması, kimyasal türün konsantrasyonundan çok aktivitesi hakkında bilgi vermesi, çok az miktarda numune ile çalışılabilmesi, çeşitli yapılarda elektrot kullanılabilmesi, LOD değerinin (alt tayin sınırı) çok düşük olması gibi özelliklerinden dolayı diğer analitik tekniklere göre daha avantajlıdır(Yılmaz, 2012).

Elektroanalitik yöntemler bilimsel olarak aşağıda verilen Şekil 1.2' de şemadaki gibi sınıflandırılırlar (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.2. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

1.3. Polarografi ve Voltametri

Polarografi, 1922 yılında J. Heyrovsky adlı bilim insanı tarafından geliştirilen voltametrik tekniklerin başlangıcı kabul edilen bir yöntemdir (Mülazımoğlu, 2008). Heyrovsky, analizlerinde çalışma elektrotu olarak polarizasyon özelliği iyi olan damlayan civa elektrotu kullanmıştır. Elektrokimyasal sistemde, damlayan civa elektrotuna uygulanan potansiyel sonucunda ölçülen akım grafiği polarogram adını almıştır (Skoog ve ark., 2004).

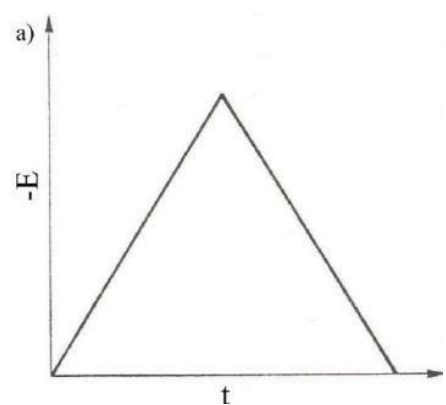
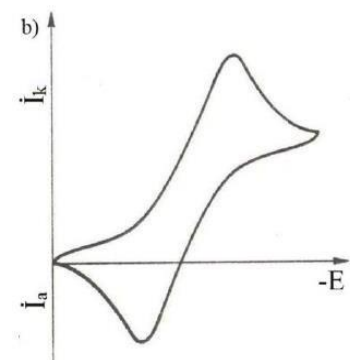
Voltametri de elektrokimyasal sistemin dengesini bozacak bir potansiyel uygulanmasıyla elektrot tepkimesinin oluşması sağlanır ve hücreden bir akım geçer. Bu

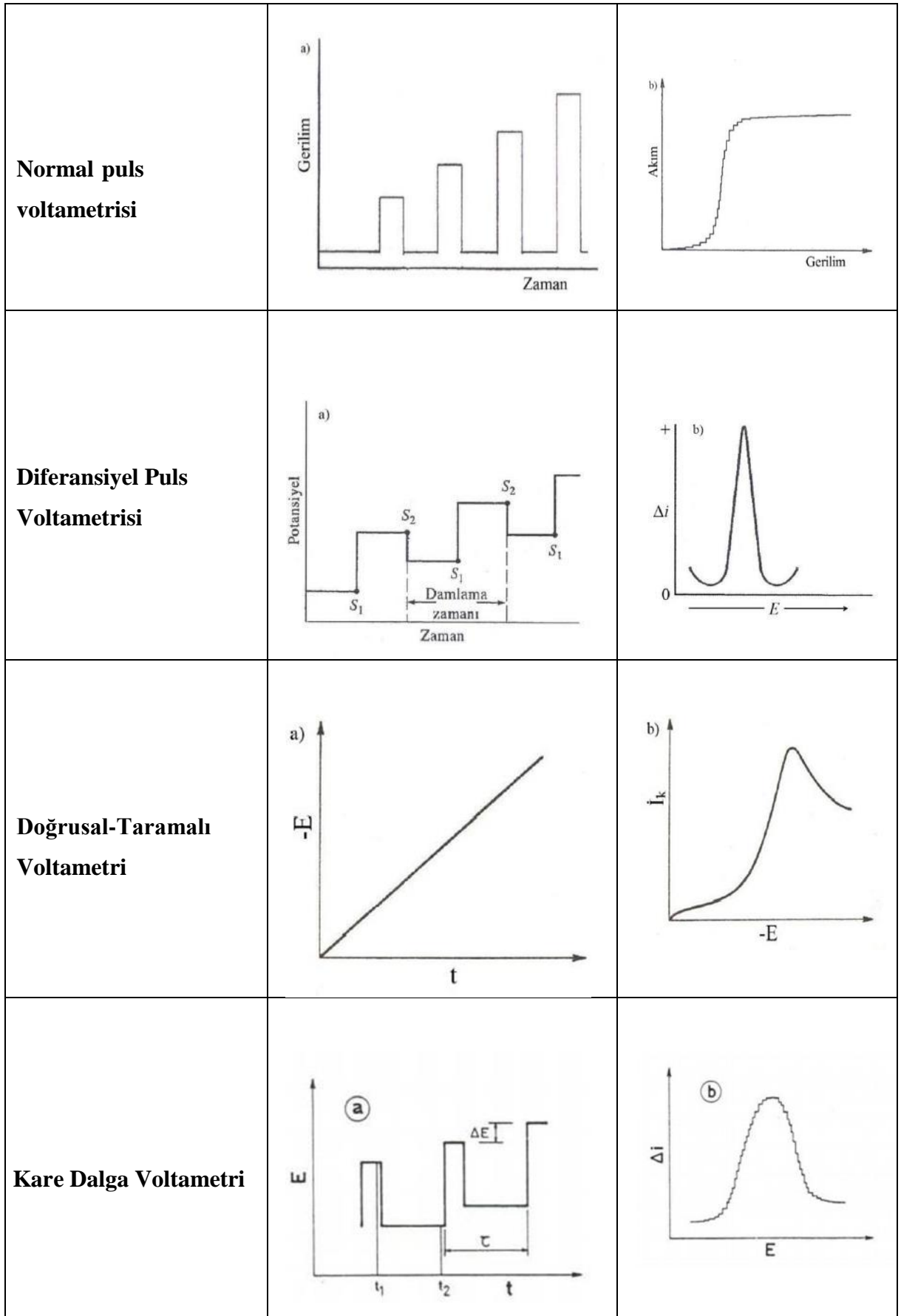
teknik sonucunda oluşan akımın ölçülmesiyle elde edilen akım-zaman grafiğine **voltamogram** denir (Mülazımoğlu, 2008).

Voltametrik tekniklerinde, ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon olaylarının araştırılması, çözeltilerde oluşan redoks tepkimelerinin incelenmesi, kimyasal yollarla elektrot yüzeyine modifiye edilmiş elektronların aktarım mekanizmalarının incelenmesi ve elektroaktif türlerin tayinleri için çok tercih edilen bir tekniktir.

Voltametrik yöntemlerde; bir referans ve bir çalışma elektrotu olan iki elektrotlu sistem ya da çalışma, referans ve karşıt elektrotu olan üç elektrotlu sistem kullanılır. Çalışma elektrotu olarak; polarizasyon özelliğini artırmak amacıyla yüzey alanı milimetre kare boyutlarında ya da mikrometre kare boyutlarında olan mikroeletrotlar kullanılır. Bu elektrotlar amaca bağlı olarak sistemde camsı karbon, karbon pasta, altın, platin, civa vb. gibi farklı yapılarda ve farklı şekillerde birçok çalışma elektrotu kullanılır.

Bu teknikte genellikle üç elektrotlu sistem kullanılır. Çalışma ile referans elektrot arasında sistemin dengesini bozacak bir potansiyel uygulanmasıyla aradaki potansiyel fark ölçülür ve çalışma elektrot ile yardımcı (karşıt) elektrottan akım geçmesi sağlanır. Ayrıca sistemden geçen akımın referans elektrot üzerinden geçmesi engellenmiş olur. Oluşan akımın potansiyellerinin farkı ile zaman arasındaki fonksiyona **uyarma sinyali** denir. Uygulanan uyarma sinyallerinin türüne göre voltamogramda farklı dalga şekilleri oluşur. Çeşitli sinyal dalga şekillerine göre voltametrik tekniklerin isimlendirilmesi Şekil 1. 3' de verilmiştir (Skoog ve ark., 1998).

İsim	Uyarma sinyali	Elde edilen voltamogram
Dönüşümlü voltametri		



Şekil 1.3. Voltametri de kullanılan farklı uyarma sinyalleri ve voltamogramları türleri

1.3.1. Voltametriik Tekniklerle Akım Türlerinin Belirlenmesi

Voltametri tekniğinde elektrokimyasal bir devrede redoks tepkime sonucu oluşan akımın türünün belirlenmesi çok önemlidir. Çünkü elektrotta oluşan akım çözeltiye uygulanacak analitik tekniklerini öngörebilmek için gereklidir. Devrede oluşan akım; adsorpsiyon kontrollü ise sıyırma tekniklerinin kullanılmasına, difüzyon kontrollü ise puls tekniklerinin kullanılmasına dikkat edilmelidir. Bu teknik akım türünün çok kısa zamanda ve basit şekilde belirlenmesini sağlar.

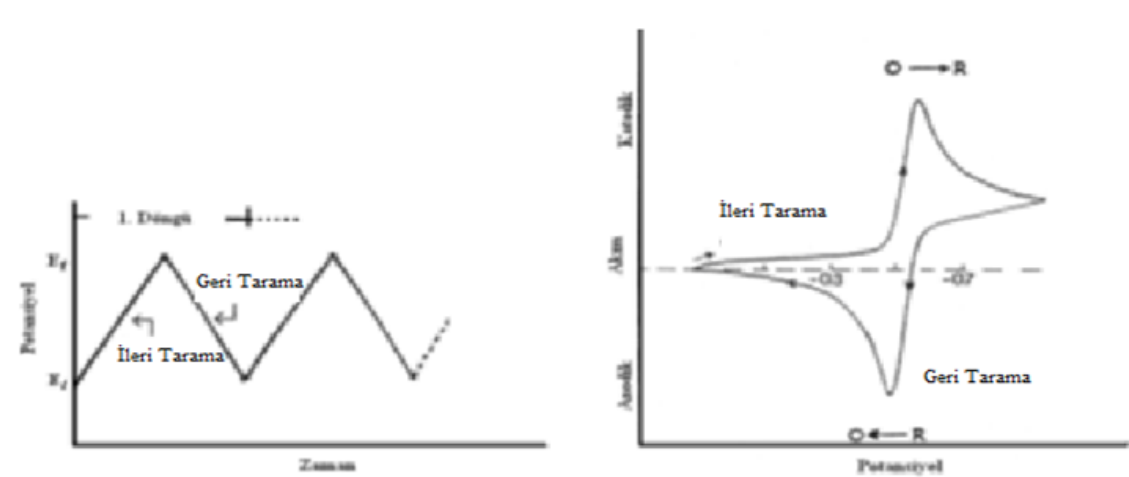
Voltametri tekniğinde akımın türü; dönüşümlü voltametri (CV), puls voltametrileri, doğrusal taramalı voltametri (LSV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve sıyırma voltametrisi çeşitleri ile incelenir.

1.3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri yöntemi, elektrokimyasal olarak aktif türlerin çözeltide ve çözelti-elektrot ara yüzeyinde elektrokimyasal davranışlarını inceleyen yöntemdir. Elektrokimyasal sistemlerde elektrotta oluşan ürünlerin tepkimelerinin incelenmesi, yükseltgenme- indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi ve reaksiyon ara ürünlerinin tespitinde çok tercih edilen elektrokimyasal tekniktir.

Bu teknikte elektriksel potansiyelin uygulandığı bir elektrotta tam tersi yönünde bir elektriksel potansiyel uygulanarak oluşan akım sonucu elde edilen potansiyel- akım grafikleri dönüşümlü voltamogramları verir.

Dönüşümlü voltametrizde elde edilen zamana karşı uygulanan potansiyel ilişkisi ve voltamogram Şekil 1.4' de verilmiştir.



Şekil 1.4. Dönüşümlü voltametricde potansiyel-zaman ve tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri (voltamogram)

Dönüşümlü voltamogramları oluşturan uyarma sinyalleri üçgen dalga şeklindedir. Bu üçgen dalga, analit içerisindeki elektrota önce ileri yönde ($E_{baş}$ 'tan $E_{bitiş}$ 'e) potansiyel taraması daha sonra geri yönde ($E_{bitiş}$ 'ten $E_{baş}$ 'a) potansiyel taraması uygulandığını gösterir. Bu uygulamalardaki döngü sayısı çoğu zaman tekrar edilir (Örneğin 10, 20, 30,.. gibi). Bu tekniğe **çok döngümlü dönüşümlü voltametri** adı verilir. Geri yönde ($E_{bitiş}$ 'ten $E_{baş}$ 'a) oluşan potansiyel taramasına dönüş potansiyeli denir.

Dönüş potansiyelleri birçok elektrokimyasal türün indirgenme- yükseltgenme tepkimesi oluşturabilecek şekilde seçilmelidir. Dönüşümlü voltametricde uygulanan ileri yöndeki potansiyel tarama esnasında madde indirgenir ve bir katodik pik (E_{pk}) oluşur, uygulanan geri yöndeki potansiyel tarama sırasında indirgenen madde elektrotta tekrar yükseltgenir ve bir anodik pik (E_{pa}) oluşur.

Dönüşümlü voltametricde tersinir reaksiyonların voltamogramlardan ölçülen pik potansiyelleri ile polarografik yarı dalga potansiyelleri arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

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

T = 298 ⁰K için denklem,

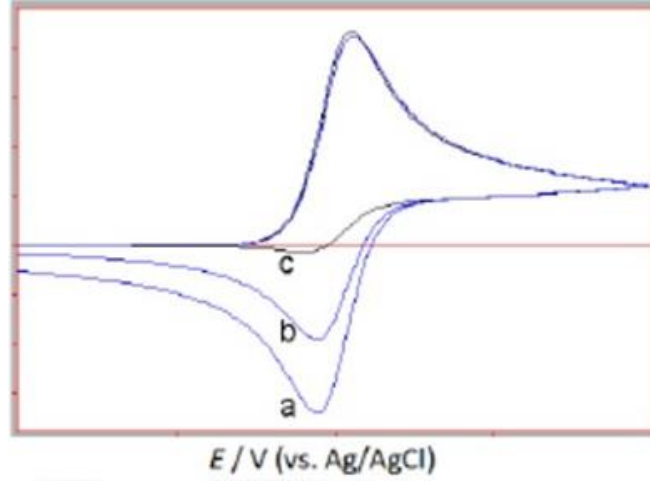
$$E_p = E_{1/2} \pm (0,0295/n) \quad (2)$$

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

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

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

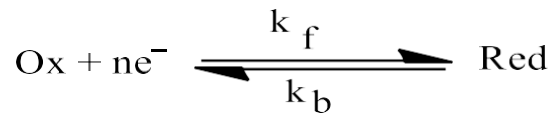
Bağıntıdan da anlaşıldığı gibi tersinir tepkimelerde anodik pik ve katodik pik potansiyelleri arasında $(0,0592/n)$ V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Yani tersinir tepkimelerde bir mol elektronun aktarımı için $0,0592$ V' luk potansiyel farkının gerektiği görülür.



Şekil 1.5. a) Tersinir bir hücrede CV voltamogramı b) yarı tersinir bir hücrede CV voltamogramı c) tersinmez bir hücrede CV voltamogramı

İleri yönde uygulanan potansiyel tarama esnasında oluşan ürün kararlı yapıda ise anodik (i_p^a) pik akım ile katodik pik akım (i_p^k) büyüklükleri birbirine eşittir (Şekil 1.5.a). Elektrot tepkimesinin tersinirliğinin küçülmesi ile anodik pik ve katodik piklerin voltamogram eğrileri farklılaşır ve pikler arasındaki potansiyel farkın arttığı gözlenir (Şekil.1.5.b). Ürün tamamen kararlı yapıda olmazsa anodik pik akımı değeri, katodik pik akımı değerinden küçük olur ya da ürünün çok hızlı tüketilmesinde anodik pik akımı(geri yöndeki pik) voltamogramda görülmez (Şekil 1.5.c).

Tersinir tepkimelere ait bir elektrotun tepkimesinin gösterimi aşağıdaki gibidir.



Dönüşümlü voltametriye tersinir tepkimelerin pik akımı aşağıda verilen Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanır.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} \text{COD}^{1/2} \nu^{1/2}$$

Bu eşitlikte yer alan terimler aşağıda verilmiştir.

- i_p : Akım yoğunluğu (A/cm^2)
- D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
- C_o : O'nun ana çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3)
- v : Tarama hızı (V/s)

Tersinir tepkimelerin gerçekleşmesini gerektiren şartlar sıralanmıştır.

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n$ mV
2. $|E_p - E_{p/2}| = 56,5/n$ 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.

Bir tepkimede hem kütle transferi ile hem elektron transferinden oluşan akım yarı tersinir tepkimeyi gösterir. Yarı tersinir tepkimelerde şartlar aşağıda verilmiştir (Çelik H., 2016).

1. $i_p, v^{1/2}$ ile doğrusal olmayan bir şekilde artar.
2. $i_{pa}/ i_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, v$ ile artar.
4. E_{pk}, v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

Tersinmez tepkimelerin gerçekleşmesini gerektiren şartlar sıralanmıştır.

1. Anodik pik gözlenmez.
2. $i_{pk} \propto v^{1/2}$
3. Tarama hızındaki on birimlik artışa karşılık E_{pk} kayması $30/\alpha_c n \alpha'$ dir.
4. Tarama hızı on kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n \alpha)$ mV'tur.

1.3.1.1.1. Elektrot Mekanizmasının CV İle İncelenmesi

Dönüşümlü voltametri metodunda elektron transferin gerçekleşmesini sağlayan kimyasal tepkimelerin oluşma mekanizmalarını açıklayan, bu kimyasal tepkimelerin varlığını açıklayan önemli bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametri yönteminde CE, EC ve ECE mekanizma çeşitleri ile geniş aralıklarda tarama hızı ile çalışılır. Mekanizma çeşitlerindeki E; elektrot üzerinde tek elektron transferini, C; elektron transferine eşlik eden kimyasal tepkimeyi simgeler.

CE Mekanizması

Elektrot yüzeyinde oluşan bir tepkimede ilk olarak elektroaktif türün oluşup daha sonra elektron aktarım basamağının gerçekleştiği mekanizmalar CE mekanizmasıdır.

Bu mekanizma çeşidinde başlangıç maddeleri yükseltgenme- indirgenme tepkimesi vermez ve elektroaktif madde değildirler. Ancak bu madde mekanizma sonunda sistemde elektrokimyasal dönüşümü gerçekleştirerek oluşan madde elektroaktif bir madde olur.

Mekanizmanın ilk basamağı olan elektroaktif maddenin oluşma(C) hızı çok yavaş olup sonrasında gerçekleşen ikinci basamak elektroaktif maddenin elektron transferi(E) tersinir ise dönüşümlü voltametri voltamogramında pik gözlenmez ve bunun yerine kararlı yapıdaki i damlayan civa polarogramına benzerlik gösteren bir voltamogram oluşur. Voltamogramdaki sınır akımı değeri kullanılarak aşağıdaki bağıntıya göre reaksiyonların hız sabit değerleri hesaplanır.

$$I_1 = -nF C_y D^{1/2} K(k_f + k_b)^{1/2}$$

K: Kimyasal basamağın denge sabitinin sembolüdür.

CE mekanizmasına göre gerçekleşen bir elektrot reaksiyonunda aşağıdaki şartlar sağlanmalıdır.

1. Tarama hızı artarsa $I_p^k / \nu^{1/2}$ azalır.
2. I_p^a / I_p^k oranı ν ile artar. Bu oran ≥ 1 dir (Mülazımoğlu, 2008).

EC Mekanizması

EC mekanizması; elektrot yüzeyinde oluşan bir tepkimede ilk olarak elektron aktarım basamağı (E) gerçekleşirken ikinci olarak bir kimyasal basamağın (C)

gerçekleştiği mekanizma türüdür.

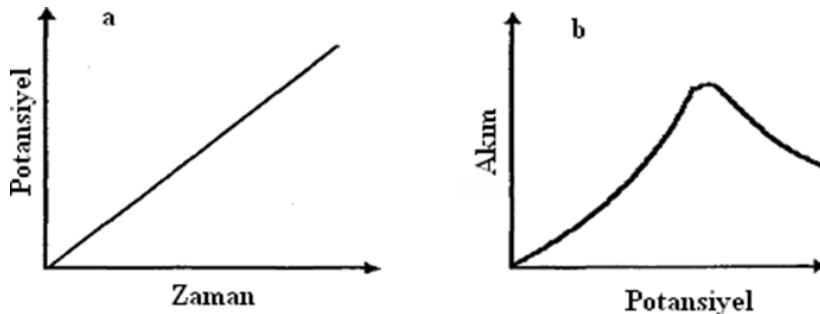
Bu mekanizmada elektron aktarım basamağının tamamen tersinmez bir sistemse C basamağının voltamogramda etkisi olmayacaktır. Bundan dolayı veriler kinetik açıdan incelenemez. Elektron aktarım basamağı tersinir bir sistemse C basamağının hız sabiti büyük olmasından dolayı anodik pik akımı gözlenmez. Ancak C basamağın hız sabiti küçükse anodik pik akımı gözlenir (Mülazımoğlu, 2008; İsbir, 2007).

ECE Mekanizması

ECE mekanizması; elektrot yüzeyinde gerçekleşen bir reaksiyonda iki elektroaktif maddenin oluşmasını sağlayan elektron aktarım basamakları arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonun oluşturduğu üç basamaklı mekanizmalardır. Bir elektrot reaksiyonunda oluşan olayların bu mekanizma ile oluşup oluşmadığı CV tekniğinden alınan bilgiler sayesinde belirlenebilir (İsbir, 2007).

1.3.1.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

Elektroaktif bir tür içeren analite farklı potansiyel tarama hızları uygulanarak referans elektrot ile mikro elektrot arasında gerçekleşen akımın ölçülmesine dayanan tekniğe **taramalı voltametri** denir. Potansiyel tarama hızı LSV tekniğinde 0.01–1000 V/s arasında değişiklik gösterir. Elektrokimyasal hücrelere farklı tarama hızları uygulanarak elde edilen voltamogramlarda difüzyon kontrollü akımın oluşması durumunda hız arttıkça oluşan akım da artar. Ancak elektrokimyasal hücrelerde difüzyonla aktarımın yeterli hıza ulaşamaması durumunda akımın belirli bir potansiyele kadar azaldığı görülür. Doğrusal taramalı voltametri tekniğinde elektrota uygulanan potansiyelin zamana karşı grafiği ve bunun sonucunda elde edilen voltamogram Şekil 1.6' da verilmiştir.



Şekil 1.6. Doğrusal Taramalı Voltametri a) elektrota uygulanan potansiyelin zamana karşı grafiği b) elde edilen voltamogram.

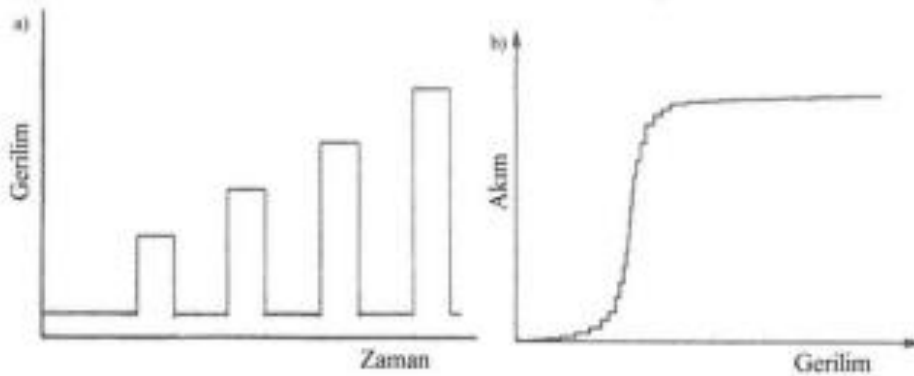
1.3.1.3. Puls Voltametrisi

Puls voltametri teknikleri, elektrokimyasal sistemlerde voltametrik ölçümlerin tayin sınırını düşürmek amacıyla destek çözelti yüklemeye akımını kaldırmak için geliştirilen bir tekniktir.

Puls tekniklerinin, akımın örneklendiği noktalarda kapasitif akımın minimum olması diğer tekniklere göre en büyük avantajıdır. Bu nedenle düşürülen sinyal/gürültü oranı ile düşük derişim miktarlarında kantitatif tayin yapılabilir. Puls voltametri teknikleri; akım örnekleme bölgelerinin farklı olması ve uygulanan potansiyel sonucu oluşan dalga şekillerinin farklı oluşmasından dolayı, normal puls voltametrisi (NPV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) olmak üzere ikiye ayrılır.

1.3.1.3.1. Normal Puls Voltametrisi (NPV)

Normal puls voltametrisi tekniği, çalışma elektrodunda gerçekleşen belirlenen zaman aralıklarında şiddeti ardışık olarak artan bir seri puls genliğinden oluşur. Bu teknikte elektrota uygulanan pulsların şiddetleri artırılırken, pulslar arasında çözeltinin tepkimeye girmemesi için elektrotun gerilim değeri sabit olmalıdır. Oluşan akım, yüklemeye akımının yaklaşık değeri sıfır olduğunda ölçülür. Normal puls voltametrisi tekniği sonucunda ölçülen bu değerler grafiğe geçirildiğinde Şekil 1.7' de elektrota uygulanan potansiyelin zamana karşı grafiği ve elde edilen voltamogram elde edilmektedir (Perçin, 2008).

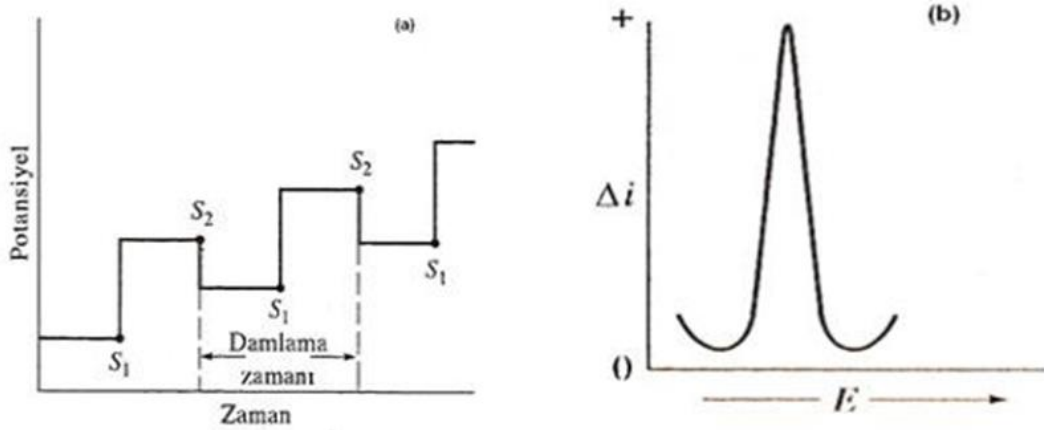


Şekil 1.7. Normal puls voltametrisinde a) uyarma sinyali ve b) elde edilen Voltamogram

1.3.1.3.2. Diferansiyel Puls Voltametris (DPV)

Diferansiyel puls voltametri tekniği, az miktardaki elektroaktif türlerin(metalik iyon, inorganik, organik vb.) hızlı, daha duyarlı ve düşük derişimlerin ($10^{-7} - 10^{-8}$ M) tayin sınırlarını belirleyebilen önemli teknik türlerindedir. DPV tekniği; çalışma elektroduna uygulanan ardışık olarak artan gerilim üzerine, belirlenen zaman aralıklarında aynı şiddette gönderilen bir seri puls genliğinden oluşur. Bu teknikte, pulsun uygulanmadan önceki akım değeri ve pulsun uygulanmadan sonraki akım değeri farkından oluşan akımın grafiğe geçirilmesiyle voltamogramlar elde edilir. Puls tekniklerinde akımlar arasında ölçülen farkın(net akım) küçük olması ile faradayik akım değeri bulunur. Faradayik akım değerinin içerisindeki yüklenme akım(kapasitif akım) değerinin minimum olması DPV tekniğinin en büyük avantajıdır. Bu özellik, 100 nM – 10 nM kadar duyarlılığın yüksek olmasını sağlar. DPV’ de elektrota uygulanan uyarma sinyali ve elde edilen voltamogram Şekil 1.8’ de verilmiştir.

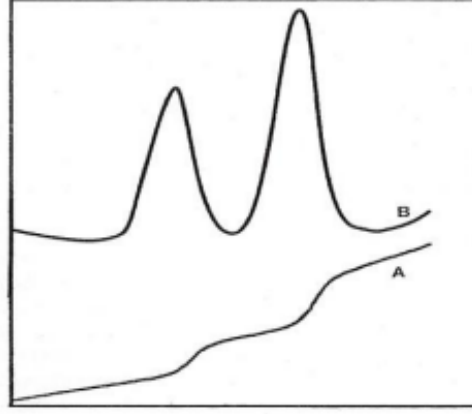
Voltamogramda elde edilen pik akımı, çözelti derişimi ile doğru orantıda arttığı gibi pik puls genliği ile de doğru orantılı olarak artar. Uygulanan teknikte pik genişliğini ve çözünürlüğünü 100 mV’ tan yüksek potansiyeller önemli ölçüde etkilediği için daha büyük puls değerlerinin uygulanmaması önerilir (Özcan, 2014).



Şekil 1.8. DPV’de (a) uyarma sinyali ve (b) elde edilen voltamogram

DPV ölçümlerinin voltamogramlarda pik oluşturması, yükseltgenme gerilimleri birbirine yakın olan maddelerin ayrımı Şekil 1.9’da 1 mg/L kadmiyum ve kurşun iyonları

karışımı için a) normal puls ve b) diferansiyel puls voltamogramları ile gösterilmiştir (Perçin, 2008).



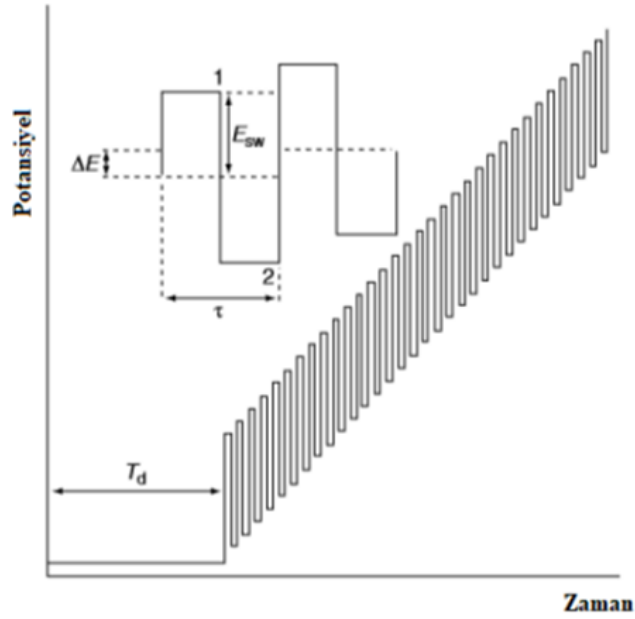
Şekil 1.9. 1 mg/L kadmiyum ve kurşun iyonları karışımı için a) normal puls ve b) diferansiyel puls voltamogramları

1.3.1.4. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri tekniği, elektroaktif türlerin (inorganik, organik, vb.) hızlı ölçümü ile daha duyarlı ve 10^{-18} M kadar düşük derişimlerin tayin sınırlarında analiz yapılması sağlanan önemli bir tekniktir. Bu teknik ile elde edilen voltamogramlar 10 ms'den daha kısa bir süre zarfında oluşmasından dolayı dakikalarca gerçekleşen DPV tekniğine göre daha çok tercih edilir. SWV tekniği ile ölçülen akım değeri kısa sürede elde edilebildiği için aynı potansiyelin birkaç defa tekrar edilmesi ile analiz sonuçlarının kesinliği artırılır.

SWV tekniğindeki voltamogramda görülen bir kare dalga döngüsünün oluşabilmesi için ileri yöndeki puls akım değeri ile geri yöndeki puls akım değeri olmak üzere iki kez akım değeri ölçülür. Net akım değeri ölçülen iki akım değerinin farkı ile oluşur. Net akım derişim ile doğru orantılıdır. Akım sonucunda kare dalga şeklinde oluşan potansiyel-zaman grafiğine kare dalga voltamogramı denir (Aydar,2019).

Kare dalga voltametri potansiyel-zaman değişim voltamogramı Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Kare dalga voltametri potansiyel-zaman değişim voltamogramı (ESW: puls genişliği, ΔE : basamak yüksekliği, τ : periyot, T_d : bekleme süresi, 1-2: akımın ölçüldüğü noktalar)

SWV tekniğinde periyodun azalması ya da frekansın artması; pik akım değerinin ve duyarlılığın artmasını sağlar.

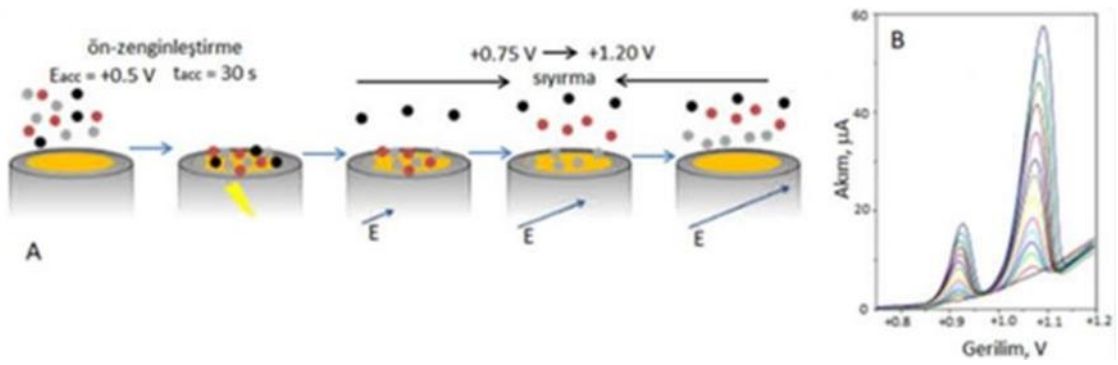
1.3.1.5. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma voltametrisi iki adımdan oluşur. İlk adımda mikro elektrot üzerine çözelti potansiyel kontrollü elektroliz ile belirlenen sürede biriktirilmesi sağlanır. İkinci adımda ise çözelti elektrot yüzeyinden önceden belirlenmiş uygun bir potansiyel taraması ile çözülürken yani sıyırılırken analiz tamamlanır. Bu teknikte meydana gelen piklerin yüksekliği; analitin karıştırılma hızından, iyonların analitteki konsantrasyonundan, sıyırma aşamasındaki tarama hızına, deriştirme potansiyeline ve süresinden etkilenir.

Sıyırma teknikleri; anodik sıyırma, katodik sıyırma ve adsorptif sıyırma olmak üzere üç çeşitte meydana gelir. Sıyırma tekniklerinde gerçekleşen iki basamak bu üç teknik içinde geçerlidir. Birinci basamakta, çalışma elektrotu üzerine numunedeki çözelti deriştirilmesi sağlanır ve önceden belirlenmiş süre ve potansiyelle analitin karıştırılmasıyla uygulanır. Bu ilk basamak “biriktirme”, “akümülayon” ya da “önderiştirme” basamağı olarak adlandırılır. İlk basamaktan sonra hareketsiz bir analitte ikinci basamağın gerçekleşmesini sağlayan “bekleme” basamağı yer alır. Son basamakta ise çalışma elektrotun yüzeyine biriktirilmesi sağlanan çözelti önceden belirlenmiş

potansiyel tarama hızının uygulanmasıyla sıyırılır. Bu basamağın gerçekleşmesine DP veya SW dalga formunun kullanımı duyarlı ve hızlı olma özellikleri etkisiyle daha çok tercih edilebilir (Önal G., 2018).

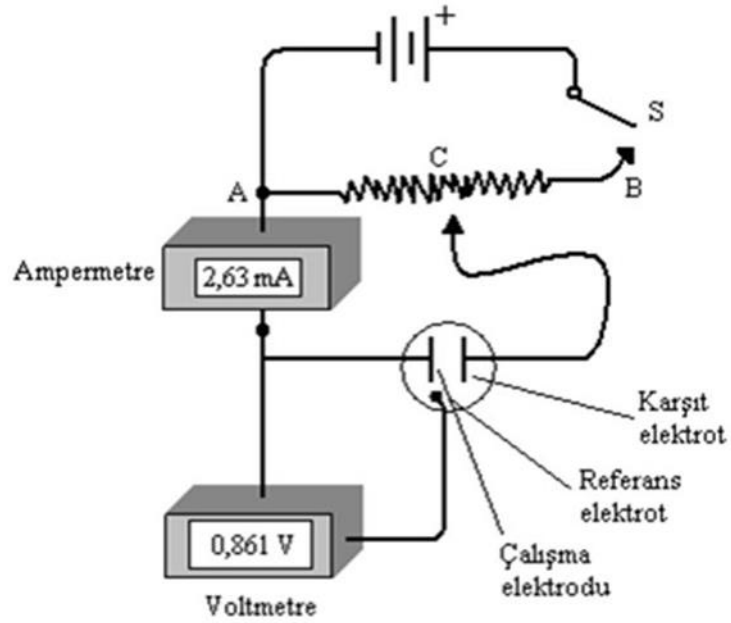
Anodik sıyırma tekniklerinde negatif potansiyel değerinden pozitif potansiyel değerine doğru tarama uygulanır ve ilk basamakta indirgenme meydana gelirken ikinci basamakta yükseltgenme meydana gelir. Katodik sıyırma tekniklerinde basamaklarda gerçekleşen tepkimeler anodik sıyırmanın tam tersi şeklinde gerçekleşir (Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.11. Sıyırma voltametrisinde A) çalışma elektrot yüzeyinde gerçekleşen iki temel basamak, B) sıyırma voltamogramı

1.4. Voltametrik Cihazlar

Elektroanalitik tekniklerin ölçülerini yapabilmek için Şekil 1.12’de verilen üç elektrotlu sistem kullanılır. Üç elektrotlu sistem; hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen üç elektrottan oluşur. Bu sistemi oluşturan birinci elektrot; potansiyeli doğrusal olarak değişen çalışma elektrotudur. İkinci elektrot; potansiyeli çalışma süresince sabit olan referans elektrotudur. Üçüncü elektrot; sistemden geçen elektriğin kaynaktan başlayıp çözelti içinden geçirildikten sonra birinci elektrota(çalışma elektrotu) aktarılan genellikle helezon şeklinde sarılmış Pt tel kullanılan karşıt(yardımcı) elektrotudur. Sistemin yapısından biri olan destek elektrolit, tayin edilecek maddenin aşırısını içeren bir çözeltidir ve hücredeki üç elektrot bu çözeltinin içerisine daldırılarak deneylerin başlatılması sağlanır.



Şekil 1.12. Voltmetri tekniğinde kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

Sistemin çalışması için gerekli olan sinyal kaynağı, değişken bir dirence seri bağlanan bir güç kaynağıdır. Direncin üzerindeki C sürgüsü ile belirlenen potansiyel elde edilir. Kaynaktan gelen elektrik, çözelti ve yardımcı elektrottan geçerek çalışma elektrotuna ulaşır (Skoog ve ark., 2004).

1.4.1. Voltametrik Elektrotlar

Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan elektrotlar işlevlerine göre çalışma elektrotu, referans elektrotu ve karşı elektrot olmak üzere üçe grupta incelenir.

1.4.1.1. Çalışma (İndikatör) Elektrotu

Çalışma elektrotu, yüzey alanı mm^2 'den küçük olan, yüzeyinde analizi yapılacak çözeltinin indirgenme- yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği elektrotur.

Çalışma elektrotlarının; kolay işlenebilir olmasına, iletken olmasına, negatif potansiyel değerinin yüksek olmasına, belirlenen potansiyel aralığında inert olmasına dikkat edilir.

Çalışma elektrotlarının;

- Metalik elektrotlar (Pt, Au, ...),

- Karbon esaslı elektrotlar (Camsı, Pasta, Grafen, Nanotüp, vb.),
- Civa kökenli elketrotlar (Asılı civa damla elektrot, Damlayan civa elektrot vb.),
- Modifiye elektrotlar (Ultramikroelektrot, membran elektrot vb.),
- Döner elektrotlar (Döner disk elektrot, Döner-halka disk elektrot) gibi çeşitleri vardır.



Şekil 1.13. Katı çalışma elektrotu

Platin, Altın ve Diğer Soy Metal (Pd, Rh, Ir) Elektrotlar

Metal elektrot olarak Pt ve Au bazlı elektrotlar diğer metallere göre daha çok kullanılan elektrotlardır. Pt ve Au elektrotlar; atmosferde oksitlenmeye uzun sürede dayanıklı olmaları, istenilen saflıkta kolayca hazırlanabilmeleri, istenilen geometrik şekillerde üretilebilme gibi özellikleri ile tercih edilirler. Analiz edilecek çözeltiye ve deneylerin içeriğine göre çalışma elektrotu olarak farklı metaller kullanılır. Örneğin; Au hidrojeni kolaylıkla absorbe edemezken, Pt hidrojeni kolaylıkla absorbe eder ya da hidrojen Pd metalinde çözüldüğü için sulu ortam çalışmalarında kullanmak uygun değildir.

Karbon Pasta Elektrot (CPE)

Karbon pasta elektrotlar, elektrotun yapısını oluşturan grafit tozunun herhangi bir çözücüyle çözünmemesi ve dağılmaması için çeşitli organik bağlayıcılarla(mineral yağı gibi) homojen olarak karışması sağlanarak hazırlanır. Elektrotun yapısında; grafit tozu, organik bağlayıcı ve modifiye edici materyal olmak üzere üç temel bileşen vardır. Grafit tozu elde edilen elektrotun karbon kaynağını oluştururken organik bağlayıcı olarak genellikle mineral yağı kullanılır. Bu iki bileşenin karıştırma oranı modifiye edici materyali oluşturur. Hazırlanan karışım elektrota doldurulur. Kolayca hazırlanan bu

elektrotun en önemli özelliği elde edilen yüzeyin yenilenebilir olmasıdır. Çalışmalarda en iyi sonucu elde edebilmek için üç temel bileşen ile en iyi karışımı bularak, karışımın elektrottan dökülmemesi sağlayıp dikkatli çalışmak gerekir.

Camsı Karbon Elektrot (GC)

Camsı karbon elektrot, grafit tozunun inert malzemedan elde edilen sert ve yapıştırıcı madde ile karışımından çalışma elektrotun içerisine sıkıştırılıp fırınlanmasıyla elde edilir. Analitik çalışmalarda su ya da hava geçirmez ama karbon kolayca oksitlenebilir. Bunun için elektrot modifikasyonlardan önce temizlenmelidir. Camsı karbon elektrotun yüzeyi karbon pasta elektrotlarına göre pürüzsüz ve düzgün oldukları için fiziksel olarak dayanıklılığı da yüksektir (Yılmaz, 2012; İsbir, 2007; Yalçın, 2007).

Modifiye Elektrotlar

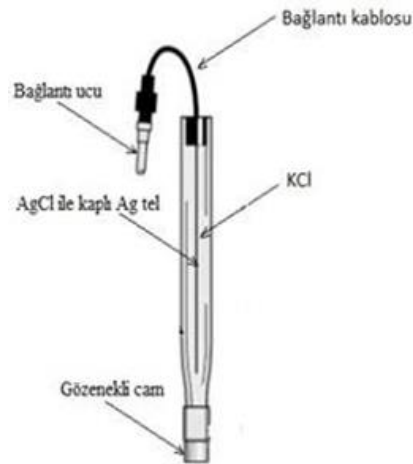
Modifiye elektrotlar, katı elektrotların elektroaktif ince bir madde ile kaplanması sonucu meydana gelir. Katı elektrotların modifiye olabilmeleri iletkenlik özelliği sağlarken civa elektrotlara göre daha çok tercih edilmesini de sağlar. Modifiye elektrotlar elektrosentez, elektrokataliz, enerji dönüşümü ve elektroanaliz gibi çeşitli alanlarda kullanılır.

1.4.1.2. Referans (Karşılaştırma) Elektrotu

Elektrokimyasal analiz çalışmalarında çözeltilerin derişiminden etkilenmeyen, potansiyeli çalışma süresince sabit kalan elektrotlardır. Referans elektrotun potansiyeli çalışma süresince sabit olması özelliğinden dolayı sistemde potansiyeli ölçülen çalışma elektrotu ile karşılaştırma yapılarak sonuç elde edilir. Referans elektrotların; potansiyel değerinin sabit olması, potansiyel değerinin sıcaklık değişiminden, zaman ve akımdan etkilenmemesi, tersinir olması, Nernst eşitliğine uyması gereken özellikleri vardır.

Referans elektrotların; Ag/Ag⁺ referans elektrot, gümüş- gümüşklorür (Ag/AgCl) referans elektrot, standart hidrojen elektrot (SHE) ve kalomel elektrot (SCE) gibi çeşitleri yaygın şekilde kullanılır.

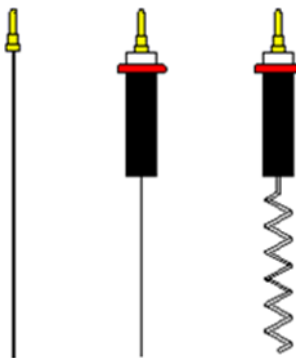
Elektrokimyasal sistemlerde genellikle susuz ortam çalışmalarında Ag/Ag⁺ referans elektrotu, sulu ortam çalışmalarında Ag/AgCl, Hg/HgCl referans elektrotu kullanılır.



Şekil 1.14. Ag/AgCl referans elektrot

1.4.1.3. Karşıt (Yardımcı) Elektrot

Kaynaktan gelen elektrik akımının çözelti içinden çalışma elektrota aktarılmasını sağlayan, helezon şeklinde veya bir civa havuzu şeklinde sarılmış veya düz şeklindeki bir Pt tel olan elektrottur. Karşıt elektrotların genellikle potansiyel değeri bilinmez ve çoğunlukla soy metallere seçilen elektrottur (Çimenkaya, 2015; Türe, 2008).



Şekil 1.15. Karşıt Pt elektrot türleri

1.4.2. Voltametri de Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler

Analitteki elektroaktif bir türün elektrot yüzeyine difüzyon ile taşınabildiği gibi iyonik göç ile de taşınır. Bunun için elektroaktif bir maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyon ile taşınmasının gerçekleşebilmesi için sistemdeki çözeltiye iyonik göçün engellenmesini sağlayan çözelti eklenir. Bu eklenen çözeltiye destek elektrolit denir.

Elektrokimyasal deneylerde öncelikle deneyde kullanılacak olan çözücü ve destek elektrolit belirlenmelidir. Kullanılacak olan çözücünün kimyasal ve elektrokimyasal inertliği, elektriksel iletkenliği, viskozitesi, kolay saflaştırılabilirliği, dielektrik sabiti, çözme gücü gibi özellikleri iyi bilinmesi gerekir. Dimetilformamid (DMF), asetonitril (CH_3CN) ve dimetilsülfoksit (DMSO) deneylerde çok tercih edilen organik çözücülerdir. Asetonitril, bazı inorganik tuzları ve birçok organik bileşikleri çözebilen güçlü bir çözücüdür. CH_3CN , Cu(I) ve Ag(I) iyonlarıyla kararlı bileşikler oluşturduğu için inorganik bileşikler için çözücü olarak alkol ve su kullanmak daha uygundur (Mülazımoğlu, 2008).

Ortama tetrabutylamonyumperklorat (TBAP), tetrabutylamonyum tetrafloroborat (NBu_4BF_4), asetonitril (CH_3CN), LiClO_4 ve KCl , KNO_3 gibi bir inorganik tuz destek elektrolit olarak eklenebilir. pH kontrolü için yapılan deneylerde Britton-Robinson (BR), asetat (HAc/NaAc), fosfat ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) tamponları destek elektrolit olarak eklenebilir (Mülazımoğlu, 2008).

1.5. Elektrotların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

1.5.1. Modifikasyon ve Modifikasyon Metotları

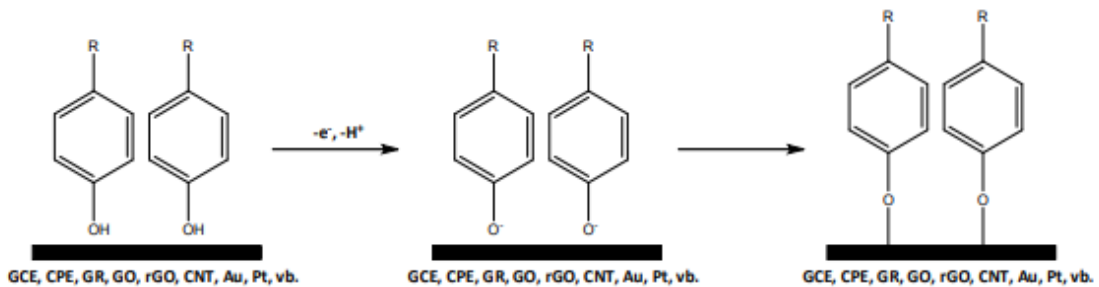
Elektrokimyasal deneyler; analiz yapılacak maddenin çalışma elektrotu yüzeyine modifikasyon işleminin gerçekleşmesiyle başlar. Elektrot yüzeyini analiz edilecek madde ile kaplayarak yeni, farklı özelliklere sahip bir elektrot elde edilmesine modifikasyon denir. Modifiye işlemi gerçekleşmemiş substrattan istenilen işlemlere göre farklı

özelliklere sahip olan yeni elektrotlar elde edilir. Elektrot yüzeyine bağlanan maddenin yapılarında bulunan substratlara ve molekül yapılarına göre modifikasyon için önceden belirlenecek potansiyel fark aralıklarına ve modifikasyon işleminde kullanılacak elektrot seçimine dikkat edilmelidir. Elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimer ya da yarı iletken, metal, karbon gibi maddeler iletken özelliğe sahip substrat malzemeler olarak modifiye edilebilir. Çünkü çalışma elektrotun iletkenliğini kaybetmemesi için elektrot yüzeyine bağlanan maddelerin de iletken olması veya çalışma elektrotun iletkenliğini kaybetmeyecek şekilde ve derecede kaplanması gerekir. Ayrıca substratlar, kararlı yapıya sahip olmaları ve korozyona veya başka etkenlere karşı iyi direnç göstermeleri modifikasyon işlemi için önemlidir.

Elektrokimyasal yöntemlerle platin, altın, camsı karbon ve karbon pasta gibi çalışma elektrot yüzeylerine analiz edilecek moleküllerin modifikasyon işlemi alkol oksidasyonu, amin oksidasyonu ve diazonyum tuzu indirgenmesi olmak üzere üç çeşitte gerçekleştirilir.

1.5.1.1. Alkol Oksidasyonu Modifikasyonu

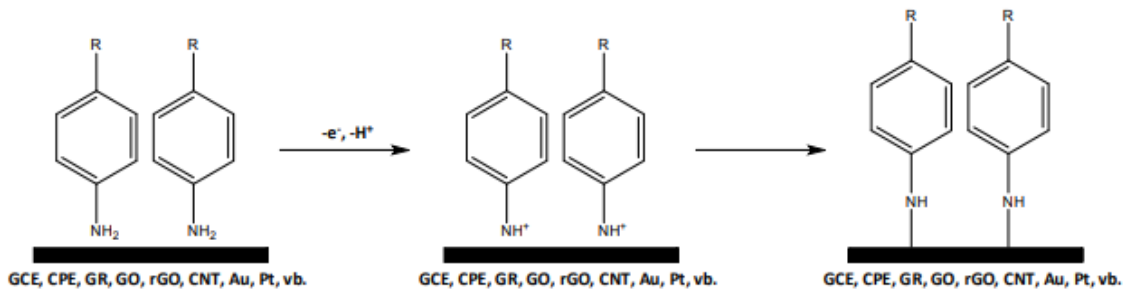
Alkol oksidasyon modifikasyonu, yapısında ($-OH$) hidroksil fonksiyonel grubu bulunan moleküllerin katı elektrotun yüzeyine bağlanması ile gerçekleşir. Deneyimizde kullandığımız platin, camsı karbon veya altın gibi katı çalışma elektrotuna, molekülün yapısındaki alkol sulu ortamda CV tekniği ile bağlanması sağlanır. Modifiye işlemi gerçekleştirilen elektrotun tekrar kullanımı için elektrot temizleme prosedürüne göre temizlenmesi sağlanarak yeniden kullanılabilir. Bu modifikasyon çeşidi genellikle sulu ortam çalışmalarında gerçekleştirilir. Alkol oksidasyonu modifikasyonu Şekil 1.16' da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Alkol oksidasyonu modifikasyonu ile elde edilen yüzey

1.5.1.2. Amin Oksidasyonu Modifikasyonu

Amin oksidasyonu modifikasyonu, yapısında amin fonksiyonel grubu bulunan moleküllerin katı elektrotun yüzeyine bağlanması ile CV yöntemi uygulanarak sulu ortamlarda gerçekleşir. Amin oksidasyonu modifikasyonu Şekil 1.17’ de gösterilmiştir. CV tekniği ile pozitif yönde yapılan taramada elde edilen voltamogram, amin bileşiğinin elektrot yüzeyine bağlanma pikini belirgin olarak gösterir. Çünkü moleküllerin yapısında bulunan amin grubu genellikle çalışma elektrotu yüzeyine ilk taramada bağlanır ve döngü sayısının artması ile diğer döngülerdeki bağlanma pikinin belirginliği düzleşerek gözlenmez. Ancak elde edilen voltamogramlarda pik gözlenmese bile elektrot yüzeyinde moleküller çoklu tabakalar şeklinde oluşabilir. Amin oksidasyonu modifikasyonu ile elde edilen elektrot, kararlı olmayabilir. Bu nedenle kullanım ömrü uzun olmadığı için modifikasyon işleminin hemen ardından kullanılmalıdır. Modifiye işlemi gerçekleştirilen elektrotun tekrar kullanımı için elektrot temizleme prosedürüne göre temizlenmesi sağlanarak yeniden kullanılabilir.

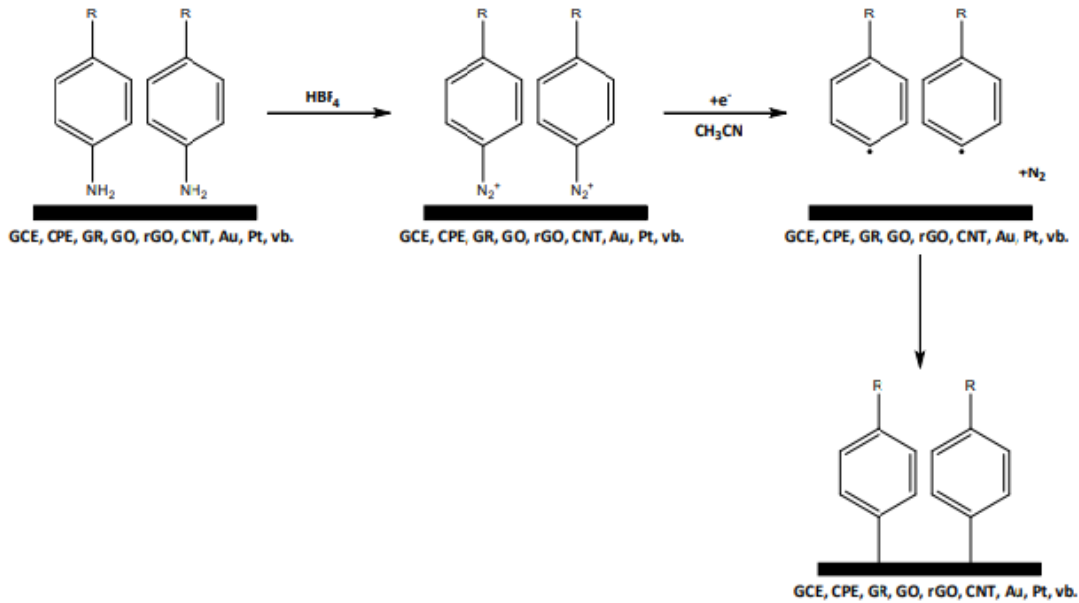


Şekil 1.17. Amin oksidasyonu modifikasyonu ile elde edilen yüzey

1.5.1.3. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi Modifikasyonu

Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu işleminde, amin fonksiyonel grubu bulunan moleküllerin diazonyum tuzu hazırlanır. Bu işlem gerçekleşirken sıcaklığın 0 °C’i geçmemesine dikkat edilmelidir. Sıcaklık etkeninden dolayı ekzotermik olan çıkış maddesinin, tetrafloroborik asitte (HBF₄) çözünmesiyle diazonyum tuzunun tetrafloroborat anyonlu tuzu hazırlanmış olur. Hazırlanan diazonyum tuzu, çalışma elektrotunun yüzeyine CV tekniği kullanılarak susuz ortamda modifiye edilir ve Şekil 1.18’de görüldüğü gibi bir yüzey elde edilir (Pinson ve Podvorica, 2005). Bu

modifikasyon işleminde ilk döngüde gerçekleşebilecek elektrot yüzeyindeki pinholleri engellemek ve tam kaplanmayı sağlamak için modifikasyon çok döngülü olacak şekilde yapılır. Elektrotun yüzeyi ilk döngüde tam kaplanamazken, ikinci ya da daha sonraki döngülerde kaplanır ve modifiye elektrot adını alır. Modifiye elektrotun tekrar kullanımı için elektrot temizleme prosedürüne göre temizlenmesi sağlanarak yeniden kullanılabilir.



Şekil 1.18. Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey

Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonu ile molekül elektrot yüzeyine karbon atomundan bağlanırken amin oksidasyonu modifikasyonunda molekül azot ucundan bağlanır. Diazonyum tuzu ile elde edilen modifiye elektrot, amin oksidasyonu modifikasyonu ile elde edilen elektrottan daha kararlı bir yapıya sahiptir. Diazonyum tuzu indirgenmesi modifikasyonunun bir başka farkı işlemin susuz ortamda gerçekleşmesidir (Mülazımoğlu, 2008).

1.5.2. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Modifiye edilmiş elektrot yüzeylerin karakterizasyon çalışmalarında elektrokimyasal teknikler, spektroskopik teknikler ve mikroskopik teknikler kullanılarak genel olarak üç yöntemle yapılmaktadır.

1.5.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal teknikler, çalışma elektrot olarak kullanılan modifiye elektrot yüzey karakterizasyon işlemlerinin temelinde yer alır. Kullanılan çalışma elektrotunun çıplak elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi karşılaştırılarak aradaki farklılıklar incelenir.

Elektrokimyasal yöntemlerle elektrot yüzeylerin karakterizasyon işleminde kullanılan teknikler arasında dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi tekniklerinin yanında birçok elektroskobik, spektroskopik veya mikroskobik teknikler de vardır.

1.6. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği; frekans değişimlerinin etkilerine bağlı olarak, çalışma elektrotu yüzeyine modifiye edilmiş moleküllerin elektron aktarımına ne oranda direnç gösterdiğini yorumlayabildiğimiz tekniktir. Devre elemanlarının sinyal kaynağından gelen elektriksel akıma karşı gösterdiği direnç elektriksel direnç denir. İmpedans ölçümleri direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değer olduğu gibi ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile impedans değerlerinin sınırlandırılmaması farkını gösterir (Mülazımoğlu, 2008).

Elektrokimyasal sistemlerin modifikasyonu gerçekleştirilmiş elektrot yüzeylerin karakterizasyonunda kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. EIS, sistemin denge halinde incelenmesini sağladığı için diğer tekniklerden farkını gösterir. Voltametrik teknikler genel olarak, sistemlere kaynaktan bir sinyal gönderme ve bu sinyale karşılık gelen cevabı ölçmeye dayanan bir çalışma mekanizmaya sahiptir. Bu durumda sistemin denge durumu kaynaktan gönderilen sinyal ile bozulur. Ancak EIS tekniğinde sisteme gönderilen elektriksel sinyal düşük genlikli alternatif akım potansiyeli olmasından dolayı sistemin denge durumu bozulmaz. Tekniğin bu özelliği, modifikasyonu gerçekleşmiş elektrot yüzeylerini bozmayan bir hassasiyet oluşumunu ortaya çıkarmıştır. EIS tekniği, temelini oluşturan modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin karakterizasyon çalışmaları yanında film yüzeylerinin karakterizasyonu, biyolojik sistemlerin incelenmesi, metallerin korozyonu, sensörler, piller ve yarı iletken elektrotlar için de çok fazla tercih edilmektedir (Üstündağ, 2008; Çiftçi, 2009).

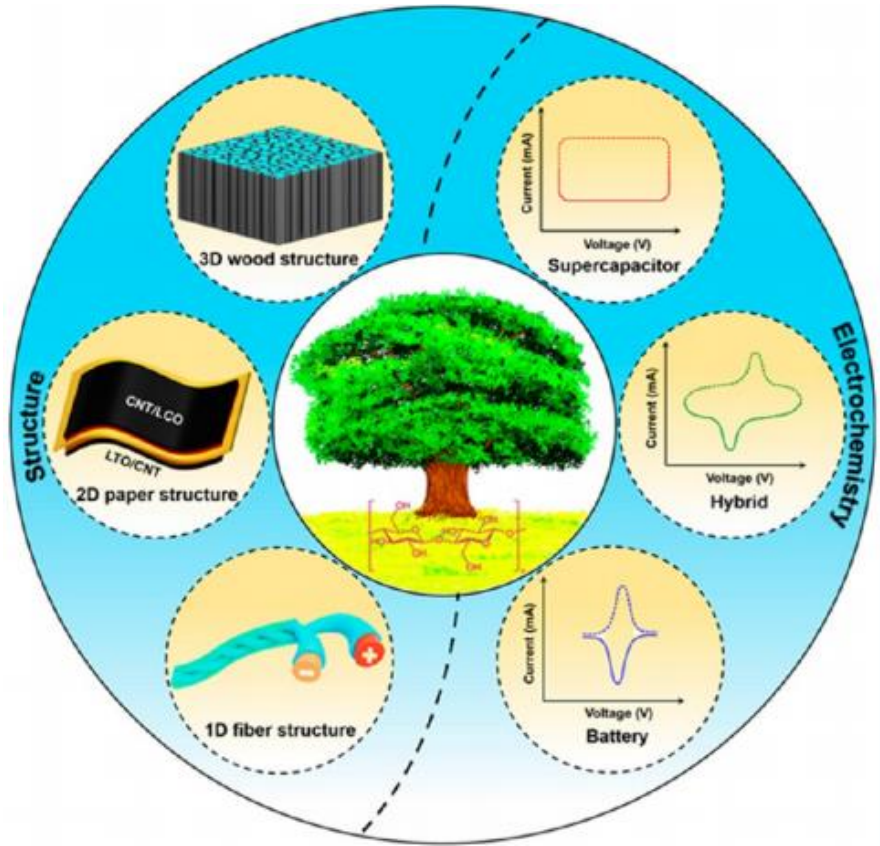
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Apak ve arkadaşları (2018); dengesiz fazla reaktif oksijen / azot türü (ROS / RNS) çeşitli hastalıklara neden olduğundan, oksidatif strese karşı koyabilecek antioksidanların belirlenmesi gıda ve biyolojik analizlerde önemlidir. Optik / elektrokimyasal nanosensörler, artan duyarlılık ve seçiciliği nedeniyle antioksidan aktivite (AOA) değerlendirmesinde dikkat çekmiştir. Optik sensörler düşük maliyet, esneklik, uzaktan kontrol, hız, minyatürleştirme ve yerinde / yerinde analiz gibi avantajlar sunar. Modifiye edilmiş elektrotlar üzerinde asil metal nanoparçacıkları kullanan elektrokimyasal sensörler, biyoelektrokimyasal reaksiyonları daha iyi katalize eder. Gıda antioksidanları

için kolorimetrik sensörler ve nanopropoların tasarım prensiplerini (esaslı elektron transferi kaplama ve ROS / RNS temizleme deneyleri dahil) ve laboratuvarımıza önemli kilometre taşlarını katkı sağladı. Yeni sensörleri ve nanopropoları mekanizmaları ve analitik performanslarıyla birlikte sunuyoruz. AOA ölçümü için kolorimetrik sensörlerimiz, cupric-neocuproine ve ferric-fenantrolin komplekslerini bir Nafion membrana immobilize edilerek kullanmıştır. Son zamanlarda, prob olarak NOS, N-dimetil-p-fenilen diamin (DMPD) kullanan bir optik oksidan / antioksidan sensör tasarladık; buradaki ROS, elektrostatik olarak bir Nafion membran üzerinde tutulan renkli DMPD-kinon katyonik radikalleri üretti. Başlangıç renginin antioksidanlar tarafından azaltılması dolaylı AOA tahminini mümkün kıldı. Sitrat azaltılmış tohum partiküllerinin antioksidan ilavesiyle genişlemesinin bir sonucu olarak gümüş nanopartiküllerin yüzey plazmon rezonans emilimi, AOA'nın lineer bir tepkisini mümkün kıldı. Ellman reaktifinden türetilmiş altın nanopartiküller ile biyotiyoller belirlenmiş.

Chen ve arkadaşları (2018); selüloz, dünyadaki en bol biyopolimerdir ve uzun zamandır geleneksel kâğıdın sürdürülebilir bir yapı taşı olarak kullanılmaktadır. Nanoselülozun tahtanın ağırlığının yaklaşık % 40' ını oluşturduğunu ve iyi geliştirilmiş yöntemler kullanılarak çıkartılabileceğini unutmayın. Yüksek özellikli modüller (~100 GPa / (g / cm³)) dahil olmak üzere çekici mekanik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, çoğu çözücüler mükemmel dayanıklı ve geniş bir elektrokimyasal pencerede kararlılığı üzerine nanoselüloz, ayırıcı, elektrolit, bağlayıcı ve enerji depolama için substrat malzeme olarak kullanılmıştır. Ek olarak, nanoselülozdan türetilen karbon malzemeler, düşük maliyetli ve hammadde bolluğu, yüksek iletkenlik ve rasyonel elektrokimyasal performansları nedeniyle sürdürülebilir enerji depolamasına artan bilimsel ilgiyi de çekmiştir. Nanoselülozun ve türevlerinin ucuz ve çevre dostu doğası ve basit üretim teknikleri nanoselüloz esaslı enerji depolama cihazlarını “yeşil” ve yenilenebilir elektronik cihazların geleceği için umut verici kılar. Nanoselüloz esaslı enerji depolaması için, yapı mühendisliği ve tasarım istenen elektrokimyasal özelliklerin ve performansların elde edilmesinde hayati bir rol oynar. Bu nedenle, uygun yapı ve tasarım mühendisliği stratejilerini belirlemek ve ilişkilerini daha iyi anlamak önemlidir. Bu anlatımda nanoselüloz esaslı enerji depolama alanındaki son gelişmeleri gözden geçiriyoruz. Sınırlı alan nedeniyle, ağırlıklı olarak makro, kâğıt ve üç boyutlu (3D) yapılandırılmış elektrokimyasal enerji depolama (EES) cihazlarındaki yapı tasarımı ve mühendislik stratejilerine odaklanacak ve grubumuzdaki ilerlemeyi vurgulayacağız. İlk olarak, nanoselüloz hakkında tahta malzemeleri ile nanoselülozun yapısını ve

özelliklerini özel bir tartışmayla sunuyoruz. Daha sonra nanoselüloz esaslı makrofiber, kağıt ve 3D tahta ve diğer köpük esaslı EES cihazları üzerine yapılan çalışmalarla tartışmaya devam ediyoruz. Bu tartışma dâhilinde, doğal nanoselülozun makro bir süperkapasitör için esnek bir substrat olarak ve nefes alabilen bir tekstil lityum oksijen pili için mükemmel bir elektrolit haznesi olduğunu vurguladık. Yeşil dağıtıcı olarak nanoselüloz, esnek bir substrat olarak nanoselüloz esaslı kağıt ve ayırıcı ve elektrolit olarak nanoselüloz kullanan kağıt piller ve süper kapasitörler de incelenmiştir. Tahta malzemelerin enerji depolama için avantajlarına, yapı tasarımına ve mühendislik stratejilerine, bunların mikroyapı ve elektrokimyasal özelliklerine odaklanarak, tahta esaslı piller ve süper kapasitörlerdeki son ilerlemeyi vurgulamaktayız. Enerji depolama cihazlarının elektrokimyasal performansı üzerindeki yapının (özellikle gözeneklerin) etkisini tartışıyoruz. Tahta malzemelerde düz, doğaya uygun yollardan faydalanarak çok kalın, yüksek yüklü ve düşük eğrili enerji depolama cihazları gösterilmektedir. Son olarak, nanoselüloz esaslı enerji depolama cihazları alanında gelecekteki araştırmaların zorlukları ve yönleri hakkında açıklamalar sunuluyor.



Eisele ve arkadaşları (2019); bu çalışmada, ilk kez polisakkarit karboksimetilbotrifafaran (CMB) ve nano yapıları karbon siyahı (CB) kullanılarak camsı bir karbon elektrot (GCE) modifikasyonu sunulmuştur. Karbonhidrat biyopolimeri ve karbonlu nanomateryal (CMB-CB / GCE) kombinasyonu, modifiye edilmemiş GCE ile karşılaştırıldığında dopamin (DOP) ve parasetamolün (PAR) voltametik yanıtlarında iyileşmeler gösterdi. Önerilen sensörün morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edildi. Elektrokimyasal karakterizasyon redoks çifti $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ kullanılarak dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile yapıldı. Fosfat tampon çözeltisi (pH 7.0) ve diferansiyel puls voltametri kullanılarak, DOP ve PAR aynı anda 0.099-2.9 ve 0.70–19 $\mu\text{mol L}^{-1}$ konsantrasyon aralığında, sırasıyla 0.013 ve 0.11 $\mu\text{mol L}^{-1}$ eşzamanlı olarak tayin sınırları ile belirlendi. Fabrikasyon elektrokimyasal sensör ile geliştirilen yöntem basit, hızlı ve hassastır. Önerilen sensör, çeşitli örneklerde bireysel ve eşzamanlı olarak DOP ve PAR tayinine başarıyla uygulandı ve bu fenollü bileşiklerin hassas tayini için yeni bir platform olarak önerilen sensörün pratik uygulanabilirliğini gösterdi.

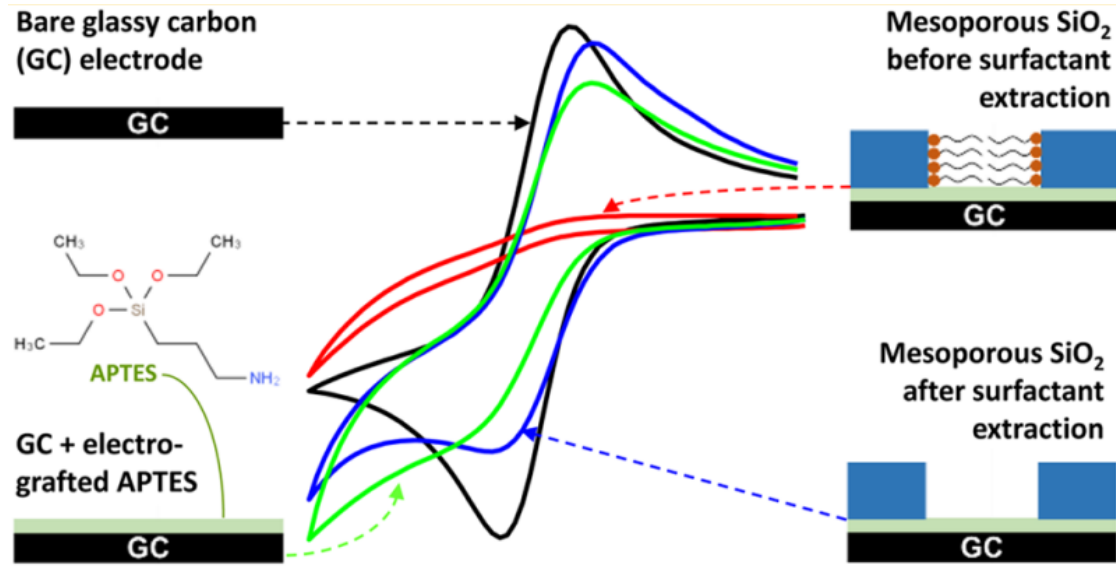
Huang ve arkadaşları (2016); bu çalışmada, ucuz CaCO_3 'ün karbon öncüsü olarak şablon ve glikoz olarak işlev gördüğü bir şablon karbonizasyon yöntemi ile hiyerarşik gözeneklere sahip bir dizi gözenekli karbon malzemeleri sentezlenmiştir. Karbonizasyon işlemi sırasında, CaCO_3 örneğinin ayrışması ile üretilen CO_2 , bir iç aktivasyon maddesi olarak işlev göstererek mikrogözenekliliği ve mezogözenekliliği oldukça geliştirebilir. Glikozun CaCO_3 'e oranının ayarlanmasıyla elde edilen tüm karbon malzemeler, düşük grafitlendirme derecesine sahip amorf özellikler sergiler. Bunlar arasında, karbon-1: 2 numunesi $818.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar yüksek bir BET yüzey alanı ve $1.78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'lik büyük bir toplam gözenek hacminin yanı sıra 1 A g^{-1} 'de 107.0 F g^{-1} özel sığalık sağlar. Ek olarak, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki redoks reaksiyonları yoluyla toplam kapasitif performansların artırılması için sahte kapasitanslar üretebilen yeni redoks katkı maddeleri olarak bir dizi hidrokinon (HQ), p-aminofenol (PAP) ve p-nitrofenol (PNP), KOH elektrolitine eklenmiştir. Beklendiği gibi, klasik KOH elektrolitine kıyasla, HQ-0.5 elektrolitinde 240.0 F g^{-1} galvanostatik kapasitansında 2.5 kat artış meydana gelir. Benzer şekilde, PAP-0.5 elektroliti ve PNP-0.5 elektroliti de sırasıyla 2 A g^{-1} 'de (3 A g^{-1} 'de 156.6 F g^{-1}) 184.0 F g^{-1} ve 3 A g^{-1} 'de 153.0 F g^{-1} yüksek özel sığalık sağlar. Ek olarak, üç çeşit elektrolit mükemmel bir dönüşümlü stabilite gösterir. Süper kapasitörlerin dikkate değer gelişimi, elektronik hareketi büyük ölçüde hızlandıran ve karbon esaslı süper kapasitörler

için ek sahte kapasitif katkı sağlayan fenil halkalarına yapışan amin ve hidroksil gruplarının hızlı geri dönüşümlü indüklenmiş reaksiyonlarına atfedilir.

Mo ve arkadaşları (2018); Mevcut çalışma, amino-fonksiyonelleştirilmiş grafen (NH₂-G) ve kitosan (Cs) 'nin gelişmiş platformu çalışarak Cu²⁺ nın kalıntısını algılamak için kolay ve doğrudan bir elektrokimyasal yöntem rapor etmektedir. Amino-fonksiyonel grafen, basit ve etkili bir solvotermal yöntem kullanılarak hazırlandı ve Fourier dönüştürme kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edildi. Yeni amino fonksiyonelleştirilmiş grafen / kitosan (NH₂-G / Cs) kompoziti sonokimyasal yöntemle kolaylıkla hazırlanmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile karakterize edildikten sonra, sensör tepkisini etkileyen bazı ilgili parametreler araştırılmış ve en uygun hale getirilmiştir. Cu²⁺ tayini için NH₂- G / Cs modifiye camı karbon elektrodunun analitik performansı, diferansiyel puls voltametri (DPV) ile değerlendirildi. En uygun hale getirilmiş çalışma koşulları altında sensör, Cu²⁺ konsantrasyonuna 0.064 µmol / L (S / N = 3) bulma sınırı ile 0.4 ile 40 µmol / L aralığında doğrusal olarak tepki verdi. En önemlisi, NH₂ - G / Cs / GCE, su örneklerinde Cu²⁺ izinin analizi için yüksek seçicilik ve duyarlılık sağlamıştır.

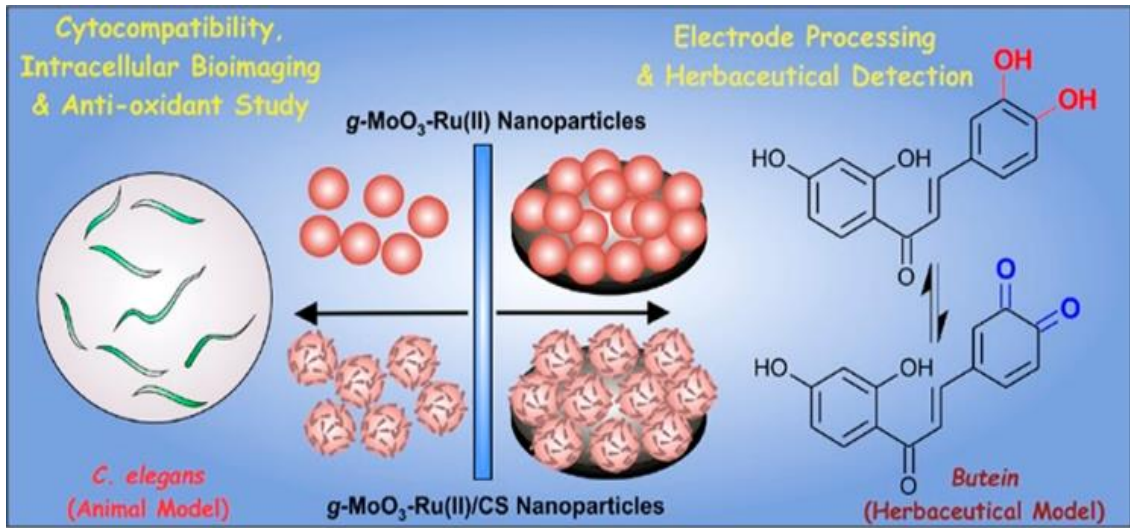
Mohammadi ve arkadaşları (2017); bu çalışmada, başlatılan yerinde oksidatif polimerleştirme poli (o-metoksianilin) yoluyla grafen oksit tabakalarının (POMA / f-GO) amin-fonksiyonelleştirilmesi varlığında kovalent olarak aşılınmış poli (o-metoksianilin) nanokompozitleri grafen üzerindeki bu amino grupları tarafından sentezledik. POMA / f-GO filmi karakterize etmek için alan emisyon tarama elektron mikroskobu, Fourier transfer kızılötesi spektroskopisi ve X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır. Nanokompozitin elektrokimyasal performansı, dönüşümlü voltametri ve galvanostatik yük boşaltımı ile değerlendirildi. POMA / f-GO nanokompozit, 0.5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 422 F g⁻¹ değeri ve 1000 döngü boyunca % 4.8 kapasitans kaybı ile iyi dönüşümlü kararlılığı ile en yüksek elektrokimyasal kapasiteyi gösterdi. Polianilin / f-GO ve poli (o-kloroanilin) / f-GO ile POMA / f-GO nanokompozit karşılaştırıldığında, iyi dönüşümlü stabilite ispat edilmiştir. Sentezlenmiş nanokompozitler, f-GO tabakalarında yetişen nano yapılar gibi POMA dizisinin benzersiz bir hiyerarşik morfolojisini gösterdi, bu da redoks reaksiyonu için erişilebilir yüzey alanını arttırdı ve mükemmel elektrokimyasal performans için daha hızlı iyon difüzyonuna izin verdi. Bu araştırma, amino fonksiyonel grafen oksit gruplarının ve elektrokimyasal özellikleri geliştiren anilin yer değiştirmesi yüksek stabilite döngüsü ve yüksek kapasitans değerleri elde etmesinin önemini vurgulamaktadır.

Nasir ve arkadaşları (2016); dikey olarak yönlendirilmiş mezoporöz silis, çeşitli alanlardaki (örneğin elektroanaliz, enerji ve nanoteknoloji) uygulamalar için ilgi çekmektedir. Camsı karbon bir elektrot malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmasına rağmen, silika tortularının yapışması oldukça zayıftır ve mekanik dayanıksızlığa neden olur. Mezoporöz silisik asitlerin camsı karbon elektrotlar üzerine düşey yönlendirmeden ve mezoporların sırasından ödün vermeden yapışmalarını geliştirecek bir çözüm, bu tür modifiye karbon elektrotların kullanımına büyük katkı sağlayacaktır. Burada elektrokimyasal destekli kendiliğinden birleştirme ile elde edilen mezopoöz silika sırasını elektrot yüzeyi üzerinde elektrot yüzeyi üzerindeki mekanik stabilitesini artırmak için moleküler bir yapıştırıcı olarak camsı karbon üzerinde 3-amino-propiltrietoksisilanın elektrogreftlenmesini öneriyoruz. Bu bulgular, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, tarama ve iletim elektron mikroskopisi ve dönüşümlü voltametri gibi bir dizi yüzey kimyası tekniği ile desteklenmektedir. Son olarak, burada geliştirilen yaklaşıma daha fazla ilgi göstermek için mezopoöz silika ile modifiye edilmiş hem camsı karbon hem de indiyum kalay oksit elektrotlarının katodik potansiyel bölgesini araştırmak için metilviologen model redoks probu olarak kullanılmıştır.



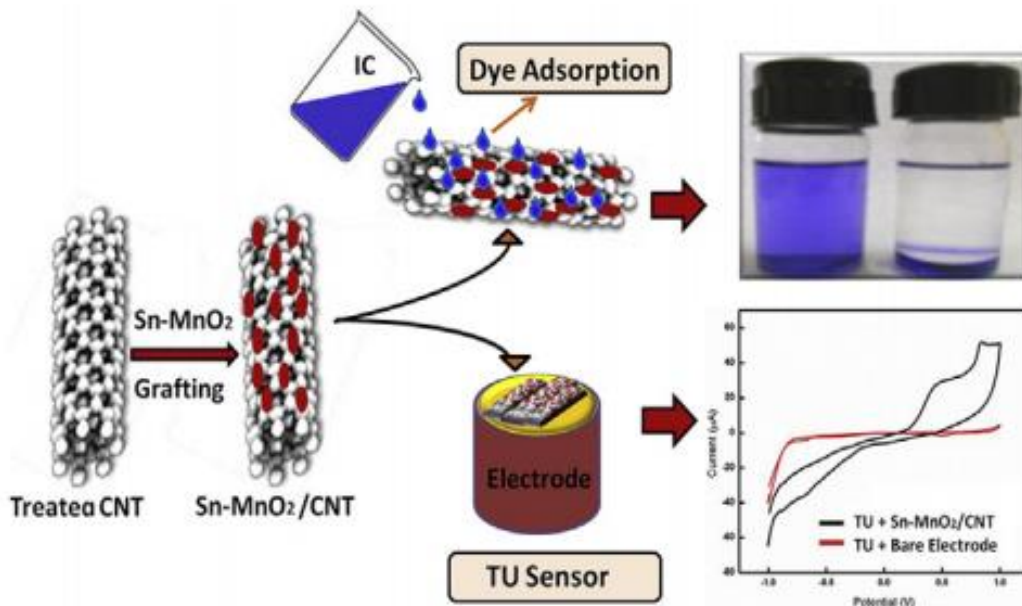
Pandey ve arkadaşları (2019); doğal fizikokimyasal özelliklere ve sito uyumluluğa sahip hibrid nanomalzemeler sağlık hizmetleri için yararlıdır. Bu makale, geçiş metali oksidinin (molibden trioksit, MoO₃), optoelektrokimyasal olarak aktif boya kompleksinin (Ru (II)) ve biyopolimerin (kitosan, CS) tek bir nanosisteme hibridizasyonunu göstermektedir. MoO₃ nanoparçacıklarının (g-MoO₃ NP'leri) asafetida-reçine aracılı yeşil sentezi, Ru (II) ve CS'nin kimyasal adsorpsiyonunu mümkün kıldı. Saf g-MoO₃,

canlı hayvan modeli olarak *Caenorhabditis elegans* kullanılarak $g\text{-MoO}_3\text{-Ru(II)}$ ve $g\text{-MoO}_3\text{-Ru(II) / CS}$ 'nin optik görüntüleme işlevselliği, 450 nm'lik bir uyarma dalga boyunda değerlendirilmiş ve gözlenen ~ 600 nm emisyonu olmuştur. Kitosanın $g\text{-MoO}_3\text{-Ru(II)}$ yüzeyinde lokalizasyonu, hücre içi görüntüleme için umut verici sito-uyumluluk gösterir. $g\text{-MoO}_3\text{-Ru(II) / CS}$ nanokompozitinin hücre içi antioksidan özellikleri, standart ilaç resveratrolüne karşı reaktif oksijen türlerinin ve protein karbonillerin ölçülmesiyle değerlendirilen bozulmamış NP'lerden daha derindir. Hibrit $g\text{-MoO}_3\text{-Ru(II)}$ nanokompozitinin elektrokimyasal transdüksiyon kabiliyeti, butomin, model bir bitki olarak nanomolar hassasiyetle (50–1250 nM) test edilmiştir. Metal oksit, boya ve biyopolimerin üçlü bileşimi, hücre içi görüntüleme, antioksidan ve elektrokimyasal sensör çalışmalarında çok fonksiyonlu uygulama için uygun sinerjistik özellikler sağlamıştır.



Saharan ve arkadaşları (2019); kalay katkılı Manganezdioksit / CNT nanokompozitler ($\text{Sn-MnO}_2/\text{CNT}$) sentezlendi ve Thiourea'nın doğrudan redoks algılaması için bir adsorban ve elektro-katalizör olarak kullanıldı. Nanokompozit hazırlamak için düşük sıcaklıkta, basit birlikte çöktürme yolu izlenmiştir. Sentezlenen kompozitler morfolojileri, bileşim yapıları ve optik özellikleri ile karakterize edilirler ve Indigo karmin boyasının uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. Başlangıç pH'ı, adsorban miktarı ve ilk boya konsantrasyonu wrt temas süresi içeren parametrelerin etkisi, optimum adsorpsiyon koşullarını temin etmek için incelendi. İzoterm değerlendirmeleri Langmuir modelinin deneysel verilere göre daha iyi olduğu

sonucuna varmıştır. Ayrıca hazırlanan Sn-MnO₂/CNT nanokompozitleri, sulu ortamda Thiourea'yı tespit etmek için akıllı bir kimyasal sensör olarak kullanıldı. Üretilen sensör, sırasıyla 6.22 $\mu\text{A} / \mu\text{Mcm}^2$ ve 0.68 μM 'lik iyi bir hassasiyet ve tayin sınırı sergilemiştir.

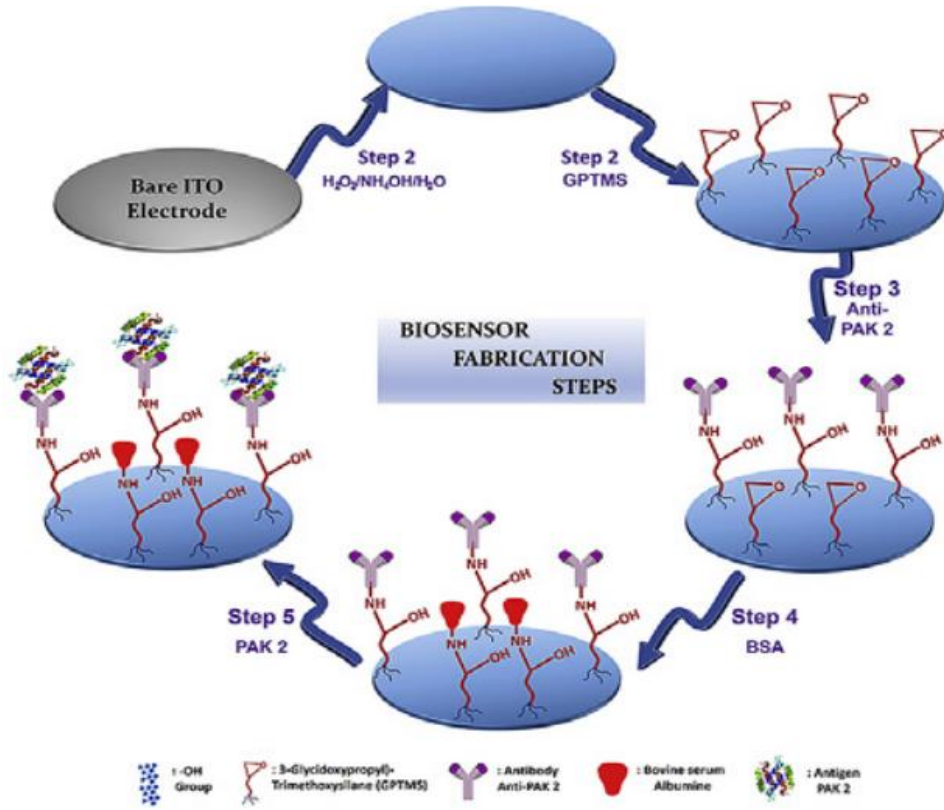


Thiourea'nın doğrudan elektrokimyasal algılanması için CNT destekli Sn-MnO₂ kompozitleri sentezlendi ve bir adsorban elektro-katalizör olarak kullanıldı.

Sharma ve arkadaşları (2018); serotonin vücudumuzun önemli nörotransmitterlerinden biridir. Anormal konsantrasyon çoklu bozukluklar ve hastalıklarla ilişkilidir. Serotoninin hassas ve kesin elektrokimyasal olarak belirlenmesi, çeşitli nedenlerden dolayı çıplak çalışan elektrotlarla mümkün değildir (elektrokimyasal kirlenme, benzer oksidasyon potansiyeline sahip diğer biyolojik moleküllerin varlığı ve biyolojik numunelerde daha düşük serotonin konsantrasyonu). Serotoninin hızlı, hassas, seçici ve hassas tespiti için çalışma elektrotunun yüzey modifikasyonu gereklidir. Serotoninin diğer müdahale eden ajanların varlığında yüzeyi modifiye edilmiş elektrotlar kullanılarak hassas bir şekilde tespit edildiği araştırma yaklaşımlarını kapsamlı bir şekilde gözden geçirdik. Bu inceleme, camı karbon, grafit, karbon fiber, elmas, serigrafı, ITO ve iletken polimerler ve polielektrolitler, karbon nanomalzemeler, metal veya metal oksit nanoparçacık gibi modifiye edilmiş çeşitli yüzey modifiye elektrotları kullanarak serotoninin elektrokimyasal tespitini sunmayı amaçlamaktadır. biyolojik bileşikler ve diğer iletken malzemeler. Makalede serotonin tespiti için çeşitli araştırma yaklaşımlarının değerlerinin analitik değerleri karşılaştırılmıştır. Bu derlemede yüzey modifikasyonu için

kullanılan materyalin özellikleri, arabirimlerdeki kimyasal etkileşimler ve modifiye yüzeylerin serotonin algılanması üzerindeki elektrokatalitik etkileri ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Yılmaz ve arkadaşları (2019); bu çalışmada, p21 ile aktive edilen kinaz 2 (PAK2) tespiti için ilk kez duyarlı bir immünosensör geliştirilmiştir. İmmünosensör tasarımında anti-PAK 2 antikor immobilizasyonu için bir ITO elektrot modifikasyon malzemesi olarak 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) kullanıldı. Bu molekül, amino antikor gruplarına reaktif olan epoksi grubuna sahiptir. PAK 2 antijeni için hassas etkileşim için biyomoleküller olarak Anti-PAK 2 antikorları kullanılmıştır. Pak 2 antijenlerinin varlığında, işlem elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi tekniği (EIS) ile takip edildiğinde yüksek empedans sinyali gözlemlendi. EIS tekniği dışında, Dönüşümlü Voltametri (CV), Kare Dalga Voltametrisi (SWV) ve Tek Frekans Empedansı (SFI) teknikleri kullanılmıştır. İmmünosensör üretim basamaklarının mikroskopik yüzey karakterizasyonları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak gerçekleştirildi. İmmünosensör, PAK 2 antijen tespiti için iyi hassasiyet ve seçicilik sergiledi. EIS yanıtı ile PAK 2 konsantrasyonu arasında, $0.005e0.075$ pg / mL aralığında, 1.5 fg / mL algılama sınırı ile doğrusal bir kalibrasyon eğrisi elde edildi. İyi tekrarlanabilirlik, mükemmel tekrarlanabilirlik ve yüksek stabiliteye sahipti. Ek olarak, bu immünosensör basit uygulama protokolü ile tekrar kullanılabilir. Ayrıca, insan serum örneklerinde PAK 2 antijen tespiti için iyi bir iyileşme sağlamıştır. İyileşme, geliştirilen immünosensörün pratik uygulamalarda PAK 2 tespiti için umut verici bir araç olduğunu gösterdi.



Zhang ve arkadaşları (2019); elektrot malzemelerinin yüksek performansları, maliyet etkinliği ve kolay hazırlanması, pratik uygulamalarda süper kapasitörler için büyük önem taşımaktadır. Burada düşük maliyetli ve çevre dostu Ni (HCO₃)₂ nanoparçacık (NP), düşük maliyetli hidrotermal yol yoluyla polidopamin azaltılmış grafen oksit (PDA-RGO) ağların içine yerleştirilmiştir. İyonik kanallar elektrolit erişimi için geliştirilirken, iletken PDA'nın nano-kompozitte Ni (HCO₃)₂ NP'leri düzgün bir şekilde dağıtabildiği ve sabitleyebildiği gösterilmiştir. Sonuç olarak, hazırlanan Ni(HCO₃)₂-PDA-RGO kompoziti, 0.5 A g⁻¹'de 870 C g⁻¹'lik yüksek Faradaik kapasitesi ve orta hız kapasitesi sunar. Ayrıca, bir araya gelen Ni(HCO₃)₂-PDA-RGO // aktif karbon hibrid süper kapasitör (HSC), 1.7 V çalışma voltajı penceresinde 0.5 A g⁻¹ oranında 192 C g⁻¹ spesifik kapasite sağlar. Maksimum enerji yoğunluğu HSC'nin 425 W kg⁻¹ güç yoğunluğunda 45.3 Wh kg⁻¹'e ulaşır ve ilk spesifik kapasite 3000 ardışık şarj-deşarj çevriminden sonra % 90.5'i korur. Yüksek enerji yoğunluğu ve iyi çevrilebilirlik, verimli ve uzun ömürlü enerji depolama sistemlerinde üçlü Ni(HCO₃)₂-PDA-RGO kompozitin potansiyelini belgelemektedir.

Sheng ve arkadaşları (2019); polimidler, iyi termal ve kimyasal kararlılığa sahip bir yüksek performanslı polimerler sınıfıdır. Melamin (MA) ve piromellitik dianhidrit

(PMDA) öncüllerinin termal polimerizasyonu yoluyla özel bir polimid oluşturulabilir. Burada, polimid-TiO₂ hibritleri, 325 ° C'de tavlama yoluyla bir MA, PMDA ve TiO₂ karışımı ile doğrudan sentezlendi. Anataz TiO₂ 'nin kristal fazı korunabilir ve polimid-TiO₂ hibrit için görünür ışık Emilimi ve yüksek özellikli yüzey alanları sağlamak için TiO₂ yüzeyinde polimid oluşturulabilir. Daha sonra, bir foto katalizör olarak bu polimid-TiO₂ hibrid, 460 nm mavi ışık yayan diyotların (LED'ler) ışınlanması altında aminlerin iminlere görünür ışıkla terfi ettirilen seçici aerobik oksidasyonu için başarıyla uygulandı. Yardımcı katalizör olarak % 4 mol (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oksil (TEMPO) ile, benzilaminin seçici aerobik oksidasyonu için polimid-TiO₂ hibrit foto katalizör, saf TiO₂'nin 8 katına ulaştı. Genel olarak, polimid-TiO₂ hibritinin ve TEMPO'nun ortak fotokatalizi, oksidan olarak havadaki O₂ ile aminlerin görünür ışıkla terfi ettirilen seçici oksidasyonu için kanıtlanabilir derecede etkili olmuştur. Ayrıca, reaktif oksijen türleri (ROS) sönüm deneyleri ve yerinde elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi aracılığıyla, süperoksit anyon radikali (% O₂), polimid-TiO₂ hibrit fotokataliz ve TEMPO katalizini birleştirmede önemli ROS olarak onaylandı. Bu çalışma, metal oksit yarı iletkeninin polimidler gibi polimer ile hibridizasyonunun, görünür ışık fotokatalizörlerini oluşturmak için uygun olduğunu göstermektedir.

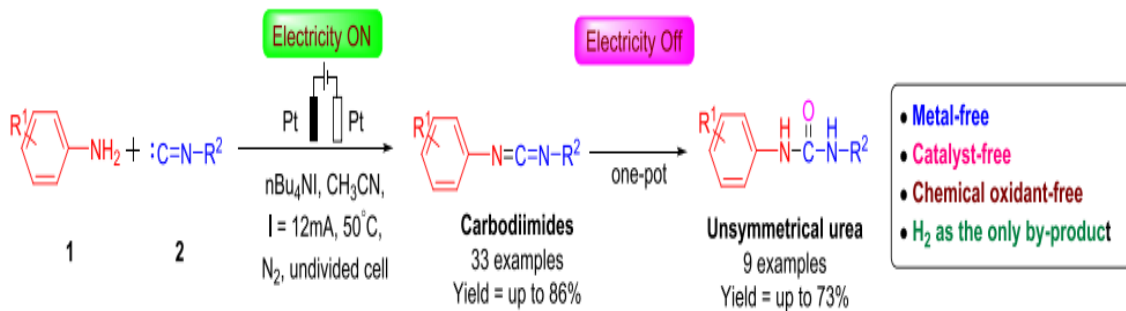
Tite ve arkadaşları (2019); elektrokimyasal nanomateryal tabanlı biyosensörleri iyi yapan özellikleri belirlemek için grafenik malzemelerin çeşitli özellikleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bunlar, grafen nano-morfolojisinin, gizli kusurlarının ve iletkenliğin etkisi eleştirel olarak incelenerek gözden geçirilir. Kararlılık, yeniden üretilirlik ve fabrikasyon, duyarlılık ve seçicilikle birlikte tartışılmaktadır. Etkili elektrokimyasal biyosensörler oluşturmak için gelecekteki yönler bir bakış sağlıyoruz.

Garg ve arkadaşları (2020); temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş ışığını kullanarak imine etmek için seçimli aminin oksidasyonu, üretilen iminlerin yüksek reaktivitesi ve yüksek dönüşüm oranlarına sahip görünür ışığa duyarlı malzemelerin eksikliği nedeniyle önemli ancak zorlu bir kimyasal dönüşümdür. Ek olarak, başlı başına enerji tüketen bir işlem olan reaksiyon verimini arttırmak için reaksiyon karışımındaki oksijen gazının temizlenmesi gerekir. Burada, oda sıcaklığında herhangi bir harici moleküler oksijen kaynağının yokluğunda ortam havası tarafından indüklenen benzil aminlerin oksidatif bağlanması için mükemmel bir fotokatalizör olarak Ag₃PO₄ 'ün kullanımını ilk kez rapor ediyoruz. Benzil aminin seçici oksidasyonu için dönüşüm verimliliği, 40 dakika yüksek ışık ışınlamasından sonra >% 99 seçicilikle %95'ten daha büyük bulundu, bu 0,002 min⁻¹ oran sabiti, 57 h⁻¹ devir frekansı ile son derece yüksek bir

dönüştürme verimliliğini ve emilen tüm fotonlar dikkate alındığında% 19'luk bir kuantum verimini gösterir. Ancak Ag_3PO_4 , pozitif iletim durumuna ve metalik gümüşe uygun indirgeme potansiyeline bağlı olarak zayıf fotostabilitesi ile bilinir. Bu nedenle, ayrıca basit bir katalizör yenileme stratejisi uyguladık ve katalizörün ihmal edilebilir aktivite ve seçicilik kaybı ile geri dönüştürülebileceğini gösterdik.

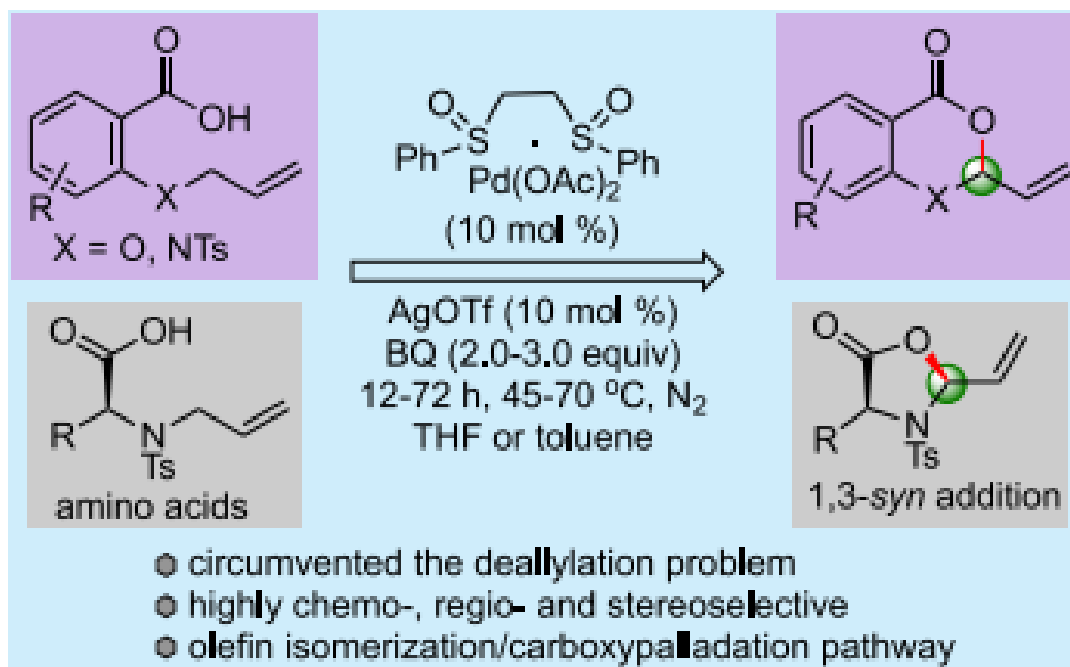
Haque ve arkadaşları (2020); bu çalışma, bağımsız antioksidanların 2,2'-azobis (izobutironitril) (AIBN) tarafından üretilen serbest radikallerle reaktivitesini araştırmaktadır. Antioksidanın tüketimi dönüşümlü voltametri ile takip edildi. Bu tür bir bozunmanın kinetik bir modelle bağlanması, radikal oluşumunun hız sabiti k_d 'yi ve her bir antioksidan tarafından uygulanan radikal inhibisyonun hız sabiti k_{inh} 'ini verdi. Antioksidan etkinliği k_{inh} ve k_d arasındaki oran olarak belirtildi. Aşağıdaki antioksidan sıralaması elde edildi: α - tokoferol > kateşin > retinilasetat > hidroksitirozol > oleuropein > kafeik asit. Genellikle, bu yaklaşım, radikallerle hangi antioksidanların reaksiyona girdiği kinetik hızları araştırmak için dönüşümlü voltametrimin kullanılabilirliğini göstermektedir.

Malviya ve arkadaşları (2020); bu çalışma, aminlerin aril ve alifatik izosiyamidlerle elektrokimyasal oksidatif çapraz bağlanmasını açıklamaktadır. Bölünmemiş bir hücrede, reaksiyon, iyi verimli karbodiimidler sağlayan herhangi bir geçiş metal katalizörü, oksidan veya toksik reaktif içermeden devam eder, böylece tek yan ürün olan H_2 ile stokiyometrik kimyasal oksidanlardan kaçınılır. Dahası, karbodiimidler, bir elektrik AÇMA-KAPAMA stratejisi kullanılarak iyi verimlerde simetrik olmayan ürelere dönüştürüldü.



Manna ve arkadaşları (2020); burada, aril alil eter, amin ve amino asitlerin Pd (II) / bis-sülfoksit ile katalize edilmiş intramoleküler alilik C – H asetoksilasyonunu, kararsız bir alil parçasının tutulmasıyla rapor ediyoruz. Mekanik olarak reaksiyon, alilik pozisyondan vinilik pozisyona farklı bir çift bağ izomerizasyonu ile devam eder, ardından intramoleküler karboksipaladasyon ve β -hidrit eliminasyon yolu izler. İlk kez, 1,3-syn-

ilavesi yoluyla beş üyeli heterosikler sağlamak için mükemmel diastereo seçicilikle N-alil muhafazalı amino asitlerin C – H oksidasyonu oluşturuldu.

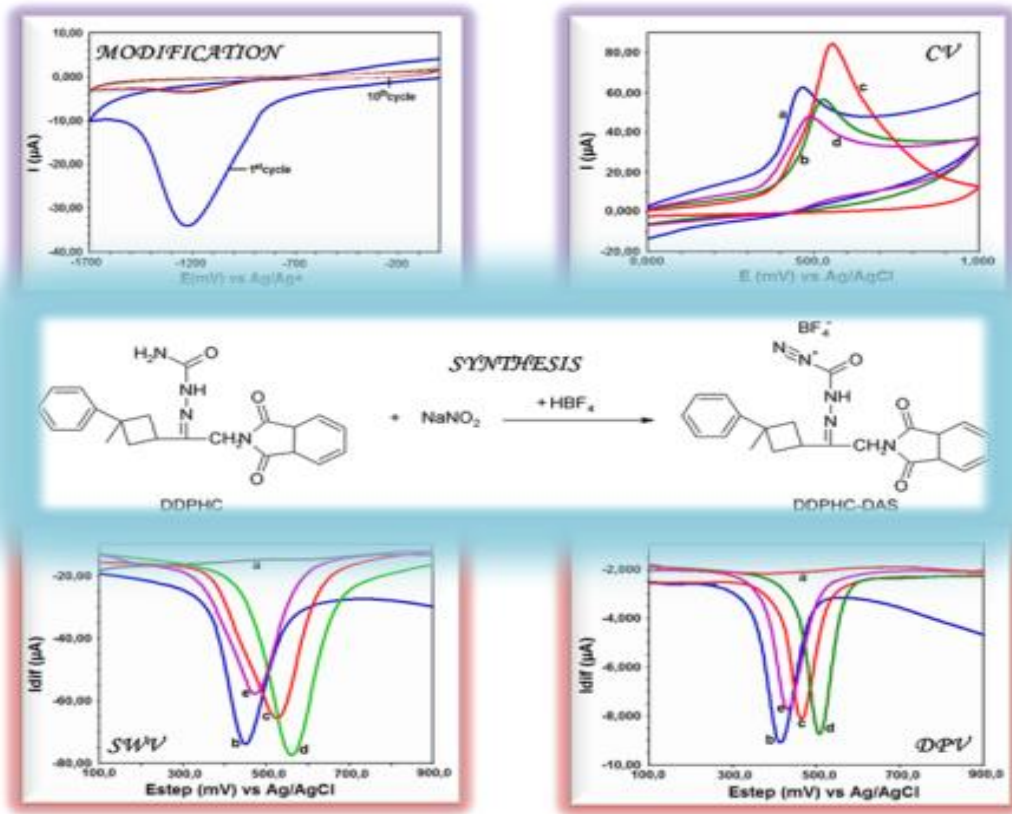


Nascimento ve arkadaşları (2020); bu çalışmada, amilorid (AMI) tayini için camısı karbon elektrot (GCE) kullanılarak analitik elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. AMI'nin elektrokimyasal davranışını incelemek için, elektrokimyasal hücreye 0,1 mol L⁻¹ BR tampon çözeltisi (pH 2.0) içine bir AMI çözeltisi ekleyerek dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri kullanıldı. + 0.4 ile 0.1 V tarama hızında tersinir bir AMI yükseltgenme indirgenme işlemi ortaya çıktı. Genliği (70 mV) ve tarama hızı (10 mV s⁻¹) en iyi şekilde kullanılan DPV parametreleriydi. En iyi kullanılan parametrelerden sonra, doğrusal çalışma aralığı 9,90 ila 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, tayin sınırı 5,19 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ve kantifikasyon sınırı 17,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ idi. Biyolojik sıvılarda (idrar ve serum) AMI'ın tayini için elektroanalitik yöntemin geçerliliği ispat edilmiştir. Önerilen yöntem, AMI kantifikasyonuna karşı iyi duyarlılığı, hızı, saflığı, hassasiyeti ve doğruluğu nedeniyle avantajlıdır.

Yılmaz ve arkadaşları (2019); mevcut çalışma raporunda, 2-metil-6 - ((2- (4- (3-metil-3 fenilsiklobutil) tiyazol-2-il) hidrazono) metil) fenol (MPTHP) yeni sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu yeni molekül, yapısındaki –OH grubu nedeniyle, alkol oksidasyon yöntemi ile camısı karbon (GC) elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılmıştır. MPTHP ile modifiye edilmiş GC (MPTHP / GC) elektrodu, Cu (II)

iyonlarının kantitatif tayini için kimyasal sensör elektrodu olarak kullanılmıştır. Modifikasyon işleminin ardından, modifiye edilmiş elektrotun yüzey karakterizasyon işlemi, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Cu (II) iyonları diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak kantitatif olarak belirlenmiştir. Cu (II) için geliştirilen sensör elektrot kullanılarak oldukça düşük bir tayin sınırı ($3S_{bl} / m'$ 'ye dayalı) 1.0×10^{-9} M olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrisi için, pH 5' te Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi kullanılarak 1.0×10^{-9} M'den 1.0×10^{-3} M'ye değişen Cu (II) iyonlarının çözeltileri hazırlanmıştır. Geliştirilen sensör elektrot, Cu (II) iyonlarının kantitatif tayini için musluk suyu numunesine uygulanmış ve bu numunede Cu (II) miktarı $4,07 \times 10^{-9}$ M olarak belirlenmiştir.

Mülazımoğlu ve arkadaşları (2020); 2- (2- (1,3-diokso3,3a dihidro-1*H*-izoindol-2 (7*aH*) -il) -1- (3-metil-3 fenilsiklobutil) etiliden) hidrazinkarboksamidin yeni sentezlenen diazonyum tuzunun elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri (DDPHC-DAS), camsı karbon (GC) elektrot kullanılarak çalışıldı. Mevcut çalışmada, yüzey karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyon için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanıldı. Yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edildi. Modifikasyon ve karakterizasyon işleminin tamamlanmasından sonra, DDPHC-DAS yüzeyi, fenol ve klorofenol türevlerinin kantitatif tayininde kullanılabilirliği için incelenmiştir.



Tu ve arkadaşları (2020); yeni fotolüminesan nanomateryaller olarak ortaya çıkan karbon noktaları, hidrojen değişimi, karbondioksit indirgeme, kirletici bozunması ve organik sentez gibi fotokatalitik uygulamalarda artan ilgiyi çekmiştir. Bununla birlikte, karbon noktalarını reaksiyon sisteminden ayırmak her zaman zahmetli bir süreç olup bunların fotokatalizdeki uygulamalarını sınırlayabilir. Burada, yüzeysel bir yüzey işlevi yaklaşımı aracılığı yoluyla CO₂ değiştirilebilir iki taraflı faz aktarım performansına sahip bir grafen kuantum noktasını rapor ediyoruz. Bu hidrofilik ve hidrofobiklik değişikliğinin mekanizması, CO₂ 'nin ayrılması ve kabarcıklar yaptığı zaman hidrofilik bikarbonat tuzlarının tersine çevrilebilir şekilde oluşumunu ve protonasyon-protondan arındırma dönüşümünü içerir. Daha sonra, elde edilen grafen kuantum noktası, aminlerin oksidatif bağlanması için görünür ışık fotokatalizörü olarak değerlendirilmiştir. Fotokatalizimiz, hem yüksek reaksiyon dönüşümü hem de seçici yapı elde edildiğinde mükemmel bir katalitik verimlilik göstermektedir. Ayrıca, grafen kuantum noktası, basit bir CO₂ kabarcıklandırma yöntemiyle geri dönüştürülebilir.

Voskian ve arkadaşları (2020); etilendiamin ile işlevselleştirilmiş iyonik sıvı (IL), 35 °C 'de bir g IL başına yaklaşık 0.95 mmol (42 mg) CO₂ emilim kapasitesi ile endüstriyel gazlardan CO₂ yakalama için sentezlendi. Yoğun enerjili termal salınımın kullanılması yoluyla geleneksel gaz salınımının aksine, CO₂, bir bakır elektrotun

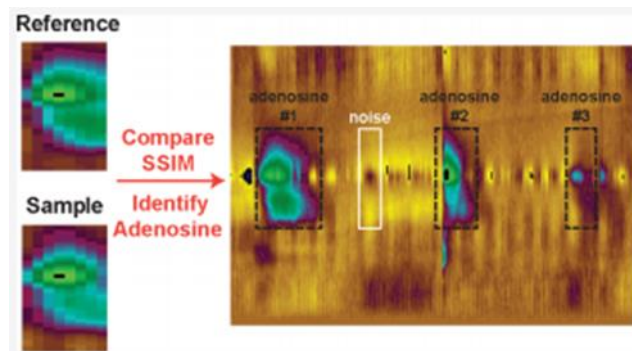
oksidasyonu iyonik sıvı elektrolite katılan bakır iyonları ile aminlerin yarışmalı kompleks oluşturması üzerine serbest bırakılır. Elektrolit, katotta bakır iyonlarının elektrikle kaplanmasıyla yeniden oluşturulmuştur. Bu çalışma, metal içeren IL'lerden elektrikle kaplamanın önemini ve yeni geri dönüştürülebilir katalizörlerin potansiyelini vurgulamaktadır.

Mülazımoğlu ve arkadaşları (2018); bu çalışmada, (Z) -2- (2- (hidroksiimino) -2- (3-metil-3 fenilsiklobutil) etil) -3a, 7a-dihidro-1H-izoindol-1,3 (2H) dion, HMPD molekülü camı karbon (GC) elektrot yüzeyine aşılmuştur. HMPD ile modifiye edilmiş GC elektrodu orijinal olarak geliştirilmiştir ve un ve su örneklerinde Cu (II) 'nin kantitatif tayini için kullanılmıştır. Modifikasyon aşamaları, dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon işlemleri için CV, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi kullanılmıştır. $1,0 \times 10^{-9}$ 'dan $1,0 \times 10^{-3}$ M'ye değişen Cu (II) standart çözeltileri hazırlanmış ve karşılık gelen pik akımları ölçülmüştür. Elde edilen verilerden kalibrasyon denklemi, 0.9974 korelasyon katsayısına sahip olan $I_p = -1.555C_{Cu} + 15.86$ olarak hesaplanmıştır. 10.0 mL un ve su numuneleri 10.0 mL Britton – Robinson (BR) tampon çözeltisi (pH = 5.00) ile karıştırılmış ve HMPD / GC sensör elektrodu bu karışık çözeltilerde 90 dk bekletilmiştir. Pik akımlarının ölçümü için diferansiyel puls voltametik (DPV) tekniği uygulanmıştır. Un ve su örneklerinde Cu (II) tayini için geliştirilen sensör elektrodunun uygulanmasından sonra elde edilen pik akım değerleri olan 1.97 ve 2.46 μA 'dan Cu (II) iyon konsantrasyonları hesaplanmıştır. Cu (II) iyon konsantrasyonları sırasıyla $1,17 \times 10^{-9}$ ve $2,41 \times 10^{-9}$ M olarak hesaplanmıştır.

Vosáhlova ve arkadaşları (2020); o-kresol ve p-cresolün elektrokimyasal davranışı, bor katkılı elmas (BDD) ve sp² karbon bazlı elektrotlar kullanılarak araştırıldı. Diferansiyel puls ve kare dalga voltametri kullanarak kresollerin tespiti için koşulları en uygun hale getirerek farklı bor katkı seviyelerine sahip BDD elektrotları kullanıldı. Elektrot yüzeyinin kirlenmesini önlemek için yerinde anoda ait ön işlem kullanılarak 2,74 μM ila 0,79 μM arasında karşılaştırılabilir başarılı sınırlar belirlendi. HPLC'de amperometrik tarama kullanılarak 107 M konsantrasyon aralığında kresoller ve diğer fenollü kirleticiler için daha düşük tespit sınırları elde edildi. Model nehir suyu örneklerinde kresollerin belirlenmesi için önerilen voltametik ve HPLC yöntemleri kullanılmıştır.

Puthongkham ve arkadaşları (2020); hızlı taramalı dönüşümlü voltametri (FSCV), nörotransmitterlerinin vivo tespiti için yaygın olarak kullanılmaktadır ancak analitleri,

özellikle karışımları tanımlamak zordur. Veri analizi, dönüşümlü voltamogramlardan dopamini tanımlamaya odaklanmıştır, ancak üç boyutlu FSCV renk grafiğindeki tüm verileri analiz etmek daha iyi olacaktır. Burada amaç, hızlı nörokimyasal olayları tanımlamak için FSCV renk grafiklerinin görüntü analizine dayalı analizini, özellikle yapısal benzerlik indeksini (SSIM) ilk kez kullanmaktır. Başlangıçta, adenosin dönüşümlü voltamogramların 1.3 V' ta birincil oksidasyona ve zamanla büyüyen ikincil oksidasyon pikine sahip olması nedeniyle, doğal adenosin olaylarını tanımlamaya odaklandık. SSIM kullanılarak, numune FSCV renk grafikleri referans renk grafikleri ile karşılaştırıldı ve SSIM durdurma puanı, adenosini ayırt etmek için optimize edildi. Zemin değer kaymasını gidermek ve gürültüyü azaltmak için yüksek geçişli dijital filtreleme uygulandı, bu da daha iyi bir LOD üretti. SSIM algoritması, % 99,5 ± 0,6 hassasiyet, 95 ± 3% geri alma ve 97 ± 2% F1 puanı (üç araştırmacıdan n = 15 deney) ile güncel ve zaman izlerine karşı önceki algoritmadan daha fazla adenosin olayları tespit etti. Seçicilik için, pH değişiklikleri, histamin ve H₂O₂' den gelen sinyalleri başarıyla reddetti. Adenosinin ötesinde yararlı geniş bir strateji olduğunu kanıtlamak için SSIM analizi, dopamin tespiti için optimize edilmiştir ve SSIM analizi, dopamin ve adenosin ile eşzamanlı olayları tespit edebilmektedir. Bu nedenle SSIM, etkili, otomatikleştirilmiş bir analizde birden çok analiti tespit etmek için üç boyutlu verileri kullanan FSCV veri analizi için genel bir stratejidir.



Sebastian ve arkadaşları (2019); Amin fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüplerle (NH₂ MWCNT / ZnO) üç boyutlu (3D) hiyerarşik gül çiçeğine benzeyen çinko oksitten oluşan yeni geliştirilen bir bileşik sentezlendi ve sağlığı geliştiren ve tedavi edici faaliyetler ile flavonoid olan morenin etkili elektrokimyasal tayin sınırına kadar uygulandı. 3D gül çiçeğine benzeyen ZnO'yu sentezlemek için hidrotermal bir teknik kullanıldı ve bu, daha sonra bir sonokimyasal yöntemin MWCNT yoluyla NH₂ ile

birleştirildi. Hazırlanan malzemelerin morfolojisi ve yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementsel haritalama, X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi, Fouriertransform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve Raman spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. NH₂-MWCNT / ZnO nanokompozitin elektrokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi için dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılmıştır. Optimum koşullar altında, NH₂-MWCNT / ZnO modifiye edilmiş perde baskılı karbon elektrot (SPCE), 0,2 ile 803,4 µM arasında geniş bir doğrusal yanıt, 2,71 µAµM⁻¹ cm⁻² lik mükemmel duyarlılık ve 0,002 µM'lik çok düşük tayin sınırı (LOD) bulunur. Fabrikasyon sensörün uygulanabilirliği, duyarlılık ve gerçek numune analizleri ile doğrulanmıştır. Ayrıca, geliştirilen sensör aynı zamanda iyi bir çalışma ve depolama kararlılığı göstermiştir.



Mumtaz ve arkadaşları (2020); kimyasal birlikte çökeltme yolu, krom ferrit (CrFe₂O₄) nanopartiküllerin sentezi için seçildi ve ağırlıkça% x = 0, 5, 10, 15 ve 20 nanohibritler ultra-sonikasyon yöntemi kullanılarak; istenen CrFe₂O₄ / (MWCNT'ler)_x' in hazırlanması için bozulmamış çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) kullanıldı. Bu nanohibritlerin hazırlanmasında ilk kez ayırıcı ortamı olarak toluen kullanıldı. Bu nanohibritlerin kristal yapısı, morfolojisi, titreşim modları ve elektrokimyasal performansı, X-ışını difraksiyonu (XRD), Raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi

spektroskopisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri kullanılarak karakterize edildi. Bozulmamış MWCNT'lerin, CrFe_2O_4 nanopartiküllerinin ve $\text{CrFe}_2\text{O}_4 / (\text{MWCNTs})_x$ nanohibritlerin yapısal özellikleri XRD ve Raman spektroskopisi ile değerlendirildi. SEM görüntüleri, MWCNT'lerin yüzeyine CrFe_2O_4 nanopartiküllerinin bağlanmasını sundu. Döngülerin sayısı arttıkça; özgül sığa azalırken, artan MWCNT'ler içeriği ile arttığı gözlemlendi. EIS' den, bu nanohibritlerin gelişmiş elektrokimyasal davranışını gösteren MWCNT'lerin artan yükleriyle yük transfer direncinde azalma gözlemlendi. Bu nedenle, elektrokimyasal özelliklerdeki önemli gelişme, bu nanohibritlerin lityum iyon (Li-iyon) piller gibi enerji depolama cihazları için umut verici adaylar olabileceğini gösterdi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmalarımızda kullanılan voltametrik ölçümlerin tamamı, Gamry Series 750 ve Reference 600+ Potentiostat/Galvanostat/ZRA (Gamry Instruments, Warminster, USA) (Şekil 3.1) cihazları ile yapılmıştır. Kullanılan cihazlarda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar bulunmaktadır.

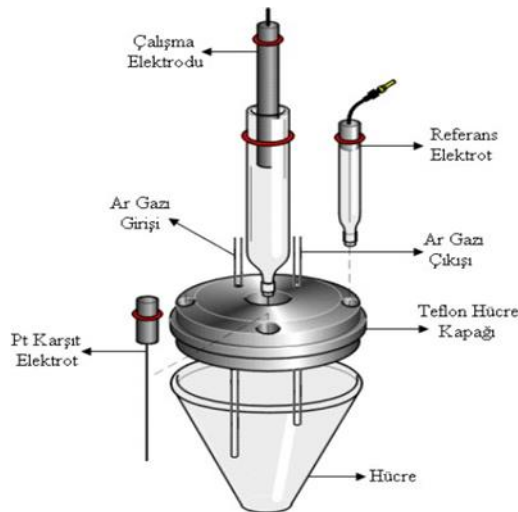
Çözelti hazırlamada ve tüm elektrot temizleme işlemlerinde BANDELİN SONOREX marka sonikatör kullanılmıştır. Kullanacağımız katı madde tartımları 0,1 mg hassasiyete sahip AŞD COMPANY N92 model elektronik terazi ile yapılarak; sulu çözeltiler, Mp Minipure Marka Ultra Saf Su cihazından elde edilen ultra saf su ile hazırlanmıştır.



Şekil 3.1. Voltametri ve impedans deneylerinin gerçekleştirildiği GAMRY Reference 600+ ve Series 750 elektrokimyasal analizörleri ve C3 hücre sistemi.



Şekil 3.2. A&D COMPANY N92 model, 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan elektronik terazi.



Şekil 3.3. Üç elektrotlu hücre düzeneği.

Şekil 3.3’de görülen üç elektrotlu hücre sistemi, analit, analitin konulduğu cam hücre ve analitin içerisine daldırılan; çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır. Ayrıca sistemde, analite daldırılmış kapiler hortum vasıtasıyla analiz öncesi analit içerisinden yaklaşık olarak 10 dakika süre ile Argon gazı geçirilerek negatif bölge çalışmalarında (-700/-800 mV civarında) gerçekleştirilen voltametrik taramalarda özellikle oksijen girişinin engellenmesi sağlanır. Ancak çalışmaların tümü pozitif bölge çalışmaları olduğundan oksijen girişimi oluşmadığı için Argon gazı kullanılmamıştır.

Çizelge 3.1’de, elektrokimyasal analizlerde kullanılan elektrot çeşitleri ve bu elektrotların özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan elektrot türleri.

Elektrot Türü / görevi	Elektrot adı	
Çalışma elektrodu	Camsı karbon (GC) elektrot	BAS marka MF-2012 GC elektrot
	Karbon pasta elektrot (CPE)	BAS marka MF-2010 CPE elektrot
	Pt elektrot	BAS marka MF-2013 Pt elektrot
	Au elektrot	BAS marka MF-2014 Au elektrot
Referans Elektrot	Ag/Ag ⁺ referans elektrot Susuz ortam referans elektrotu	BAS Model MF-2042 marka Ag/Ag ⁺ (10 mM AgNO ₃ in 100 mM NBu ₄ BF ₄) elektrot
	Ag/AgCl referans elektrot Sulu ortam referans elektrotu	BAS Model MF-2063 marka Ag/AgCl/ 3 M KCl elektrot
Karşıt Elektrot	Karşıt elektrot	BAS Model MW-1032 marka platin tel

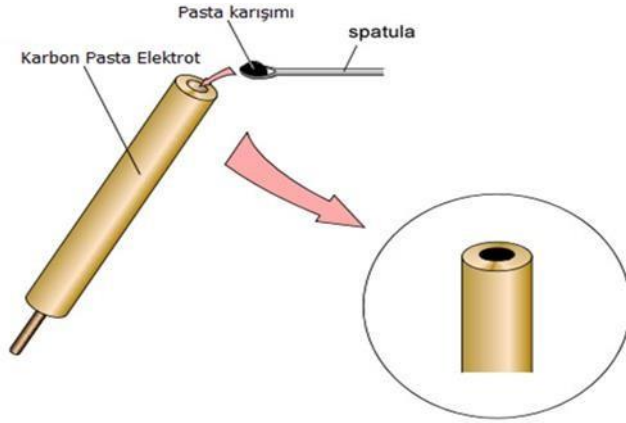
Bu sistemde kullanılan referans elektrot ve karşıt elektrot analiz edilecek analitin ortamına (sulu veya susuz ortam) göre saf su ve asetonitril ile yıkama işleminden sonra yeni bir analiz yapılabilir. Ancak çalışma elektrotları için temizleme aşamaları ayrı ayrı belirtilmiştir.

3.1. GC, Pt, Au Elektrotların Temizlenmesi ve Parlatılması

Elektrokimyasal analizler sonucunda oluşan pik değerlerinin doğruluğu ve güvenilirliği bakımından çalışma elektrot yüzeylerinin temiz olması çok önemlidir. Elektrot yüzeylerinin temizlenmesi ile elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddelerin (organik veya inorganik) uzaklaştırılması sağlanarak elektronun taşınmasını engelleyen engeller giderilmiş olur. Çalışma elektrot yüzeylerinin temizlenmesi için ilk önce 2400 sonra 4000’lik Buehler zımpara kâğıdı kullanılmıştır. Daha sonra yüzeyi zımparalanan elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Bu işlem, alümina tozları üzerinde elektrot saat yönü ve saat yönünün tersi yönde, eşit sayıda dairesel hareketlerle gerçekleşir. Zımpara kâğıdına, 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutlarına sahip olan süspansiyon halindeki alümina tozları sırasıyla ilave edilir. 3 farklı boyutta kullanılan her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işlemleri sonrası toz taneciklerinin birbirine karışmaması için çalışma elektrot yüzeyi saf suyla yıkanır. Bu işlemlerden sonra elektrot yüzeyinden alümina süspansiyonunu uzaklaştırabilmek için elektrota saf suda 10 dakika sonikasyon işlemi ve daha sonra asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemi uygulanır. Bu parlatma

aşamaları sayesinde elektrot yüzeyini temizlemiş olup yeni analizlerde kullanıma elverişli elektrot elde edilmiş olur.

3.2. CPE Hazırlanması, Parlatılması ve Temizlenmesi



Şekil 3.4. Karbon pasta elektrot hazırlanması

Karbon pasta elektrotlar elektrotun yapısını oluşturan grafit tozunun herhangi bir çözücüyle çözünmemesi ve dağılmaması için mineral yağ ile homojen olarak karışması sağlanarak çamur hale getirilmesi sağlanır. Bu hazırlanan harç Şekil 3.4'te gösterildiği gibi içi boş silindirik elektrotların içerisine doldurulup düz, tam dolu ve imphole boşluk kalmayacak şekilde sıkıştırılmış bir yüzey elde edebilmek için temiz bir kağıt yüzeyinin üzerinde dairesel hareketlerle sürtülerek karbon pasta elektrot hazırlanmış olur. Bu elektrotların karbon kaynağı grafit tozundan sağlanır. Karbon pasta elektrotunun harç malzemesinde modifiye edici maddeler (analiz maddesi, grafit vb.) olabilir. Ancak çalışmalarımızda kullandığımız karbon pasta elektrotun harç karışımına modifiye edici madde ilavesi yapılmamıştır. Karbon pasta elektrotu bu işlemler ile hazırlanarak çalışmalarda kullanılmıştır.

3.3. Yapılan Çalışmalar İçin Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

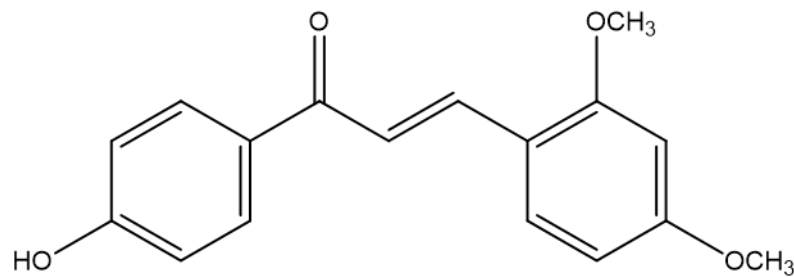
Elektrokimyasal teknikler için yaptığımız çalışmalarda kullanılan çözeltiler ve hazırlama koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çözeltiler günlük olarak hazırlanıp tüm analizler oda koşullarında (25 ± 1 °C) yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Kullanılan çözeltiler ve hazırlanma koşulları.

Madde	Konsantrasyon	Çözelti Hacmi (mL)	Alınan Miktar	Çözücü
NBu ₄ BF ₄	100 mM	1000	32.927 g	CH ₃ CN
KCl	100 mM	500	3.727 g	Su
K ₃ Fe(CN) ₆	1 mM	50	0.0165 g	100 mM H ₂ SO ₄
K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆ [†]	1 mM	50	0.0165 g 0.0211 g [†]	100 mM KCl
Ferrosen	1 mM	50	0.0164 g	100 mM NBu ₄ BF ₄ / CH ₃ CN
DMPHP	1 mM	25	0.0071 g	100 mM NBu ₄ BF ₄

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışmalarda kullanılan ve DMPHP olarak kısaltılan yeni sentezlenmiş polifenolik türün (3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on) molekül yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir.

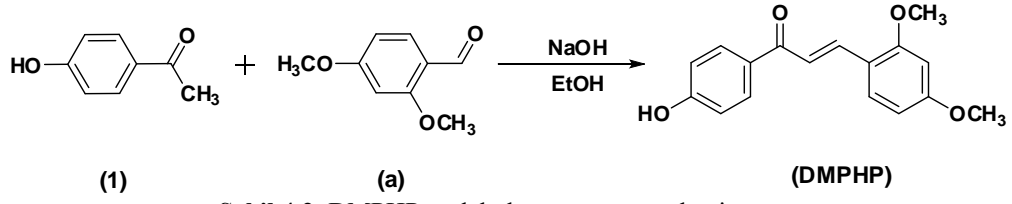


Şekil 4.1. DMPHP'nin molekül yapısı.

Madde, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiş, yapı aydınlatmaları FT-IR ve NMR teknikleri ile yapılmış ve tarafımıza verilmiştir.

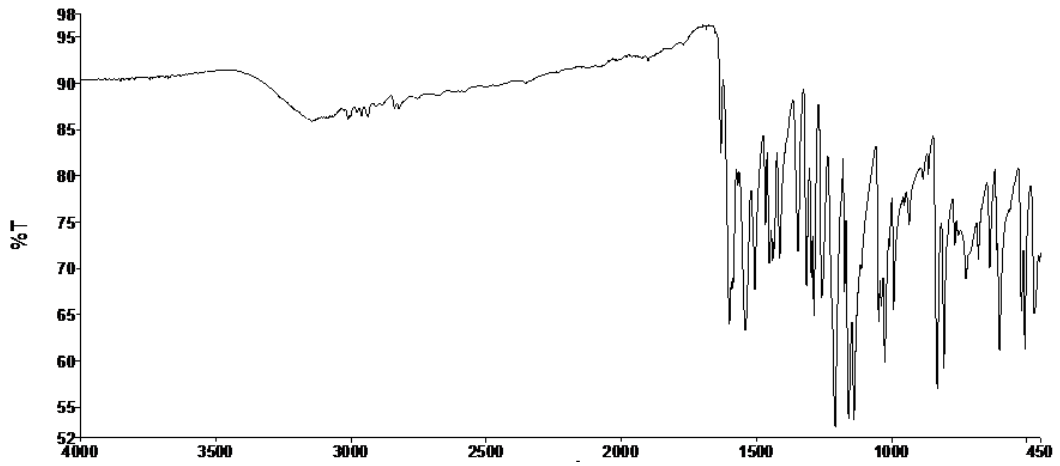
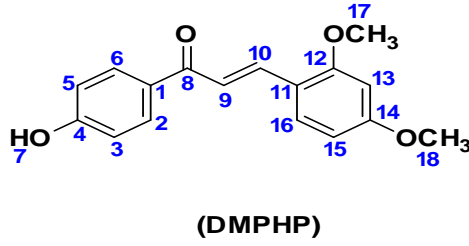
4.1. 3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)-prop-2-en-1-on (DMPHP) Bileşiğinin Sentezi

İçerisinde 80 mL etil alkol bulunan 250 mL’lik tek boyunlu reaksiyon balonuna, 22 mmol 4'-hidroksiasetofenon (**1**) ilave edildi ve ardından %40’lık NaOH çözeltisinden yaklaşık 15 mL karışıma ilave edilerek 30 dk karıştırıldı. Üzerine 22.37 mmol 2,4-dimetoksibenzaldehyt (**a**) ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce tabaka ile takip edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonun tamamlanması için gereken süre yaklaşık 12 saattir. Reaksiyon durdurulduktan sonra etilalkolün bir kısmı buharlaştırıldı ve 500 mL’lik suda çöktürüldü, karışımın pH’ı 2 Molar’lık HCl çözeltisi ile 4-5 arasına getirildiğinde çökme tam olarak gözlemlendi. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve ılık su ile bolca yıkandı. %83 verimle madde elde edildi. Mol kütlesi ($C_{17}H_{16}O_4$) 284.31 g/mol (Funiss ve ark., 2004; Chimenti ve ark., 2004; Doğan ve ark., 2020).

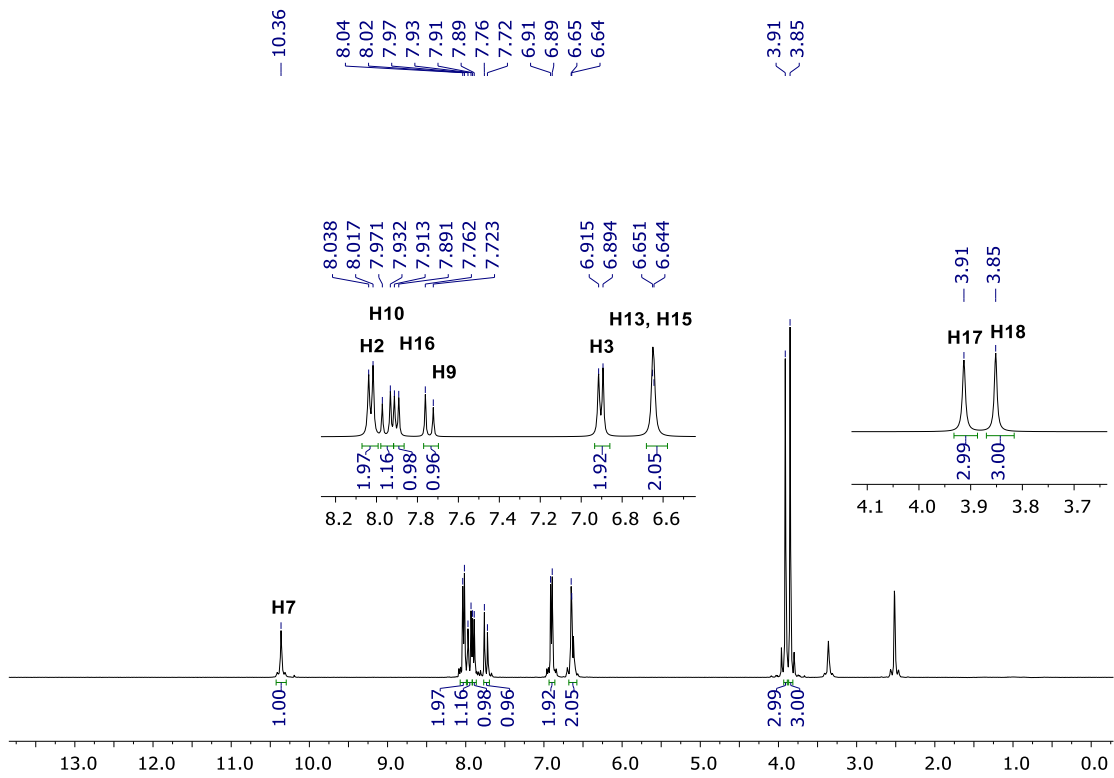


Şekil 4.2. DMPHP molekülünün sentez mekanizması.

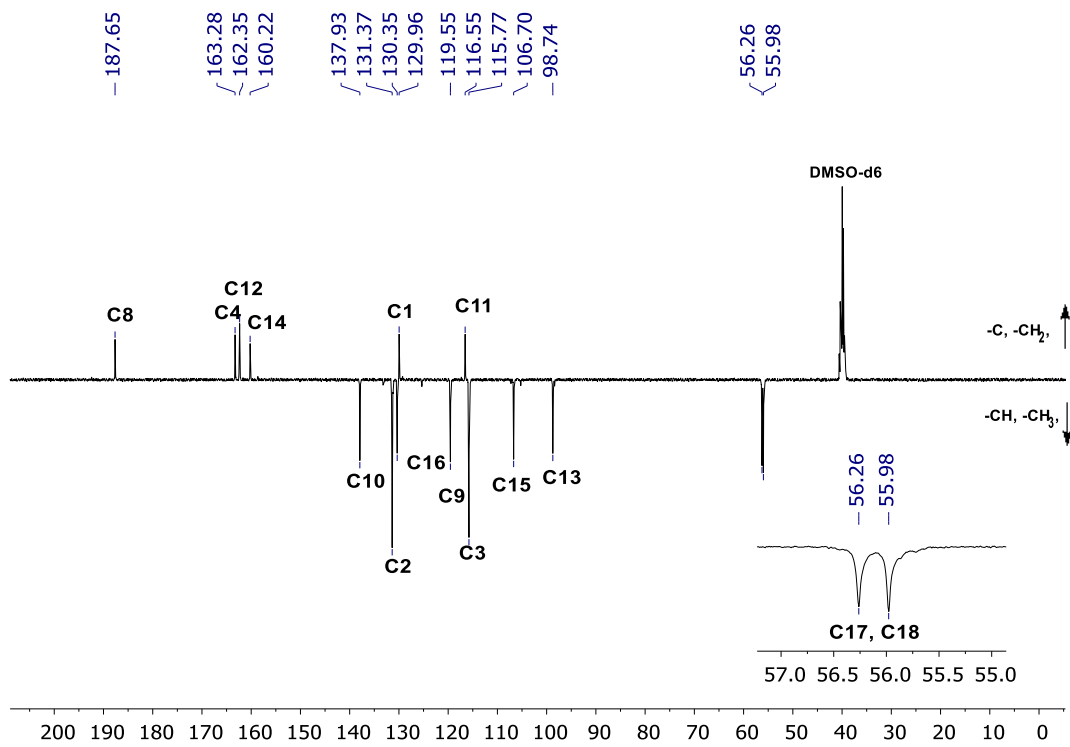
4.2. 3-(2,4-Dimetoksifenil)-1-(4-hidroksifenil)-prop-2-en-1-on (DMPHP) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 4.3. DMPHP bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).



Şekil 4.4. DMPHP bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6).



Şekil 4.5. DMPHP bileşiğinin $^{13}\text{C-APT}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6).

Çizelge 4.1 DMPHP bileşiğinin karakterizasyon sonuçları.

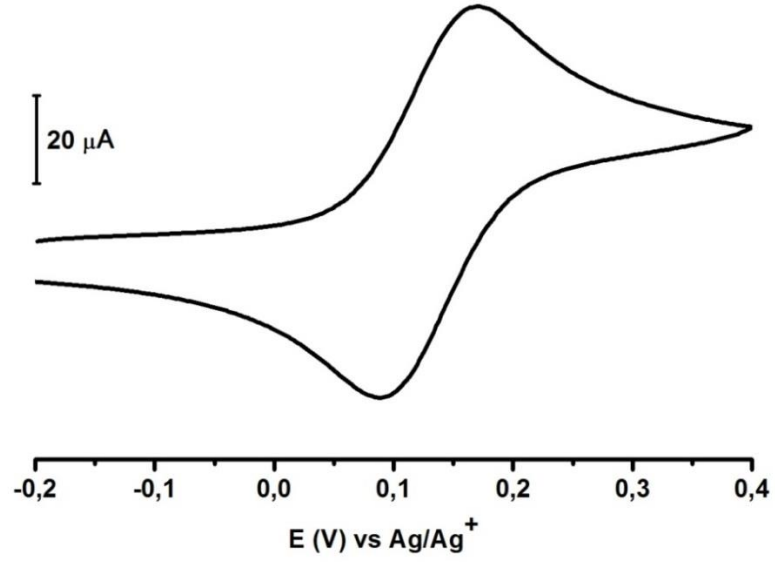
FT-IR (cm ⁻¹)		¹³ C –APT NMR (ppm)	¹ H-NMR (ppm)
νOH 3144	νC-H(Alifatik) 2835, 2934	129.96 C ¹ , 162.35 C ¹² 131.37 C ^{2,6} , 098.74 C ¹³	3.85 (3H, s, H ¹⁸), 3.91 (3H, s, H ¹⁷),
νC-H(Aromatik) 3005, 3013	νC=C 1506, 1541, 1569, 1590, 1600 νC=O 1645	115.77 C ^{3,5} , 160.22 C ¹⁴ 163.28 C ⁴ , 106.70 C ¹⁵ 187.65 C ⁸ , 130.35 C ¹⁶ 119.55 C ⁹ , 056.26 C ¹⁷ 137.93 C ¹⁰ , 055.98 C ¹⁸ 116.55 C ¹¹	6.64-6.65 (2H, m, H ¹³ , H ¹⁵), 6.89-6.91 (2H, d, J=8.4 Hz, H ³), 7.72-7.76 (1H, d, J=15.6 Hz, H ⁹), 7.89-7.91 (1H, d, J=8.8 Hz, H ¹⁶), 7.93-7.97 (1H, d, J=15.6 Hz, H ¹⁰), 8.02-8.05 (2H, d, J=8.4 Hz, H ²), 10.36 (1H, s, H ⁷)
		DMSO-d₆ ¹³C –APT : 39 ppm ¹H-NMR : 2.51 ve 3.36 ppm	

DMPHP bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik pikler Çizelge 4.1’de verilmiştir. 2,4-Dimetoksibenzaldehit’e ait aldehit karbonili (C=O) gerilme titreşimi DMPHP bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir. Ayrıca olefin titreşimleri (C=C) 1600 cm⁻¹’de yeni bir pik olarak oluştuğu görülmektedir. DMPHP Bileşiğinin yapıdaki C=O gerilme titreşimi 1645 cm⁻¹’de görülmektedir.

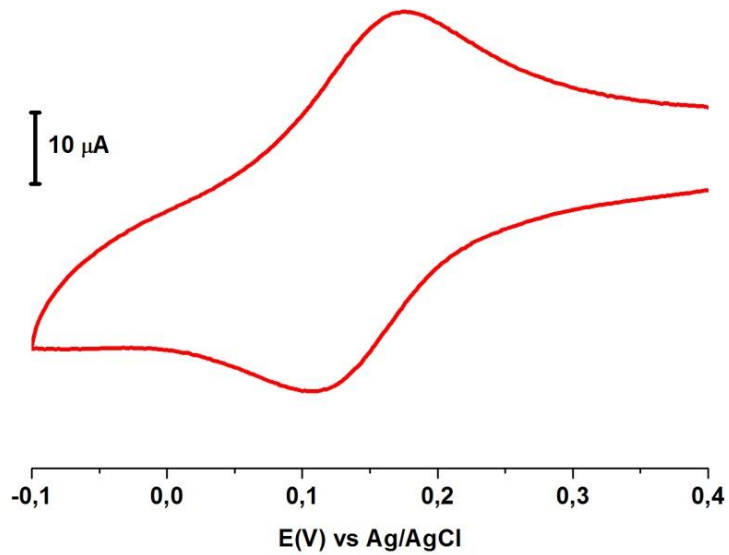
DMPHP bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda yapısın olan -OH protonlarının (10.36 (1H, s, H⁷)), olefin protonlarının (7.72-7.76 (1H, d, J=15.6 Hz, H⁹), 7.93-7.97 (1H, d, J=15.6 Hz, H¹⁰) ve metoksi protonlarının (3.91 (3H, s, H¹⁷) ve 3.85 (3H, s, H¹⁸)), varlığı ve integral yüksekliklerinin yapı ile uyumlu olması yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 2,4-dimetoksibenzaldehit’e ait aldehit protonunda spektrumda gözlenmemiştir.

DMPHP bileşiğinin yapısında sadece primer, tersiyer ve kuarterner (-CH, -CH₃ ve -C) karbon atomlarının olması ¹³C-APT NMR spektrumunun alınması yapı karakterizasyonunu kolaylaştırmıştır. ¹³C-APT NMR spektrumu yapıdaki primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner karbonların kolaylıkla belirlenmesinde ve bileşiğin desteklenmesinde önemlidir. DMPHP bileşiğinin ¹³C-APT NMR spektrumu incelendiğinde yapıya ait C=O karbonunun (187.65 C⁸), olefin karbonlarının (119.55 C⁹, 137.93 C¹⁰), metoksi karbonlarının (56.26 C¹⁷ ve 55.98 C¹⁸), -OH grubunun bağlı olduğu ipso karbonunun (163.28 C⁴) ve yapıdaki aromatik karbonlarının varlığı yapının oluştuğunun göstergesidir. DMPHP bileşiğinin yapısındaki 2 ile 6 ve 3 ile 5 numaralı karbonlar eşdeğer ve simetrik olduğundan karbon NMR spektrumunda 17 karbon yerine 15 adet karbon piki görülmektedir.

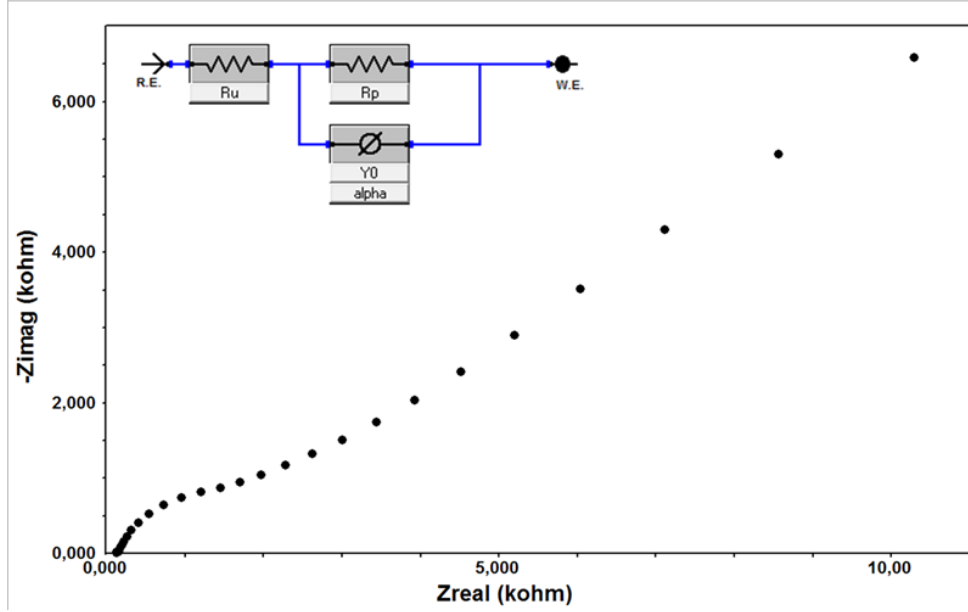
4.3. DMPHP Molekülünün GC Elektrot Yüzeyine Modifikasyon ve Karakterizasyon İşlemleri



Şekil 4.6. Çıplak GC yüzeyi için fcn testi, -200/+400 mV potansiyel. aralığında ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında.



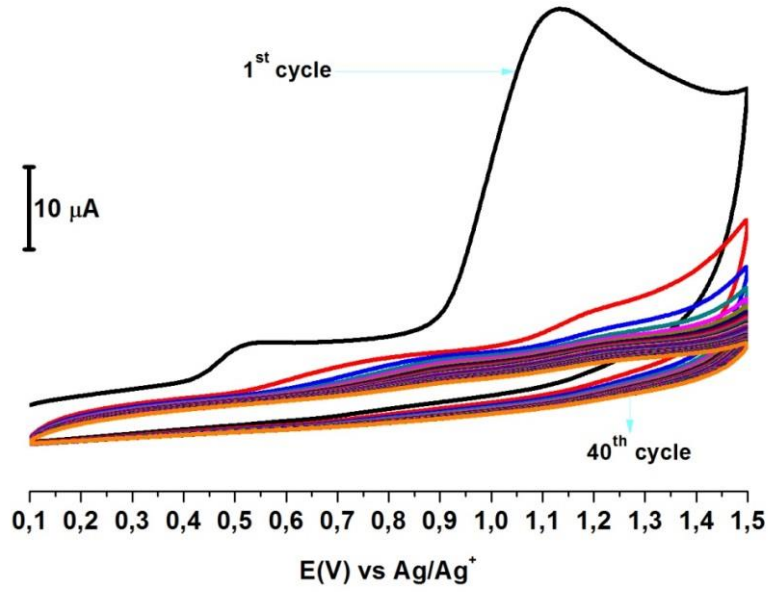
Şekil 4.7. Çıplak GC yüzeyi için HCF testi, +400/-100 mV poansiyel aralığında ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında.



Şekil 4.8. Çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi.

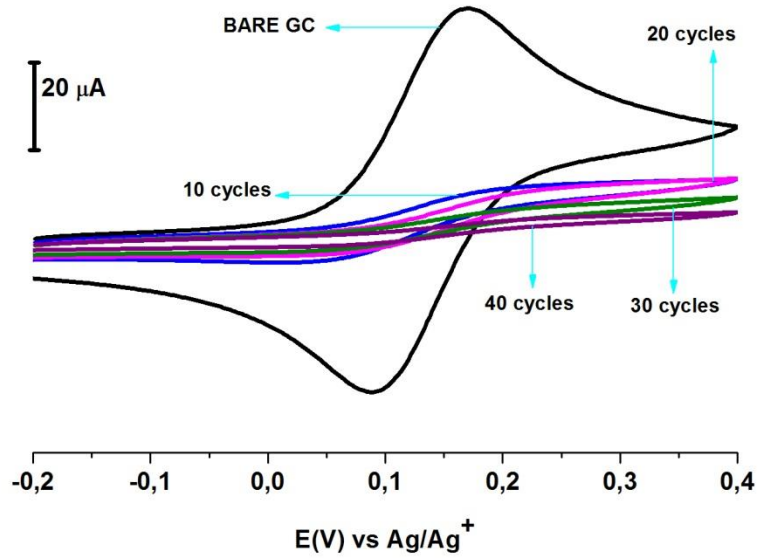
Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 çalışmalara başlamadan önce kullanılan elektrotların çalışmaya uygun olup olmadığını kontrol etmek için yapılmıştır. Burada, susuz ortamda fcn redoks prob ile, sulu ortamda hcf redoks prob ile yapılan CV çalışmalarının ve yine sulu ortamda hcf II/III redoks prob karışımı ile yapılan eis çalışmalarının uyumlu olması önemlidir. Bu çalışmalar sonrası modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerine geçilebilir.

Bu amaçla 100 mM 100 mM NBU_4BF_4 içerisinde hazırlanmış olan DMPHP çözeltisi ile susuz ortamda +100 mV ile +1500 mV potansiyel aralığında 40 döngülü olarak 100 mV s^{-1} tarama hızında modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon voltamogramı Şekil 4.9’ da verilmiştir. Aslında modifikasyonun daha erken döngülerde gerçekleştiği görülmektedir ancak elektrot yüzeyinde pin hole adı verilen küçük boşlukların kalmaması için daha fazla döngü sayısı kullanılmıştır. Bu işlemin gerçekte ne denli önemli olduğu modifikasyon sonrası yapılan yüzey karakterizasyon işlemlerinden açıkça anlaşılmaktadır. 40 döngü ile yapılan modifikasyon işlemi sonrası elektrot yüzeyinin DMPHP molekülü ile tamamen kaplandığı anlaşılmaktadır. Aşağıda sırasıyla modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerine ait voltamogramlar ve EIS sonucu verilmiştir.

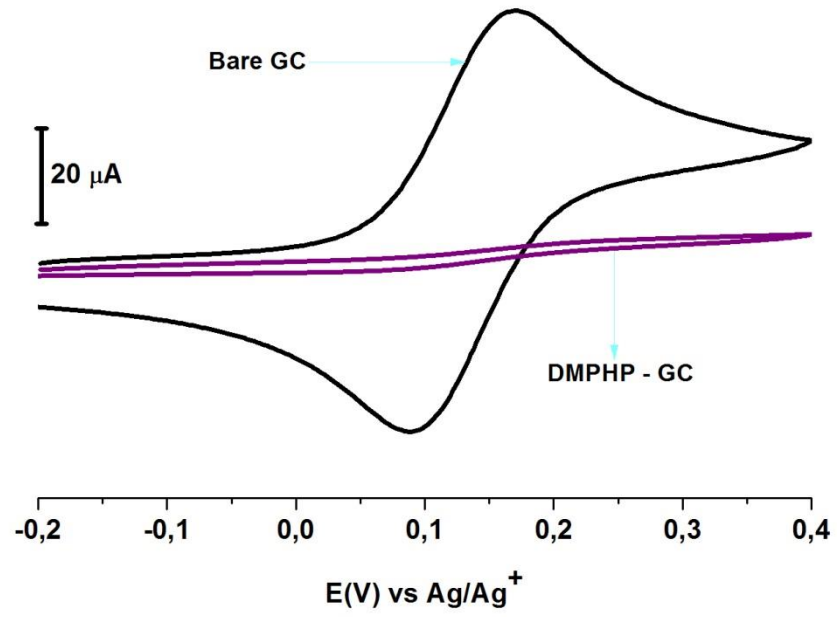


Şekil 4.9. DMPHP molekülünün GC elektrot yüzeyine +100/+1500 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında, 40 döngülü CV voltamogramı.

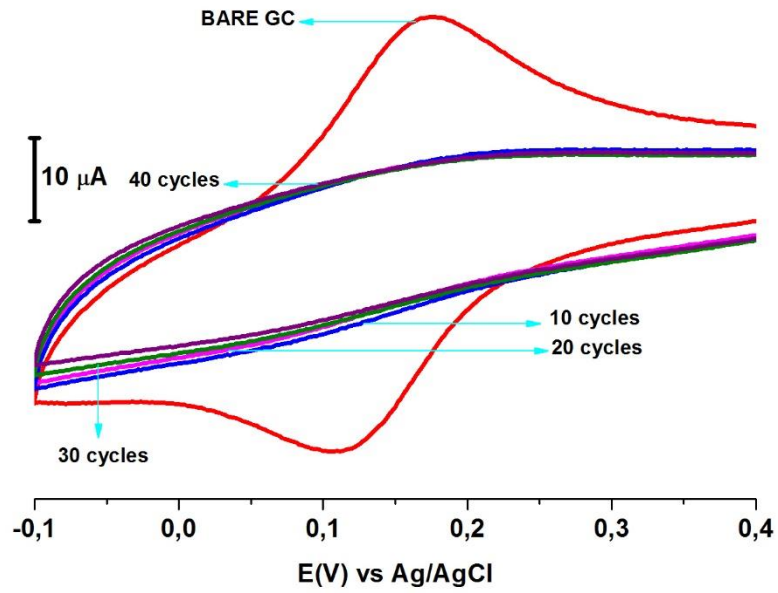
*DMPHP çözeltisi $100 \text{ mM NBu}_4\text{BF}_4$ (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



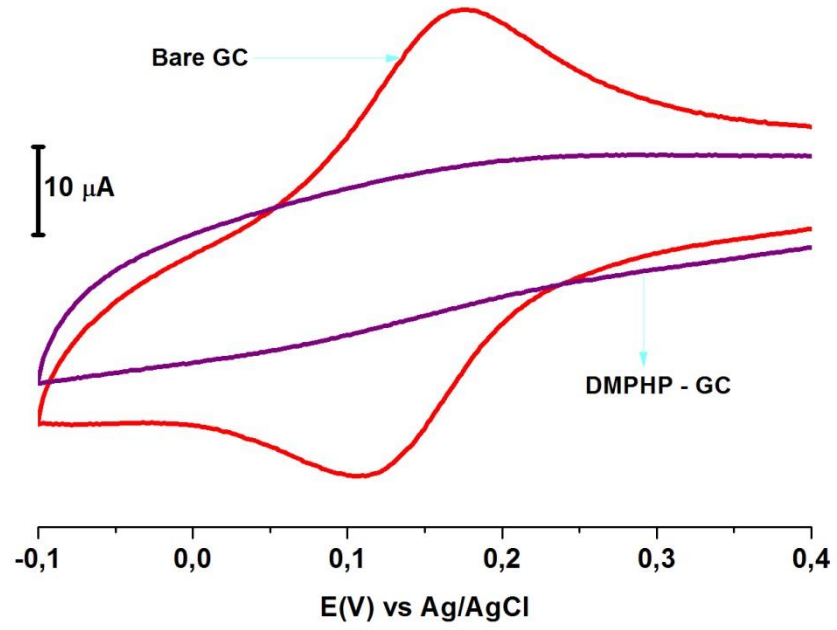
Şekil 4.10. GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcv testi, $-200/+400 \text{ mV}$ potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları.



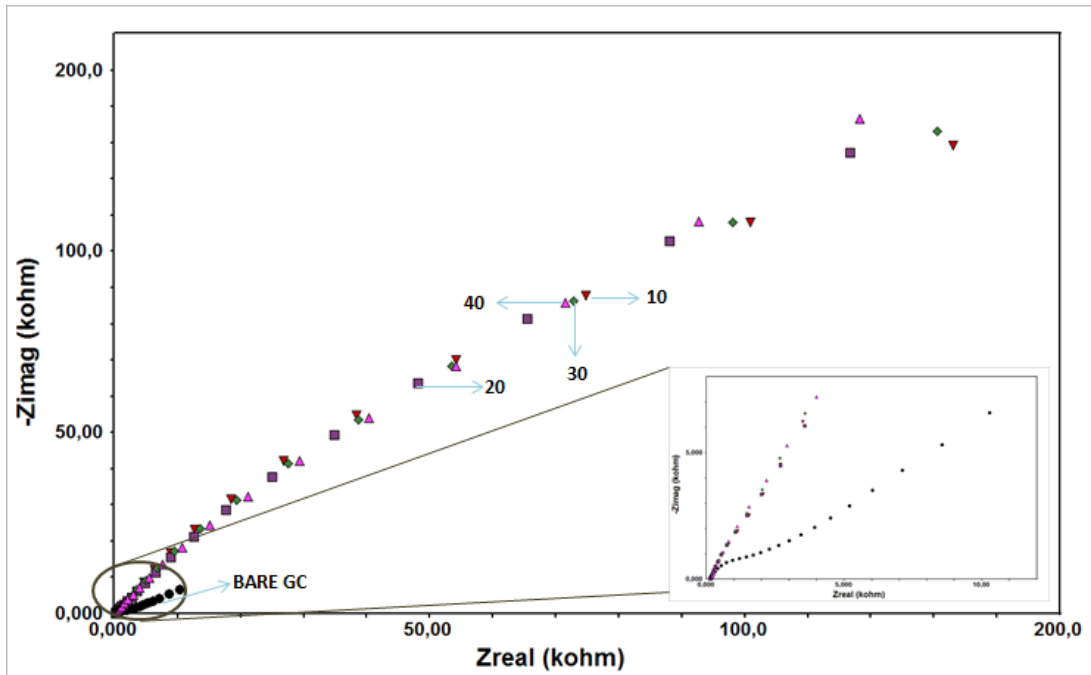
Şekil 4.11. DMPHP modifiye GC elektrot ile -200/+400 mV potansiyel aralığında fcn testi.



Şekil 4.12. GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası HCF(III) testi, +400 /-100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları.

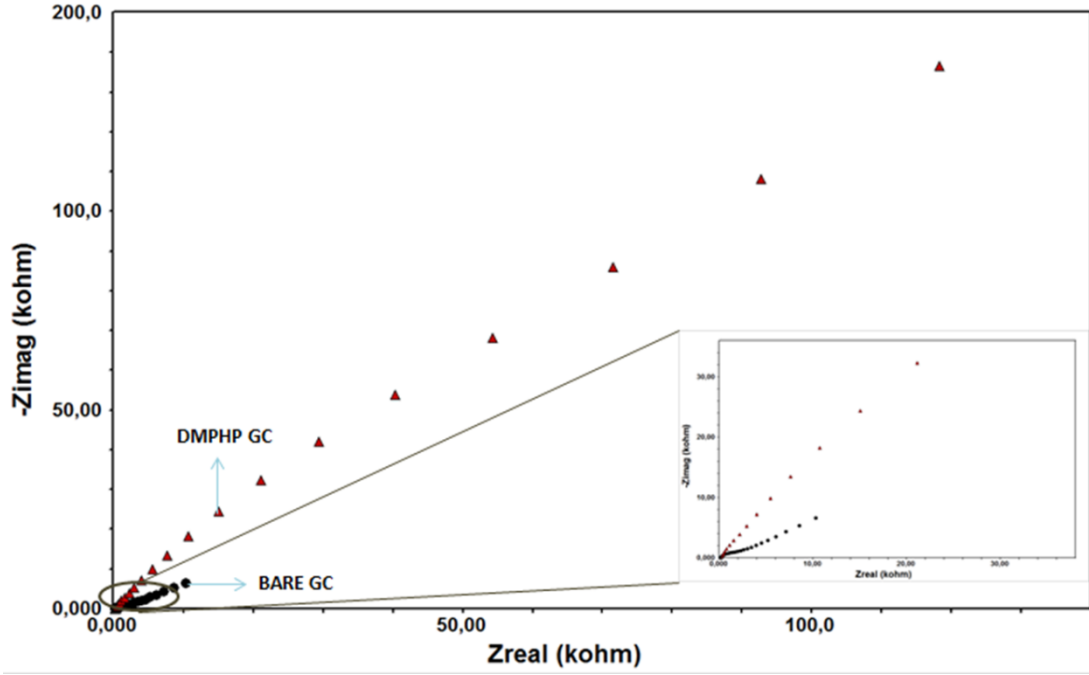


Şekil 4.13. DMPHP modifiye GC elektrot ile +400/-100 mV potansiyel aralığında hcf testi.



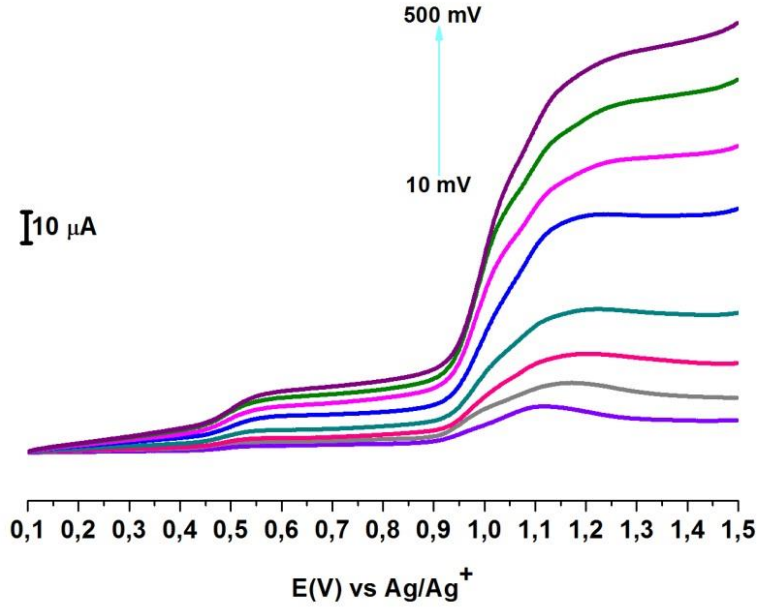
Şekil 4.14. GC elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).

*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.

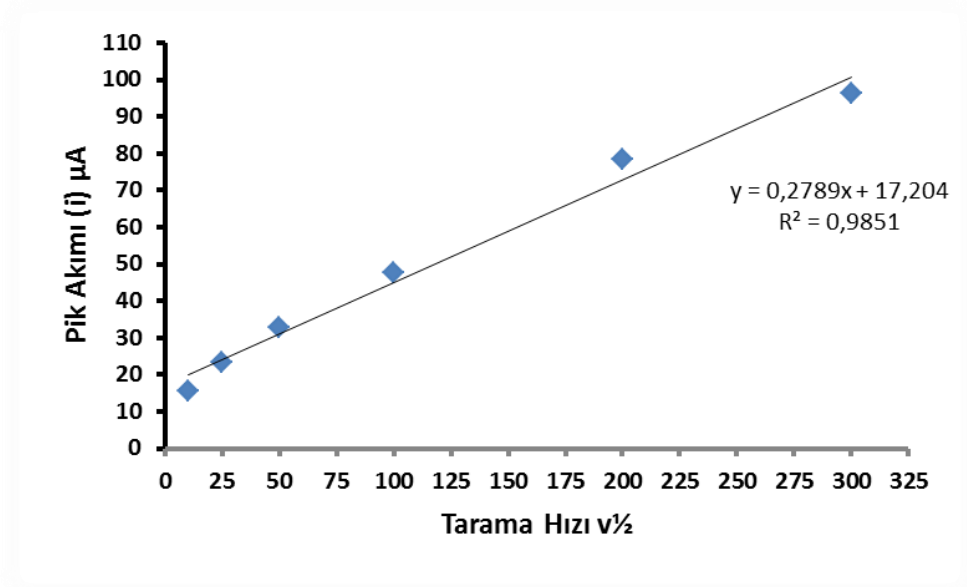


Şekil 4.15. GC elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile çakıştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).

Elektroanalitik çalışmalarda modifiye edici olarak kullanılan türlerin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaşması istenir ki bu çalışmada da DMPHP molekülünün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaşıp ulaşmadığı LSV tekniği ile incelenmiş elde edilen pik akımı değerleri Randles-Sevcik eşitliğine dayanılarak tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiş ve doğrusal olan grafik sayesinde molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaştığına karar verilmiştir.



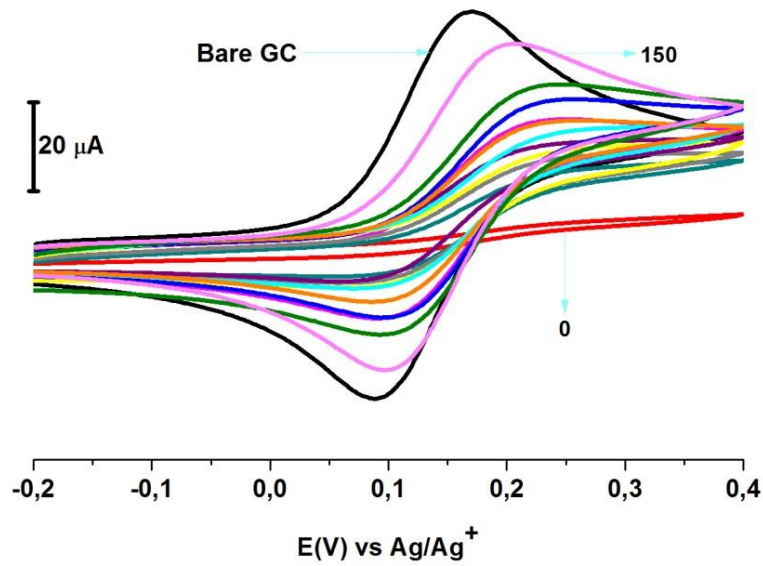
Şekil 4.16. 1 mM DMPHP çözeltisinin GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV s^{-1} tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların çakıştırılmış görüntüleri.



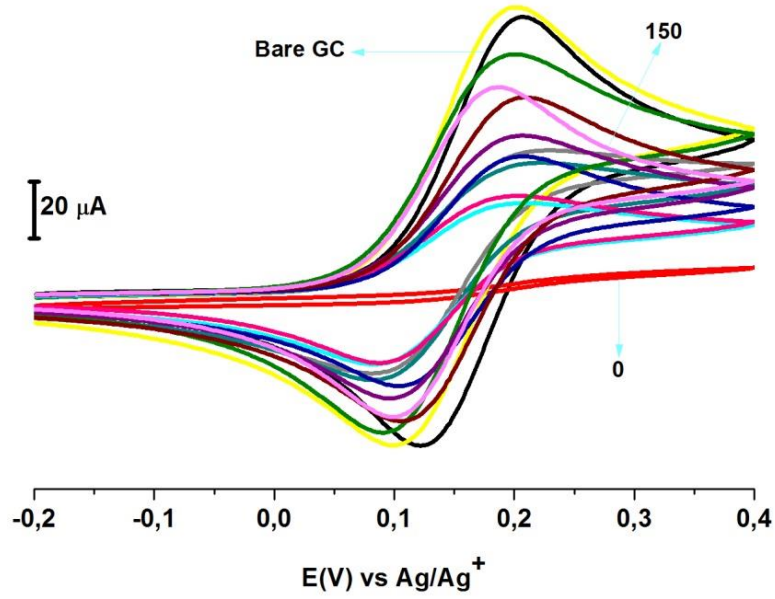
Şekil 4.17. DMPHP'ün LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen $i_p-v^{1/2}$ grafiği.

4.3.1. DMPHP Molekülünün GC Elektrot Yüzeyindeki Kararlılık Çalışmaları

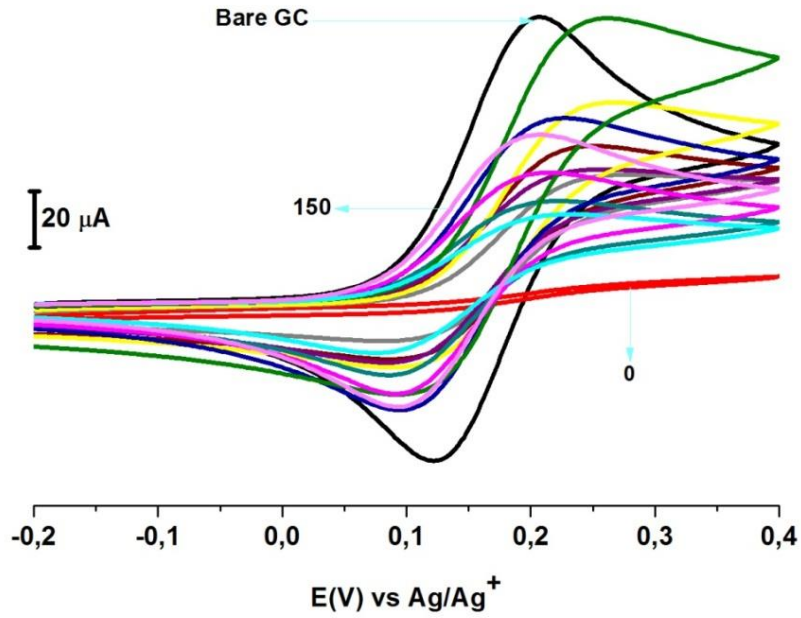
Elektroanalitik çalışmalarda modifiye edici türün elektrot yüzeyinde kalabilme yani kararlı davranma performansı da son derece önemlidir. Bu amaçla modifiye edilen elektrotlar, hava, su, asetonitril ortamlarında ayrıca su-sonikatör ve asetonitrilsonikatör ortamlarında bekletilmiştir. Hem susuz ortamda fcn redoks prob kullanılarak hem de sulu ortamda eis tekniği kullanılarak yapılan kararlılık çalışmalarının sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Özellikle impedans çalışmalarından elektrot yüzeyinin sulu ortamda istenilen süre için kararlı olduğu anlaşılmıştır. Burada fcn ile yapılan kararlılık çalışmalarında uygulanan yüksek potansiyel nedeni ile elektrot yüzeylerinde deformasyon oluşabileceğini ihmal etmemek gerekir ki EIS ile yapılan çalışmalarda böyle bir durum söz konusu değildir.



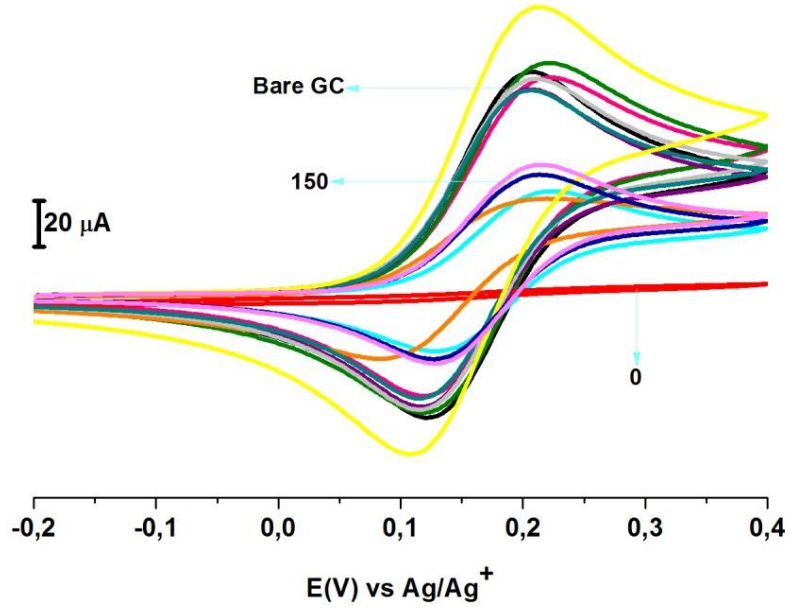
Şekil 4.18. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.



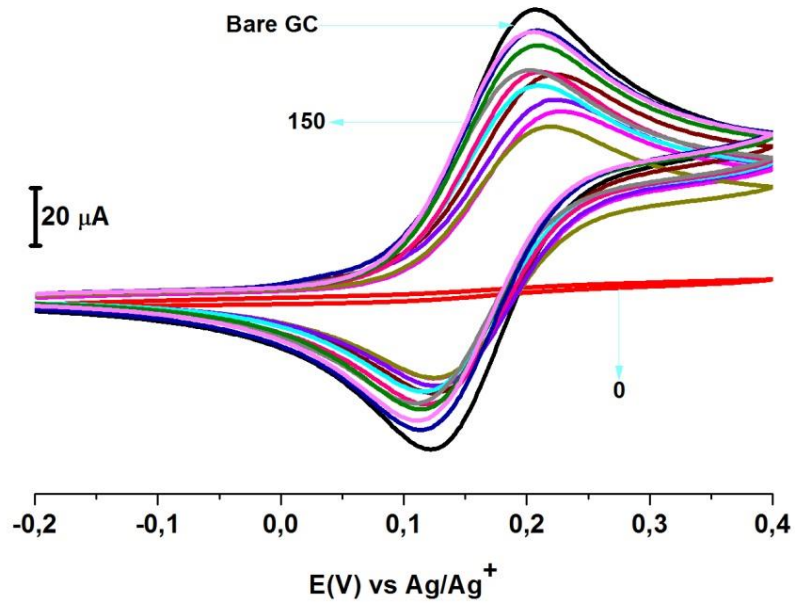
Şekil 4.19. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.



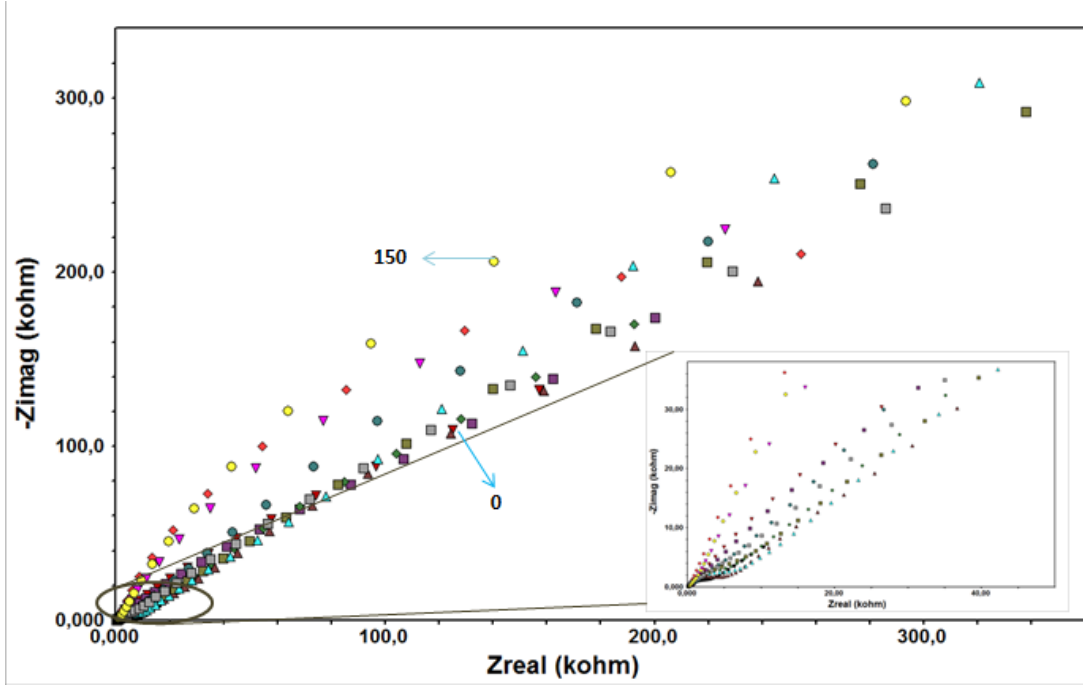
Şekil 4.20. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.



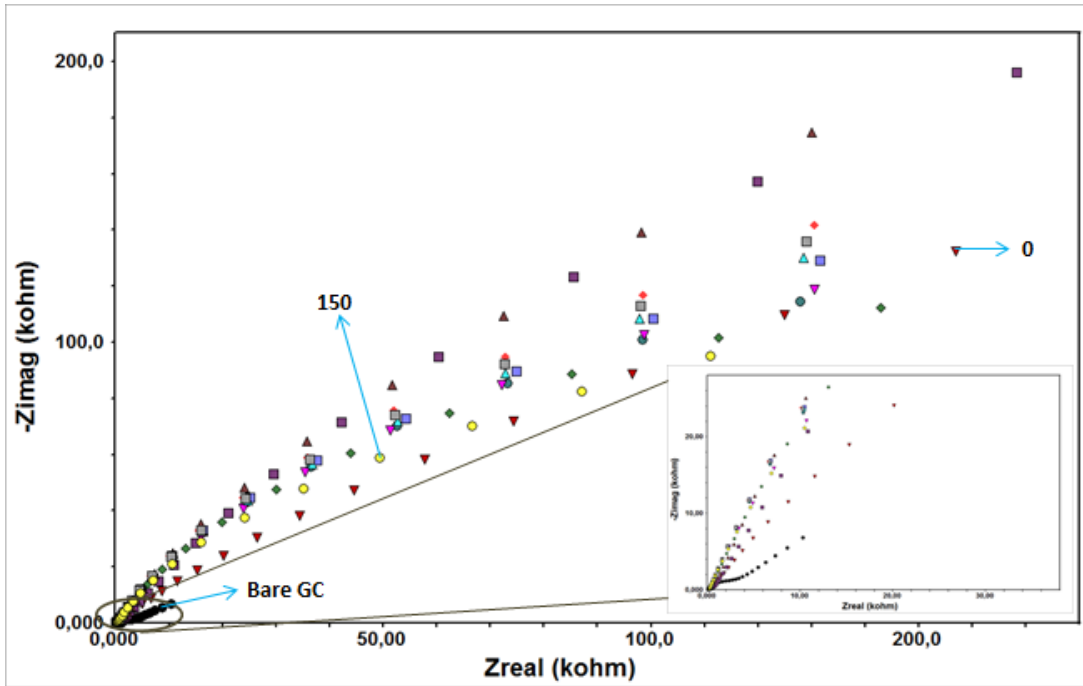
Şekil 4.21. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.



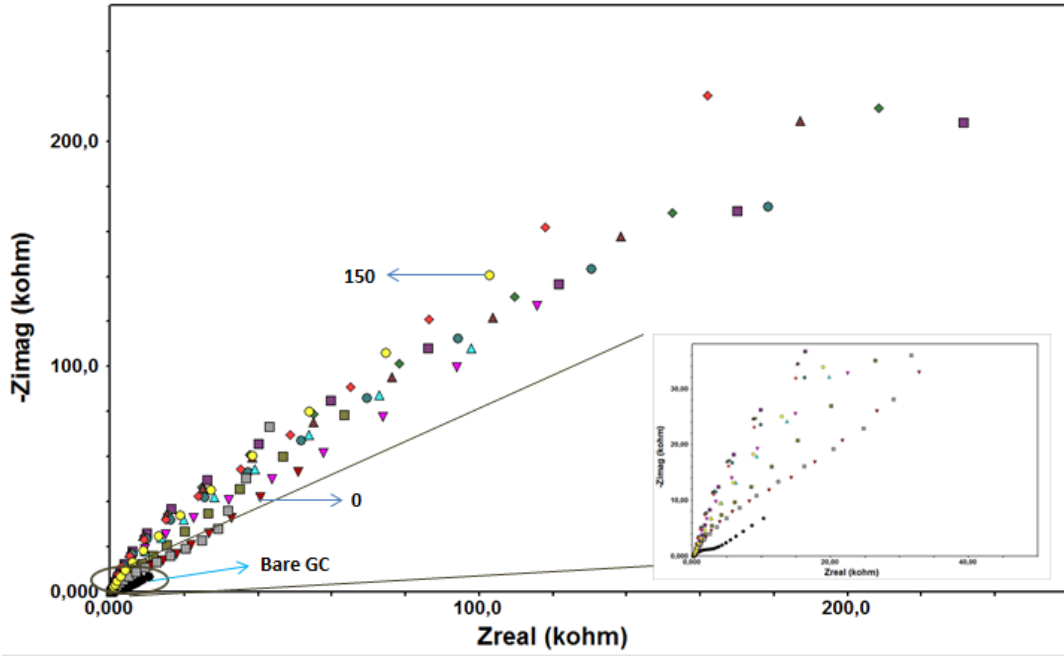
Şekil 4.22. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan ferrosen voltamogramlarının çıplak GC yüzeyi için alınan ferrosen voltamogramı ile karşılaştırılmış görüntüleri.



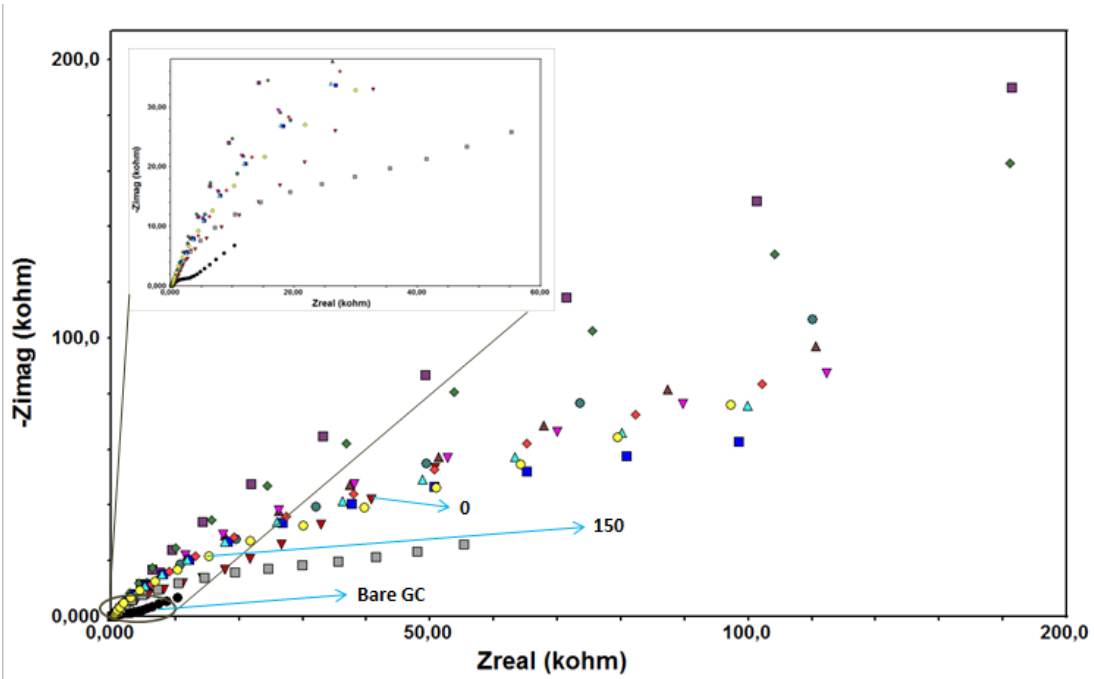
Şekil 4.23. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika hava ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.



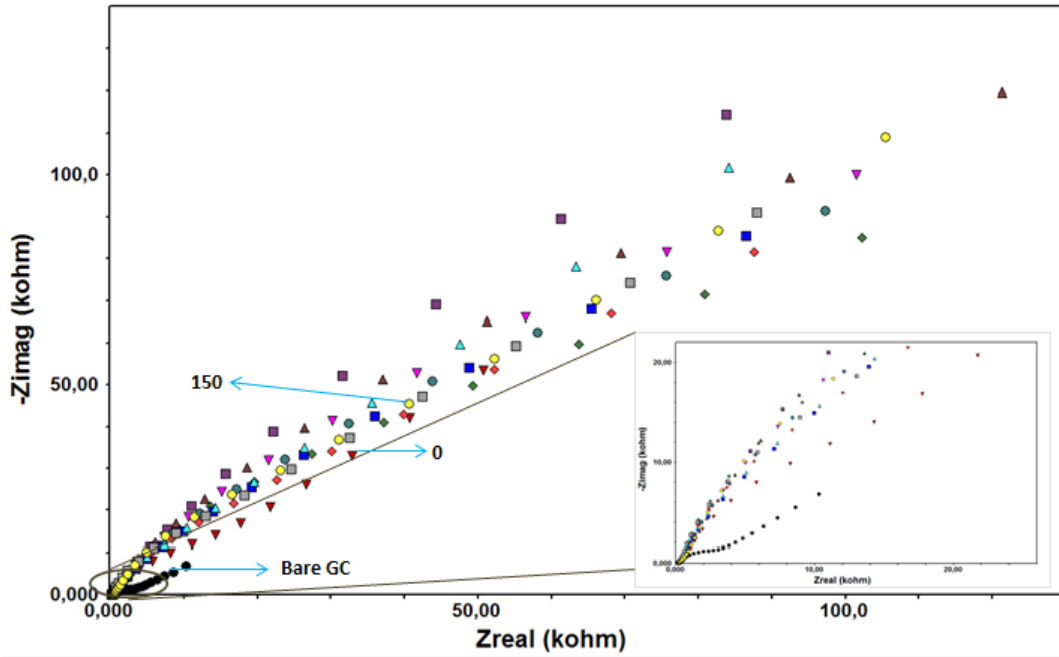
Şekil 4.24. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.



Şekil 4.25. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında bekletilmesi sonrası alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.



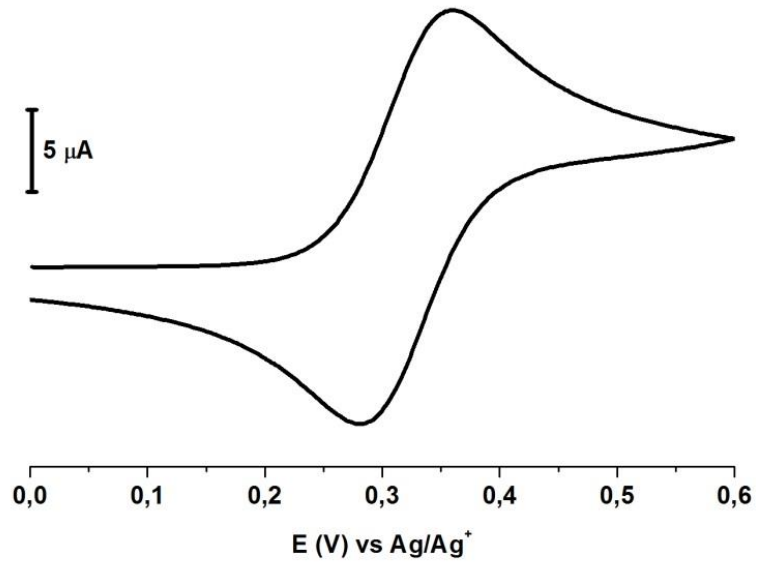
Şekil 4.26. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika su ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.



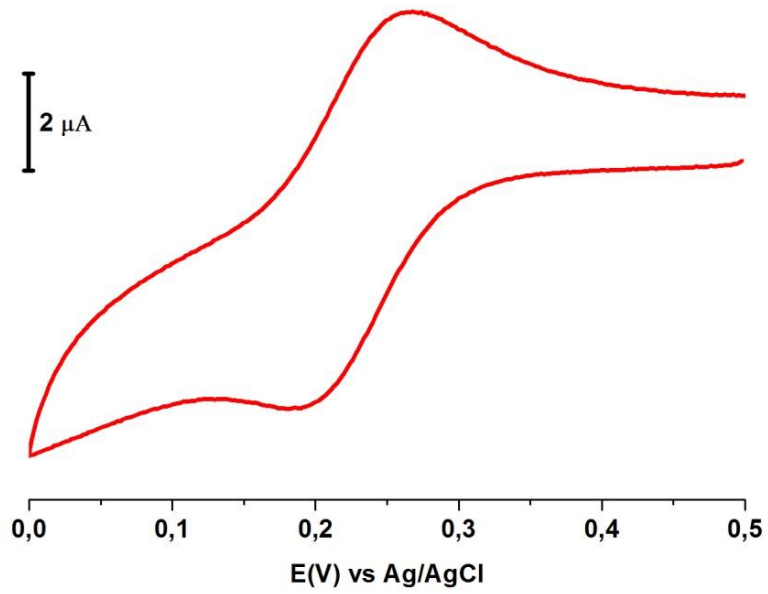
Şekil 4.27. GC yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası modifiye elektrotun 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 ve 150 dakika CH_3CN ortamında sonikasyona tabi tutulması sonrasında alınan Nyquist eğrilerinin çıplak GC yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüleri.

4.4. DMPHP Molekülünün Pt Elektrot Yüzeyine Modifikasyon ve Karakterizasyon İşlemleri

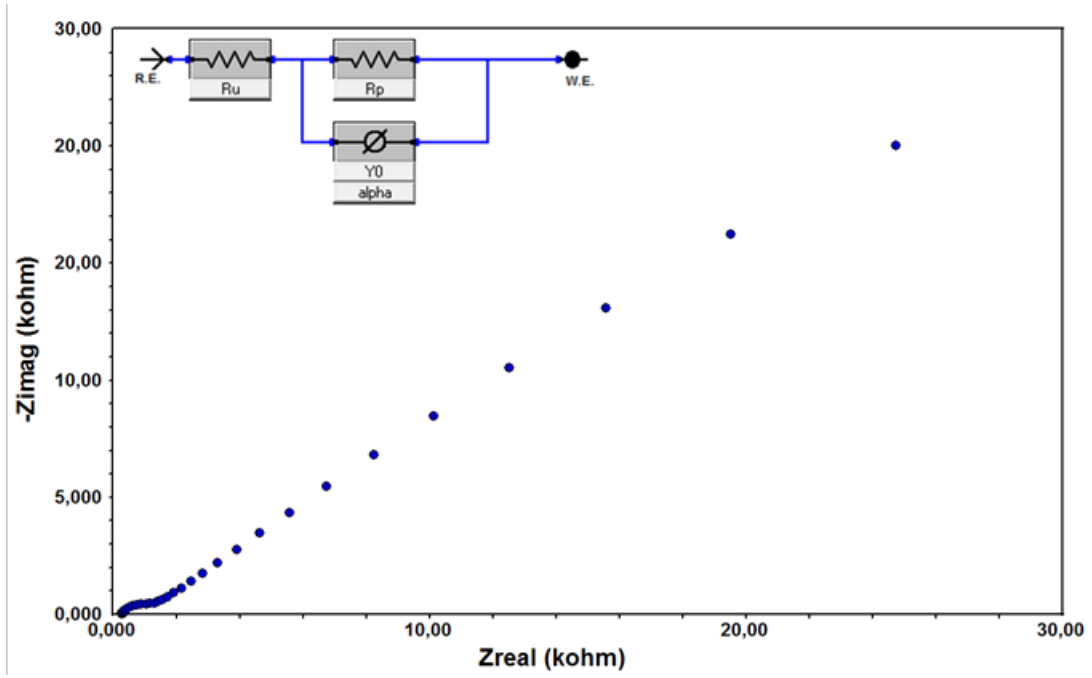
GC yüzeyinde gerçekleştirilen çalışmalar sonrası benzer çalışmalar diğer bir katı elektrot olan ve yine elektroanalitik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan Pt çalışma elektrot yüzeyinde de gerçekleştirilmiştir. Yine tıpkı GC ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi burada da öncelikle elektrot performansları kontrol edilmiş ardından modifikasyon ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve sonrasında molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü ulaşım ulaşmadığını anlamak için tarama hızı çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda ilgili grafiklerle verilmiştir.



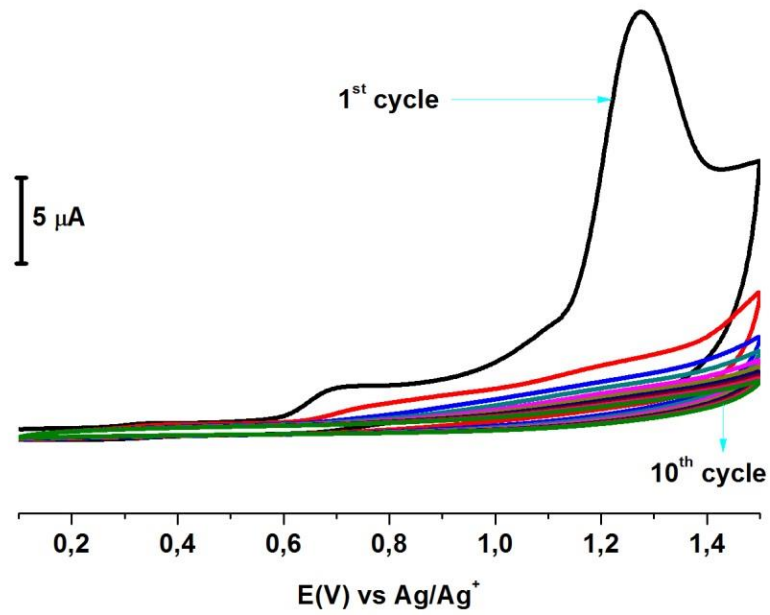
Şekil 4.28. Çıplak Pt yüzeyi için fcn testi, 0,00/+600 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.



Şekil 4.29. Çıplak Pt yüzeyi için fcn testi, +500/0,00 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

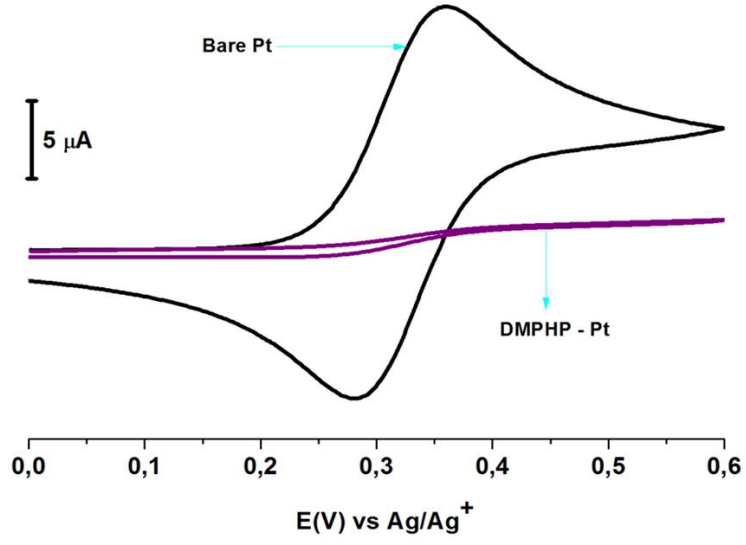


Şekil 4.30. Çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi.

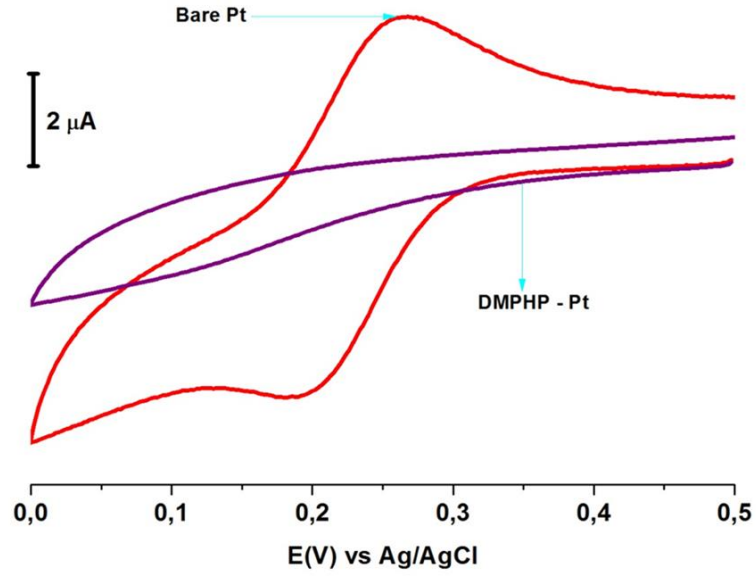


Şekil 4.31. DMPHP molekülünün Pt elektrot yüzeyine +100/+1500 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında, 10 döngülü CV voltamogramı.

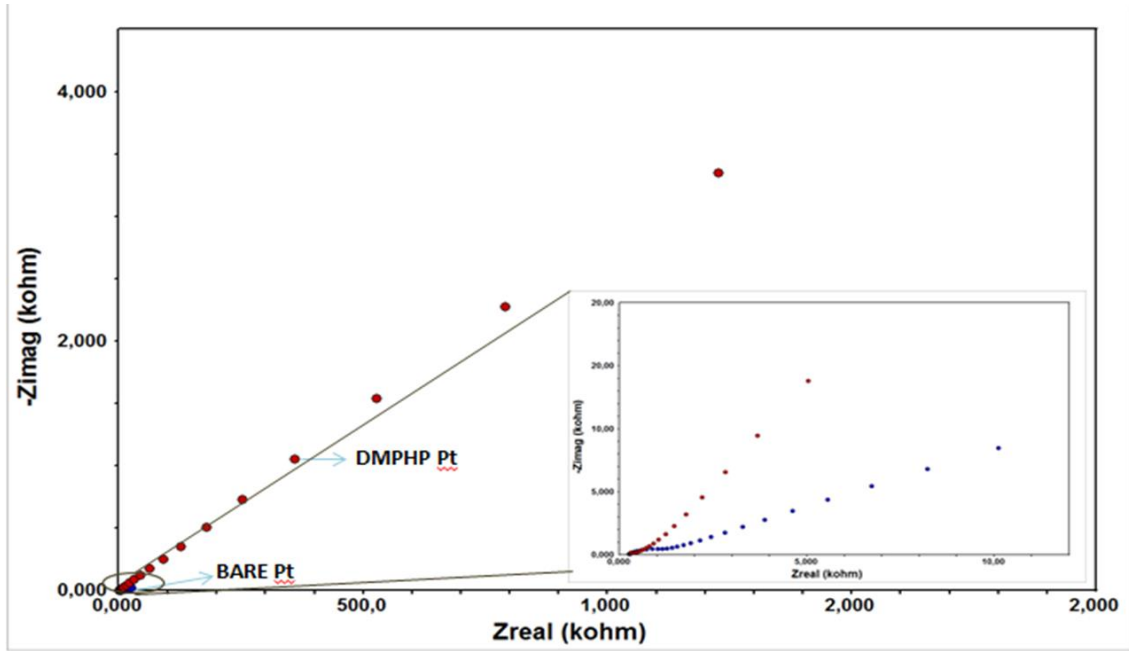
*DMPHP çözeltisi $100 \text{ mM NBu}_4\text{BF}_4$ (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



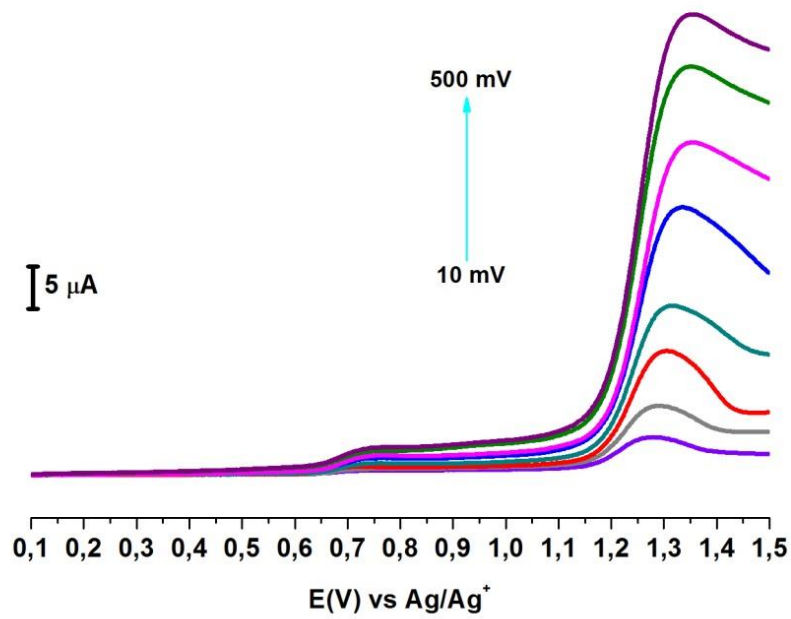
Şekil 4.32. DMPHP modifiye Pt elektrot ile 0,00/+600 mV potansiyel aralığında fcn testi.



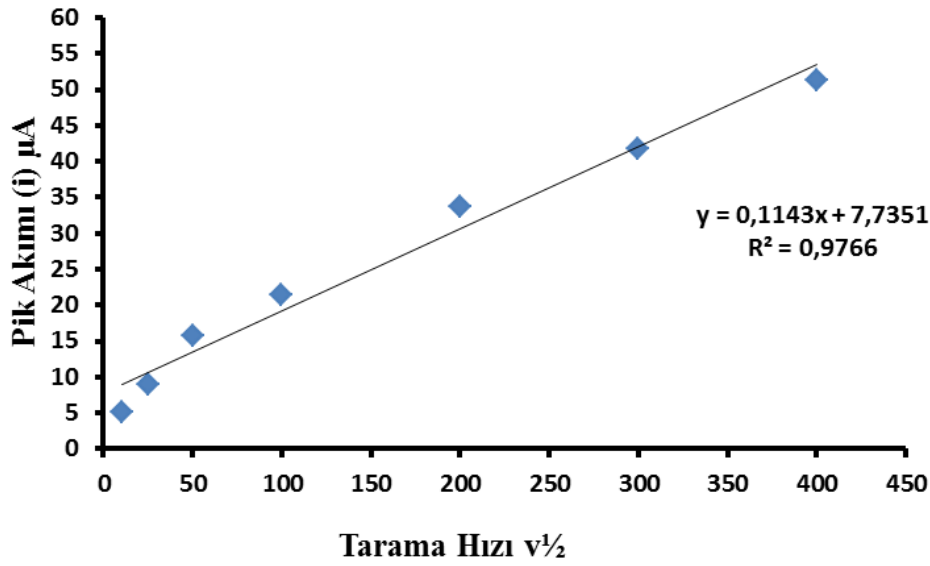
Şekil 4.33. DMPHP modifiye Pt elektrot ile +500/0,00 mV potansiyel aralığında hcf testi.



Şekil 4.34. Pt elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak Pt yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).



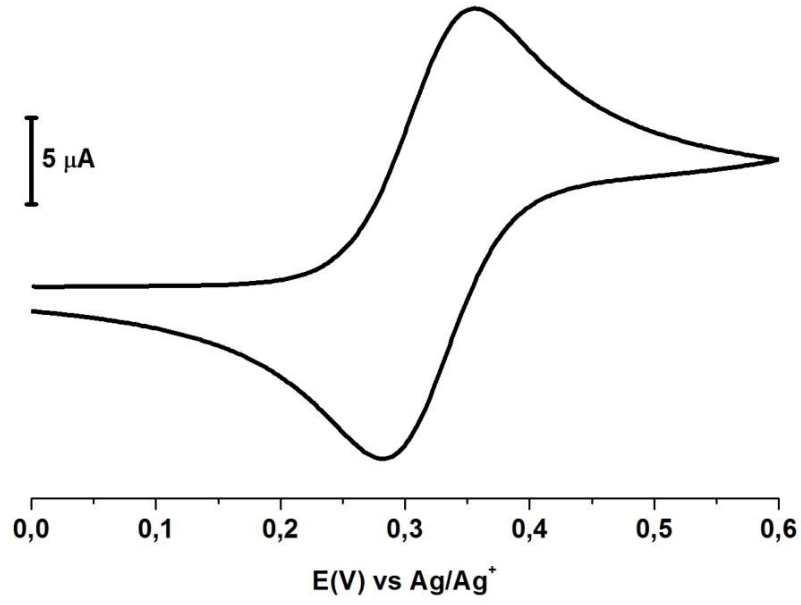
Şekil 4.35. 1 mM DMPHP çözeltisinin Pt elektrot yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV s^{-1} tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramların karşılaştırılmış görüntüleri.



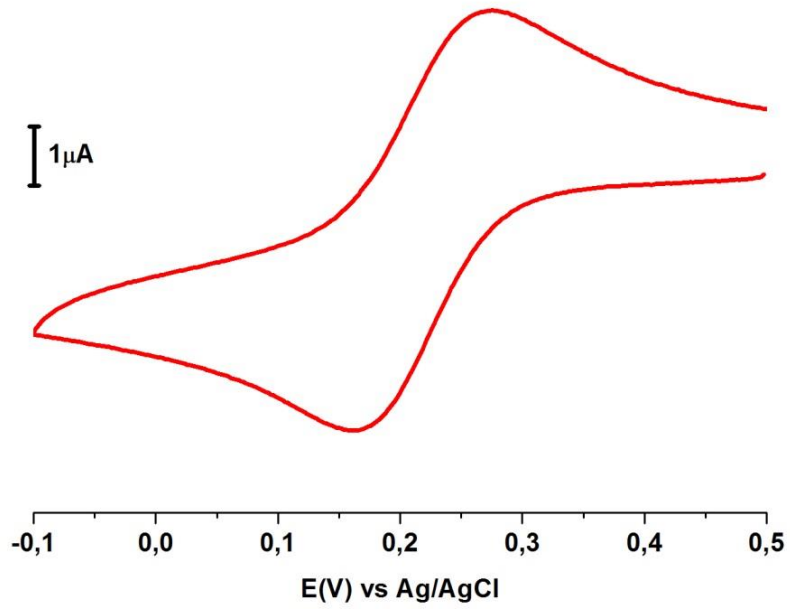
Şekil 4.36. DMPHP'ün LSV voltamogramında okunan pik akımları verileri kullanılarak tarama hızlarına karşı çizilen $I_p-v^{1/2}$ grafiği.

4.5. DMPHP Molekülünün Au Elektrot Yüzeyine Modifikasyon ve Karakterizasyon İşlemleri

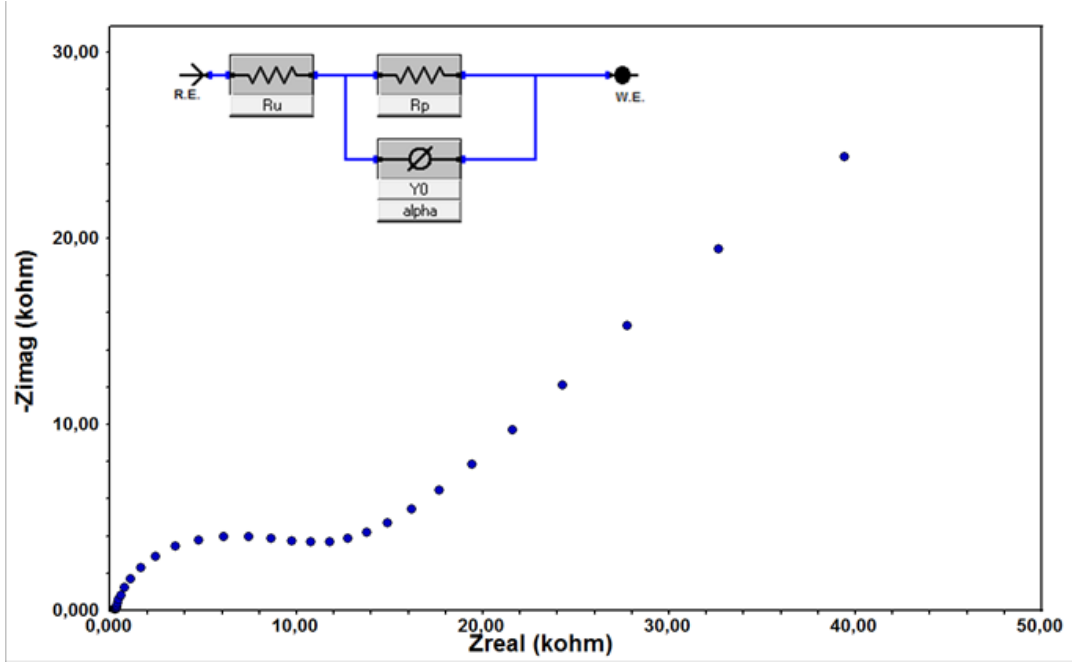
Pt çalışma elektrodu kullanılarak yapılan çalışmalar sonra yine yaygın olarak kullanılan diğer bir elektrot Au elektrotla da benzer çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Au elektroanalitik tekniklerde yüksek iletkenliği nedeniyle oldukça yaygın olarak kullanılan bir elektrot türüdür. Au elektrot kullanılarak yapılan modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerine ait grafikler de yine öncelikle elektrot performanslarına ait ilgili grafikler verildikten sonra aşağıda sırasıyla verilmiştir.



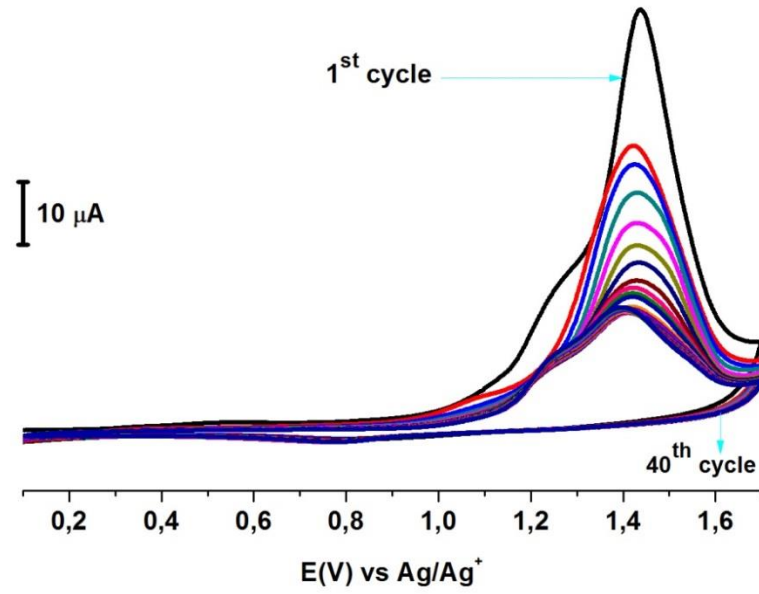
Şekil 4.37. Çıplak Au yüzeyi için fcn testi, 0,00/+600 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.



Şekil 4.38. Çıplak Au yüzeyi için hcf testi, +500/-100 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

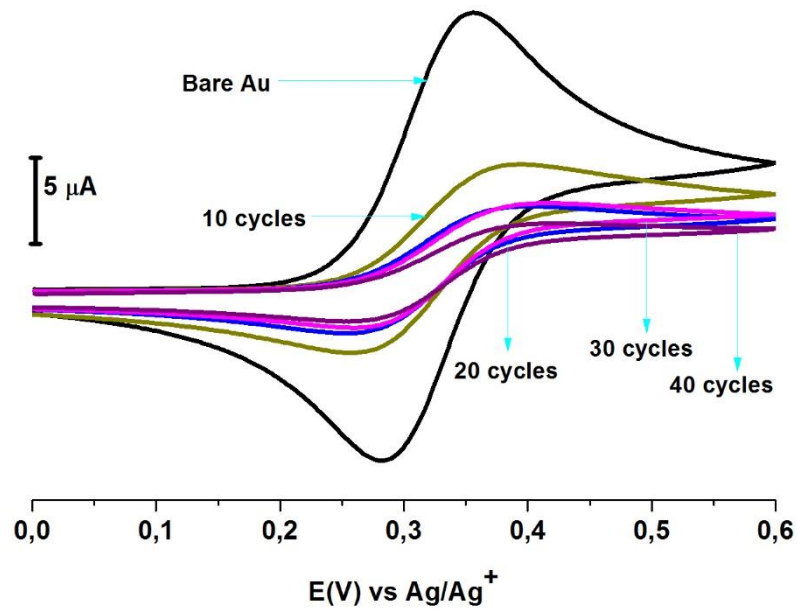


Şekil 4.39. Çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi.

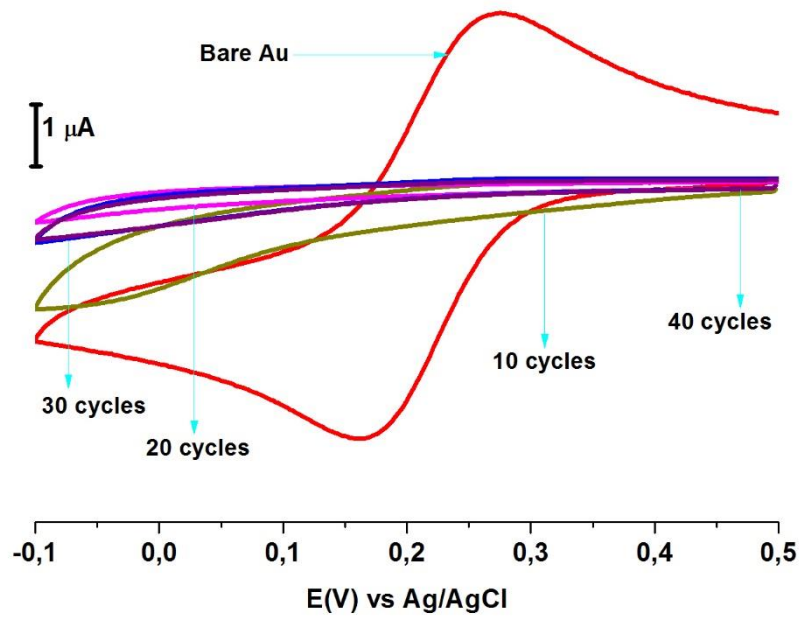


Şekil 4.40. DMPHP molekülünün Au elektrot yüzeyine +100/+1700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında, 40 döngülü CV voltamogramı.

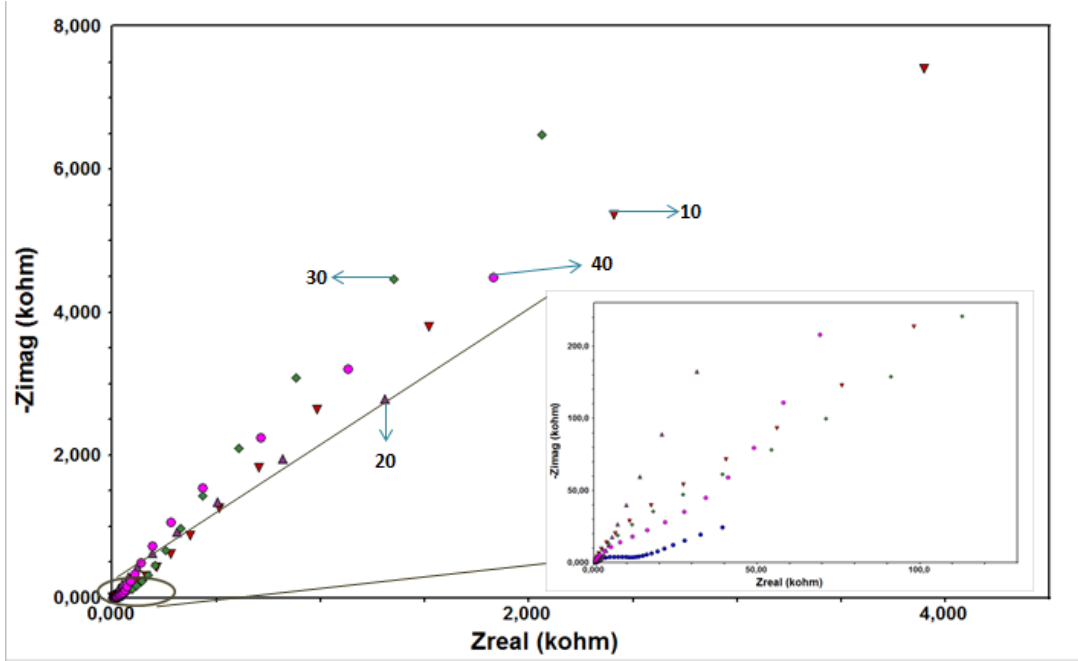
*DMPHP çözeltisi $100 \text{ mM NBu}_4\text{BF}_4$ (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4.41. Au elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcn testi, 0,00 /+600 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları.

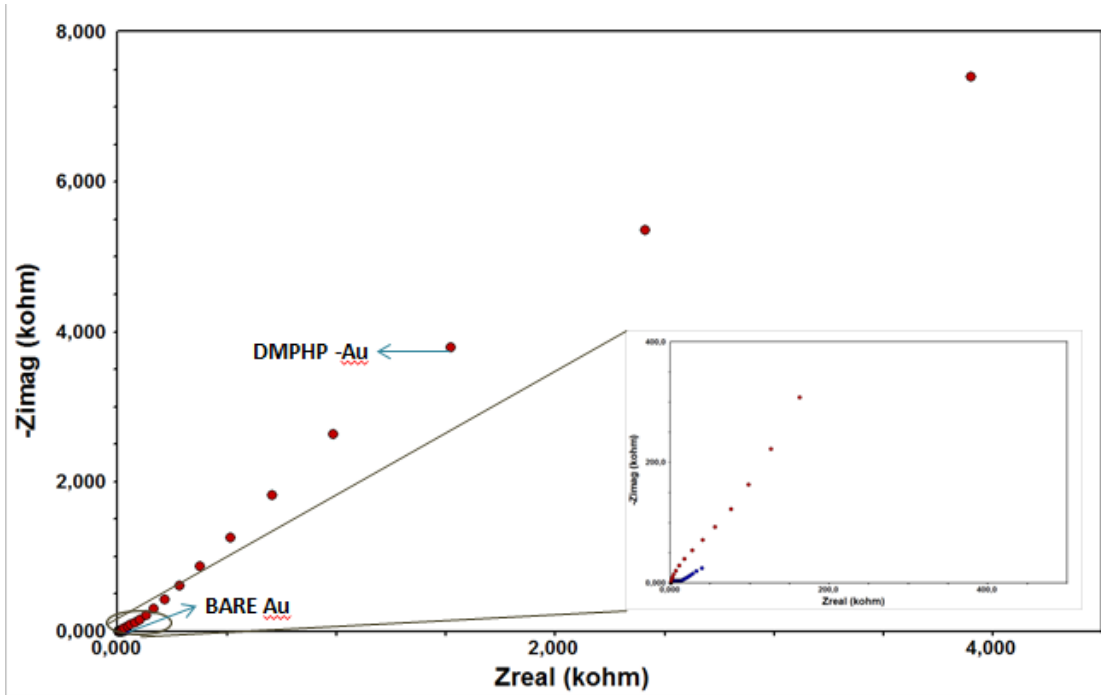


Şekil 4.42. Au elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası HCF testi, +500 /-100 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları.



Şekil 4.43. Au elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).

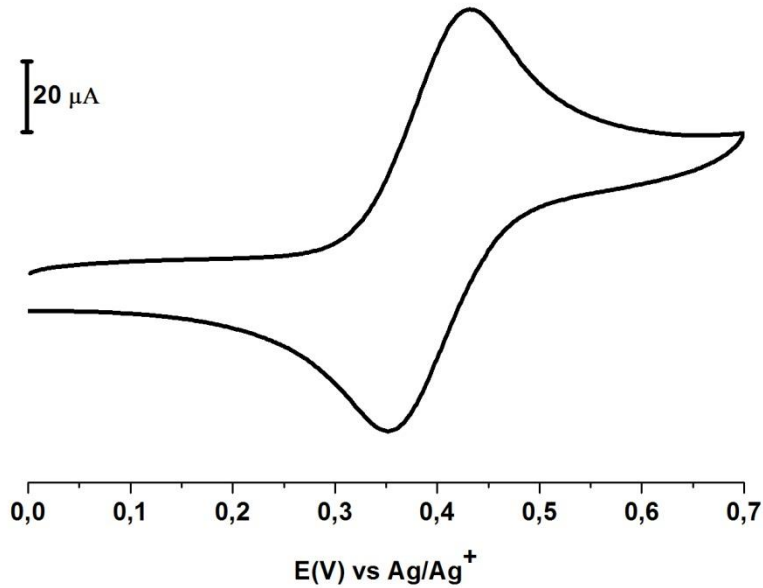
*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



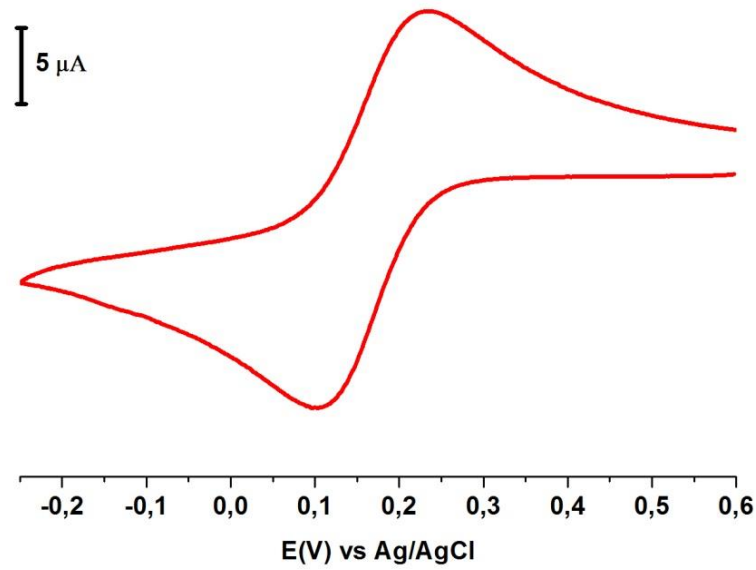
Şekil 4.44. Au elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak Au yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).

4.6. DMPHP Molekülünün CPE Elektrot Yüzeyine Modifikasyon ve Karakterizasyon İşlemleri

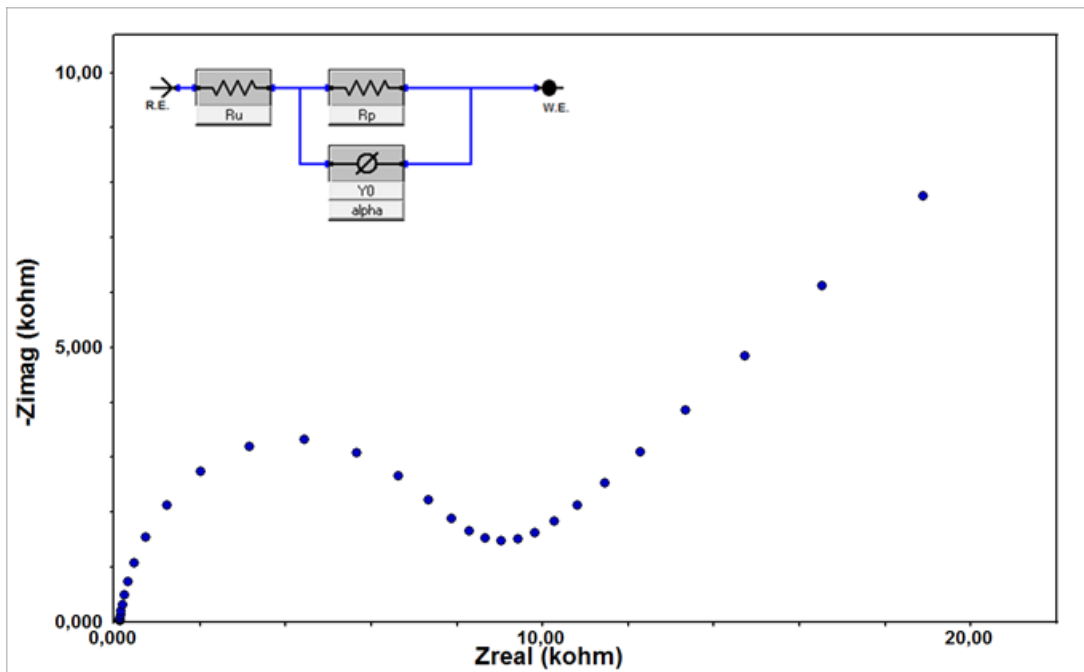
Bu tez çalışmasının son aşamasını elektroanalitik tekniklerde yaygın bir kullanıma sahip olmasına rağmen hazırlanma ve kullanım aşamasının zahmetli olmasından dolayı çok da tercih edilmeyen CPE elektrotun kullanıldığı kısım oluşturmaktadır. CPE elektrot eğer iyi hazırlanabilir ve parametreler tam olarak belirlenebilirse her çalışmada temiz ve taze bir yüzey sağlaması açısından önemli bir elektrot türüdür. Grafit tozu ve mineral yağı karışımı ile hazırlanan pasta istenilen kıvama getirildikten sonra elektrot içerisine doldurulur ve temiz bir kağıt yüzeyine bastırarak sürtülmesi sonucunda yüzey camsı bir hale getirilir, böylece elektrot kullanıma hazırdır. Tıpkı diğer katı elektrotlarda olduğu gibi CPE elektrot için de kullanım prosedürü aynıdır. CPE elektrot kullanılarak yapılan çalışmalara ait sonuçlar aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



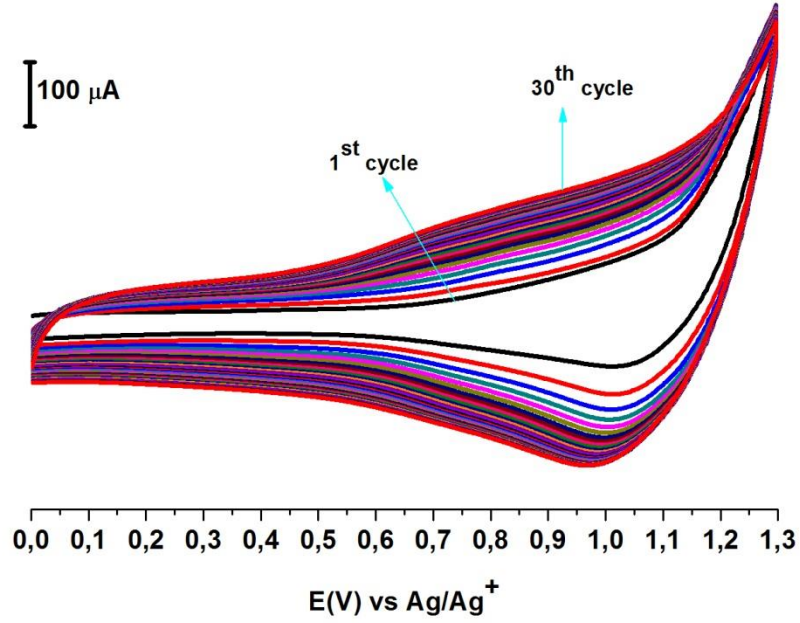
Şekil 4.45. Çıplak CPE yüzeyi için fcn testi, 0,00/+700 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında.



Şekil 4.46. Çıplak CPE yüzeyi için HCF testi, +600/-250 mV potansiyel aralığında ve 100 mV s^{-1} tarama hızında.

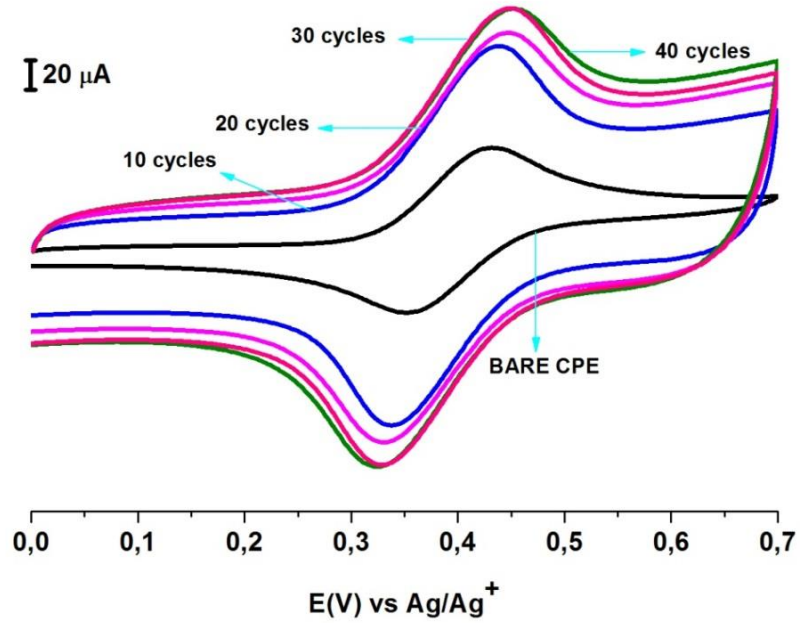


Şekil 4.47. Çıplak CPE yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi.

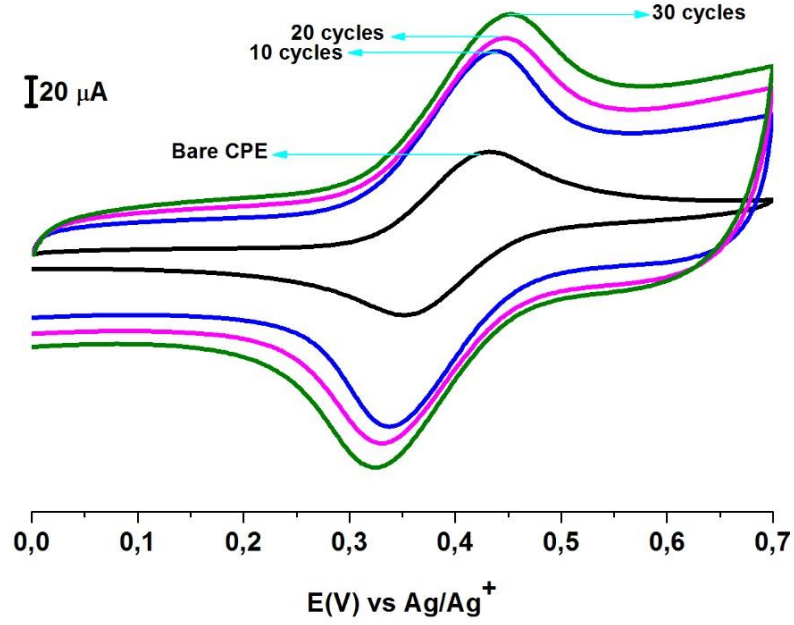


Şekil 4.48. DMPHP molekülünün CPE elektrot yüzeyine 0,00/+1300 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında, 30 döngülü CV voltamogramı.

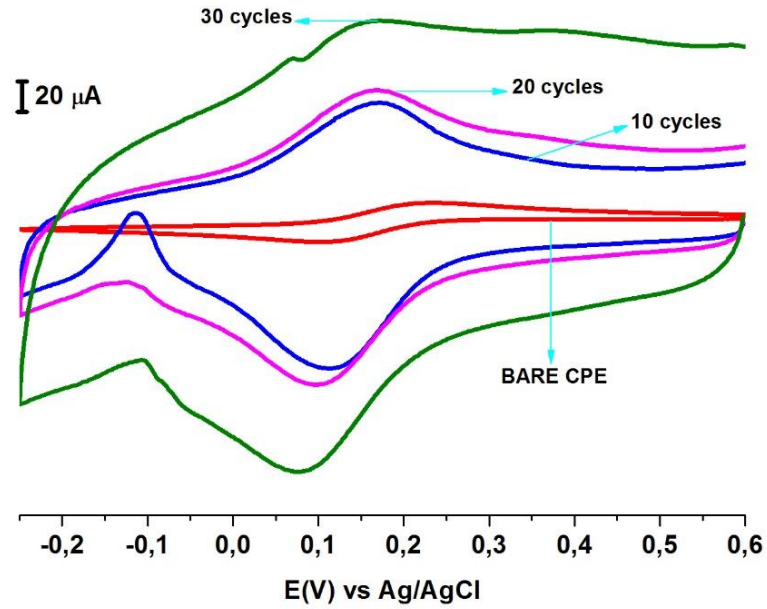
*DMPHP çözeltisi 100 mM NBu_4BF_4 (CH_3CN içerisinde) destek elektrolit içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



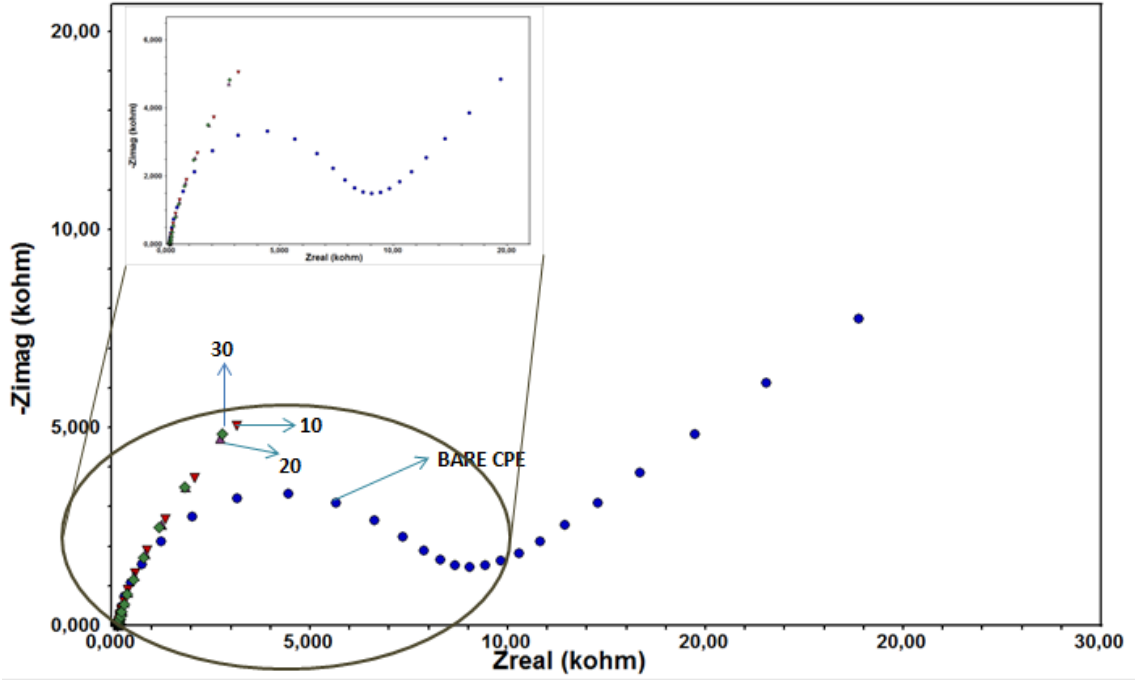
Şekil 4.49. CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30, 40 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcn testi, 0,00 /+700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları.



Şekil 4.50. CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası fcn testi, 0,00 /+700 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları.

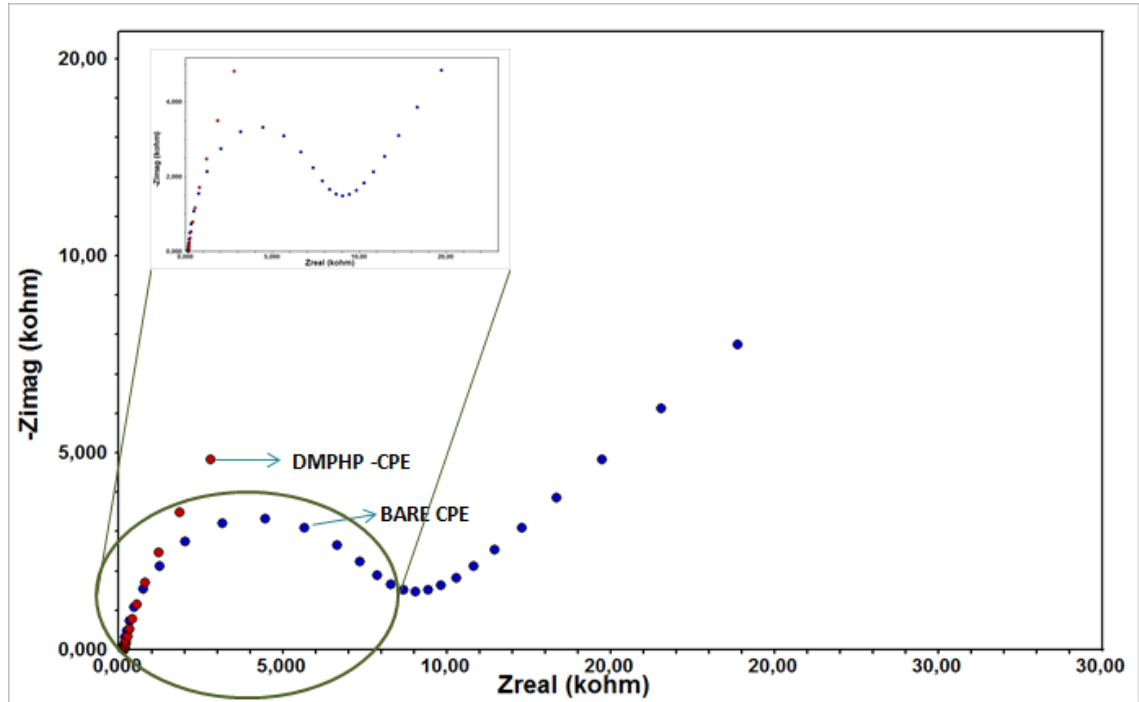


Şekil 4.51. CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası hcf testi, +600 /- 250 mV potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları.



Şekil 4.52. CPE elektrot yüzeyine 10, 20, 30 döngülü DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III)* Nyquist eğrisinin çıplak CPE yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).

*HCF(II/III) redoks prob çözeltisi 100 mM KCl çözeltisi içerisinde 1 mM olarak hazırlanmıştır.



Şekil 4.53. CPE elektrot yüzeyine DMPHP modifikasyonu sonrası EIS kullanılarak alınan HCF(II/III) Nyquist eğrisinin çıplak CPE yüzeyi için alınan Nyquist eğrisi ile karşılaştırılmış görüntüsü (0.05 Hz/100.000 Hz frekans aralığında).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında yapılan araştırmada, yeni sentezlenmiş DMPHP maddesinin susuz ortamda farklı türlerde katı çalışma elektrotları kullanılarak elektrokimyasal davranışları ve özellikleri incelenmiştir. Çalışmada modifikasyon ve karakterizasyon işlemlerinin farklı elektrot yüzeylerinde farklı davranışlar gösterdiği gösterilmiştir. CV tekniği kullanılarak DMPHP maddesi GC, Pt, Au ve CPE gibi elektrotlarla modifikasyon işlemine tabi tutulmuş sonrasında ise CV ve EIS teknikleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Voltametrik analizlerin önemli aşamalarından biri olan ve moleküllerin elektrot yüzeyine bağlanma mekanizmaları hakkında bilgi edinilmesini sağlayan LSV çalışmaları GC ve Pt elektrotlar ile yapılmış olup maddenin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak ulaştığı sonucuna varılmıştır.

Tüm çalışmalarda kullanılan analiz verileri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.1. DMPHP maddesinin çözücü ortamları, çalışılan elektrot çeşitleri ve voltametrik çalışma şartları.

Çalışılan madde	Konsantrasyon (mM)	Çözücü* (0,1 M)	Elektrot çeşitleri	Modifikasyon Pot. Aralığı (mV)	Tarama Hızı (mV/s)	Döngü Sayısı
DMPHP	1	CH ₃ CN/NBu ₄ BF ₄	GC	+100/+1500	100	40
	1	CH ₃ CN/NBu ₄ BF ₄	Pt	+100/+1500	100	10
	1	CH ₃ CN/NBu ₄ BF ₄	Au	+100/+1700	100	40
	1	CH ₃ CN/NBu ₄ BF ₄	CPE	0/+1300	100	30

*NBu₄BF₄ 0,1 M olacak şekilde asetronitril (CH₃CN) içerisinde hazırlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Apak R., Demirci Çelik S., Üzer A., Çelik S.E., Bener M., Bekdeşer B., Can Z., Sağlam Ş., Önem A.N., Erçağ E., 2018, Novel Spectroscopic and Electrochemical Sensors and Nanoprobes for the Characterization of Food and Biological Antioxidants, *MDPI*, 18: 186.
- Aydar, S., 2019, Modifiye karbon pasta elektrotlar kullanılarak bazı kozmetik ürünlerde kullanılan maddelerin voltametrik tayini, Doktora Tezi, *Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, İstanbul, 116.
- Bard A. J. and Faulkner L. R., 2001, Electrochemical Methods, 2nd edition, *John Wiley & Sons*, New York.
- Chen C., Hu L., 2018, Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry, *Accounts of Chemical Research*, 51, 12, 3154–3165.
- Chimenti F., Bolasco A., Manna F., Secci, D., Chimenti P., Befani O., Turini P., Giovannini V., Mondov B., Cirilli R., & Torre F. L., 2004, Synthesis and selective inhibitory activity of 1-acetyl-3,5-diphenyl-4,5-dihydro-(1H)-pyrazole derivatives against monoamine oxidase, *Journal of Medicinal Chemistry*, 47(8), 2071–2074.
- 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.
- Çimenkaya, A., 2015, Moleküler baskılanan aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotlar ile sülfonamidlerin elektrokimyasal kontrollü katı-faz mikroekstraksiyonu ve voltametrik tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 20.
- Doğan, H., Bahar, M.R., Çalışkan, E., Tekin S., Uslu H., Akman F., Koran K., Sandal S., Görgülü A.O., 2020, Synthesis and spectroscopic characterizations of hexakis[(1-(4'-oxyphenyl)-3-(substituted-phenyl)prop-2-en-1-one)]cyclotriphosphazenes: their in vitro cytotoxic activity, theoretical analysis and molecular docking studies, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1-15.
- Eisele A.P.P., Valezi C.F., Mazziero T., Dekker R.F.H., Barbosa-Dekker A.M., Sartori E.R., 2019, Layering of a film of carboxymethyl-botryosphaeran onto carbon black as a novel sensitive electrochemical platform on glassy carbon electrodes for the improvement in the simultaneous determination of phenolic compounds, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 287: 18-26.
- Funiss B.S., Hannford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R., 2004, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 5th ed., Longman, pp 1032–1035, London.
- Garg R., Mondal S., Sahoo L., Vinod C.P., Gautam U.K., 2020, Nanocrystalline Ag₃PO₄ for sunlight and ambient air driven oxidation of amines: high photocatalytic

- efficiency and a facile catalyst regeneration strategy, *ACS Applied Materials Interfaces*, 12, 26, 29324–29334.
- Haque M.A., Morozova K., Lawrence N., Ferrentino G., Scampicchio M., 2020, Radical Scavenging Activity of Antioxidants by Cyclic Voltammetry, *Electroanalysis*, 32, 1-7.
- Huang X., Wang Q., Chen X.Y., Zhang Z.J., 2016, The effects of amine/nitro/hydroxyl groups on the benzene rings of redox additives on the electrochemical performance of the carbon-based supercapacitors, *Physical Chemistry Chemical Physics Accepted Manuscript*, 18, 10438-10452.
- 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.
- Malviya B.K., Jaiswal P.K., Verma V.P., Badsara S.S., Sharma S., 2020, Electrochemical Synthesis of Carbodiimides Via Metal/Oxidant-Free Oxidative Cross-Coupling of Amines and Isocyanides, *Organic Letters*, 22, 6, 2323–2327.
- Manna K., Begam H.M., Samanta K., Jana R., 2020, Overcoming The Deallylation Problem: Palladium(II)-Catalyzed Chemo-, Regio-, and Stereoselective Allylic Oxidation of Aryl Allyl Ether, Amine, and Amino Acids, *Organic Letters*, 22 (19), 7443-7449.
- Mo Z., Liu H., Hu R., Gou H., Li Z., Guo R., 2018, Amino-functionalized graphene/chitosan composite as an enhanced sensing platform for highly selective detection of Cu^{2+} , *Ionics*, 24: 1505-1513.
- Mohammadi A., Peighambaroust S.J., Entezami A.A., Arsalani N., 2017, High performance of covalently grafted poly(o-methoxyaniline) nanocomposite in the of amine-functionalized graphene oxide sheets (POMA/f-GO) for supercapacitor applications, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28: 5776-5787.
- Mumtaz M.M., Hassan M., Lashari N.U.R., Ahmad Z., Khan M.T., Ali M., 2020, Synthesis and cyclic voltammetry of $\text{CrFe}_2\text{O}_4/(\text{MWCNT}_5)_x$ nanohybrids, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 13909–13918.
- 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.
- Mülazımoğlu İ.E., Durmuş N., Yılmaz E., Demir Mülazımoğlu A., Mercimek B., Çukurovalı A., Yılmaz İ., Solak A.O., 2018, A novel highly sensitive carbon-based HMPD/GC sensor electrode: copper ions analysis in flour and water samples, *Desalination and Water Treatment*, 112, 34-41.
- Mülazımoğlu İ.E., Yılmaz E., Mercimek B., Demir Mülazımoğlu A., Çelik H.H., Özcan S., Çukurovalı A., Yılmaz İ., Solak A.O., 2020, The synthesis of a novel DDPHC diazonium salt: Investigation of its usability in the determination of phenol and

- chlorophenols using CV, SWV and DPV techniques, *Inorganic Chemistry Communications*, 116, 107893.
- Nascimento T.O., Leite F.R.F., Mourão H.A.J.L., Malagutti A., 2020, Development of an electroanalytical methodology using differential pulse voltammetry for amiloride determination, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24, 1735–1741.
- Nasir T., Zhang L., Vilâ N., Herzog G., Walcarius A., 2016, Electrografting of 3-Aminopropyltriethoxysilane on a Glassy Carbon Electrode for the Improved Adhesion of Vertically Oriented Mesoporous Silica Thin Films, *Langmuir*, 32: 4323-4332.
- Önal G., 2018, Kanser Kemoterapisinde Kullanılan Bazı İlaçların Voltametric Yöntemle Elektroanalitik İncelenmesi, Doktora Tezi, *Van Yüzüncüyl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Van, 43-44.
- Özcan, S., 2014, Sodyum Sülbaktamın Karbon Pasta Elektrot(CPE) Yüzeyinde Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) ile Bakır(II) İyonu Tayininde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Pandey G., Marimuthu M., Kanagavalli P., Ravichandiran V., Balamurugan K., Veerapandian M., 2019, Chitosanlyated MoO₃-Ruthenium(II) Nanocomposite as Biocompatible Probe for Bioimaging and Herbaceutical Detection, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5: 3606-3617.
- Perçin, S., 2008, Bazı sülfonamitlerin elektrokimyasal ve kromatografik davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 170.
- 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.
- Puthongkham P., Rocha J., Borgus J.R., Ganesana M., Wang Y., Chang Y., Gahlmann A., Venton B.J., 2020, Structural Similarity Image Analysis for Detection of Adenosine and Dopamine in Fast-Scan Cyclic Voltammetry Color Plots, *Analytical Chemistry*, 92 (15), 10485-10494.
- Saharan P., Sharma A.K., Kumar V., Kaushal I., 2019, Multifunctional CNT supported metal doped MnO₂ composite for adsorptive removal of anionic dye and thiourea sensing, *Materials Chemistry and Physics*, 221: 239-249.
- Sebastian N., Yu W.C., Balram D., 2019, Synthesis of amine-functionalized multi-walled carbon nanotube/3D rose flower-like zinc oxide nanocomposite for sensitive electrochemical detection of flavonoid morin, *Analytica Chimica Acta*, 71-81.
- Sharma S., Singh N., Tomar V., Chandra R., 2018, A review on electrochemical detection of serotonin based on surface modified electrodes, *Biosensors and Bioelectronics*, 107: 76-93.

- Sheng W., Shi J-L., Hao H., Li X., Lang X., 2019, Polyimide-TiO₂ hybrid photocatalysis: Visible light-promoted selective aerobic oxidation of amines, *Chemical Engineering Journal*, 379.
- Skoog D. A., West D. M. and Holler F. J., 1996, Fundamentals of analytical chemistry, *Sounders Collage Publishing*, Orlando, Florida.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, *Harcourt Brace & Company*, Florida.
- Skoog ve arkadaşları, 2004, Analitik kimya temel ilkeler, 8.baskı, Prof Dr. Esmâ Kılıç-Prof Dr. Hamza Yılmaz, *Bilim yayıncılık*, Ankara, 666-667.
- Solak A. O., Ranganathan S., 2002, A Mechanism for Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Electronic Junctions, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(8), 43.
- Tite T., Chiticaru E.A., Burns J.S., Lonita M., 2019, Impact of nano-morphology, lattice defects and conductivity on the performance of graphene based electrochemical biosensors, *Journal of Nanobiotechnology*, 17:101.
- Tu X., Wang Q., Zhang F., Lan F., Liu H., Li R., 2020, CO₂-triggered Reversible Phase Transfer of Graphene Quantum Dots For Visible Light-Promoted Amine Oxidation, *Nanoscale Accepted Manuscript*, 12, 4410-4417.
- Türe, M., 2008, FenilefrinHidroklorür'ün elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve ticari ilaç formlarından miktarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, 99.
- Üstündağ Z., 2008, Katyonlarda duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-57.
- Voskian S., Brown P., Halliday C., Rajczykowski K., Hatton T.A., 2020, Amine-Based Ionic Liquid for CO₂ Capture and Electrochemical or Thermal Regeneration, *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 8, 22, 8356–8361.
- Vosáhlova J., Sochr J., Baluchová S., Švorc L., Taylor A., Schwarzová-Pecková K., 2020, Comparison of Carbon-based Electrodes for Detection of Cresols in Voltammetry and HPLC with Electrochemical Detection, *Electroanalysis*, 32, 1-13.
- Yalçın G., 2007, Bazı kimyasal maddelerin DNA ile etkileşmesinin biyosensörler ile algılanması, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 14-17.
- Yılmaz E., Mülazımoğlu İ.E., Mercimek B., Demir Mülazımoğlu A., Adir A., Çukurovalı A., Yılmaz İ., 2019, A Novel MPTHP Modified Glassy Carbon Sensor Electrode: Investigation of Electrochemical Behaviors and Determination of Cu (II) Ions in Drinking Water Sample, *Asian Review of Environmental and Earth Sciences*, 1, 38-46.

- Yılmaz N., Aydın E.B., Sezgintürk M.K., 2019, An epoxysilane modified indium tin oxide electrode for the determination of PAK 2: Application in human serum samples, *Analytica Chimica Acta*, 1062: 68-77.
- Yılmaz S., 2012, Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 2.cilt, *Kriter Yayınları*, İstanbul, 235-261.
- Zhang H., Tian J., Xue Y., Wang M., Pei Y., Wang J., 2019, Dopamine constructing composite of Ni(HCO₃)₂-polydopaminereduced graphene oxide for high performance electrode in hybrid supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 296: 49-58.