



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(Z)-2-(2-(1,3-DİOKSOİZOİNDOLİN-2-İL)-1-(3-METİL3-FENİLSİKLOBÜTİL)ETİLİDEN)HİDRAZİNKARBOH İOAMİDİN SENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

AYLİN DURMUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık-2017  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır  
TEZ KABUL VE ONAYI

## TEZ KABUL VE ONAYI

Aylin DURMUŞ tarafından hazırlanan “(Z)-2-(2-(1,3-Dioksoizoindolin-2-il)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütül)etiliden)hidrazinkarbothioamidin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 15/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ecir YILMAZ

### Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

Doç. Dr. Mahmut ERZENGIN

Doç. Dr. Ecir YILMAZ

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu seminerdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this seminar document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Aylin DURMUŞ

Tarih: 15.12.2017

**ÖZET****YÜKSEK LİSANS TEZİ****(Z)-2-(2-(1,3-DİOKSOİZOİNDOLİN-2-İL)-1-(3-METİL-3-FENİLSİKLOBÜTİL)ETİLİDEN)HİDRAZİNKARBOTİYOAMİDİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ****Aylin DURMUŞ****Necmettin Erbakan Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Ecir YILMAZ****2017, 83 Sayfa**

Bu çalışmada, DMPEHC olarak kısaltılan (z)-2-(2-(1,3-dioksizoindolin-2-il)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütül)etiliden)hidrazinkarbotiyoamidin molekülü camı karbon (GC) elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak modifiye edilip, elektrokimyasal davranışları, özellikleri ve farklı ortamlarda modifiye elektrot kararlılıkları incelenmiştir. Temel olarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinin kullanıldığı çalışmada, diferansiyel puls voltametri (DPV), kare dalga voltametri (SWV) gibi diğer teknikler yanı sıra özellikle modifiye yüzeyin yüzey karakterizasyonu için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri de kullanılmıştır. DMPEHC molekülü elektrot yüzeyine susuz ortamda elektrokimyasal oksidasyon yoluyla modifiye edilmiştir. DMPEHC molekülünün elektrokimyasal davranışları ve özellikleri CV tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. DMPEHC molekülünün elektrot yüzeyine modifikasyonu, 0 V ile +2.8 V potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ve 10 döngülü olarak gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Diferansiyel Puls Voltametri, DMPEHC, Kare Dalga Voltametrisi, Voltametri, Yüzey Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu

**ABSTRACT****M.Sc. THESIS****THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF  
ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF (Z)-2-(2-(1,3-DIOXISOINDOLIN-2-YL)-1-  
(3-METHYL-3-PHENYLCYCLOBUTYL)ETHYLIDENE)  
HYDRAZINECARBOTHIOAMIDE****Aylin DURMUŞ****Necmettin Erbakan University Graduate School of Natural and Applied Science  
Subdepartment of Chemistry****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ecir YILMAZ****2017, 83 Pages**

In this research, (Z)-2-(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)ethylidene) hydrazinecarbothioamide (DMPEHC) molecule was used to modify the surface of glassy carbon (GC) electrode and electrochemical behaviors, properties and detection stability in different media were investigated. In study besides CV and another voltammetric techniques (DPV, SWV, etc.), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were also used for the surface characterization of the modified surface. DMPEHC was modified on the GC electrode surface by electrochemical oxidation in non-aqueous media. Electrochemical behaviors and properties of DMPEHC were investigated by CV. The modification of DMPEHC on the GC electrode surface was performed between 0.0 V and +2.8 V potential range at 0.1 V s<sup>-1</sup> scan rate with 10 cycles.

**Keywords:** Differential Pulse Voltammetry, DMPEHC, Square Wave Voltammetry, Voltammetry, Surface Modification, Surface Characterization

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimi yöneten, çalışmamın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ecir YILMAZ'a teşekkür eder saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yine Yüksek Lisans tez çalışmamda, deneylerime yardımcı olan, bilgilerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, elektrokimya alanında çok şey öğrendiğim değerli hocam, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU'na teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Bugüne kadar her konuda destek olan, yapacağım çalışmalar konusunda ufkumu genişleten azmine hayran olduğum kıymetli hocam Doç. Dr. Ayşen Demir MÜLAZIMOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca destekleri ve önerileri için Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK hocama çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım maddenin sentezi hususunda emeklerini ve paylaşımını esirgemeyen Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca en büyük motivasyon kaynağım olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgememiş, yüksek lisans tezimi bitirme nedenim, rahmetli eşim Ebubekir DURMUŞ'u saygı ve sevgiyle anıyorum. Ayrıca bu süreçte hep yanımda olan, beni teşvik eden sevgili anneannem Saadet SİNSİ, annem Zehra ASLAN, babam Kazım ASLAN ve ağabeyim Uğur ASLAN'a teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

**Aylin DURMUŞ**  
**Aralık, 2017**

## İÇİNDEKİLER

<b>TEZ BİLDİRİMİ.....</b>	<b>iii</b>
<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ .....</b>	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Elektrokimya .....	1
1.2. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Türleri.....	1
1.3. Elektrokimyasal Teknikler .....	3
1.3.1. Kulometri .....	5
1.3.2. Kondüktometri.....	7
1.3.3. Potansiyometri.....	7
1.3.4. Voltametri.....	7
1.3.4.1. Voltametrde uyarma sinyalleri .....	9
1.3.4.2. Dönüşümlü voltametri (CV).....	10
1.3.4.2.1. Tersinir reaksiyonlar.....	13
1.3.4.2.2. Tersinmez reaksiyonlar.....	16
1.3.4.2.3. Yarı tersinir reaksiyonlar .....	17
1.3.4.2.4. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi.....	18
1.3.4.2.4.1. CE mekanizması.....	18
1.3.4.2.4.2. EC mekanizması.....	19
1.3.4.2.4.3. ECE mekanizması.....	20
1.3.4.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV).....	20
1.3.4.4. Kare dalga voltametrisi (SWV) .....	21
1.4. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Çalışma Elektrotları.....	22
1.4.1. Civa elektrot .....	23
1.4.2. Platin, altın ve diğer soy metal elektrotlar .....	24

1.4.3. Karbon elektrotlar .....	24
1.4.3.1. Karbon pasta elektrot .....	25
1.4.3.2. Camsı karbon elektrot .....	26
1.5. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Referans Elektrotlar.....	28
1.5.1. Kalomel referans elektrot.....	28
1.5.2. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot .....	29
1.5.3. Civa-civa (I) sülfat referans elektrot.....	29
1.6. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Yardımcı (Karşıt) Elektrotlar .....	29
1.7. Modifiye Elektrotlar .....	30
1.8. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu.....	31
1.8.1. Elektrokimyasal yöntemler .....	32
1.8.1.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS).....	32
1.8.1.2. Kronoamperometri (CA) tekniği.....	33
1.8.2. Spektroskopik yöntemler .....	34
1.8.3. Mikroskopik yöntemler.....	34
1.8.3.1. Elipsometri.....	35
1.8.3.2. Taramalı elektron mikroskopi (SEM).....	36
1.9. Dopamin.....	39
1.9.1. DA'nın insan sağlığı için önemi.....	39
1.10. Askorbik Asit .....	40
1.10.1. AA'nın insan sağlığı için önemi .....	40
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>41</b>
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>52</b>
3.1. Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri.....	52
3.2. Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar .....	52
3.3. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması.....	54
3.4. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması .....	54
3.5. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu .....	55
3.6. Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları .....	55
3.6.1. $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ çözeltisinin hazırlanışı .....	56
3.6.2. KCl çözeltisinin hazırlanışı.....	56
3.6.3. $\text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinin hazırlanışı .....	56
3.6.4. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinin hazırlanışı.....	56

3.6.5. $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ çözeltisinin hazırlanışı.....	56
3.6.6. Ferrosen çözeltisinin hazırlanışı .....	57
3.6.7. DMPEHC çözeltisinin hazırlanışı.....	57
3.6.8. Dopamin çözeltisinin hazırlanışı .....	57
3.6.9. (Z)-2-(2-(1,3-Dioksoizoindolin-2-il)-1-(3-metil-3fenilsiklobütil)etiliden) hidrazinkarbotiyoamidin sentezi .....	57
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>59</b>
4.1. Modifikasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	59
4.2. Kararlılık Çalışmaları .....	64
4.3. Analitik Uygulamalar (Dopamin Çalışması) .....	70
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>76</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>77</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>83</b>

## SİMGELER DİZİNİ

AA	: Askorbik asit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopisi
AgCl	: Gümüş klorür
Au	: Altın
BR	: Britton-Robinson tamponu
CA	: Kronoamperometri
CC	: Kronokulometri
CE	: Kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
CH <sub>3</sub> CN	: Asetonitril
CH <sub>3</sub> COOH	: Asetik asit
C <sub>o</sub>	: O <sub>x</sub> 'un ana çözelti konsantrasyonu, (mol/cm <sup>3</sup> )
CPE	: Karbon pasta elektrot
CRT	: Katot ışınları tüpü
CV	: Dönüşümlü voltametri
D	: Difüzyon katsayısı, (cm <sup>2</sup> /s)
DA	: Dopamin
DCE	: Civa çalışma elektrodu
DKE	: Doygun kalomel elektrot
DMPEHC	: (Z)-2-(2-(1,3-Dioksoizindolin-2-il)-1-(3-metil-3-fenilsiklobütü)etiliden)hidrazinkarbo thioamidin
DPV	: Diferansiyel puls voltametri
E	: Uygulanan potansiyel, (V)
EC	: Elektrokimyasal-kimyasal mekanizma
ECE	: Elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
E <sub>0</sub>	: Standart potansiyel, (V)
E <sub>p</sub> <sup>a</sup>	: Anodik pik potansiyeli, (V)
E <sub>p</sub> <sup>k</sup>	: Katodik pik potansiyeli, (V)
E <sub>p</sub>	: Pik potansiyeli, (V)
E <sub>p/2</sub>	: Yarı pik potansiyeli, (V)
e <sup>-</sup>	: Elektron
EQCM	: Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalans
F	: Faraday sabiti, (C/mol e <sup>-</sup> )
FTIR-ATR	: ATR problu fourier transform infrared spektroskopisi
GCE	: Camsı karbon elektrot
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	: Borik asit
HCF (II)	: Hegzasiyanoferrat II
HCF (III)	: Hegzasiyanoferrat III
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik asit
HOPG	: Yüksek düzenlilikte pirolitik grafit
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: Fosforik asit
I	: Akım
I <sub>p</sub>	: Akım yoğunluğu, (A/cm <sup>2</sup> )
LOD	: Alt tayin sınırı
K	: Kimyasal basamağın denge sabiti
k <sub>b</sub>	: Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)

$k_f$	:Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti, (cm/s)
$k^0$	:Elektron transfer oranı sabiti
$K_3Fe(CN)_6$	:Potasyum ferrisiyanür
$K_4Fe(CN)_6$	:Potasyum ferrosiyanür
$k_s$	:Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti, (cm/s)
$n$	:Aktarılan elektron sayısı
$N$	:Elektrolizlenen maddenin mol sayısı
$NBu_4BF_4$	:Tetrabutilamonyum tetrafloroborat
$n_a$	:Toplam elektron sayısı
Ox	:Yükseltgenen tür
Pt	:Platin
$r$	:Ultramikro elektrodun yarıçapı
$R$	:İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
$R_{ct}$	:DMPEHC/GC yüzeyi için yük transfer direnci
$R_{ct}^0$	:Çıplak GC yüzeyi için yük transfer direnci
SECM	:Taramalı elektrokimyasal mikroskopi
SEM	:Taramalı elektron mikroskopisi
SHE	:Standart hidrojen elektrot
STEM	:Taramalı geçirmeli elektron mikroskopisi
STM	:Taramalı tünelleme mikroskopisi
SWV	:Kare dalga voltametri
$t$	:Zaman
$T$	:Sıcaklık, (K)
UA	:Ürik asit
$v$	:Tarama hızı, (V/s)
$Q$	:Yük miktarı, (C)
XRD	:X-Işını Kırınımı
XRF	:X-Işını Floresans
XPS	:X-Işınları fotoelektron spektroskopisi
$\theta$	:Yüzeyin kaplama oranı
$\alpha$	:Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
$\Psi$	:Yönlenme (Psi)
$\Delta$	:Eliptik derece (Delta)

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 1.1.</b> Voltametrizde yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleri .....	10
<b>Çizelge 4.1.</b> Çıplak GC ve DMPEHC/GC yüzeyleri için hesaplanan Randless eşdeğer devre simülasyon değerleri.....	62



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım türlerinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.2	Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti.....	4
Şekil 1.3	Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi.....	8
Şekil 1.4	Dönüşümlü voltametrde potansiyel-akım voltamogramı.....	12
Şekil 1.5	Dönüşümlü voltametri yönteminde doğrusal taramalı akım-potansiyel değişimi.....	13
Şekil 1.6	Tersinir bir reaksiyonun dönüşümlü voltamogramı.....	14
Şekil 1.7	Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s.....	16
Şekil 1.8	Dönüşümlü voltametrde pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi.....	18
Şekil 1.9	Diferansiyel puls voltametrdeki potansiyel-zaman eğrileri.....	20
Şekil 1.10	Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu.....	21
Şekil 1.11	Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şeması. ÇE: çalışma elektrodu; RE: referans elektrodu, YE: yardımcı elektrot.....	23
Şekil 1.12	Civa damla elektrot çeşitleri (a) civa damla elektrodu, (b) asılı civa damla elektrodu, (c) statik civa damla elektrodu.....	24
Şekil 1.13	Karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurması.....	25
Şekil 1.14	Voltametrde kullanılan elektrotların sınıflandırılması.....	27
Şekil 1.15	Tipik bir kalomel elektrodun ve kalomel kristalinin şematik görünüşleri.....	29
Şekil 1.16	Platin tel yardımcı elektrot.....	30
Şekil 1.17	Grafitin tabaka yapısı.....	31
Şekil 1.18	Kronoamperometri tekniğinde (a) potansiyel-zaman, (b) akım-zaman grafikleri.....	34
Şekil 1.19	SEM çalışma prensibi.....	37
Şekil 1.20	Dopaminin 3D görüntüsü ve açık formülü.....	39
Şekil 1.21	Askorbik asitin 3D görüntüsü ve açık formülü.....	40
Şekil 3.1	Deneyde kullanılan cihazlar.....	52
Şekil 3.2	Elektrokimyasal deneylerde kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi.....	53

<b>Şekil 3.3</b>	DMPEHC maddesinin sentezi için gerçekleştirilen tepkime.....	58
<b>Şekil 4.1</b>	DMPEHC modifikasyon voltamogramı. 0.0 V ile +2.8 V potansiyel aralığında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında ve 10 döngülü.....	59
<b>Şekil 4.2</b>	Farklı redoks problemler kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda alınıp karşılaştırılmış voltamogramlar. <b>A)</b> Susuz ortamda 1mM ferrosen redoks prob kullanılarak 0 V ile 0.8 V potansiyel aralığında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında ve 1 döngülü olarak Ag/Ag <sup>+</sup> referans elektroduna karşı <b>B)</b> Sulu ortamda 1mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> redoks prob kullanılarak 0.6 V ile 0 V potansiyel aralığında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında ve 1 döngülü olarak Ag/AgCl referans elektroduna karşı.....	61
<b>Şekil 4.3</b>	EIS tekniği ile alınıp karşılaştırılan Nyquist eğrileri. 100 mM KCl çözeltisi içerisinde hazırlanan 1 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> redoks prob çözelti karışımı kullanılarak 100.000–0.05 Hz aralığında, yaklaşık 10 mV potansiyelde alınan değerler.....	62
<b>Şekil 4.4</b>	<b>A)</b> Çıplak GC elektrot yüzeyi ve <b>B)</b> DMPEHC/GC elektrot yüzeyi için SEM görüntüleri.....	63
<b>Şekil 4.5</b>	Farklı tarama hızları kullanılarak alınan LSV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüsü. 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 500 mV s <sup>-1</sup> tarama hızlarında, 0 V ile 2.8 V potansiyel aralığında.....	64
<b>Şekil 4.6</b>	DMPEHC modifiye GC elektrotun suda bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında, -0.1 V ile +0.4 V potansiyel aralığında Ag/Ag <sup>+</sup> referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.....	65
<b>Şekil 4.7</b>	DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitrilde bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında, -0.1 V ile +0.4 V potansiyel aralığında Ag/Ag <sup>+</sup> referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.....	66
<b>Şekil 4.8</b>	DMPEHC modifiye GC elektrotun havada bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında, -0.1 V ile +0.4 V potansiyel aralığında Ag/Ag <sup>+</sup> referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.....	66
<b>Şekil 4.9</b>	DMPEHC modifiye GC elektrotun su ortamında ve sonikatörde bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında, -0.1 V ile +0.4 V potansiyel aralığında Ag/Ag <sup>+</sup> referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.....	67
<b>Şekil 4.10</b>	DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitril ortamında sonikatörde bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında	

- alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri, Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında, -0.1 V ile +0.4 V potansiyel aralığında Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır..... 67
- Şekil 4.11** DMPEHC modifiye GC elektrotun suda bekletilmesi sonrasında Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır..... 68
- Şekil 4.12** DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitrilde bekletilmesi sonrasında Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır..... 68
- Şekil 4.13** DMPEHC modifiye GC elektrotun havada bekletilmesi sonrasında Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır..... 69
- Şekil 4.14** DMPEHC modifiye GC elektrotun su ortamında sonikatörde bekletilmesi sonrasında Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır..... 69
- Şekil 4.15** DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitril ortamında sonikatörde bekletilmesi sonrasında Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır..... 70
- Şekil 4.16** 1 mM ile 0.1 µM arasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2.00) çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları..... 71
- Şekil 4.17** 1 mM ile 0.1 µM arasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2.00) çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış SWV voltamogramları..... 71
- Şekil 4.18** 1 mM ile 0.1 µM arasında PBS (pH=4.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları..... 72
- Şekil 4.19** 1 mM ile 0.1 µM arasında PBS (pH=4.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış SWV voltamogramları.... 72
- Şekil 4.20** Farklı pH'larda (pH=2.00-8.00) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1 mM dopamin çözeltisi kullanılarak alınmış SWV voltamogramları..... 73

<b>Şekil 4.21</b>	1 mM ile 0.1 $\mu$ M arasında BR (pH=4.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış SWV voltamogramları....	73
<b>Şekil 4.22</b>	Farklı pH'larda (pH=2.00-8.00) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1 mM dopamin çözeltisi kullanılarak alınmış DPV voltamogramları.....	74
<b>Şekil 4.23</b>	1 mM ile 0.1 $\mu$ M arasında BR (pH=2.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları.....	74
<b>Şekil 4.24</b>	Farklı pH'larda (pH=2.00-8.00) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1 mM dopamin çözeltisi kullanılarak alınmış CV voltamogramları.....	75
<b>Şekil 4.25</b>	1 mM ile 1 $\mu$ M arasında BR (pH=3.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları.....	75



## 1. GİRİŞ

### 1.1. Elektrokimya

Elektrokimya, anot ve katot bulunan bir hücrede indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarını inceleyen bilim dalıdır. Yükseltgenme-indirgenme (redoks) reaksiyonları elektron alış-verişi olan reaksiyonlardır. Anot yükseltgenmenin gerçekleştiği katot da indirgenmenin gerçekleştiği elektrottur.

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

Elektrokimya birçok sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler; piller, redoks titrasyonları, eser miktar madde analizleri, elementlerin yükseltgenme ve indirgenme basamaklarının belirlenmesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri, iletken polimer sentezi gibi birçok alandır. Bazı metallerin saf olarak elde edilmesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır.

Elektroanalitik kimya ise çözelti karışımlarının elektrokimyasal bir hücrede elektriksel özelliklerinin ölçülmesine dayanarak maddelerin kalitatif ve kantitatif analizini sağlayan bir bilim dalıdır (Yılmaz, 2012). Elektroanalitik kimyada kullanılan yöntemler son yıllarda diğer yöntemlere (kromatografi vb.) göre daha yaygın kullanılmaktadır. Bunun nedeni elektroanalitik yöntemlerin daha hızlı, seçici, duyarlı, hassas, kolay numune hazırlama, ekonomik, düşük tayin sınırı gibi avantajları vardır. Ayrıca elektrokimyasal tekniklerin alt tayin sınırı ve kantitatif tayin sınırı daha düşüktür.

### 1.2. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Aktarım Türleri

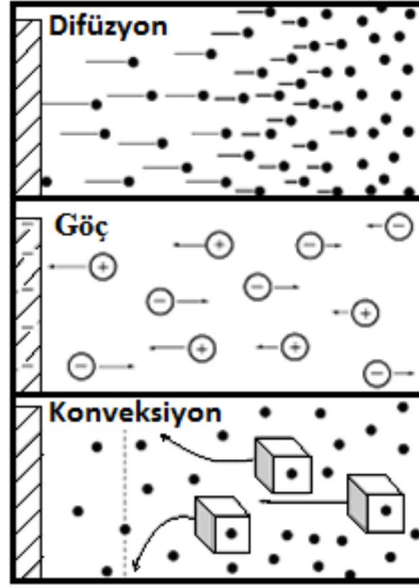
Elektrokimyasal hücrelerdeki çözeltilerde iletkenlik iyonlar ile gerçekleştirilir. Çözeltilerin elektriği iletebilmesi için iyonların elektrot yüzeyine modifikasyonu ya da moleküllerin göçü gerekir. Bu da konveksiyon, iyonik göç ve difüzyonla sağlanır. Üç mekanizma kısaca açıklanacak olursa;

**Konveksiyon (Karıştırma):** Çözeltinin karıştırılmasıyla gerçekleşir. Konveksiyon bir kütle aktarım türüdür. Kütle aktarımı elektrottan çözeltiye ya da çözeltiliden elektroda doğrudur. Konveksiyon, bazı metotlarda kütle aktarımının etkisiyle elektrot yüzeyinde

gerçekleşen difüzyon tabakasının kalınlığının azalmasına neden olabilir. Bu nedenle difüzyon kontrollü tekniklerde çözelti karıştırılmaz. Böylelikle yalnızca derişim farkından kaynaklanan bir hareket türüne ilişkin akım izlenebilir (Yılmaz, 2012).

**İyonik göç (Migrasyon):** İyonların göçü ile kütle aktarımı arasındaki bağ elektrostatik çekim kuvvetine bağlıdır. Migrasyonda iyonlar, elektrik alan etkisiyle zıt yüklü elektroda doğru hareket ederler. İyonların hareket hızları, iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır. İki elektrot arasında elektrik akımı meydana geliyorsa; elektron verme eğilimi yüksek olan elektrottan, elektron verme eğilimi düşük olan elektroda doğru bir akım gerçekleşecektir. İki elektrodun elektron verme eğilimleri arasındaki fark ne kadar büyükse elektrotlar arasında oluşan gerilim o kadar büyüktür (Mülazımoğlu, 2008). Voltametrizde iyonik göç istenmeyen bir durumdur. Bunu engellemek için ortama elektrolit ilave edilir. Elektrolit olarak genelde asit, baz, tuz ve fosfat, asetat, Britton-Robinson gibi tampon çözeltiler eklenir. Bu çözeltilerdeki iyonlar iyonik göçü önemli ölçüde üstleneceğinden, analitin çok az bir kısmı iyonik göçle tanıştır (Yılmaz, 2012) .

**Difüzyon:** Difüzyon konsantrasyon farkı esasına dayanır. Bir çözeltide konsantrasyon farkı varsa iyonlar ve moleküller daima daha derişik olan yerden daha seyreltik olan yere doğru hareket ederler. Bu işlem iki yüzey arasında konsantrasyonlar eşitlenene kadar devam eder. Burada difüzyon hızı konsantrasyon farkı ile doğru orantılıdır. Difüzyon ile kütle aktarım hızı, ara yüzey ile çözelti arasında meydana gelen derişim farkının yanı sıra indirgenen veya yükseltgenen madde ile kullanılan çözücü türüne de bağlıdır (Mülazımoğlu, 2008).



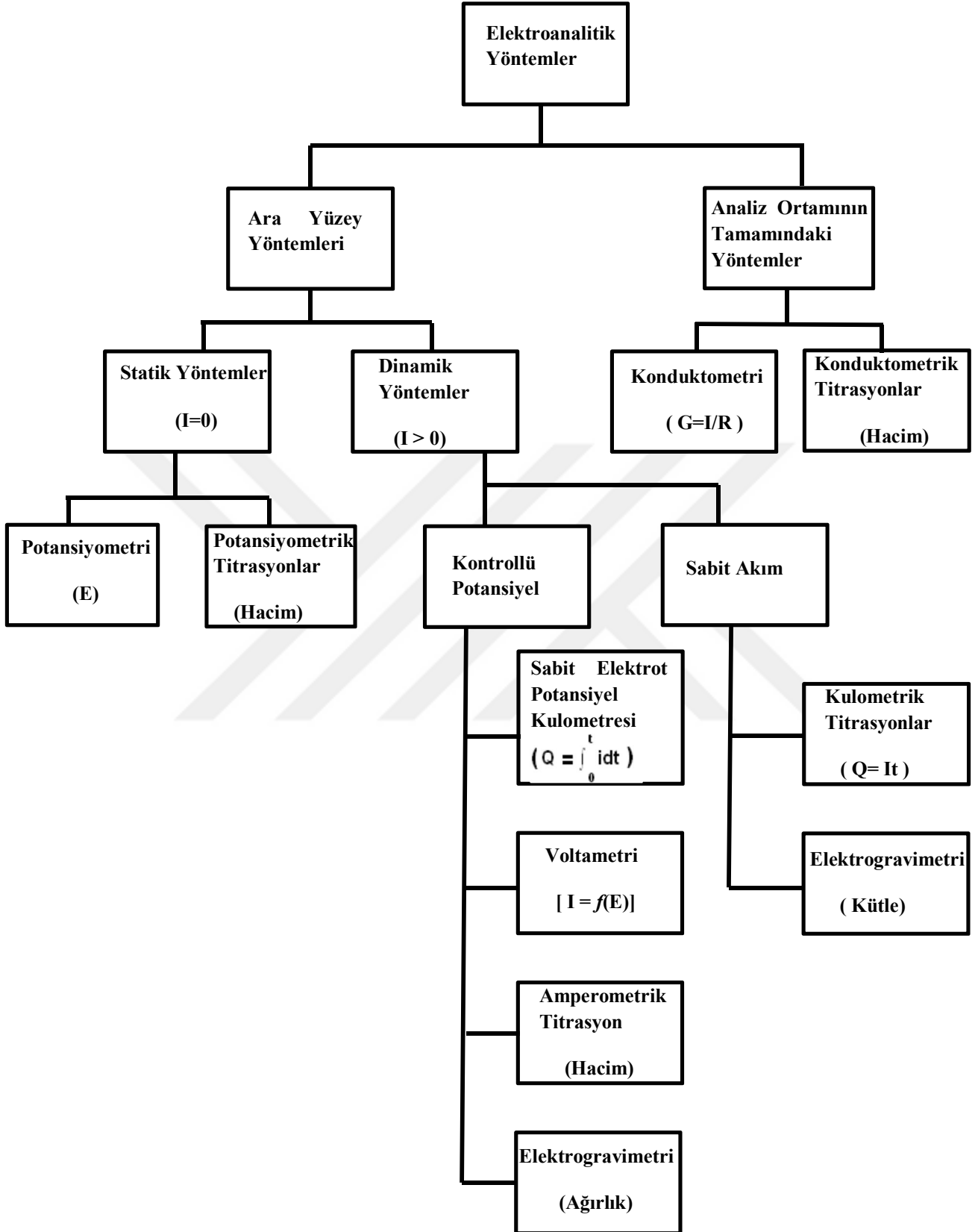
Şekil 1. 1. Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım türlerinin şematik gösterimi

### 1.3. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal teknikler, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu meydana gelen kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişimleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceler.

Çoğunlukla bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Kullanılan yöntemin ismi hangi parametrelerle çalıştığı hakkında bilgi verir. Örnek olarak, kronokulometri; zaman-yük, kronoamperometri; zaman-akım, voltametri; potansiyel-akım parametreleri yöntemle ilgili bilgi verir. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin tepki olarak verdiği yanıt ölçülür. Ölçülen bu yanıt sistemin özellikleriyle ilgili bilgi verir.

Elektroanalitik yöntemler birçok şekilde sınıflandırılabilir. En çok kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 1.2’de şema halinde verilmiştir (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1. 2. Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti

Elektroanalitik teknikler statik ve dinamik olarak ikiye ayrılır. Dinamik tekniklerde görülebilen net bir akım varken statik tekniklerde net akım sıfırdır. Sistemin dinamik olması demek denge koşullarından uzaklaşması demektir. Şekilde gösterilen tekniklerin çoğunda akım gözlenir ve bunlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür (Mülazımoğlu, 2008; Skoog ve ark., 1998).

Elektroanalitik tekniklerin yaygın olarak kullanıldığı yerler; kalitatif ve kantitatif analizler, standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi, elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesi, kimyasal reaksiyonların kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, denge sabitlerinin ve difüzyon katsayısının bulunması vb. sayılabilir.

Elektrokimyasal teknikler, diğer tekniklere göre daha avantajlı özelliklere sahiptir. Bu avantajlar:

- Ekonomik olması,
- Seçici olması,
- Eser miktarda numune ile çalışılması,
- Farklı elektrotlarla çalışılabilmesi,
- Alt tayin sınırının (LOD) düşük olması,
- Basit olması,
- Doğrusallık aralığının geniş olması, olarak sıralanabilir (Yılmaz, 2012).

Elektroanalitik yöntemler;

- ✦ Kulometri,
- ✦ Kondüktometri,
- ✦ Potansiyometri,
- ✦ Voltametri, olarak sınıflandırılır.

Çalışmamızda; voltametri tekniği kullanıldığından dolayı kulometri, kondüktometri ve potansiyometri tekniklerinden yüzeysel bahsedilmiştir.

### 1.3.1. Kulometri

Kulometri, elektrot yüzeyinde gerçekleşen kimyasal tepkimenin yürüme miktarıyla aktarılan yük miktarı arasındaki ilişkiyi inceleyen bir metottur. Burada kimyasal tepkimede gerçekleşen miktarlar arasındaki ilişki Faraday Yasaları'na dayanır. Bunlar:

- ♦ Bir elektrotta hücreden geçen akım miktarıyla elektrokimyasal değişikliğe uğrayan maddenin kütlesi orantılıdır.
- ♦ Aynı şiddette uygulanan akım miktarının sebep olduğu değişme miktarı her madde için farklılık gösterir. Değişme miktarı maddelerin eşdeğer ağırlığına bağlıdır.

Kulometrik yöntemlerde, hücre içinden geçen akım ölçülür, geçen zamana karşı hücredeki akım değişiminin integrali alınır ve yük miktarı hesaplanır. Yük miktarı şu şekilde hesaplanır:

$$Q = I.t \quad (1.1)$$

Q, yük miktarını; i, akımı; t de zamanı göstermektedir. Q'nun birimi; Coulomb, I yani akımın birimi; amper ve zaman birimi ise saniyedir.

Yük ile elektroliz edilen tür arasındaki ilişki Faraday yasasıyla verilir;

$$Q = nFN \quad (1.2)$$

Formülünde Q; yük miktarı, n; aktarılan  $e^-$  sayısı, F; Faraday Sabiti (96485 C/mol  $e^-$ ), N; elektrolizlenen maddenin mol sayısıdır. 1F'lik yük miktarı, 1 mol elektronun yük miktarına eşdeğerdir.

$6.02 \times 10^{23}$  elektron/1 mol  $e^-$  x  $1.6 \times 10^{-19}$  C/elektron = 96485 C/mol  $e^-$  = 96500 C/mol  $e^-$  dir.

Kulometride yaygın olarak kullanılan işlemlerden birisi, bir katyonun bir elektrot yüzeyinde biriktirilmesidir. Bu biriktirme çöktürme şeklinde gerçekleştirilir. Çöktürülen katyon ya tartılarak ya da bu amaçla kullanılan elektron sayısından faydalanılarak hesaplanır. Kulometrik teknikler genel olarak hızlıdır. Elektrokimyasal tepkime sonucunda meydana gelen maddenin tartılabilir bir katı olması şart değildir. Genel olarak bu metotta kalibrasyon standartlarına gerek duyulmaz.

Kulometrik yöntemler, elektrogravimetri, sabit potansiyel (potansiyostatik) kulometrisi ve sabit akım (amperostatik) kulometrisi veya kulometrik titrasyonlar olmak üzere üçe ayrılır (Yılmaz, 2012; Skoog ve ark. 1998).

### 1.3.2. Kondüktometri

Kondüktometri, elektrik akımının elektrolit çözeltilerde iletilmesi esasına dayanır. Bir elektrolit çözeltisinde katyonların katoda, anyonların anoda doğru hareketiyle elektrik iletilir. İletkenlik metallerde elektron aracılığıyla sağlanır.

Sıcaklık artışı taneciklerin kinetik enerjisini artırır. Bu nedenle çözeltilerde, erimiş tuzlarda ve katı yarı iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik artar. Metallerde ise durum tam tersidir. Sıcaklığın artmasıyla metallerin iletkenliği azalır.

### 1.3.3. Potansiyometri

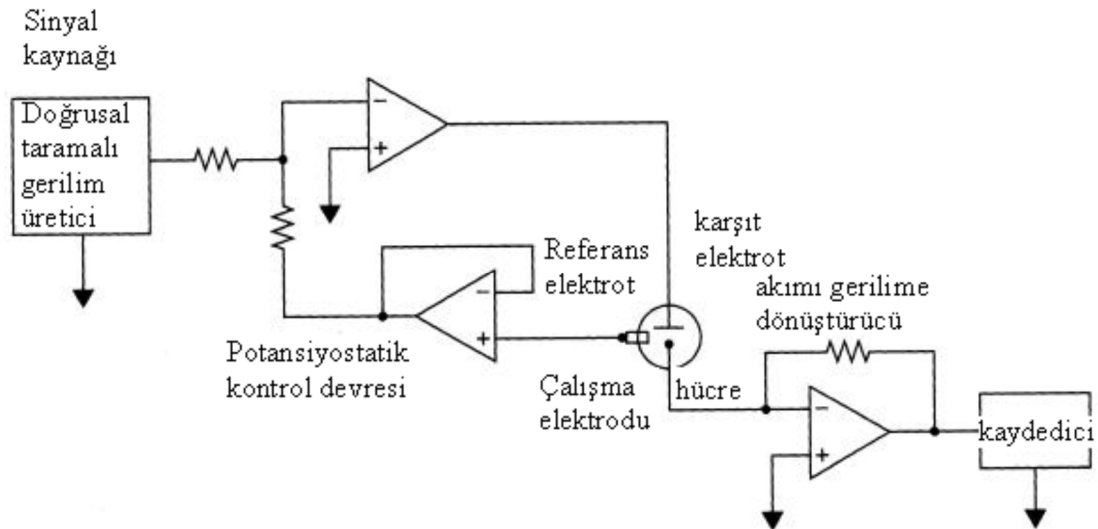
Potansiyometri tekniği, sistemden akım geçirilmeden elektrokimyasal hücrelerin potansiyelini ölçtüğü ve madde konsantrasyonunu belirlediği için diğer tekniklerden farklıdır. Bu yöntem genel olarak titrimetrik analizlerde kullanılır. Renk sorunu yaşanmadan renkli, renksiz bütün maddelere potansiyometri uygulanmaktadır. Potansiyometrik yöntemlerde kullanılan araç gereçler basit ve ucuzdur. Potansiyometride kullanılan cihazlara 'potansiyometre' denir. Bu cihazlar üç kısımdan oluşur. Bunlar;

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

### 1.3.4. Voltametri

Dengede bulunan bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan dengeyi bozacak bir potansiyel uygulanırsa sistem, uygulanan etkiye tepki olarak tekrar dengeye gelmek isteyecektir. Bu sistem yeniden ilk dengesine gelebilmek için elektrot tepkimesi oluşturur ve böylece sistemden akım geçmiş olur. Voltametri, dengedeki sisteme dengeyi değiştirecek potansiyellerin uygulanması ile hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik bir tekniktir. Burada çalışma elektrodu olarak yüzey alanı birkaç mm<sup>2</sup> olan mikroelektrotlar, polarizasyonu artırmak için kullanılır. Voltametri yönteminde çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot adı verilen üç elektrotlu sistem kullanılır. Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında sistemin dengede olduğu potansiyelden farklı bir potansiyel uygulandığında aradaki potansiyel

fark ölçülürken, akımın çalışma elektrodu ile yardımcı yani karşıt elektrottan geçmesi sağlanır. Bu şekilde devreden geçen akımın referans elektrodun potansiyelini etkilemesi engellenmiş olur. Karşıt elektrot olarak genellikle platin tel kullanılır. Şekil 1.3’de üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi gösterilmiştir.



Şekil 1. 3. Üçlü elektrot sisteminde doğrusal taramalı voltametri sistemi

Voltametri yöntemi, kulometri yönteminden farklılık gösterir. Voltametride tam derişim polarizasyonunda akım ölçülürken, kulometride derişim polarizasyonunun etkisi en aza indirmeye çalışılır. Voltametride çok az analit miktarı kullanılırken, kulometride neredeyse analitin tümü başka bir hale dönüştürülür. Voltametri, 1920’lerde Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir. Voltametri tekniği polarografi tekniğine dayalıdır (Mülazımoğlu, 2008). Heyrovsky çalışma elektrodu olarak polarize özelliği çok iyi olan civa damlasından faydalanmıştır. Çoğu maddenin analiz işleminde mikro civa damla elektrodu kullanmıştır. Bu işlemler sonucunda ortaya çıkan tekniğe polarografi adını vermiştir. Yaptığı polarografi çalışmalarından dolayı 1959 yılında Nobel ödülü almaya hak kazanmıştır (Özcan, 2014).

Voltametride altın, civa, camısı karbon, platin, nikel, karbon pasta elektrot gibi birçok çalışma elektrodu kullanılmaktadır. Voltametrinin bir dalı olan polarografide damlayan civa çalışma elektrodu (DCE) kullanıldığından diğer voltametri yöntemlerinden farklılık gösterir.

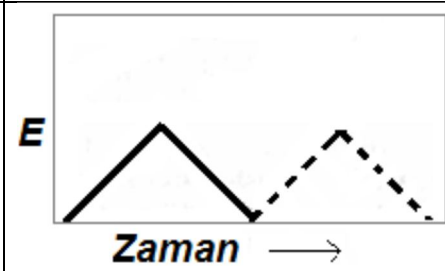
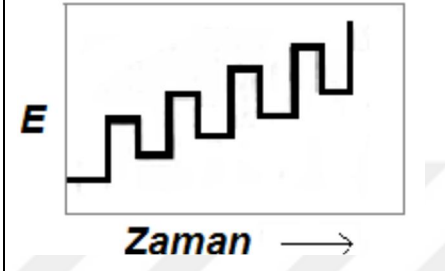
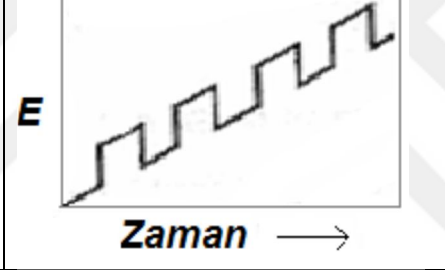
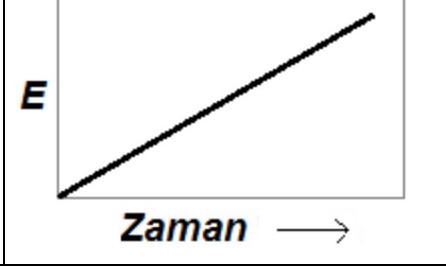
Voltametri, çeşitli ortamlarda gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal

olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleri için uzun zamandır yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

#### **1.3.4.1. Voltametrde uyarma sinyalleri**

Voltametrde çalışma elektroduna farklı şekillerde potansiyel uygulanarak oluşan akım ölçülür. Voltaj-zaman fonksiyonuna uyarma sinyali adı verilir. Bu teknikte, çalışma elektrodu bulunduran bir elektrokimyasal hücreye uyarma sinyalleri farklı potansiyelde gönderilir. Uyarma sinyallerinin türüne göre değişik akım cevapları meydana gelir. Voltametrde çalışma elektroduna ileri geri yönde bir potansiyel uygulandığında oluşan akım-potansiyel eğrisine voltamogram denir. Voltametri yönteminin türüne göre oluşan voltamogramlar değişiklik gösterir. Üçgen dalga, kare dalga, diferansiyel puls ve doğrusal taramalı yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleridir. Çizelge 1.1’de kullanılan bu uyarma sinyalinin dalga şekli gösterilmiştir (Skoog ve ark., 1998).

Çizelge 1.1. Voltametri de yaygın olarak kullanılan uyarma sinyalleri

İsim	Dalga Şekli	Voltametrenin Tipi
(a) Üçgen		Dönüşümlü Voltametri
(b) Kare Dalga		Kare dalga voltametrisi
(c) Diferansiyel Puls		Diferansiyel puls polarografisi
(d) Doğrusal Taramalı		Polarografi Hidrokinamik voltametri

#### 1.3.4.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

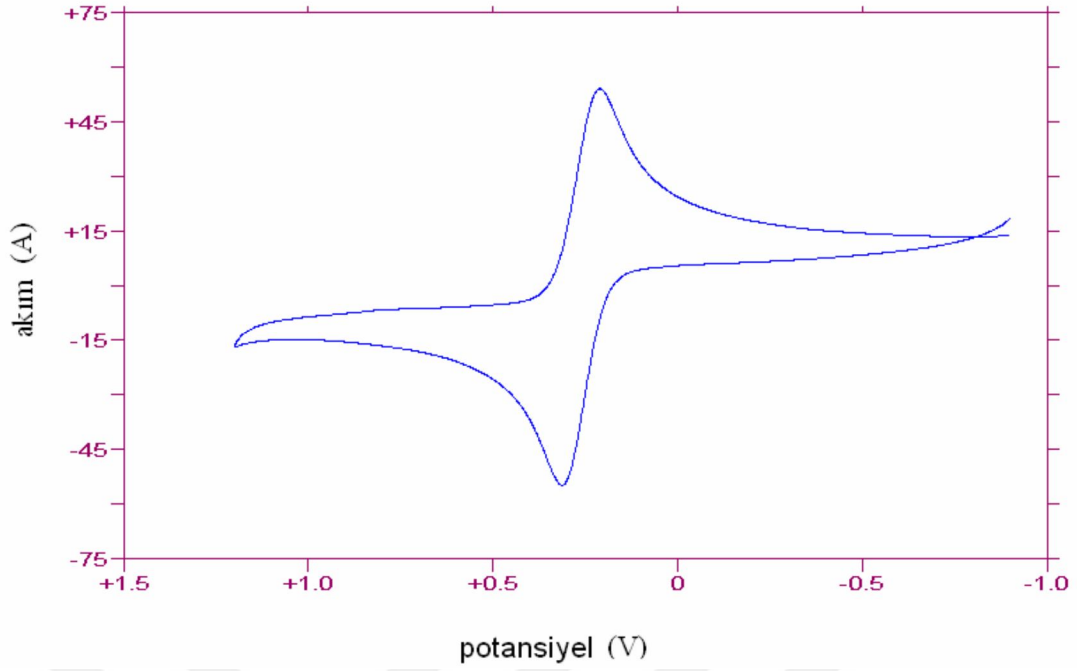
Kolay değerlendirilebilmesi ve redoks problemleriyle modifiye yüzey farkının anında anlaşılması gibi sebeplerden dolayı elektrokimyasal yöntemler arasında en çok dönüşümlü voltametri tekniği (CV) tercih edilmektedir. Dönüşümlü voltametri de, katı elektroda bir potansiyel uygulanır ve bu potansiyel kontrol edilir. Bu esnada hücreden bir akım geçer. Bundan dolayı dönüşümlü voltametri, bir potansiyel kontrollü sabit elektrot voltametri metodudur (Duran, 2009).

Dönüşümlü voltametri yöntemi çözelti-elektrot ara yüzeyinde ve çözeltide elektroaktif türlerin karakterizasyonu, modifiye yüzeylerin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılır. Bileşiklerin redoks özelliklerinin incelenmesi ve redoks reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesi bu yöntemle yapılır. Bir sistemin hangi potansiyelerde reaksiyon verdiğini, indirgenme ve yükseltgenmenin olup olmadığını, oluyorsa kaç adımda ve hangi potansiyelerde indirgenip yükselttiğini ve oluşan ürünün kararlı olup olmadığını anlamak dönüşümlü voltametriyle mümkündür (Mülazımoğlu, 2008).

Nitel amaçlı kullanılan en yaygın yöntem dönüşümlü voltametri tekniğidir. Dönüşümlü voltametri tekniğinin nitel amaçlı yaygın olarak kullanılma nedeni kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon olayları hakkında güvenli bilgi sağlamasıdır. Elektroanalitik çalışmalarda deneysel kısım ilk olarak uygulanır (Wang, 2000).

İletken bir çözeltideki çalışma elektroduna doğrusal şekilde artan potansiyel uygulandığında akım-potansiyel eğrisi bir pik olarak gözlenir. Burada potansiyel uygulaması ileri yönde belirli potansiyel değerine eriştikten sonra bu potansiyel ters yönde doğrusal azalacak şekilde uygulanırsa bu yöntem, dönüşümlü voltametri adını alır. Dönüşümlü voltametrde iki yönde (ileri ve geri) uygulanan potansiyelin tarama hızları aynı olabileceği gibi farklı tarama hızları da uygulanabilir. Ayrıca iki yöndeki tarama sadece bir kez yapılmaz. İsteğe göre birçok kez yapılabilir.

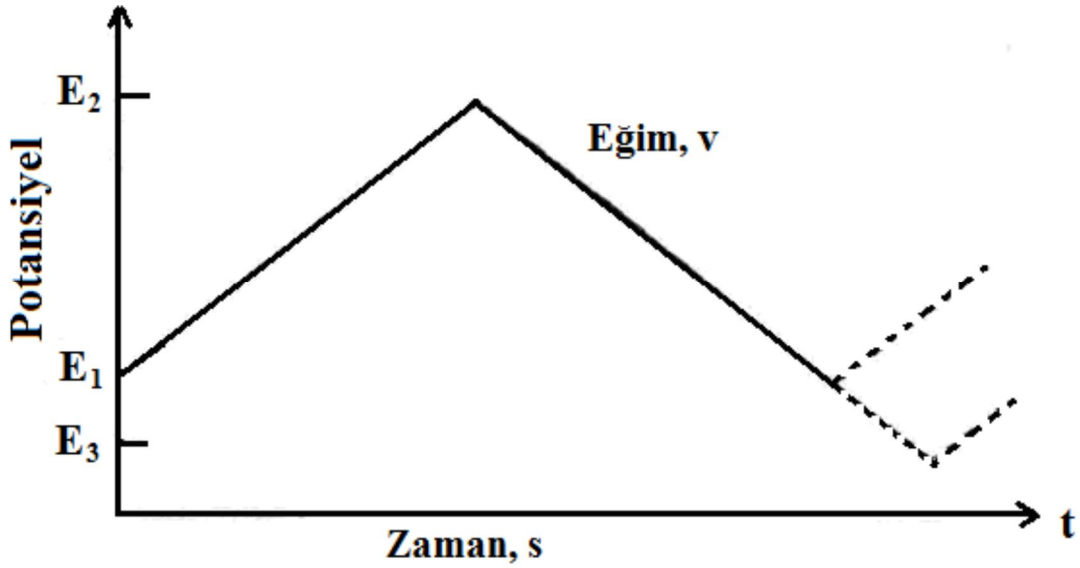
Elektroda hızlı bir potansiyel uygulandığında maddenin indirgenmeye başlaması için potansiyelin indirgenme potansiyel değerine ulaşması gerekir. Potansiyel bu değere ulaştıktan sonra madde indirgenmeye başlar. Ayrıca potansiyel negatif değerlere yaklaştıkça elektrot yüzeyinde bulunan maddenin indirgenme hızı artar. Buna dayanarak elektrot yüzeyindeki daha çok madde indirgeneceğinden akım değeri yükselir. İndirgenme hızlandıkça akımı, difüzyonla elektroda gelen madde miktarı kontrol eder. Difüzyon hızı ve akım, difüzyon tabakası kalınlaştıkça azalır. Şekil 1.4'te dönüşümlü voltametri tekniğindeki potansiyel-akım ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 1. 4. Dönüşümlü voltametri de potansiyel-akım voltamogramı

Dönüşümlü voltametri yönteminde; difüzyon, adsorpsiyon ve elektron aktarım sayısı vb. ile meydana gelen kimyasal reaksiyonların var olup olmadığı tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliğinin tarama hızıyla değişiminden belirlenir. Ayrıca iki yönlü tarama piklerine bakılarak reaksiyon mekanizması hakkında öngörülebilir. Bu tekniğin yaygın olarak kullanıldığı yerler:

- ✦ Yüzey modifikasyonları
  - ✦ Kantitatif analiz
  - ✦ Adsorpsiyon alanlarının incelenmesi
  - ✦ Elektrot reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesi
  - ✦ Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi
- olarak sıralanabilir.



Şekil 1. 5. Dönüşümlü voltametri yönteminde doğrusal taramalı akım-potansiyel değişimi

Burada potansiyel taraması  $E_1$  başlangıcından  $E_2$  potansiyeline kadar uygulanırsa yöntem doğrusal taramalı voltametri denir. Eğer  $E_2$  potansiyelinden sonra aynı tarama hızıyla ilk uygulananaya göre ters yönde potansiyel taraması yapılırsa bu yöntem dönüşümlü voltametri olarak adlandırılır. Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de de sonuçlanabilir ya da  $E_3$  gibi bir potansiyelde de sonuçlanabilir. Potansiyel taramasında ileri yönde indirgenme olmuşsa ters yönde yükseltgenme olur.

#### 1.3.4.2.1. Tersinir reaksiyonlar

Tersinir reaksiyonlarda, analit elektrot tepkimesinde hem yükseltgenir hem de indirgenir. Elektrot tepkimesinin;



bu şekilde gerçekleştiğini düşünelim. Başlangıçta yalnızca Ox maddesinin çözelti içinde olduğunu varsayalım. Yukarıda verilen reaksiyonda sadece elektron aktarımının olduğunu kimyasal tepkime ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleşmediğini düşünelim. Burada potansiyel taramasının çok yavaş olduğu ve çok hızlı olduğu iki durum vardır. Potansiyel tarama hızı yavaş olduğunda  $i$ - $E$  grafiği belirli bir potansiyelden sonra akım olarak sınıra ulaşır ve devamında akım potansiyelden

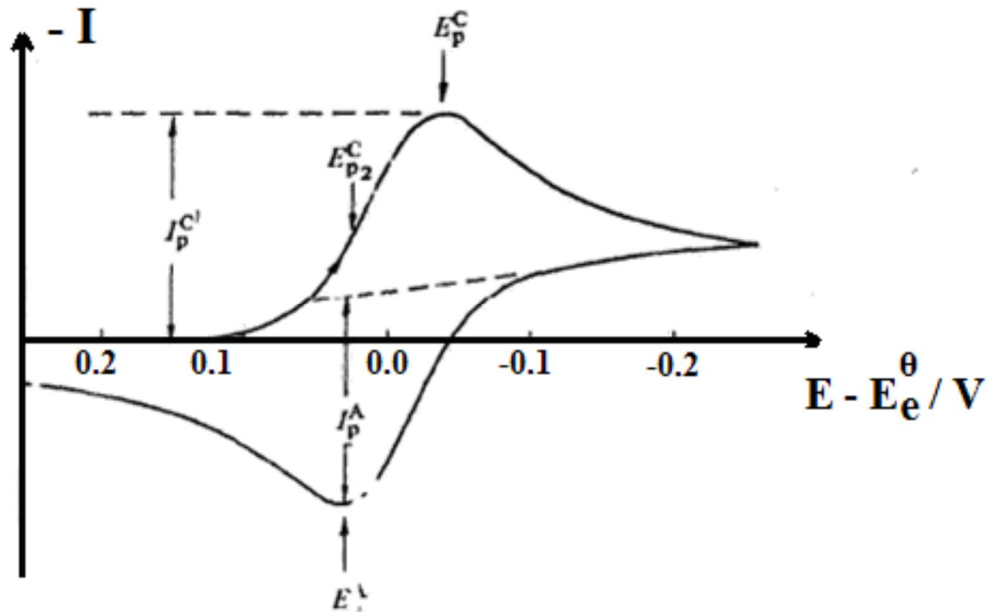
bağımsız hareket eder.  $i$ - $E$  grafiğinde potansiyel tarama hızı artıka pik oluşumu gözlenir. Tarama hızı artıka pik yüksekliği de artar.

Ters yönde yani geriye doğru potansiyel taraması hızlı yapıldığında elektrot yüzeyinde yeterince  $R$  bulunur ve  $E_0$  değerinden daha yüksek potansiyellerde  $R$  yükseltgenmeye başlar. Bu yüzden geriye doğru tarama yapıldığı zaman anodik pik meydana gelir. Ters yönde yapılan taramada  $E_0$  değerine kadar  $O$  indirgenir,  $R$  oluşur. Ters taramada uygulanan potansiyel pozitif yönde artıka Nernst eşitliğine göre  $R$  yüzey konsantrasyonu gitgide azalır. Hatta daha yüksek pozitif değerlerde sıfıra yaklaşır. Yüzeyde meydana gelen  $R$  deney esnasında çözeltiliye doğru difüzleneceği için ters tarama akımı katodik tarama akımına göre biraz daha düşük olur.

$[O] / [R]$  oranı tersinir bir reaksiyonda Nernst eşitliği ve potansiyele bağlıdır.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (1.4)$$

$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  tersinir tepkimesinin voltamogramı Şekil 1.6 daki gibidir.



Şekil 1. 6. Tersinir bir reaksiyonun dđnüşümlü voltamogramı

CV'de pik akımının değeri ( $I_p$ ) için sınır durumları ve tarama hızı dikkate alınarak ve  $D_{Ox} = D_{Red} = D$  olduğu varsayılarak Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = 0.4463 \text{ nF} \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.5)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği şeklinde adlandırılır. Randles-Sevcik eşitliği 25 °C de aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.6)$$

Bu eşitliğe göre;

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

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

$v$  : Tarama hızı, V/s

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

Bu formüllerden ulaşılabileceği gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonuyla ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Eğer elektrot olarak ultramikroelektrot kullanılırsa bu durumda eşitlik aşağıdaki şekilde olur.

$$i_{ss} = 4 r \text{ nF} C_o D_o \quad (1.7)$$

Yukarıdaki denklemde  $r$ ; ultramikro elektrodun yarıçapı olarak gösterilir.

Sistemdeki bir reaksiyonun tersinir olup olmadığına CV verilerine bakarak karar verilebilir. Eğer  $I_p \cdot v^{1/2}$  grafiği doğrusalsa ve orijinden geçiyorsa sistem tersinirdir. Bir sistemin tersinir olabilmesi için bazı şartları sağlaması gerekir. Bu tersinirlik şartları şunlardır:

1.  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$

2.  $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$

3.  $|I_{pa} / I_{pk}| = 1$

4.  $I_p \propto v^{1/2}$

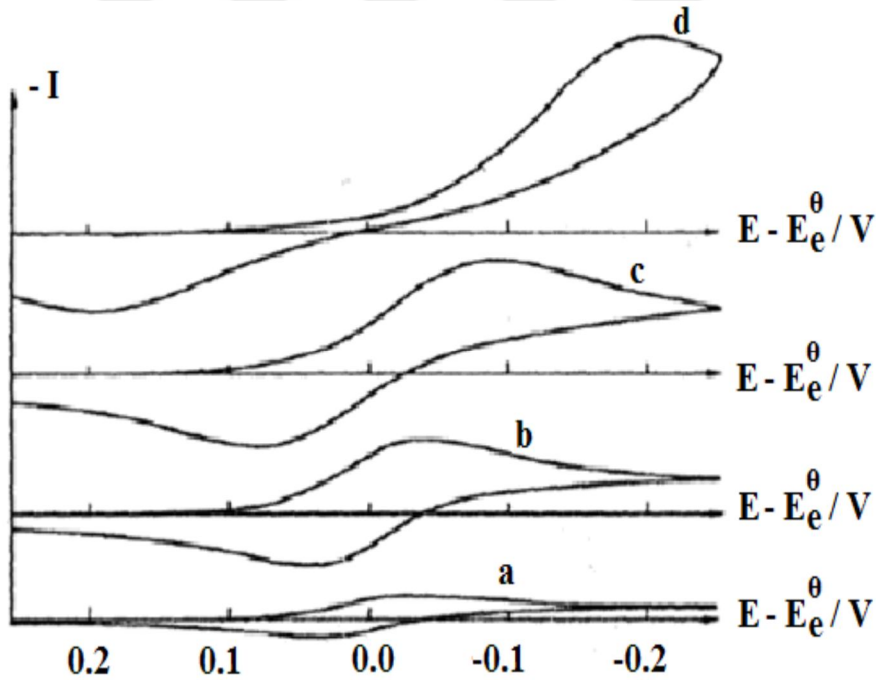
5.  $E_p$ ,  $v$  den bağımsızdır.

6.  $E_p$ 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde  $I^2 \propto t$ 'dir.

Yukarıdaki şartlardan birkaçını taşıyan sistem tersinir olamaz. Sistemin tersinir olabilmesi için şartların hepsini sağlaması gerekir. Şartların birkaçını sağlamayan reaksiyonlar ya tersinmezdir ya da kabul edilenden farklı bir kompleks yapıya sahiptir.

#### 1.3.4.2.2. Tersinmez reaksiyonlar

Tersinmez reaksiyonlarda Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyinde geçerli olmama sebebi elektron aktarım hızının yeterince büyük olmamasıdır. Bundan dolayı CV voltamogramının şekli tersinir voltamogramından çok farklıdır. Tarama hızının düşük olduğu tersinmez reaksiyonlarda, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksek olacağından sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızının artmasıyla kütle aktarım hızı ve elektron aktarım hızı aynı seviyeye gelir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşır (Şekil 1.7).



Şekil 1. 7. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s

Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözülürse tersinmez sistemin 25 °C'de pik akımı için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_a)^{1/2} C_o D_o v^{1/2} \quad (1.8)$$

Burada  $n_\alpha$  aktarılan toplam elektron sayısıdır.  $n_\alpha$ 'ya hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Burada da tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

Tersinmez sistemlerin en önemli özelliği anodik pik gözlenmemesidir. Anodik pikin gözlenmemesi sistemin daima tersinmez olduğunu göstermez. Örnek olarak elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir reaksiyonda anodik pik gözlenmeyebilir. Bunun nedeni oluşan ürün hızlı bir şekilde başka maddeye dönüşeceğinden ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

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

$$E_{pk} = K - (2.3RT) / (2 \alpha_c n_\alpha F) \log v \quad (1.9)$$

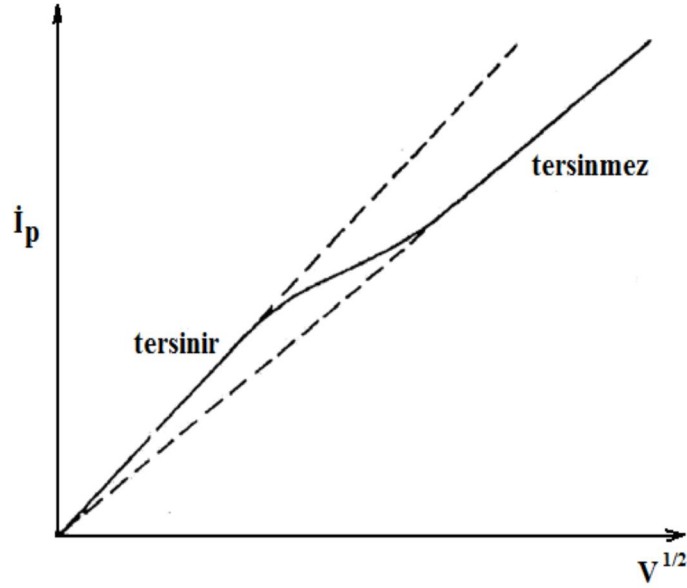
Bu eşitlikte, tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye doğru kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik  $v$  artışına karşı  $25^\circ\text{C}$ 'de  $30 / \alpha_c n_\alpha$  mV dur.

Tersinir reaksiyonlarda sistemlerin uyduğu kurallar olduğu gibi tersinmez reaksiyonlarda da vardır. Tersinmez bir dalganın hepsine uyması gereken koşullar şunlardır:

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

#### 1.3.4.2.3. Yarı tersinir reaksiyonlar

Yarı tersinir tepkimelerde akım, difüzyon hızı ve elektron aktarım hızıyla birlikte kontrol edilir. Şekil 1.8'de tersinir, yarı tersinir ve tersinmez reaksiyonlarda akımın tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen voltamogramlar gösterilmiştir.



Şekil 1. 8. Dönüşümlü voltametri de pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi

Şekilde tarama hızının artmasıyla tersinir durumdan tersinmez duruma doğru sistemin geçişi gözlenmiştir.

Yarı tersinir reaksiyonun tamamen sağlanması gereken koşulları şunlardır:

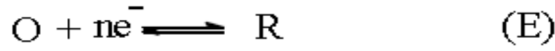
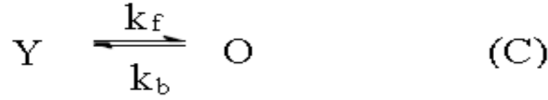
1.  $I_p$ ,  $v^{1/2}$  ile artar ancak doğrusal değildir.
2.  $I_{pa} / I_{pk} = 1$  dir. (Eğer  $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$  ise)
3.  $\Delta E_p > 59/n$  mV ve  $\Delta E_p$ ,  $v$  ile artar.
4.  $E_{pk}$ ,  $v$ 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

#### 1.3.4.2.4. Elektrot mekanizmasının CV ile incelenmesi

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektron transferini sağlayan kimyasal reaksiyonların neler olduğu saptanır ve bu reaksiyonların mekanizmaları araştırılarak bilgi edinilir. En çok CE, EC ve ECE mekanizmaları tercih edilmektedir. Mekanizma isimlerindeki E; elektrot üzerinde tek elektron transferini, C ise; transfere eşlik eden kimyasal reaksiyonu simgeler.

##### 1.3.4.2.4.1. CE mekanizması

CE mekanizmasında elektrot reaksiyonunda önce C maddesi oluşur. Daha sonra elektron aktarım basamağı meydana gelir.



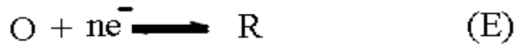
Bu mekanizmada kimyasal reaksiyon basamağı (C) çok yavaş ve elektron aktarım basamağı (E) tersinir olduğunda dönüşümlü voltametrde pik gözlenmez. Akım değişen potansiyelle birlikte belirli sınır değerine ulaşır.

CE mekanizmasında elektrot reaksiyonunun aşağıdaki şartları sağlaması gerekir.

1. Tarama hızı arttıkça  $I_{pk} / v^{1/2}$  azalır.
2.  $I_{pa} / I_{pk}$  oranı  $v$  ile artar ve bu oran  $\geq 1$  dir.

#### 1.3.4.2.4.2. EC mekanizması

EC mekanizmasının elektrot reaksiyonunda, önce elektron aktarım basamağı (E) gerçekleşir. Ardından da kimyasal basamak (C) oluşur.



Elektrokimyasal basamağın tamamen tersinmez olduğu durumda voltamogramda hiçbir durum gözlenemeyeceği için veriler kinetik açıdan incelenemez. CE mekanizmasında anodik pik; elektrokimyasal basamağın tersinir olduğu durumda, kimyasal reaksiyon basamağı hızlı ise gözlenmez. Kimyasal reaksiyon basamağının hızı düşük olduğunda anodik pik gözlenir (Mülazımoğlu, 2008; İsbir, 2007).

EC mekanizmasının şartları aşağıdaki şekildedir.

1.  $|i_p^a / i_p^k| < 1$  dir. Bu değer  $v$  arttıkça 1'e yaklaşır.
2.  $i_p^k / v^{1/2}$  oranı  $v$ 'nin artmasıyla az da olsa azalır.
3.  $E_p^k$  tersinir durumdakine göre daha pozitifdir.
4.  $v$  artışı ile  $E_p^k$  negatif bölgeye doğru kayar ve reaksiyon birinci dereceden ise kinetik bölgede  $v$ 'nin 10 kat artması 30/n mV kaymaya, reaksiyon ikinci dereceden ise 19/n mV kaymaya sebep olur.

### 1.3.4.2.4.3. ECE mekanizması

ECE mekanizmasında elektroaktif tür indirgendikten sonra kimyasal reaksiyon sonucu yeniden başka bir elektroaktif maddeye dönüşür.



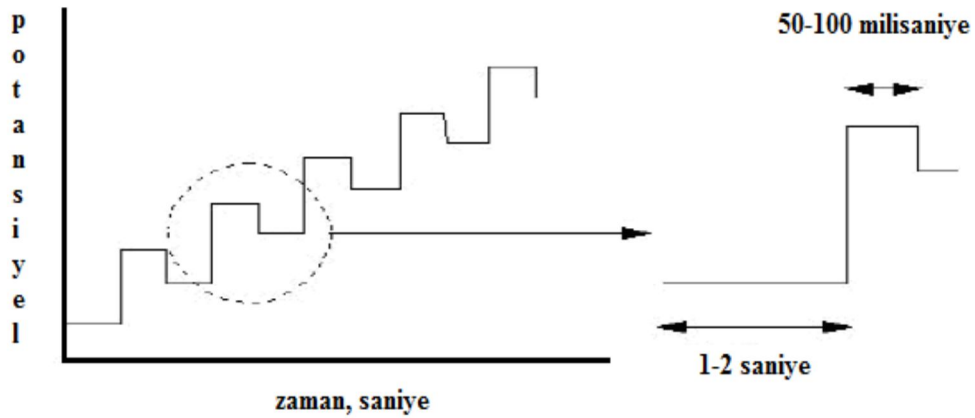
Tarama hızı arttıkça  $i_p^k / v^{1/2}$  oranı azalır. Yani ters orantılıdır.

ECE mekanizmasının şartları aşağıdaki şekildedir.

1.  $|i_p^k / v^{1/2}|$  oranı tarama hızıyla değişkenlik gösterir ve  $|i_p^k / v^{1/2}|_{(düşük v)} > |i_p^k / v^{1/2}|_{(yüksek v)}$  olur.
2.  $i_p^a / i_p^k$  oranı tarama hızı ile doğru orantılıdır. Yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır. Bu durum en çok organik elektrokimyada gözlenir (Bard ve Faulkner, 2001).

### 1.3.4.3. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Bu yöntemle akım puls uygulamasından hemen önce ve puls uygulamasından hemen sonra ölçülür. İki akım arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Bu durumda bir voltamogram oluşturulur. Diferansiyel puls voltametri de pik akımı derişimle doğru orantılı olarak değişir.



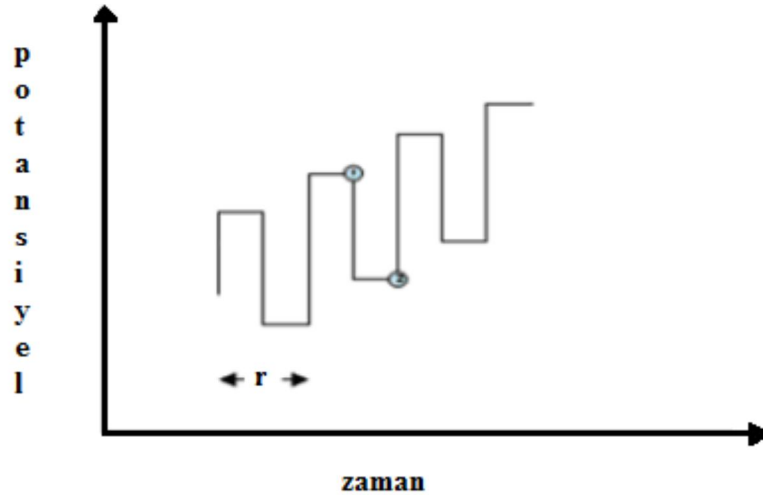
Şekil 1. 9. Diferansiyel puls voltametri deki potansiyel-zaman eğrileri

DPV tekniğinde civa damlasının ömrünün sonlarına yakın sabit voltta pulslar uygulanır. Bir civa damlasının, puls uygulanmadan hemen önce ve damla düşmeden önce olmak üzere ömründe iki kez akımı ölçülür. Elde edilen bu iki akım arasındaki farkın zamana göre grafiği yöntemde oluşacak piki ortaya çıkarır. Pik,  $E^{1/2}$ 'ye karşılık gelir ve pikin yüksekliği konsantrasyona bağlıdır. Pik akımı analit konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Dahası pik akımı da doğrusal ve karmaşık bir şekilde olmak üzere pik puls genliği ile de artar. Genellikle 100 mV'dan daha büyük pulslar uygulanmaz. Bunun uygulanmama nedeni pik genişliği ve çözünürlüğünü büyük ölçüde engellediği içindir.

Bu yöntemde duyarlılık sınırı yüksektir ve yaklaşık  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M'dır. Duyarlılığın yüksek olması; faradayik akımın artması ve faradayik olmayan yükleme akımının azalmasından dolayıdır. Diferansiyel puls voltametrisinin diğer yöntemlerden farkı, potansiyel zaman ayarlaması ve akım ölçme düzeneğinin, kapasitif akımın etkisinin en aza indirilmesini sağlayacak biçimde olmasıdır.

#### 1.3.4.4. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri diğer yöntemlere göre daha hızlı ve daha duyarlı olduğundan daha çok alanda kullanılır. Bir saniyeden daha kısa sürede ölçüm yapılır.  $10^{-14}$  -  $10^{-15}$  M konsantrasyonlara inilebilmektedir.



Şekil 1. 10. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu

Şekilden de görüleceği gibi oluşan voltamogram birbirine simetrik ve doğrusal olarak artan kare dalgalardan oluşmuş merdiven görünümündedir. Bir kare dalganın tamamlanma süresine periyod adı verilir.

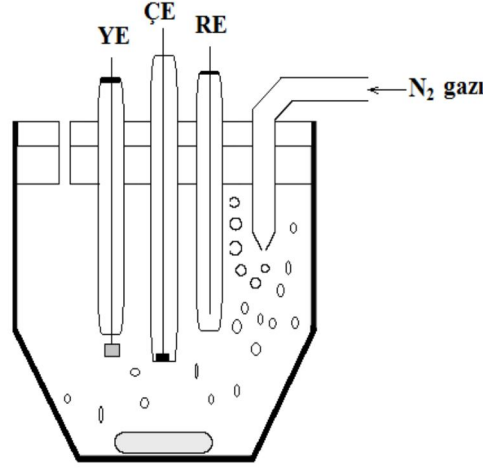
Tersinir bir reaksiyonda kare dalganın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları akımı verir. Akımlardan biri negatif olduğu için akımların toplamı fark değeridir. Yöntem elektrot yüzeyinde eser miktarda madde biriktiği durumlarda tercih edilir (Özcan, 2014).

Kare dalga voltametrisinde pik akımı ve hassasiyetin artması; frekansın artması veya periyodun azalmasına bağlıdır.

#### **1.4. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Çalışma Elektrotları**

Çalışma elektrotlarının özelliklerinin iyi olması voltametik tekniklerin başarısını artırır. Çalışma elektrodunun yanıtı tekrarlanabilir olmalıdır. Sinyal/ gürültü oranı da yüksek olmalıdır. Bunun için öncelikle hedef analitin redoks davranışı ve çalışma potansiyel bölgesindeki zemin akımı dikkate alınmalıdır. Çalışma elektrodunda dikkate alınması gereken özellikler arasında, çalışma potansiyel aralığı, elektriksel iletkenlik, tekrar oluşturulabilir yüzey, mekanik özellikler, ucuz olması, kolay bulunabilirliği ve toksik özellik de sayılabilir. Elektroanalitik işlemlerde çalışma elektrodu olarak en çok civa, karbon, altın veya platin kullanılır.

Tepkimenin gerçekleştiği elektrot, çalışma elektrodudur. Referans elektrot ise potansiyeli değişmeyen elektrottur. Referans elektrot olarak genelde gümüş-gümüş klorür ve doygun kalomel elektrot kullanılır. Yardımcı (karşıt) elektrot olarak da platin tel ya da bir grafit çubuk gibi inert bir iletken kullanılır. Bu elektrotların birbirine göre konumu önemlidir. Üç elektrot ve oksijen gidermek için kullanılan azot giriş sistemi, hücre kapağındaki yuvalara tutturulmuşlardır.

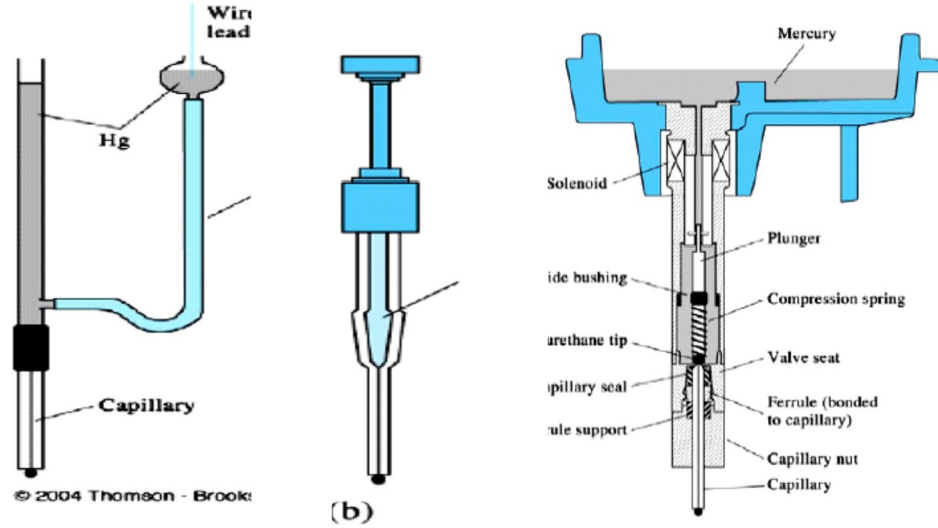


**Şekil 1. 11.** Voltametrik ölçümlerde kullanılan bir hücrenin şeması. ÇE: çalışma elektrodu; RE: referans elektrodu, YE: yardımcı elektrot (Yenigül ve ark., 2010)

Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı küçük olan mikro elektrotlar da kullanılır. Mikro elektrotların kullanılma avantajı, yüzey alanları çok küçük olduğu için eser miktardaki türler bile kimyasal reaksiyona girebilmektedir. Bu şekilde kullanılan madde bileşiminde değişme olmaz ve türler defalarca kullanılarak kolaylıkla voltamogramı alınabilir.

#### 1.4.1. Civa elektrot

Civayı diğer metallere farklı kılan özelliği, çok düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan tek metal olmasıdır. Diğer metallerin yüzeyi ince bir film tabakası şeklinde civa elektrotla kaplanırsa “civa film elektrotlar” elde edilir. Bu civa film elektrotlar diğer civa elektrot türleriyle benzer özellik gösterir. Damlayan civa elektrot kullanıldığında her seferinde yeni bir elektrot yüzeyi elde edilir. Elde edilen elektrot yüzeyinin kirlenmesi oluşan ürünler ya da ortamdaki kirliliklerin adsorpsiyonuyla önlenemez. Civa film yüzeyi düzgünse elektrot yüzeyini temizleme amaçlı herhangi bir işlem yapılmaz. Civa elektrotlar HNO<sub>3</sub> ile kolayca temizlenerek kirliliklerden arındırılır. Bu şekilde elektrot defalarca kullanılır. Bazı maddelerin kolayca yüzeye adsorbe olması bu elektrodun tek dezavantajıdır.



Şekil 1. 12. Civa damla elektrot çeşitleri (a) civa damla elektrodu, (b) asılı civa damla elektrodu, (c) statik civa damla elektrodu

#### 1.4.2. Platin, altın ve diğer soy metal elektrotlar

Elektrotlarda en çok kullanılan soy metaller Au ve Pt'dir. Bu metallerin diğer metallere göre farklı açık atmosferde çok uzun süre oksitlenmezler. Bununla birlikte çok yüksek saflıkta hazırlanabilmeleri, kolay işlenebilmeleri, istenilen geometrik şekillerde imal edilebilir olmaları gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Çalışmalarda istenilen doğrultuda analitin niteliğine göre farklı metaller tercih edilebilir. Mesela Au, hidrojeni fazla adsorbe etmediği için yaygın olarak katodik çalışmalarda kullanılır. Fakat diğer taraftan Pt, hidrojeni kolaylıkla adsorbe eder. Dolayısıyla adsorplanmış hidrojen miktarından yola çıkılarak Pt'nin gerçek yüzey alanı kolaylıkla hesaplanabilir. Hidrojen Pt içerisinde çözüldüğü için sulu ortam voltametik çalışmalarında elektrot olarak Pt kullanılmaz. Pt kolay işlendiği için sayılan metaller arasında en fazla kullanılan metaldir.

#### 1.4.3. Karbon elektrotlar

Karbon elektrotlar, hem yükseltgenme hem de indirgenme yerlerinde geniş çalışma aralığında kullanılırlar. Katı elektrot grubuna girer. En çok kullanılan karbon elektrotlar;

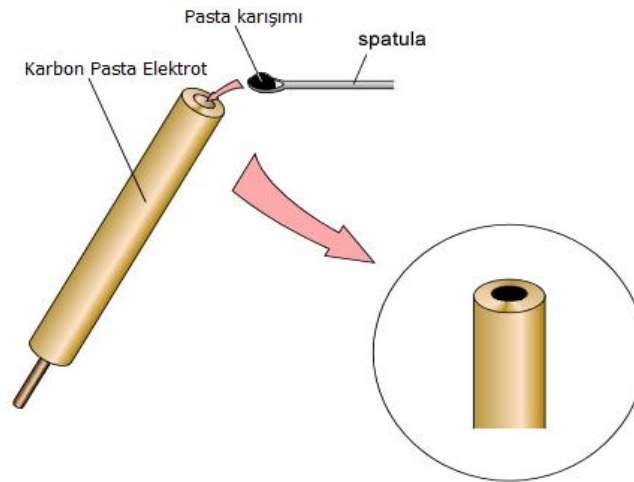
- ✦ Karbon pasta
- ✦ Camsı karbon

- ✦ Grafit
- ✦ Lif karbon

Karbon elektrotlar; geniş potansiyel aralığında çalışması, ucuz olması, inert olmaları gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### 1.4.3.1.Karbon pasta elektrot

Modifiye karbon pasta elektrotlar, elektrot içeriğinin suda herhangi bir çözünmesini ya da dağılmasını engellemek için çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Karbon pasta hazırlandıktan sonra bir tüp içerisine doldurulur. Elektrik iletkenliği için elektrotta platin ya da bakır tel kullanılır. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir. Karbon pasta elektrotların iç malzemesi hazırlanırken organik bağlayıcı olarak genellikle mineral yağ içeren maddeler kullanılmaktadır. Grafit tozu ise oluşturulan pastanın karbon kaynağıdır. Karbon pasta elektrotunun iç malzemesinin diğer bileşeni modifiye edici materyaldir. Bu elektrot çeşidi geniş potansiyel aralığına sahiptir. Karbon pasta elektrodun yapımı kolaydır. Tipik bir karbon pasta bileşimi % 2-15 modifiye edici, % 63-50 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991).

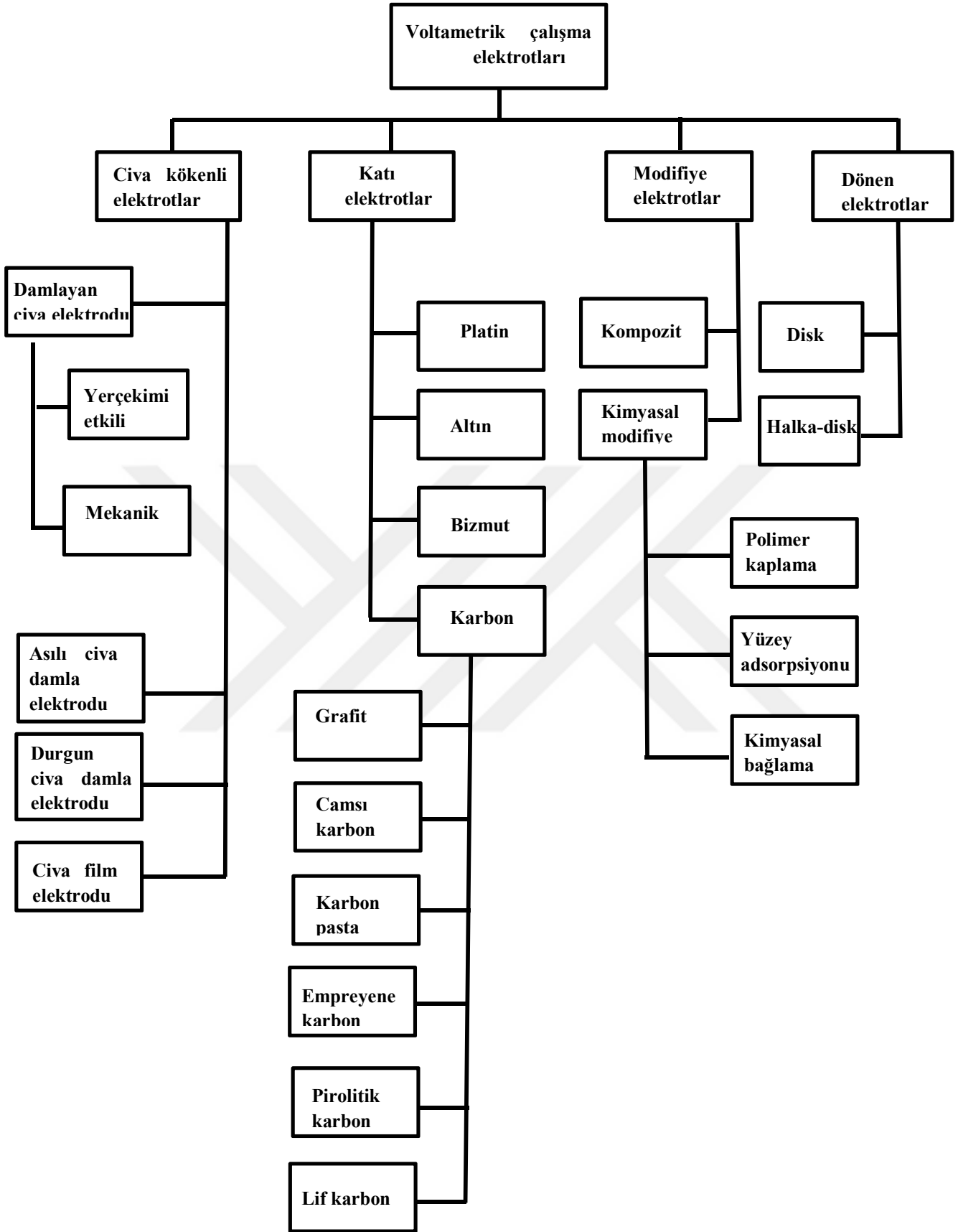


Şekil 1. 13. Karbon pasta elektrot ve pasta karışımının elektroda doldurması

### 1.4.3.2. Camsı karbon elektrot

Grafit tozunun, sert ve yapıştırıcı madde ile aktif olmayan malzemedan yapılmış, elektrot gövdesine sıkıştırılmasıyla elde edilir. Camsı karbon elektrodun yüzeyinde küçük gözenekler olduğu için diğer karbon elektrotlarına göre daha fazla tercih edilir. Bu elektrot su veya hava geçirmez. Camsı karbon elektrot modifikasyon yapmadan önce temizlenmelidir. Çünkü karbon çok kolay okside olabilir. Bu oksidasyon, oksijen içeren atmosferde ısıtma veya oksijen içeren lazer ışınına maruz kalma sonucunda oluşur. Camsı karbon elektrodun karbon pasta elektroda göre yüzeyi daha pürüzsüzdür.





Şekil 1. 14. Voltametri de kullanılan elektrotların sınıflandırılması (Tural ve ark., 2003)

### 1.5. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Referans Elektrotlar

Çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen ve potansiyeli değişmeyen elektrotlar, referans elektrot olarak adlandırılır. İdeal bir referans elektrot aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

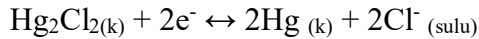
- 1- Belli bir akım aralığında tersinir davranmalıdır.
- 2- Nernst eşitliğine uymalıdır yani zamanla potansiyeli değişmemelidir.
- 3- Küçük bir akım uygulandıktan çok kısa süre sonra gerçek potansiyeline hemen geri dönebilmelidir.
- 4- Potansiyelin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalıdır. Sıcaklık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

Referans elektrot olarak; kalomel elektrot ve gümüş-gümüş klorür elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır

#### 1.5.1. Kalomel referans elektrot

Kalomel referans elektrotlar, doymuş civa(I)klorür (kalomel) elektrotla temasta olan ve yaygın olarak kullanılan elektrottur. Bu elektrodun potansiyeli, klorür iyonlarının aktifliğine bağlıdır. Hazırlanışı çok kolay olduğundan dolayı kimyacılar tarafından yaygın olarak tercih edilir.

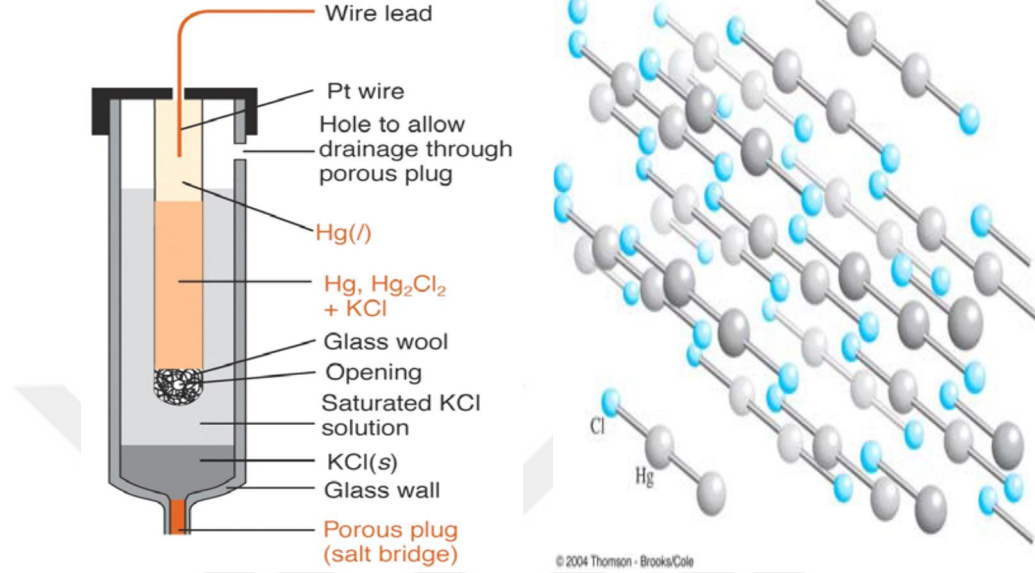
Kalomel referans elektrotta aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Bu reaksiyonun potansiyeli ortamda bulunan klor iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.

Eğer elektrot kabında çökmüş halde çok fazla kalomel varsa üç kalomel elektrottan söz edilebilir. Bu elektrotların potansiyeli az çok sıcaklığa bağlıdır. Bu elektrot çeşitleri içinden en yaygın kullanılan doymuş kalomel elektrottur. Doymuş kalomel elektrodun sıcaklıkla potansiyel değişimi diğer elektrotlara göre daha fazladır. Ancak bu elektrot da akım değişimlerine karşı oldukça dayanıklıdır. Doymuş kalomel

elektrodun (DKE), standart hidrojen elektroda (SHE) karşı 25° C de potansiyeli +0,244 V olarak bulunmuştur.

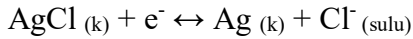


Şekil 1.15. Tipik bir kalomel elektrodunun ve kalomel kristalinin şematik görünümü

### 1.5.2. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Bu elektrot, gümüş klorür (AgCl) ile kaplanmış bir gümüş (Ag) telin belli konsantrasyondaki klorür (Cl<sup>-</sup>) çözeltisine daldırılmasıyla oluşur.

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotta şu reaksiyon gerçekleşir.



### 1.5.3. Civa-civa (I) sülfat referans elektrot

Bu elektrot, özellik olarak doymun kalomel elektroda benzerlik gösterir. Elektrodun potansiyeli, sülfat iyonlarının aktifliğine bakılarak ölçülür.

## 1.6. Voltametri Tekniğinde Kullanılan Yardımcı (Karşıt) Elektrotlar

Sinyal kaynağından gelen elektriğin, çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan yardımcı (karşıt) elektrottur (Cin, 2007). Karşıt elektrot olarak genellikle platin tel kullanılır. Bu elektrotlar potansiyel tayininde yer

almazlar. Platin, grafit, tungsten gibi soy metallerin karşıt elektrot olarak kullanılma nedenleri akımın bu elektrot üzerinden geçmesinden dolayıdır. Karşıt elektrotların alanı çalışma elektrotların alanından çok daha fazla olmalıdır. Platin tel elektrot şekil 1.16'da gösterildiği gibidir.



Şekil 1. 16. Platin tel yardımcı elektrot

### 1.7. Modifiye Elektrotlar

Katı elektrotların son yıllarda kullanımının artma nedeni modifiye edilebilir özelliğe sahip olmalarındandır. Elektroanaliz, elektrokataliz, elektrosentez ve enerji dönüşümü amacıyla birçok alanda modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmaktadır. Aynı zamanda modifikasyon, malzemeleri korozyona veya mekanik etkilere karşı koruma işlemlerinde de kullanılabilir. Elektrot yüzeyi modifikasyon ile aktif hale getirilir. Kimyasal maddeler elektrot yüzeyine iki şekilde tutunur. Bunlardan biri kendiliğinden, diğeri ise dışarıdan uygulanan bir etki ile yüzeye tutunur. Buna bağlı olarak yüzeydeki elektron aktarım hızları değişebilir. Elektrotların modifiye edilmesiyle elektrot yüzeyinde değişiklik yapılır. Modifikasyon işlemi elektrotun iç kısmında hiçbir değişikliğe neden olmaz. Katı elektrot, elektroaktif ince bir filmle kaplanırsa modifiye elektrot hazırlanmış olur.

Katı elektrotların civa elektrotlardan üstünlüğü modifiye edilebilir olmalarıdır. Elektriği iletebilen maddeler, elektrokimyasal tekniklerle modifiye edilebilir. Karbon; bir metal, bir yarı iletken veya bir iletken polimer, substrat malzeme olarak kullanılabilir. İyi bir substratın aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

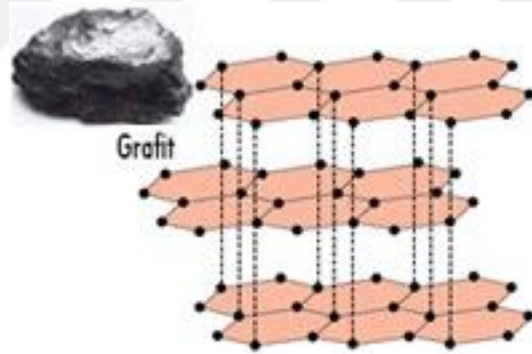
- ✦ Elektrik iletkenliği büyük olmalıdır.
- ✦ Çözelti içerisinde kimyasal etkilere ve korozyona karşı dirençli olmalıdır.

✦ Substrat yüzeyi bir bileşik ile kovalent bağlarla bağlanma reaksiyonuna uygun olmalıdır.

✦ Mekanik olarak kararlı bir yapıya sahip olmalıdır. Kullanıldığı süre zarfında elektrot yüzeyinde herhangi bir değişikliğin olmaması kimyasal ve mekanik yönden kararlı olduğunu gösterir.

Modifikasyon işlemlerinde kararlı yapıda olan Au ve Pt çok fazla kullanılır. Metaller alümina tozu ya da elmas kullanılarak modifikasyon işleminden önce parlatılır. Parlatma işleminden sonra elektrot yüzeyinin temizlenmesi için nitrik asit ya da su kullanılır. En son olarak da, elektrot yüzeyindeki ve çevresindeki kirlilikler sonikasyon işlemi ile elektrottan uzaklaştırılır.

Karbonun birçok türü elektrot materyali olarak tercih edilmektedir. Tek kristalli grafit, yüksek düzenlilikte pirolitik grafit (HOPG), toz haline getirilmiş grafit, karbon siyahı ve camsı veya seramik karbon en çok rastlanan türlerdir. Grafit, hekzagonal karbonlar içeren levhaların içinde tabakalı bir yapıya sahiptir. Grafitin yapısı Şekil 1.17’de gösterilmiştir (İsbir, 2007; Özdemir, 2006).



Şekil 1. 17. Grafitin tabaka yapısı

Grafitin elektrik iletkenliği, levhaların paralel olduğu yerlerde diğer yerlere göre daha fazladır. Grafit tabakalarına materyaller farklı şekillerde yerleştirilebilir ve bu işlem tersinir bir reaksiyondur. Karbon pasta elektrodun (CPE) yapımında da grafit kullanılır.

### 1.8. Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu genel olarak üçe ayrılmaktadır. Bunlar:

- Elektrokimyasal yöntemler

- Spektroskopik yöntemler
- Mikroskobik yöntemlerdir.

### 1.8.1. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler modifiye yüzey karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çıplak elektrot yüzeyi ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi elektrokimyasal yöntemlerle karşılaştırılır ve iki yüzey arasındaki benzerlikler ya da farklılıklar ortaya çıkarılır.

Modifiye yüzeylerin karakterizasyonunda en çok kullanılan elektrokimyasal yöntemler; elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve kronokulometri (CC) yöntemleridir. Yeni bir teknik olan elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) yöntem de son zamanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

#### 1.8.1.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopide ölçümler, frekans değişimlerine bağlı olarak yapılır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin diğer yöntemlerden farkı, hem hacim ölçümlerinde hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle ilişkili arayüzey işlemlerinde kullanılabilir. Yöntemin temelinde Ohm kanunu geçerlidir. Bu teknik, yüksek frekanslar uygulandığında; zaman, kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen bir direncin ölçümüne dayanmaktadır. İmpedans bir devredeki toplam dirençtir. Elektriksel direnç ise bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans da elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değer olduğu için dirençle benzerlik gösterir. İmpedansın ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmaması da direnç ile impedans arasındaki farktır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin en önemli avantajı sistemin dengesini bozmasıdır. Sistemin denge hali voltametrik yöntemlerin çoğunda bozulur. Burada sisteme bir sinyal gönderilir ve bu sinyale verilen cevap ölçülür. İmpedans spektroskopisinin potansiyeli düşük genlikli olduğu için sistemin denge durumunu bozmaz. Sistemin denge durumunu bozmadığı için EIS, modifiye yüzeylere zarar vermeyen hassas bir tekniktir (Üstündağ Z., 2008; Çiftçi A., 2009).

İmpedans spektroskopisinin iki dezavantajı vardır:

- Deney süresi oldukça uzundur.
- Sistem denge halindeyken ölçüm yapıldığı için sistemin dengesini bozacak dışarıdan herhangi bir etki deneysel hataya sebep olur.

Sıcaklığın değişmesi, çözeltide safsızlıkların bulunması, oksitlenmiş bir tabaka oluşumu gibi durumlar sistemin denge halini bozar.

İmpedans spektroskopi yöntemi birçok alanda kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanıldığı yerler:

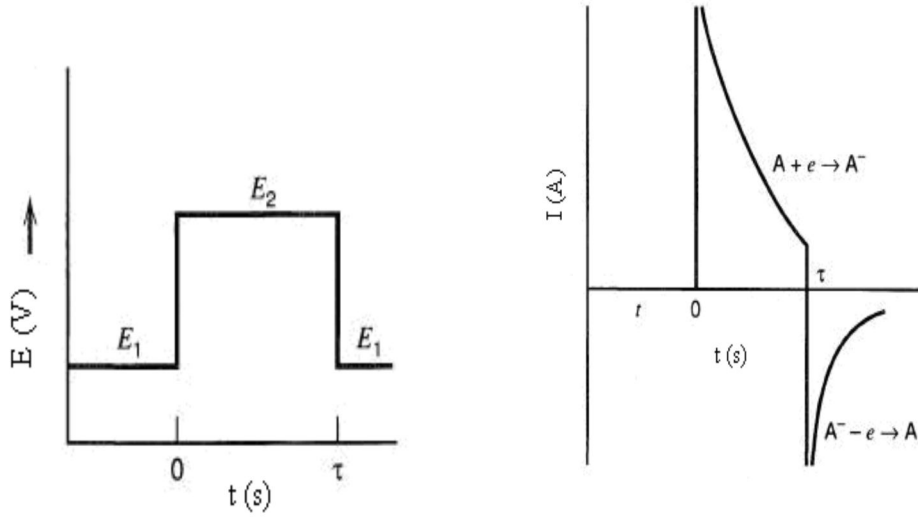
- Korozyon,
  - Metal kaplama çalışmaları,
  - Yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi,
  - Biyosensör,
  - İletken polimer özelliklerinin incelenmesi,
  - Biyolojik sistemler,
  - İnce organik film özelliklerinin tespiti,
  - Bataryalarda,
  - Yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi,
- olarak sayılabilir.

### 1.8.1.2. Kronoamperometri (CA) tekniği

Kronoamperometri, durgun ortamda akım-zaman ilişkisini inceler. Bu teknikte ilk önce çalışma elektroduna herhangi bir indirgenmenin olmadığı  $E_1$  potansiyeli uygulanır. Uygulanan  $E_1$  potansiyeli bir anda  $E_2$  potansiyeline değiştirilir.  $E_2$  potansiyelinin elektron aktarım hızı çok yüksektir. Bu teknikte akım-zaman ilişkisi izlenmektedir. Sadece difüzyon etkisiyle kütle transferi sağlanır.

Kronoamperometri tekniği kullanılarak,

- ✦ Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir.
- ✦ Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir.
- ✦ Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir.
- ✦ Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.
- ✦ Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir (Çiftçi A., 2009).



Şekil 1. 18. Kronoamperometri tekniğinde (a) potansiyel-zaman, (b) akım-zaman grafikleri

### 1.8.2. Spektroskopik yöntemler

Spektroskopik yöntemlerde yüzeye bir ışın demeti gönderilerek yüzey hakkında bilgi elde edinilmeye çalışılır. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi, Elipsometri, İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), X-Işını Kırınımı (XRD) ve X-Işını Floresans (XRF) gibi teknikler spektroskopik yöntemlerden bazılarıdır.

### 1.8.3. Mikroskobik yöntemler

Kimyada, malzeme biliminde, jeoloji ve biyoloji alanlarında araştırma yaparken, katı yüzeyin fiziksel özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşır. Bu bilgileri öğrenebilmek için yüzey analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Mikroskopik yüzey analiz yöntemlerinde görüntü, örnek yüzeyinin bir elektron demetiyle raster düzeninde taranmasıyla elde edilir. Mikroskobik yöntemlerden başlıcaları; Elipsometri, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (TEM), Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (STEM) ve Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopisi (SECM) dir.

### 1.8.3.1. Elipsometri

Elipsometri, ışık dalgasının bir maddeden geçmesi veya yansması durumunda polarizasyon durumunun ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Aynı zamanda polarizasyon durumunu modifiye eden bir optik sistem hakkında bilgi edinmek için de kullanılır. Bu teknikte polarizlenmiş ışık dalgasının optik sistemle etkileşimine izin verilerek ışığın polarizasyon durumu değiştirilir. Elipsometrik parametreler  $\Psi$  ve  $\Delta$  değerleridir.  $\Psi$  genlik oranı,  $\Delta$  de faz değişimi olarak ifade edilir.

Gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliğinin büyüklüğünün,  $R_p$ , dik polarize olmuş yansıma genliğine  $R_s$ , oranı elipsometrik  $\Psi$  parametresinin ifadesini vermektedir:

$$\tan\Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (1.10)$$

$R_p$  ve  $R_s$  arasındaki faz farkı, ikinci elipsometrik parametre olan  $\Delta$ 'dır:

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (1.11)$$

Burada  $\Delta_p$  ve  $\Delta_s$  sırasıyla,  $R_p$  ve  $R_s$  in fazlarıdır.

Elipsometride ölçüm yapılacak yüzeye ışık dalgası gönderilerek yansıyan ışığın kutuplanması ölçülür. Bundan yola çıkılarak ışığın yansımından sonra yatay ve dikey bileşenlerdeki faz farkı değişimi bulunabilir. Bu değişiklik;

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (1.12)$$

ifadesiyle gösterilir.

Parametreler yerine yazılırsa denklemin son hali şu şekilde olur:

$$\rho = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (1.13)$$

### 1.8.3.2. Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

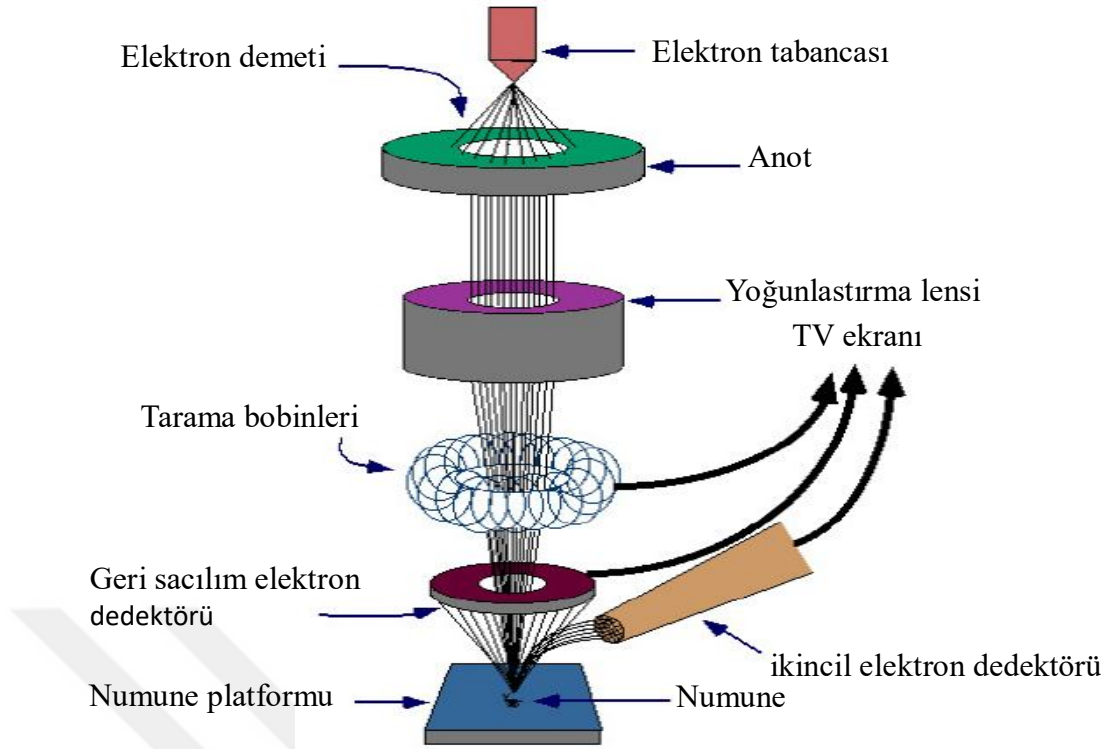
SEM'de yüksek enerjili bir elektron demetiyle katı numune yüzeyi taranarak yüzeyden farklı türlerde sinyaller alınır. Alınan bu sinyaller kodlanarak numunenin 2 ya da 3 boyutlu bir haritası oluşturulur. Elde edilen değerler numunenin kimyasal özellikleri ve yapısı hakkında bize bilgi verir.

Son yıllarda SEM'deki gelişmelerden dolayı SEM'in kullanım alanı genişlemiştir. SEM'in kullanım alanları; adli tıpta; metal ve tahta parçaları, boya, mürekkep gibi maddelerin kıyaslanmasında, saç, deri parçaları, iplik gibi maddeleri inceleyerek kriminalde delilleri incelemede kullanılır. Sıcak-soğuk gibi ısı değişimlerinde ve farklı koşullarda metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde, otomotiv, savunma sanayinde, güvenlik nedeniyle güçlü metal kullanımı gerektiren uçak, otomobil, tren, gemi gibi araçların yapımında kullanılan metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde kullanılır. Biyologlar bitki ve hayvan dokularının incelenmesinde, kimyagerler ise mikroskobik kristalleri, metal, plastik, seramik vs. yapısını incelemede SEM'i kullanırlar. Biyolojik botanik, hücre biyolojisi, tıp (anatomi, biyokimya, fizyoloji, mikrobiyoloji, patoloji, toksikoloji..), madde bilimleri (maddelerin içerik analizleri), malzeme araştırmaları, pürüzlü yüzeylerin incelenmesi, üç boyutlu cisim incelemesi ve yüzey topografyası, malzeme hasarlarının incelenmesi, diş hekimliği, arkeoloji, tekstil, mikroelektronik gibi pek çok alanda da SEM'den yararlanılır.

Taramalı elektron mikroskobunda kullanılacak olan numunenin şu özelliklere sahip olması gerekir:

- ◆ Vakuma karşı dayanıklı olmalıdır.
- ◆ Yüzeyi iletken olmalıdır.
- ◆ Yüzeyi temiz olmalıdır.

Eğer numune vakuma dayanıklı olmazsa; vakumun etkisiyle numune bozulur. Bu da mikroskobun kirlenmesine ve çalışma veriminin düşmesine neden olur. Numunenin yüzeyi kirliyse; tarama doğru şekilde yapılamaz. Bu da analiz sonuçlarını etkiler. Numune yüzeyi iletken değilse; yüzeyde elektron birikir. Bu da numuneden alınan sinyalleri zayıflatır ve analiz sonuçları olumsuz etkilenir.



Şekil 1. 19. SEM çalışma prensibi

#### SEM’de kullanılan cihaz bölümleri;

- ◆ Vakum sistemi
- ◆ Elektron tabancası
- ◆ Elektromagnetik mercekler
- ◆ Aperturler
- ◆ Numune odası

Vakum sistemi; elektron tabancasının çalışmasının engellenmemesi için basınç çok düşük olmalıdır. Çalışma sistemini doğrudan etkilediği için SEM’de vakum sistemi çok önemlidir. SEM’lerde difüzyon pompası kullanılır. Yüksek vakum için ise FEG iyon pompaları kullanılır.

Numune odası; numunelerin hızlıca değiştirilmelerine, yeni numunelerin hızlı bir şekilde yerleştirilmelerine uygun tasarlanmıştır. Numune tutucuları; x, y, z yönlerinde hareket ettirilebilir ve istenilen eksen etrafında döndürülebilirler.

Elektron tabancası; numunelerin üzerine elektronların gönderilmesini sağlar.

Elektromagnetik mercekler; görüntüyü 5-200 nm’lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görür. Bu sistem bir veya daha çok sayıda silindirik mercekten oluşabilir. Bu mercekler elektron demetinin, manyetik objektif merceklerle

yönlendirilmesini sağlar. Manyetik objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur.

CRT ekranı (katot ışınları tüpü); elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar.

Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim sonucunda oluşan sinyaller şunlardır;

- Auger Elektronları
- Sekonder (ikincil) Elektronlar
- Geri Saçılan Elektronlar
- X-Işınları

**Auger elektronlar:** Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda oluşur. Yüzey mühendisliği için oldukça önemlidir, SEM’de kullanılmaz.

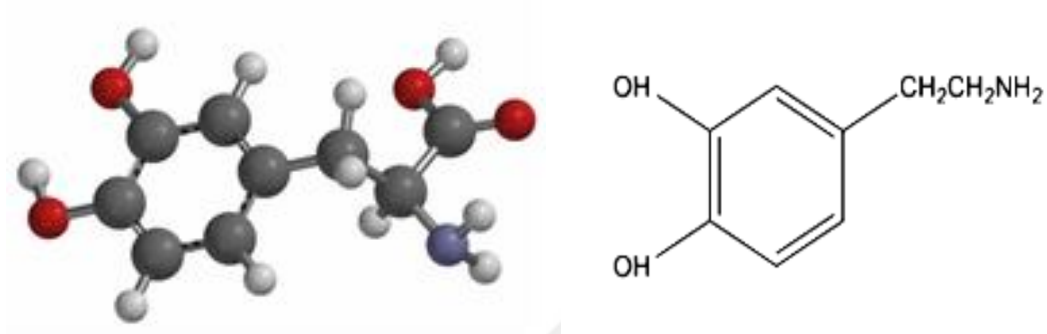
**Sekonder (İkincil) Elektronlar:** Yüksek enerjili elektronlar kullanarak bir katı yüzeyi bombardıman edilir. Bunun sonucunda yüzeyden geri saçılan elektronların yanında enerjisi 50 keV’in altında olan ve ‘sekonder elektron’ olarak adlandırılan elektronlar saçılır. Topografik kontrast görüntü (SEM resmi) oluşturmak için sekonder elektronlardan elde edilen sinyaller kullanılır. Bu resmin karakteristik özelliği, derinlik hissini olmasıdır.

**Geri Saçılan Elektronlar:** Enerjileri 50 eV’tan yüksektir. Elastik çarpışmalar sonucu oluşan elektronlar, bileşim kontrastı görüntüsü için kullanılır. Bileşimin karşıt görüntüsünde zıt mekanizması atom numarasına bağlıdır. Eğer çalışılan yerdeki elementin atom numarası büyükse, yüksek oranda geri saçılan elektronlar üretilir. Üretilen bu elektronlar açık renkte görünürler. Atom numarası küçükse koyu renkte görünürler. Böylece renk farkından dolayı büyük ve küçük atom numaralı bölgeler bulunabilir; ama elementlerin tek tek ayırımı yapılamaz.

**X-Işını emisyonu:** Numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu oluşur. Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan üründür.

## 1.9. Dopamin

Dopaminin kimyasal formülü ( $C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$ ) şeklinde olup, kimyasal olarak adlandırılması "4-(2-aminoetil)benzen-1,2-dioldür ve "DA" şeklinde kısaltılır. Molekül formülü şekil 1.20'de verilmiştir.



Şekil 1. 20. Dopaminin 3D görüntüsü ve açık formülü

Dopamin, merkezi sinir sisteminde mesaj iletimini sağlayan nörotransmitter bir moleküldür. Beynin ön üst lobunda ve substantia nigra denilen bölgelerinde üretilir. Vücutta doğal olarak üretilen bir hormondur. Ayrıca, hipotalamustan da salgılanır ve kana karışarak nörohormon görevi görür.

### 1.9.1. DA'nın insan sağlığı için önemi

Dopamin; insanda duyguları, hareketleri, algıları etkileyen ve beyni uyaran bir kimyasaldır. Merkezi sinir sisteminin etkileyen bir molekül olduğu için dopamin eksikliğinde Parkinson, şizofreni gibi ciddi rahatsızlıklar gözlenir. Dopamin sadece merkezi sinir sisteminin değil, aynı zamanda böbrek, kalp, hormon sistemlerinin de işleyişinde önemli bir rol oynar. Dopamin eksikliğinin en büyük işareti vücutta titreme olayıdır. Dopamin eksikliği depresyon oluşumuna da neden olmaktadır.

Dopaminin vücutta fazla bulunması da zararlıdır. Vücutta zaman içinde artan dopamin; çarpıntı, yüksek tansiyon, kalp sıkışması ve halisünasyonlara sebep olur.

Vücutta yeterli miktarda dopamin bulunduğu zaman şu etkiler gözlenir:

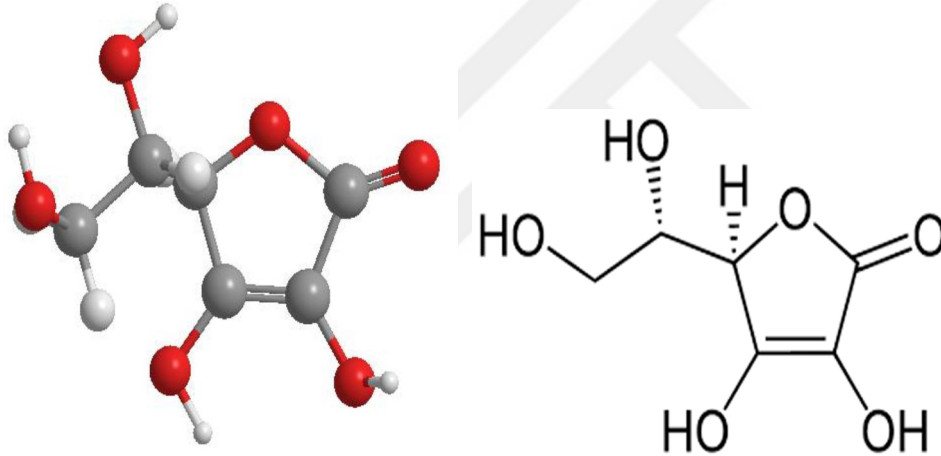
- Dopamin kötü alışkanlıkların ortaya çıkmasını engeller ve takıntıları azaltır.
- Beynin yeni şeyleri öğrenebilmesi için tetikleyici görevi görür.
- Hafızanın iyi olmasını ve konsantrasyonun en iyi düzeyde olmasını sağlar.
- Motivasyonun artmasına yardımcı olur.

Vücutta dopamin seviyesinin normal düzeyde olup olmadığı basit bir idrar testiyle anlaşılabilir.

### 1.10. Askorbik Asit

IUPAC adı (5R) - [(1S) - 1,2 - dihidroksietil] - 3,4 - dihidroksifuran - 2(5H) diğer adı C vitamini olan askorbik asit (AA) kimyasal yapısı diğer altı karbonlu monosakkaritlere benzeyen bir ketolaktondur (Şekil 1.21). C vitamini kimyasal olarak askorbik asitin ışığı sola döndüren enantiyomeridir. İnsan kan plazmasında AA yaklaşık 0,1 mmol L<sup>-1</sup> düzeyinde bulunmaktadır (Thiagaraja ve Chen 2007).

L - ksiloaskorbik asidin günümüzde yaygın olarak kullanılan isimleri, AA ve C vitamini. Tarihsel gelişimi sırasında cevitamik asit, antiskorbutik vitamin, heksuronik asit, skorbutamin ve redoxon olarak da adlandırılmaktadırlar.



Şekil 1. 21. Askorbik asitin 3D görüntüsü ve açık formülü

#### 1.10.1. AA'nın insan sağlığı için önemi

C vitamini olarak da bilinen askorbik asitin vücutta eksikliğinde iskorbüt hastalığı açığa çıkar. Bu hastalığın halsizlik, yorgunluk, kanayan dişetleri, ciltte morluk gibi çeşitli belirtileri vardır. İskorbüt hastalığı vücutta günlük C vitamini takviyesiyle tedavi edilmektedir. Beyin fonksiyonları, yağ asidi metabolizması, enfeksiyona duyarlılık ve yorgunluk hissi üzerinde C vitamini etkileri vardır. C vitamini turuçgillerde, sebze ve meyvelerde bol miktarda bulunur.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Wang ve Yuan (2012), tarafından aşırı oksitlenmiş poliimidazol (PI<sub>mox</sub>) modifiye camı karbon elektrot (GCE) üzerinde galvanize altın nanopartiküller (GNPs) sayesinde bir sensör elektrot geliştirmişlerdir. GNPs ve PI<sub>mox</sub> filmin kombinasyonu askorbik asit (AA), dopamin (DA), ürik asit (UA) ve triptofana (Trp) karşı iyi bir biyolojik uyumluluk, yüksek seçicilik, hassasiyet ve mükemmel elektrokimyasal katalitik aktivitelerle GNPs/PI<sub>mox</sub>/GCE’de donatılmıştır. 4 maddenin sistemde birlikte bulunmasıyla, pik ayrımlarını AA-DA, DA-UA ve UA-Trp arasında sırasıyla 186, 165 ve 285 mV olarak elde etmişlerdir. AA, DA ve UA’nın kalibrasyon eğrileri, sırasıyla 2.0 µM, 0.08 µM ve 0.5 µM, tayin sınırları (S/N = 3); 210.0–1010.0 µM, 5.0–268.0 µM ve 6.0–486.0 µM aralığında elde edilmiştir. Trp için iki lineer kalibrasyon 0.7 µM tayin sınırlarıyla 3.0–34.0 µM ve 84.0–464.0 µM aralıklarda elde edilmiştir (S/N = 3). GNPs/PI<sub>mox</sub>/GCE’de pH 4.0’de DA ve UA yüksek oksidasyon piki vermiştir. Ayrıca modifiye elektrot, tatmin edici sonuçlarla standart ekleme yöntemi kullanılarak örneklerde AA, DA, UA ve Trp belirlemek için uygulanmıştır. Sonuç olarak, yeni bir GNPs/PI<sub>mox</sub>/GCE, bu çalışmada AA, DA, UA ve Trp saptamak için inşa edilmiştir. Modifiye elektrot sadece AA, DA, UA ve Trp’nin oksidasyona karşı yüksek seçicilik göstermesini değil aynı zamanda 4 iyi belirlenmiş pike karşı onların çakışan oksidasyon piklerinin kararlılığını da göstermiştir. Bu PI<sub>mox</sub>’un indirgeme potansiyeli yeteneğinin azalması, GNPs’nin çok yüksek elektron transfer hızı, PI<sub>mox</sub> ve GNPs’nin dikkat çekici sinerjistik etkileri ve bileşiklere karşı pik akımında gözle görülür bir artış olduğunu göstermişlerdir.

Zheng ve Zhou (2013), bu çalışmada 4-aminobütirik asitin (P-4-ABA) polimerleştirilmiş filmi, camı karbon elektrodun yüzeyinde elektropolimerizasyonla (GCE) elde edilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) modifiye elektrodun elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Sonuç olarak, P-4-ABA filmi, askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA) oksidasyonu için mükemmel elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. En uygun koşullar altında, DPV yöntemi kullanılarak modifiye elektrotta pik ayrımları AA-DA, DA-UA ve AA-UA, sırasıyla 208, 136 ve 344 mV aralığında gözlenmiştir. AA, DA ve UA için doğrusal tepki aralığı sırasıyla 5.0-100.0 µmol L<sup>-1</sup>, 20.0-800.0 µmol L<sup>-1</sup> ve 1.0-80.0 µmol L<sup>-1</sup>, tayin sınırları

5.0, 1.0 ve 0.5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  olarak ölçülmüştür ( $S/N = 3$ ). pH 4.5’da UA ve DA’nın mevcut tepkileri düşmüştür. DA’nın pH 6.5’da mevcut yanıtları maksimuma ulaşmıştır. Modifiye edilmiş elektrot; örnek insan idrarında AA, DA ve UA’nın eşzamanlı tayini için başarılı şekilde kullanılmıştır. Yeni bir poli(4-aminobütirik asit) modifiye camı karbon elektrot, elektrokimyasal teknikler kullanılarak imal edilmiştir. Modifiye elektrot AA, DA ve UA oksidasyonu için yüksek elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Optimum koşullar altında, doğrusal AA, DA ve UA için ölçüm aralığı 20.0-800.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , 5.0-100.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve 1.0-80.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve tayin sınırı 5.0, 1.0 ve 0.5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  olarak ölçülmüştür ( $S/N = 3$ ). Modifiye elektrot iyi duyarlılık, seçicilik ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir. Önerilen yöntemi insan idrarında AA, DA ve UA belirlenmesi için başarıyla uygulamışlardır.

Yue ve Guangzhi (2012), gözenekli bir karbon nanotüp modifiye pirolitik grafit elektrot (MCNF/PGE) hazırlanmıştır ve dopamin (DA), ürik asit (UA) ve askorbik asit (AA)’in eşzamanlı elektrokimyasal tayininde uygulanmıştır. Bu biyomoleküllerin aşırı potansiyellerdeki oksidasyonunun önemli ölçüde azaldığını gözlemlemişlerdir. Çıplak PGE’de örtüşen bu piklerin iyi olduğu görülmüştür ve onların anodik pik akımlarının artışları, geniş yüzey alanı ve özellikle MCNFs’nin küçük gözenekli yapısı, MCNF/PGE’nin kenar düzlemi gibi kusurları yüzünden olmuştur. Bu yöntem kullanılarak; DA, UA ve AA’nın anodik akımları sırasıyla, 0.05-30  $\mu\text{M}$ , 0.5-120  $\mu\text{M}$  ve 0.1-10  $\mu\text{M}$  aralığında konsantrasyonları ile doğrusal, tayin sınırları 0.02, 0.2 ve 50  $\mu\text{M}$  olduğunu ölçümlerle göstermişlerdir. Önerilen elektrot iyi duyarlılık ve tekrarlanabilirlik göstermiştir. Bu elektrodun gerçek numune analizinde DA, UA ve AA’nın eş zamanlı tayini için iyi bir elektrokimyasal sensör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. DA, UA ve AA’nın elektrokimyasal olarak eşzamanlı belirlenmesi için mezogözenekli karbon nanotüpler hazırlanmış ve kullanılmıştır. Önerilen nanomateryal, geniş yüzey alanı ve özellikle gözenekli yapısı nedeniyle DA, UA ve AA’nın oksidasyonuna karşı yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Sonuçlar MCNF/PGE’de iyi çözünme pikleri ile duyarlılık ve seçicilik göstermiştir. Bu üç biyomolekülün, önerilen sensör elektrot ile elektrokimyasal olarak uygun şekilde analiz edilebileceğini göstermişlerdir.

Temoçin (2013), bu çalışmada modifiye camı karbon elektrot bazik ortamda elektrokimyasal metotla hazırlanmıştır (0.5 M NaOH çözeltileri). Diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği dopamin (DA), askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA)’in elektrokimyasal olarak tayin edilmesi için kullanılmıştır. Bu eş zamanlı tayinde, AA ve DA arasında elektrokimyasal potansiyel farkı 165 mV, DA ve UA arasında 135 mV,

AA ve UA arasında 300 mV olarak ölçülmüştür. Potansiyel farklarının tek tek ve aynı anda AA, DA ve UA'yı belirlemek için yeterince büyük olduğu gözlenmiştir. DPV'de oksidasyon pik akımı DA, AA ve UA'nın sırasıyla 3-30  $\mu\text{M}$ , 25-300  $\mu\text{M}$  ve 5-70  $\mu\text{M}$  aralığında konsantrasyonları ile doğrusal, korelasyon katsayıları sırasıyla 0.994, 0.998 ve 0.996 olarak ölçülmüştür. Tayin sınırının DA, AA ve UA için 2.67, 23.38 ve 4.70  $\mu\text{M}$  olduğu bulunmuştur ( $S/N = 3$ ). Modifiye edilmiş elektrot gerçek örneklerde DA, AA ve UA belirlenmesinde uygulanmıştır. Bu sonuçlar ve bu çalışmalar modifiye elektrodun DA, AA ve UA'nın eşzamanlı belirlenmesi için bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. DA, AA ve UA'nın eşzamanlı tayininde 0.5 M NaOH çözeltisi içinde bulunan GCE, elektrokimyasal yöntem kullanılarak modifiye edilmiştir. Yüzeyi geliştirilmiş (modifiye) GCE'nin, sadece DA, AA ve UA'nın ayrı ayrı tayininde değil, aynı zamanda DA, AA ve UA bulunan bir karışımda maddelerin aynı anda tayininde de kullanılabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, modifiye elektrodun hazırlanmasının; ucuz, çok kolay ve tekrar kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak, bu modifiye camsı karbon elektrot yüzeyinin proteinler gibi farklı moleküllerin eklenmesi için uygun olduğu belirtilmiştir.

Du ve ark. (2014), bu çalışmalarında grafen çiçeklerle modifiye karbon nanotüp elektrot (CFE); askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA)'in eşzamanlı tayini için hazırlanmış ve kullanılmıştır. SEM görüntüleri göstermiştir ki güzel ve tabakalı grafen çiçekleri CFE'nin yüzeyinde homojen olarak açmıştır. Dahası, elde edilmiş elektrot CFE ve camsı karbon elektrotla (GCE) kıyaslandığında AA, DA ve UA oksidasyonunda keskin ve açıkça görünen oksidasyon pikleri bulunmuştur. Ayrıca, her bir bileşenin bireysel saptanmasında AA, DA ve UA için doğrusal kalibrasyon eğrileri sırasıyla 45.4–1489.23  $\mu\text{M}$ , 0.7–45.21  $\mu\text{M}$  ve 3.78–183.87  $\mu\text{M}$  sınırlarında gözlenmiştir. AA, DA ve UA'nın anında yoğunluk değişiminde oksidasyon pikleri -0.05 V, 0.16 V ve 2.6 V'da görülmüştür ve doğrusal tayin sınırları sırasıyla 73.52– 2305.53  $\mu\text{M}$ , 1.36– 125.69  $\mu\text{M}$  ve 3.98–371.49  $\mu\text{M}$  olarak ölçülmüştür. Ek olarak elde edilmiş elektrot, AA, DA ve UA'nın idrar ve serum numunelerinde saptanmasında tatmin edici sonuçlar göstermiştir. Özetle basit yöntem, CFE'nin modifikasyonundaki grafen çiçeklerinin üretiminde kullanılmıştır ve sonra bu elektrot AA, DA ve UA'nın saptanmasında kullanılmıştır. Grafen çiçekleri CFE yüzeyine başarılı şekilde modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş bu elektrot; yalnızca bireysel saptamayla kalmamış, aynı zamanda üç bileşenin anında saptanmasında her birini iyi ayırt etmiştir. Diğer iki elektroda kıyasla modifiye edilmiş elektrot AA, DA ve UA'nın oksidasyonunda sadece yüksek

elektrokatalitik aktivite sergilemekle kalmamış, aynı zamanda iyi seçim ve yüksek duyarlılık göstermiştir. Modifiye elektrot, gerçek numunelerin saptanmasında kullanıldığında mükemmel performans göstermiştir. Bu çalışma elektroaktif biyomoleküllerin saptanmasında grafen kullanımı için değerli bir ipucu vermiştir.

Huang ve Chen (2012), bu çalışmada önceden işleme tabi tutulmuş camı karbon elektrot (GCE), önce elektrokimyasal oksidasyonla +1.75 V'da 300 s ve sonra elektrokimyasal redüksiyonla -1.75 V'da 300 s 0.1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde (PBS) hazırlanmış ve CV'yle dopamin (DA) tayininde kullanılmıştır. Modifiye edilmiş GCE, çıplak GCE'ye göre 100 kat fazla akım tepkimelerini dopamin için göstermiştir. pH etkisi, önceden işlenmiş yöntem, tarama hızı ve dopamin yoğunluğu pik akımında incelenmiş, sonuçlar dopamin pik akımının 0.1 mol L<sup>-1</sup> pH 7.0 PBS'de en yüksek ve elektrot reaksiyonunun hız kontrollü gerçekleştiğini göstermiştir. Anodik pikin ve dopamin hidrokloritin konsantrasyonunun pik akımları 1.0×10<sup>-7</sup>–9.0×10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> ve 1.2×10<sup>-5</sup>–8.0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> sınırlarında doğrusal ve korelasyon katsayıları 0.9973 ve 0.9980, tayin sınırı 3.0×10<sup>-8</sup> mol/L olarak ölçülmüştür. Başarılı bir şekilde dopaminin, dopamin hidroklorit injeksiyonunun içinde saptanmasında uygulanmış, %98 ve %103 sağlamalar elde edilmiştir. Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemlerle modifiye edilmiş GCE kullanılarak basit, ucuz ve duyarlı bir dopamin belirleme yöntemi geliştirilmiştir.

Ensafi ve Arashpour (2014), çalışmalarında dopaminin davranışını, çok duvarlı karbon nanotüpleriyle dekore edilmiş NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıklarıyla modifiye edilmiş camı karbon elektrotta (GCE) çalışmışlardır. EIS ve CV, modifiye GCE'nin yüzeyinde dopaminin davranışını karakterize etmek için kullanılmıştır. Modifiye elektrot dopaminin oksidasyonuna sinerjik bir etki göstermiştir. Oksidasyon pik akımı pH 7.0'de 0.05–6.0 ve 6.0–100 µmol L<sup>-1</sup> aralıklarında dopaminin yoğunluğuyla doğrusal artış göstermiştir. DPV kullanılarak tayin sınırı 0.02 µmol L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MWCNT modifiye GCE, tampon fosfat çözeltisi (PBS) pH 7.0'de dopamin oksidasyonu için mükemmel sinerjik davranış göstermiştir. Çalışma, modifiye edilmemiş GCE durumunda, dopamin voltamogramlarının sadece küçük bir pik sergilemekte olduğunu ancak elektrodun NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MWCNT modifiye edilmesinden sonra dopaminin oksidasyon pik akımının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Bu teknik yayınlanmış diğer elektrokimyasal yöntemlere kıyasla modifiye elektrot hazırlanmasındaki basitlik ve onun yüksek ayırt ediciliği gibi birçok avantaj sunmuştur. Modifiye elektrot dopamin belirlenmesinde uygun performans göstermiş ve mükemmel

denge ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir. DPV’de dopamin tayin sınırı  $0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$  olarak değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon temelinde dopaminin farmasötik doz ve biyolojik akışkan numunelerinde nicel belirlenmesinde basit, hızlı, ayırtedici ve duyarlı bir DPV tekniği geliştirilmiştir.

Kutluay ve Aslanoglu (2014), bu araştırmalarında kobalt nano parçacıklarıyla modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpü (MWCNTs) bir ultrasonik kaptaki tek adım kimyasal çökeltme yöntemiyle elde etmişlerdir. Bileşik SEM ve EDX kullanılarak karakterize edilmiştir. Kobalt modifiye edilmiş MWCNTs, parasetamol (PAR) ve dopaminin (DA) elektrooksidasyonu bakımından incelenmiştir. Karbon nanotüp destekli kobalt nanoparçacıklarının önemli ölçüde yüksek katalitik özellikleri bulunmuştur. Önerilen elektrot PAR ve DA’nın eş zamanlı tayininde uygulanmıştır. Modifiye elektrot, çakışan voltametrik PAR ve DA dalgalarını iyi belirginleştirmiş, pikten pike aralığı 203 mV olan voltametrik pikleri ayırt edilebilmiştir. Oksidasyon piklerinin akımı PAR ve DA yoğunluklarına göre sırasıyla  $5.2 \times 10^{-9}$ – $4.5 \times 10^{-7}$  M ( $R^2 = 0.9987$ ) ve  $5.0 \times 10^{-8}$ – $3.0 \times 10^{-6}$  M ( $R^2 = 0.9999$ ) aralıklarında doğrusallık göstermiştir. PAR ve DA için tayin sınırı  $1.0 \times 10^{-9}$  M ve  $1.5 \times 10^{-8}$  M olarak belirlenmiştir. Önerilen elektrot iyi bir denge göstermiştir. PAR için pik akımı değişimi %4.9 RSD %2.6 ve DA için %5.5 RSD %3.0 (3 haftadan fazla zamanda), yenilenebilir; PAR için %2.3 RSD, DA için RSD %1.5, tekrarlanabilir; PAR için RSD %2.25, DA için RSD %2.50, yüksek dayanma; PAR için %99.7 RSD %1.3, DA için %100.8 RSD %1.8 olarak ölçülmüştür. Önerilen yöntemi PAR ve DA’nın belirlenmesinde, tıbbi ilaçlarda başarıyla uygulayabilmişlerdir.

Zhang ve Zhu (2014), bu araştırmada çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ve sodyum dodesil sülfatla (SDS) modifiye camı karbon elektrot tarafından dopamin (DA), ürik asit (UA) ve askorbik asit (AA) DPV ve CV kullanılarak seçici olarak tespit edilmiştir. Modifiye elektrot DA, UA ve AA’ya karşı mükemmel seçicilik ve hassasiyet sergilemiştir. Çıplak camı karbon elektroda kıyasla 3 anot pikinin iyi aralıklanmış olduğu gözlenmiştir. DPV kullanılarak AA, DA ve UA pH 7.0’de fosfat tampon çözeltisinde belirlenmiş, AA, DA ve UA’nın doğrusal sınırlar içinde oksidasyon pik akımlarının sırasıyla  $4.0 \times 10^{-4}$ – $3.5 \times 10^{-3}$  mol/L,  $8.0 \times 10^{-7}$ – $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L ve  $4.0 \times 10^{-6}$ – $3.0 \times 10^{-5}$  mol/L ve tayin sınırlarının  $3.0 \times 10^{-6}$ ,  $1.0 \times 10^{-8}$  ve  $4.0 \times 10^{-8}$  mol/L olduğunu sergilemiştir. Bu çalışma, SDS-MWCNTs modifiye elektrodun UA ve DA’nın belirlenmesinde pH 7.0’de fosfat tampon çözeltisinde daha yüksek seçici ve duyarlı

olduğunu ortaya koymuştur.

Thomas ve Mascarenhas, (2013), DA'nın büyük miktarlarda AA ve UA varlığında seçici olarak saptanması için fizyolojik pH'da modifiye karbon pasta elektrot (CPE) çok duvarlı karbon nanotüplerle (MWCNTs) glisin (Gly)'in elektropolimerizasyonu ile üretilmiştir. Yüzey morfolojisi SEM görüntüleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Nitrojen varlığı X-ışını spektrometresi (EDS) ile onaylanmış, böylece modifiye elektrot Gly polimerizasyonu gösterilmiştir. İmpedans çalışması DA için daha iyi yük transfer kinetiğinin MWCNTs/Poliglisin modifiye CPE de Gly'nin elektropolimerizasyonunu tetiklemiştir ve DA'ya karşı elektrokimyasal olarak daha fazla seçicilik kazandırmıştır. AA'yı  $3.1 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon yoğunluğunun altında önemsememiştir. AA sinyalinin dışarlanması nedeniyle düşük yoğunluklarda DA belirlenmesinde kullanılan DPV yönteminde AA girişimi tamamıyla çıkarılmıştır. Büyük pik aralığı, iyi duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve denge bu modifiye elektrodu anında AA ve UA'nın varlığında DA'nın bireysel analizinde mümkün kılmıştır. DA'nın tayin sınırı DPV'de çalışılmış ve  $1.2 \times 10^{-8}$  M olarak doğrusal dinamik sınırlarla  $5.0 \times 10^{-7}$ - $4.0 \times 10^{-5}$  M bulunmuştur. Bu elektrodun dopamin hidroklorit injeksiyonunda ve insan kan serumunda DA içeriğinin ölçülmesiyle pratik analitik uygulaması sergilenmiştir.  $3.1 \times 10^{-4}$  M'da AA'nın elektrokimyasal tepkisinin olmaması bu elektrodun en dikkat çeken avantajı olmuştur. Bu elektrot DA'ya mükemmel elektrokatalitik aktivite göstermiştir.

Zhang ve Feng (2015), bu araştırmalarında gözenekli altın nano levhalarla modifiye bir camsı karbon elektrot (GCE), N-metilimidazol kullanılarak tek kademeli elektroçökme ile kolayca hazırlanmıştır. Gözenekli altın nano levhalarla modifiye GCE, taramalı elektron mikroskopu, transmisyon elektron mikroskopisi ve X-ışını kırınım spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifiye elektrot, DPV'de bireysel ve anlık dopamin (DA; 180 mV) ve asetaminofenon (AC; 450mV vs. Ag/AgCl) belirlemelerinde askorbik asit varlığında bile gelişmiş duyarlılık göstermiştir. Oksidasyon pik akımları doğrusal olarak DA ve AC yoğunluklarıyla 2.0-298.0  $\mu$ M ve 3.0-320.0  $\mu$ M aralıklarında artmıştır. Tayin sınırları DA için 0.28  $\mu$ M, CA için 0.23  $\mu$ M belirlenmiştir. Bağlı standart sapmalar (n=20) DA için %1.5, AC için %0.4 olduğu ölçülmüştür. Sonuç, elektrotlar gelişmiş duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve dengeyi anında DA ve AC belirlenmesi için göstermişlerdir. DA ve AC tayininde biri diğerine girişim oluşturmamıştır. Çünkü gözenekli altın nanolevhalar/GCE'nin duyarlılığı AC'ye karşı DA'nın varlığı yada yokluğunda değişmemiştir (veya tersi). Bu arada gözenekli altın

nanolevhalar/GCE, AA için güçlü bir antigirişim yeteneği göstermiştir. Çünkü AA oksidasyonu DA ve AC'ninkilerle çok iyi aralıkta gözlenmiştir.

Babaei ve Yousefi (2015), çalışmalarında kimyasal modifiye elektrot; çok duvarlı karbon nanotüpleri, Nikel (II) hidroksit nanoparçacıkları ve MCM-41 moleküler bileşiği modifiye camsı karbon elektrot temelinde yapılmıştır. Sensörün, dopamin (DA), asetaminofen (ACT) ve indometasin (INDO) anında belirlenmesi için kullanılması sergilenmiştir. Ölçümler DPV, CV ve CA kullanılarak yapılmıştır. Optimum koşullar altında modifiye elektrot DA yoğunluklarına 1.5–45  $\mu\text{M}$  ve 70–350  $\mu\text{M}$  sınırlarında, ACT yoğunluklarına 0.2–20  $\mu\text{M}$  ve 20–220  $\mu\text{M}$  ve INDO yoğunluklarına 0.8–40  $\mu\text{M}$  ve 60–160  $\mu\text{M}$  doğrusal tepkiyi DPV yöntemi kullanılarak göstermiştir. Modifiye elektrot DA, ACT ve INDO'nun gerçek numunelerde belirlenmesinde tatmin edici sonuçlar vermiştir. Bu raporda çok duvarlı karbon nanotüp, nikel hidroksit nanoparçacıklar ve MCM-41 bileşikli modifiye camsı karbon elektrot (MWCNTs–NHNPs–MCM-41/GCE) tanıtılmıştır. NHNPs, MWCNTs ve MCM-41 kombinasyonu DA, ACT ve INDO'nun anında belirlenmesi için mükemmel elektrokatalitik performans sağlamışlardır. Yapılan bu çalışmada basit fabrikasyon işlemi, yüksek hız, tekrarlanabilirlik, yüksek denge, geniş lineer dinamik sınır ve yüksek duyarlılık önerilen sensörün pratik uygulamalar için çekici bir aday olduğunu göstermiştir.

Li ve Rahman (2015), bu çalışmalarında poli(kromotrope 2B)-modifiye anodize camsı karbon elektroda (PCHAGCE) bağlayarak son derece hassas ve seçici sensör oluşturmuşlardır. Modifiye elektrot, AA ve UA'nın varlığında DA'nın tayini için geliştirilmiştir. PCHAGCE sensörü, 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (PBS) pH 7.0'de DA'nın varlığında oksidasyona karşı mükemmel elektron-arabulucu davranış sergilemiştir. Diferansiyel puls voltametri (DPV) ölçümlerinde DA, UA ve AA için oksidasyon pikleri sırasıyla 172, 132 ve 304 mV, pik potansiyel aralıkları (DEp) AA–DA, DA–UA ve AA–UA ile 3 belirgin pikte iyi çözüldüğü ortaya çıkmıştır.  $0.04 \pm 0.001 \mu\text{M}$  (S/N = 3)'in bir tayin sınırı ve  $0.149 \pm 0.03 \mu\text{M}$  (S/N = 10)'nin bir miktar sınırında  $1.522 \pm 0.032 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ 'in çok yüksek bir hassasiyet ile elde edilmiştir. İnsan idrar örneklerinde DA konsantrasyonlarının %94.0–98.0 geri kazanımlarıyla başarılı bir şekilde belirlenmiştir. Bu metot, AA ve UA'nın varlığında DA tayin etmek için basit, kolay, hassas ve seçici bir yöntem sağlamıştır. PCH film polimerizasyon yoluyla elektrokimyasal olarak oluşturulmuştur ve elektrokimyasal özellikleri ele alınmıştır. DA'nın kimyasal redoks reaksiyonu için mükemmel katalitik aktivite ve tersinirlik elde edilmiştir ve  $0.04 \mu\text{M}$ 'in bir tayin sınırıyla  $1.522 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ 'in duyarlılığı elde edilmiştir.

Reddy ve Reddy (2016), yaptıkları bu araştırmada yeni oluşturulan poli(pyrocatechol violet) modifiye camı karbon elektrodunun (poli(PCV)MGCE) yüzeyinde dopaminin hassas tayinini açıklamışlardır. Geliştirilen elektrot elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifiye elektrot pH 5.0'de DA'nın algılanmasında sinerjik ve çok dikkat çekici bir elektrokatalitik performans göstermiştir. DA'nın ürik asitin (UA) varlığında eşzamanlı olarak belirlenmesi doğrulanmıştır. Modifiye edilmiş kimyasal sensörün, üretilmesi kolay, çok kararlı, yeniden kullanılabilir özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Poli(PCV)MGCE'nin pratik analitik uygulaması DA'nın belirlenmesi yönünde başarılı bir şekilde gösterilmiştir. Bu çalışmada, PCV metallokromik göstergeli GCE'nin modifikasyonu DA oksidasyonunda yüksek elektrokatalitik aktivite sergileyen, stabil sensörün üretimine yol açmıştır. Önerilen yöntemin, farmasötik bir formülasyon örneklerinde DA tespiti için uygulanabilir olduğu söylenmiştir.

Yan ve ark. (2016), bu çalışmada  $[Ni(phen)_2]^2$  kompleksi ve tek duvar karbon nanotüplerle modifiye camı karbon elektrodun askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asitin (UA) eşzamanlı tayininde yararlı bir algılayıcı olduğunu rapor etmişlerdir. Materyal taramalı elektron mikroskopi, CV ve EIS ile karakterize edilmiştir. Bu elektrodun AA, DA ve UA'ya en iyi 0.130 V, 0.334 V, 0.486 V (vs. SCE) çalışma potansiyellerinde tepki verdiğini deneyler göstermiştir. Geniş doğrusal sınırlar 30-1546  $\mu M$  (AA), 1-780  $\mu M$  (DA) ve 1-1407  $\mu M$  (UA) aralığında ölçülmüştür. Tayin sınırları 12  $\mu M$ , 1  $\mu M$  ve 0.76  $\mu M$  olarak belirlenmiştir (S/N= 3). Modifiye elektrot AA, DA ve UA'nın gerçek numunelerde belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır. Bu elektrot sadece oksidasyon pik akımını arttırmakla kalmayıp aynı zamanda geniş doğrusal tepki ve düşük tayin limitlerine sahip olmuştur.

Yang ve ark. (2016), Cetiltrimetilamonyum bromür (CTAB) 'nin camı karbon elektrodunda (GCE) elektropolimerizasyonu; GCE'nin birkaç döngü için -0.8 V ile 1.2 V'ye CTAB içeren 0.1 M sülfürik asitte gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışması, GCE üzerinde homojen ve yapışkan bir malzeme olan ince film nano-gözenekli poli(CTAB) oluşumunu doğrulamıştır. Dönüşümlü Voltametri (CV) oksidasyon akımlarını artırarak poli(CTAB)/GCE'nin, dopamin (DA), ürik asit (UA), triptofan (Trp) ve teofilin (TP)'nin oksidasyonu için mükemmel katalitik etki sergilemiştir. pH 7.0 0.1 M Pb çözeltisinde DA, UA, Trp ve TP'nin kalibrasyon aralıkları 0,5-1.000  $\mu M$ , 1-1000  $\mu M$ , 1-1000  $\mu M$  ve 0,5-1000  $\mu M$ , tayin sınırları sırasıyla 0.11  $\mu M$ , 0.33  $\mu M$ , 0.44  $\mu M$  ve 0.11  $\mu M$  olarak ölçülmüştür. Tatmin edici

sonuçlar poli(CTAB) / CRD olduğu zaman idrar örneklerinde DA, UA, Trp ve TP'nin eşzamanlı tayin edilmesi için uygulanmıştır. Bu çalışmada, sülfürik asit çözeltisi içinde GCE üzerinde CTAB katyonik yüzeyinin elektropolimerizasyonu ilk olarak rapor edilmiştir. Poli(CTAB)/CRD DA, UA, Trp ve TP'nin oksidasyonu için mükemmel elektrokatalitik kabiliyet sergilemiştir. Poli(CTAB)/GCE sadece biyolojik numunelerde DA, UA, Trp ve TP'nin eşzamanlı tayini için bir olanak sağlamıştır. Aynı zamanda yeni sensör inşa etmede umut verici bir platform oluşturmuştur.

Mei ve Feng (2016), gözenekli bakır(I) oksit nanoküreleri, kaplayıcı olarak hegzadesiltrimetil amonyum bromit ve indirgen madde olarak L-glutamik asit kullanılarak solvotermal yaklaşımla indirgenmiş grafen oksit (pCu<sub>2</sub>O NS-rGO) üzerine çöktürülmüştür. Nanomateryal transmisyon elektron mikroskopi, raman spektroskopisi, termogravimetri ve elektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Camsı karbon elektrot pCu<sub>2</sub>O NS-rGO ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu modifiye elektrot DA için 160 mV (vs. SCE)'da iyi bir oksidasyon piki sergilemiştir. Aynı zamanda UA için DA pikinden 130 mV (vs. SCE) aralıkta güçlü pik vermiştir. AA için 2.0 mM yoğunluğa kadar hiçbir sinyal saptanmamıştır. Bulgular DA ve UA'nın eşzamanlı belirlenmesi için kullanılmıştır. Doğrusal sınırlar UA için 1.0-138 µM, DA için 0.05-109 µM, saptama sınırları ise UA için 112 nM, AA için 15 nM olarak ölçülmüştür (S/N = 3).

Wu ve Huang (2016), araştırmalarında camsı karbon elektrodu (GCE), (GCEox) yüzeyi üzerindeki hidroksi gruplarının eklenmesi için 0.05 M sülfürik asit içinde anotsal olarak dönüşümlü voltametri (CV) ile oksitlemişlerdir. Daha sonra, bir imidazolyum alkoksilan (IMAS), GCEox'un yüzeyine kovalent bağlanmıştır. Bu elektrot bundan başka, dağılmış grafen oksit (GO) ile modifiye ERGO/IMAS/GCE elektrotta  $\pi$ -etkileşimi ve elektrostatik etkileşim aracılığıyla elektrot yüzeyinde kendiliğinden toplanmıştır. Bu elektrot görüntüleri askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA)'in oksidasyonu için iyi elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Üç anodik zirveleri (-50 mV, 150 mV ve 280 mV diferansiyel puls voltametri (DPV) ile gözlenmiştir. Optimize edilmiş koşullarda doğrusal aralıklar AA için 30-2000 µM, UA için 20-490 µM, DA için 0.1-5 µM ve 5 µM-200 µM (iki lineer aralık), tayin sınırları ise 10 µM, 5 µM ve 0.03 µM olarak ölçülmüştür (S/N = 3). Sonuç olarak, ERGO/IMAS/GCE'da, maddelerin eşzamanlı belirlenmesi için DPV'de AA, DA ve UA'nın anodik pikleri iyi ayrılmıştır. Modifiye elektrodun iyi performansı ERGO'nun negatif yüklü iyon ve IMAS'ın pozitif yüklü iyonların etkileri ile açıklanmıştır. Ancak AA ve DA'nın

eşzamanlı belirlenmesi için önerilen elektrot hazırlanması ve yönetilmesi mekanizması, AA, DA ve UA'nın elektrokimyasal davranışları için özel olarak tasarlanmış modifiye elektrodun durumu hala tam olarak anlaşılmamıştır. Bu kısıtlamalara rağmen, elektrokataliz ve elektroanaliz dahil olmak üzere birçok alanda daha geniş uygulamalar için çeşitli şekiller, çeşitli yüzeyler üzerine ERGO filmler monte edilmesi için bazı referans değerlerin olabirliği belirtilmiştir.

Demir Mülazımoğlu, Yılmaz ve Mülazımoğlu (2012), çalışmalarında önemli bir biyolojik molekül olan Kuersetin'in elektrokimyasal oksidasyonu, susuz ortamda kullanılan dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi ile çalışılmıştır. Önemli bir flavonoid türevi olan Kuersetin'in, farklı bir yüzey üzerindeki elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için susuz ortamda modifiye edici olarak ditiyookzamid kullanılarak yeni bir camı karbon elektrot geliştirilmiştir. Camı karbon elektrodun yüzey modifikasyonu asetonitril çözeltisi içerisinde 1 mM ditiyookzamid kullanılarak 20 döngülü 0.0 mV ve +800 mV potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte Kuersetin'in modifikasyonu, hem çıplak camı karbon hem de camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiş ditiyookzamid'in 10 döngülü +300 mV ve +2.800 mV potansiyel aralığında geniş çaplı gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sürecinin izlenmesinde; sulu ortamda yüzey karakterizasyonu olarak dönüşümlü voltametri, susuz ortamda elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskopisi de yüzeyi desteklemek için kullanılmıştır. Karakterizasyon ve modifikasyon çalışmalarından elde edilen verilerle geliştirilmiş modifiye elektrodun, Kuersetin'in kantitatif tespiti için ve kimyasal sensör elektrodu olarak antioksidan tayini için kullanılabilir olduğu önerilmiştir.

Mülazımoğlu ve Demir Mülazımoğlu (2012), bu çalışmalarında yapısal olarak farklı 10 flavonoidin (krisin, kaemferol, kuersetin, galangin, 3-hidroksiflavon, naringenin, naringin, lüteolin, apigenin, flavon) elektrokimyasal davranışlarını camı karbon elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Çalışmada nitrofenil diazonyum tuzu, p-nitrofenilamin'den sentezlenmiştir. Nitro grupları 100 mM HCl içerisinde amin gruplarına indirgenmiştir. Nitrofenil diazonyum tuzu, GC elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Nitro gruplarının amin gruplarına indirgenmesiyle yüzey aktif hale getirilmiştir. Elde ettikleri aminofenol ile modifiye edilmiş elektrodun flavonoidlerin antioksidan aktiviteleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre flavonoidlerin aktivite sırasını; kuersetin > galangin > krisin > 3-

hidroksiflavon > naringenin > lüteolin > apigenin > flavon > kaemferol > naringin olarak belirlemiştir.

Yang ve Liu (2014), bir çalışmada elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) hazırlamak için kolay bir elektrokimyasal yöntem uygulamışlardır. ERGO morfolojisi ve yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman Spektroskopisi ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. ERGO modifiye GCE (ERGO/GCE), çıplak camı karbon elektrodu (CRD) ile karşılaştırıldığında azalan ve artan oksidasyon pikleriyle birlikte dopamin (DA), askorbik asit (AA) ve ürik asitin (UA) oksidasyonuna karşı yüksek elektrokatalitik aktiviteler sergilemiştir. DPV sonuçları, DA, AA ve UA'nın AA-DA ve DA-UA için sırasıyla, 240 mV ve 130 mV'un tepe-tepe ayrılması ile ERGO/GCE'de seçici ve hassas tespit edilebilir olduğunu göstermiştir. AA, UA ve DA için doğrusal oksidasyon pikleri sırasıyla 500-2000 µM, 0.5-60 µM ve 0.5-60 µM aralıklarında gözlenmiştir. Öte yandan, ERGO/CRD, yüksek hassasiyet ve iyi seçicilikle biyolojik numunede DA'nın belirlenmesi için kullanılabilirliği önerilmiştir. Buna ek olarak, sunulan yöntem idrar numunesinde DA, AA ve UA'nın eşzamanlı belirlenmesi için başarılı şekilde uygulanmıştır. Basit elektrokimyasal metot ERGO sentezlenmesi için kullanılmıştır. Eşsiz yapısal özellikleri ve mükemmel elektrokimyasal özellikleri sayesinde ERGO DA, AA ve UA'nın oksidasyonuna karşı yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Hazırlanan ERGO/GCE yüksek hassasiyetle DA, AA ve UA'nın eşzamanlı tayini için kullanılmıştır. Bu elektrodun analitik performansının önceki bazı gelişmiş grafen tabanlı elektrotlara göre daha üstün olduğu gözlenmiştir. ERGO'nun mükemmel analitik performansı ve basit imalatı hassas ve seçici elektrokimyasal biyosensörler için umut verici bir platform olarak yapılabildiğini ortaya koymuşlardır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Elektrokimyasal Ölçme Sistemleri

Deneylerde kullanılan bütün teknikler GAMRY Reference PCI4/750 Series Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan yöntemler şunlardır:

- ✦ Dönüşümlü Voltametri Tekniği (CV)
- ✦ Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)
- ✦ Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)
- ✦ Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

#### 3.2. Kullanılan Teçhizat ve Kimyasallar

Elektrokimyasal deneyler gerçekleştirilirken, Gamry Series750 ve Gamry Referans 600+ potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazları BAS model C3 elektrot hücresi ile birlikte kullanılmıştır (Şekil 3.1). Dönüşümlü voltametri ve impedans deneylerinin sonuçları Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System yazılımları kullanılarak tespit edilmiştir. Gamry Series 750 cihazı ile 750 mA'lık akım okunabilmektedir. İmpedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir.



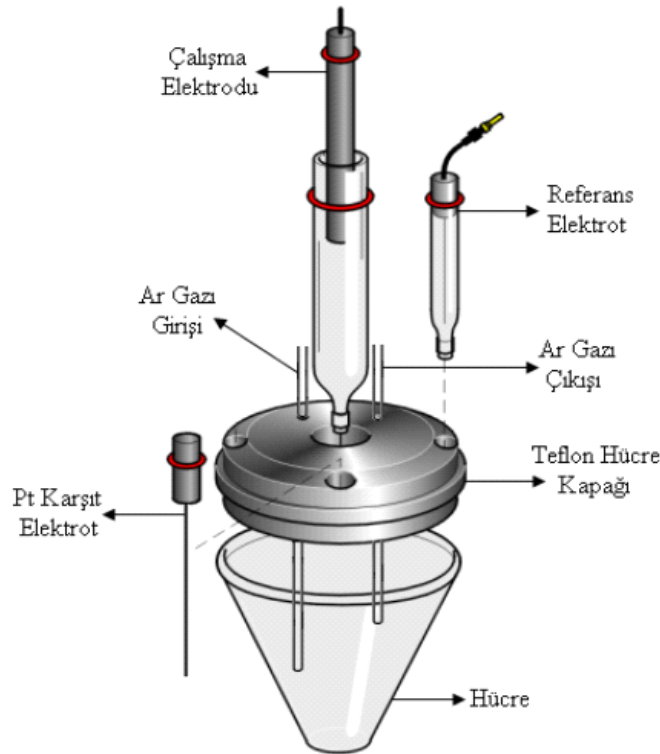
Şekil 3. 1. Deneyde kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan elektrotlar:

- Çalışma elektrodu olarak BAS (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA) marka  $0.071 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip MF-2012 GC elektrot,
- Susuz ortamda referans elektrodu olarak BAS Model MF-2042 marka  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (10 mM  $\text{AgNO}_3$  in 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) elektrot,
- Sulu ortamda referans elektrodu olarak BAS Model MF-2063 marka  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ M KCl}$  elektrot,
- Karşıt elektrot olarak BAS Model MW-1032 marka platin tel elektrot kullanılmıştır.

Ayrıca elektrotların temizlenmesinde kullanılan zımpara kâğıdı Buehler marka P4000'dir. Alümina tozu olarak  $0.3 \mu\text{m}$  tanecik boyutuna sahip Alfa Aesar marka süspansiyon kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesinde Orion marka SA 720 model pH-metre ve bu pH-metreye bağlı olan Orion marka 9104SC cam elektrot kullanılmıştır. pH-metre kullanılmadan önce kalibrasyonu uygun şekilde yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan; DMPEHC molekülü araştırma grubumuz içerisinde bulunan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Yılmaz tarafından sentezlenmiş ve yapı aydınlatması yapılmıştır.



Şekil 3. 2. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

Voltametik çalışmalarda en çok kullanılan üç elektrotlu hücre sistemidir. Bu düzenek; küçük bir cam hücre, cam hücre içine koyulan bir çözelti ve çözelti içerisine daldırılarak kullanılan çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşur. Sistemde, çözelti içerisinden kapiler bir hortum yardımı ile çalışmadan önce yaklaşık 10 dakika süre ile Ar gazı geçirilmektedir. Çözeltiden Ar gazının geçirilme amacı oksijeni bertaraf etmektir. Ölçümler sırasında da hortum yukarıya çekilerek Ar gazının çözelti üzerinden oksijen girişini engellemek için sürekli geçmesi sağlanmıştır. Deneylede, adsorpsiyonu engellemek ve inert bir ortamda çalışmak için çözelti içerisinden, deney esnasında da çözeltiye oksijen girmesini engellemek ve inert ortamı korumak için çözelti üzerinden % 99,99 saflıkta Ar gazı geçirilmiştir.

### 3.3. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi pH 2-12 aralığında geniş çalışma alanı sağladığı için tampon çözelti olarak deneylerde kullanılmak üzere seçilmiştir. Bu tampon çözelti: 2,69 mL fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), 2,29 mL asetik asit ( $CH_3COOH$ ) ve 2,472 g borik asit ( $H_3BO_3$ ) 1 litrelik balon joje içerisine koyulur ve saf su ile bir litreye tamamlanarak hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltiye 0.02 M, 0.1 M veya 1.0 M'lık NaOH ilave edilerek, istenilen pH ayarlanır (Perrin ve Dempsey, 1974). Çalışmalar sırasında hazırlanan bu BR tamponunun içerisine iyonik şiddetin sabit tutulması amacıyla 0,1 M KCl eklenmiştir. pH'lar, çeşitli tampon standartlarıyla kalibre edilmiş pH-metre (SA 720 model ORION marka pH metre ve ORION marka 9104SC cam elektrot) ile ayarlanmıştır.

### 3.4. Çalışma Elektrotlarının Temizlenmesi ve Parlatılması

Elektrot yüzeyi temiz olmadığı zaman pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelir. Sonuçların doğruluğu ve güvenilirliği açısından voltametik deneylerde elektrot yüzeyinin temiz olması çok önemlidir. Temizleme işlemiyle elektrot transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır. Elektrotların temizlenmesi için önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kağıdı kullanılmıştır. Daha sonra elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Zımpara kâğıdının farklı üç bölgesine 1,0  $\mu m$ , 0,3  $\mu m$  ve

0,05  $\mu\text{m}$  boyutlarına sahip süspansiyon halindeki alümina tozları ilave edilir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. Alümina tozları üzerinde elektrot saat yönü ve saat yönünün tersi yönde, eşit sayıda dairesel hareketlerle temizlenmiştir. En son 0,05  $\mu\text{m}$  tanecik boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanıldıktan sonra elektrot önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu parlatma işlemi ile elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılarak elektrot, yeni bir modifikasyona hazır hale getirilir.

### 3.5. Çalışmalarda Kullanılan Elektrotların Kalibrasyonu

Çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediği yüzey kalibrasyonu yapılarak anlaşılır. Elektrotların yüzey kalibrasyonu, susuz ortamda asetonitrilde çözülmüş 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  destek elektroliti içerisinde hazırlanan 1 mM ferrosen çözeltisi ile pozitif tarama yapılarak, sulu ortamda ise 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'de hazırlanmış 1 mM HCF (III) (hegzasiyanoferrat) çözeltisi ile negatif tarama yapılarak test edilmiştir. Ferrosen ve ferrisiyanür çözeltilerinin dönüşümlü voltametri tekniği uygulanarak, temiz elektrot yüzeyi için alınan ölçümlerinde 100 mV/s tarama hızında, anot ve katot pik potansiyelleri arasındaki fark teorikte 60 mV olmalıdır. deneysel çalışmalarda optimum değeri yaklaşık 65-80 mV aralığında olması beklenir. Fakat deneysel çalışmalarda 100 mV'a kadar alınan değerler de geçerli sayılır.

### 3.6. Hazırlanan Çözeltiler ve Hazırlanma Şartları

Deneyler süresince oda sıcaklığında hazırlanan çözeltiler başlıklar halinde açıklanmıştır. Bütün susuz ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak kullanılan 0.1 M konsantrasyona sahip  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ , asetonitril içerisinde hazırlanmıştır.  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  içerisinde hazırlanan çözeltiler mümkün olduğunca düşük hacimlerde ve günlük hazırlanmıştır. Deney sonucunda artan maddeler tekrar kullanılmamıştır.

### 3.6.1. $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ çözeltisinin hazırlanışı

32.925 g  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  maddesi tartılarak 1 litrelik balon joje içerisine koyulur ve Asetonitril ile bir litreye tamamlanarak hazırlanır. Elde edilen  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  çözeltisinin konsantrasyonu 100 mM'dır.

### 3.6.2. KCI çözeltisinin hazırlanışı

3.727 g KCI maddesi tartılarak 500 mL'lik balon joje içerisine koyulur ve çözücü olarak su kullanılarak 500 mL'ye tamamlanır. Elde edilen KCI çözeltisinin konsantrasyonu 100 mM'dır.

### 3.6.3. $\text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinin hazırlanışı

500 mL'lik balon jojeye asit ilave etmeden önce bir miktar su koyulur. Daha sonra 2.72 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mikropipet yardımıyla 500 mL'lik balon joje içerisine ilave edilir ve su ile 500 mL'ye tamamlanır. Elde edilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinin konsantrasyonu 1 mM'dır.

### 3.6.4. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinin hazırlanışı

0.0165 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  maddesi tartılarak 50 mL'lik balon joje içerisine koyulur. Üzerine çözücü olarak 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ilave edilerek 50 mL'ye tamamlanır (100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinin nasıl hazırlandığı yukarıda 3.6.3 alt başlığında açıklanmıştır). Elde edilen  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  çözeltisinin konsantrasyonu 1 mM'dır.

### 3.6.5. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinin hazırlanışı

0.0165 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  maddesi ve 0.0211 g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  maddesi tartılarak 50 mL'lik balon jojeye koyulur. Üzerine 100 mM KCI çözeltisi ilave edilerek 50 mL'ye tamamlanır (100 mM KCI çözeltisinin nasıl hazırlandığı yukarıda 3.6.2 alt başlığında açıklanmıştır). Elde edilen  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  çözeltisinin konsantrasyonu 1 mM'dır.

### 3.6.6. Ferrosen çözeltisinin hazırlanışı

0.0164 g Ferrosen maddesi tartılarak 50 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine çözücü olarak 100 mM NBU<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>CN) çözeltisi eklenir ve 50 mL'ye tamamlanır. Elde edilen Ferrosen çözeltisinin konsantrasyonu 1 mM'dır.

### 3.6.7. DMPEHC çözeltisinin hazırlanışı

0.0102 g DMPEHC maddesi tartılarak 25 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine çözücü olarak 100 mM NBU<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>CN içerisinde hazırlanmış olan) çözeltisi ilave edilerek 25 mL'ye tamamlanır. Elde edilen çözeltinin konsantrasyonu 1 mM'dır.

### 3.6.8. Dopamin çözeltisinin hazırlanışı

➤ Çözücülerle birden fazla Dopamin çözeltileri hazırlanmıştır. 0,047 g Dopamin maddesi tartılarak 250 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine çözücü olarak BR (pH=2) tampon çözeltisi ilave edilerek 250 mL'ye tamamlanır. Ayrıca BR pH: 3, 4, 5, 6, 7'de de Dopamin çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 0.0094 g Dopamin maddesi tartılarak 50 mL'lik balon jøjeye koyulur. BR pH=2'ye 0,1 M NaOH çözeltisi damlatılarak pH: 3, 4, 5, 6, 7 çözeltileri elde edilir. Bu çözücülerle farklı pH'larda 5 Dopamin çözeltisi hazırlanır.

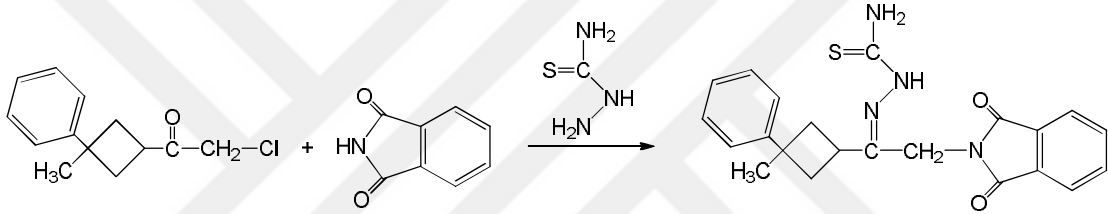
➤ 0.0094 g Dopamin maddesi tartılarak 50 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine çözücü olarak PBS (pH=4) tampon çözeltisi ilave edilerek 50 mL'ye tamamlanır.

➤ 0.0094 g Dopamin maddesi tartılarak 50 mL'lik balon jøjeye koyulur. Üzerine 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek 50 mL'ye tamamlanır.

### 3.6.9. (Z)-2-(2-(1,3-Dioksoizoindolin-2-il)-1-(3-metil-3fenilsiklobütil)etiliden) hidrazinkarbotiyamidin sentezi ve Yapı Aydınlatılması

Maddenin sentez reaksiyonu Şekil 3.3'de verilmiştir. 50 mL etanol içerisinde hazırlanmış fitalamit çözeltisi (1.4713 g, 10 mmol) üzerine, damla damla 20 mL mutlak etanol içerisinde hazırlanmış olan 1-metil-1- fenil -3-(2-kloro-1-oksoetil) siklobütan (2.2271 g, 10 mmol) eklenmiştir. Reaksiyon süreci IR spektroskopisi ile takip edilmiştir. Hazırlanan bu çözelti üzerine 20 mL mutlak etanol içerisinde hazırlanan 10

mmol (0.9113 g) tiyosemikarbazid ilave edilmiştir. Tiyosemikarbazid ilavesinden sonra sıcaklık 50–55 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutularak % 5'lik NH<sub>3</sub> çözeltisi ile bazık yapıldı. Oluşan çökelek ayrılarak birkaç defa % 5'lik NH<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkanarak kurutuldu. Sonunda ortamda bulunan NH<sub>3</sub> buharlaştırılarak tek kristalli çökelek elde edildi. Reaksiyonun verimi: 71%, erime noktası sıcaklığı: 204 °C'dır. Karakteristik IR bandları: 35345 and 3416 cm<sup>-1</sup> v(-NH<sub>2</sub>), 3186 cm<sup>-1</sup> v(-NH-), 2967-2858 v(alifatikler), 1768 and 1714 v(C=O). Karakteristik <sup>1</sup>H NMR kaymaları (CDCl<sub>3</sub> δ, ppm): 1.54 (s, 3H, -CH<sub>3</sub> siklobütanda), 2.41-2.55 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-, in siklobütan halkası), 3.46 (quint, *j* = 7.8 Hz, 1H, >CH- siklobütan halkasında), 4.38 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-N), 6.26 (s, 1H, -NH<sub>A</sub>-), 7.13-7.41 (m, 5H, aromatikler), 7.72-7.93 (m, 4H, aromatikler), 8.55 (s, 1H, -NH<sub>B</sub>-), 10.32 (s, 1H, -NH).



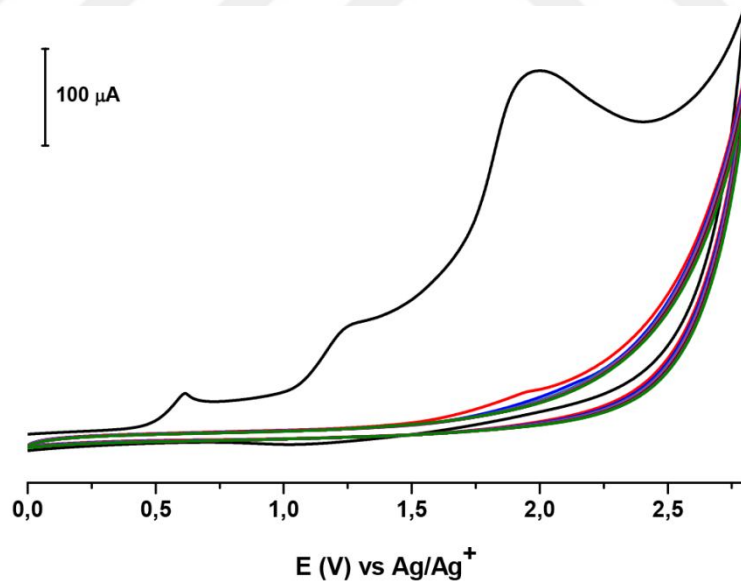
Şekil 3.3. DMPEHC maddesinin sentezi için gerçekleştirilen tepkime

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

İlk defa grubumuz tarafından sentezlenen DMPEHC molekülünün sentezi ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi amacıyla yapılan tez çalışması, molekülün sentezlenmesi, IR ve NMR ölçümlerinin alınması yoluyla yapısının aydınlatılması, molekülün GC elektrot yüzeyinde modifikasyon ve karakterizasyonlarının incelenmesi ve analitik uygulamalar olarak yapılmıştır.

##### 4.1. Modifikasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

Sentez işlemleri ve yapı aydınlatmaları sonrasında, elektrokimyasal olarak CV tekniği kullanılarak modifikasyon işlemleri yapılmıştır. Bu amaçla susuz ortamda asetonitril içerisinde çözülmüş olan 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  çözeltisi içerisinde hazırlanan 1 mM DMPEHC çözeltisi kullanılarak 0.0 V ile 2.8 V aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü olarak,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı modifikasyon yapılmıştır.

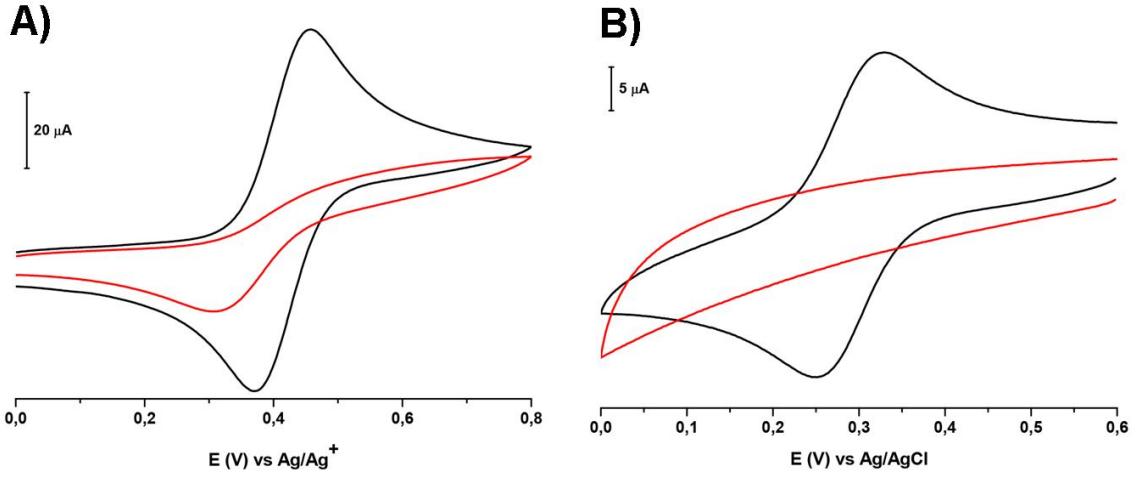


**Şekil 4.1.** DMPEHC modifikasyon voltamogramı. 0.0 V ile +2.8 V potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 10 döngülü

Şekil 4.1’de verilen modifikasyon voltamogramı dikkatle incelendiğinde, yaklaşık 0.7 V civarında  $-\text{NH}_2$  molekülüne ait oksidasyon ve ardından yaklaşık 2 V civarında C-N kovalent bağlanmasına ait pikler görülmektedir. Modifikasyon voltamogramında ikinci döngüden itibaren piklerin kaybolduğu net bir biçimde

görülmektedir. Bu durum elektrot yüzeyinin molekül tarafından kaplandığını göstermektedir. Burada ikinci döngüden itibaren modifikasyon işleminin gerçekleşmiş olmasına rağmen 10 döngülü yapılmasının nedeni, pin hol adı verilen küçük boşlukların kalmasını engellemektir. Modifikasyon olayının tam anlamıyla gerçekleştiğinin anlaşılması ancak farklı redoks prob ortamlarında yapılacak olan karakterizasyon işlemleri ile anlaşılabilir. Elektrokimyasal ve mikroskobik olarak yapılan karakterizasyon çalışmalarının birbirini tam anlamıyla destekler nitelikte olması gerekir. Bu çalışmada, karakterizasyon işlemleri için sulu ve susuz ortamda CV tekniği, sulu ortamda EIS tekniği elektrokimyasal olarak, SEM tekniği ise mikroskobik olarak kullanılmıştır.

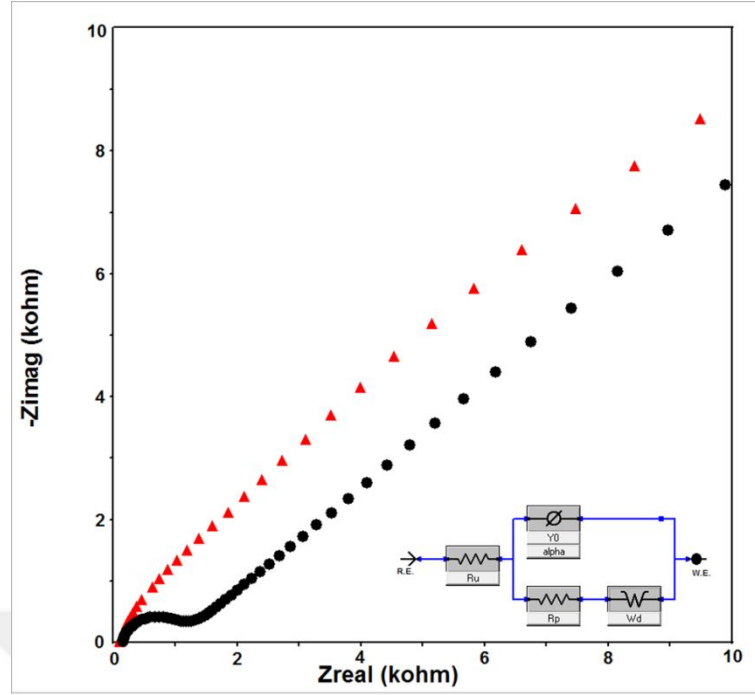
CV kullanılarak yapılan karakterizasyon çalışmalarına önce susuz ortamda başlanmıştır. Susuz ortam redoks probu olarak kullanılan ferrosen çözeltisi, 1 mM olarak 100 mM  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  (asetonitril içerisinde hazırlanmış) destek elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ortamında 0.0 V ile 0.8 V potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 1 döngülü olarak  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı öncelikle çıplak GC yüzeyinin voltamogramı alınmış, ardından DMPEHC modifiye GC elektrot yüzeyinin yine aynı şartlarda voltamogramı alınmış ve bu voltamogramlar Şekil 4.2.A'da karşılaştırılmış olarak verilmiştir. Burada çıplak GC yüzeyinde görülen yükseltgenme ve indirgenme piklerinin DMPEHC/GC yüzeyinde kaybolmuş olması modifiye elektrot yüzeyinin kaplandığı göstermektedir. Susuz ortamda yapılan karakterizasyon çalışmasını desteklemek amacıyla, sulu ortamda yapılan çalışmada,  $\text{pH}=2.00$  BR tampon çözeltisi içerisinde çözülerek 1 mM olarak hazırlanmış olan  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks prob çözeltisi kullanılmıştır. Yine burada da, 0.6 V ile 0.0 V aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 1 döngülü olarak  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  referans elektroduna karşı, öncelikle çıplak GC elektrot yüzeyinde ve DMPEHC/GC elektrot yüzeyinde voltamogramlar alınmış, Şekil 4.2.B'de voltamogramlar karşılaştırılmış olarak verilmiştir. Önce indirgenmenin olduğu bu voltammogram, susuz ortamda yapılan ferrosen çalışmasında olduğu gibi çıplak GC yüzeyi için hem indirgenme hem de yükseltgenme piklerine sahipken, modifiye yüzeyde piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu durum beklendiği üzere susuz ortamda CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılan karakterizasyon işlemlerini birebir destekler niteliktedir.



**Şekil 4.2.** Farklı redoks problemleri kullanılarak susuz ve sulu ortamlarda alınıp karşılaştırılmış voltamogramlar. **A)** Susuz ortamda 1mM ferrosen redoks prob kullanılarak 0 V ile 0.8 V potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 1 döngülü olarak  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroduna karşı **B)** Sulu ortamda 1mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  redoks prob kullanılarak 0.6 V ile 0 V potansiyel aralığında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 1 döngülü olarak  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  referans elektroduna karşı

CV tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılan karakterizasyon işlemleri sonrasında yine elektrokimyasal bir teknik olan EIS tekniği ile sulu ortamda 100 mM KCl çözeltisi içerisinde hazırlanan  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob karışımı kullanılarak impedans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen veriler, yine karşılaştırmalı olarak verilmiş ve Nyquist eğrilerinin CV ile yapılan karakterizasyon çalışmalarını tam anlamıyla desteklediğini göstermiştir.

İmpedans ölçümleri 100 mM KCl çözeltisi içerisinde hazırlanmış olan 1.0 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  karışımında 100.000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri modifiye elektrot ile çıplak GC elektrot için karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya ait grafik Şekil 4.3’de verilmiştir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, çıplak GC elektrot yüzeyi elektron aktarımına izin verirken, DMPEHC/GC elektrot yüzeyinin CV ile yapılan karakterizasyon çalışmalarını destekler nitelikte elektron aktarımına izin vermediği anlaşılmaktadır. EIS tekniğinde elde edilen Nyquist eğrilerindeki yarı dairenin büyüklüğü incelenerek yüzeyin ne derece elektroaktif veya elektroinaktif olduğuna karar verilebilir. Şekil 4.3’de çıplak GC elektrot yüzeyi yaklaşık 1.5 kohm’luk bir direnç gösterirken DMPEHC/GC elektrot yüzeyindeki direnç çok daha büyüktür.



**Şekil 4.3** EIS tekniği ile alınıp karşılaştırılan Nyquist eğrileri. 100 mM KCl çözeltisi içerisinde hazırlanan 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob çözelti karışımı kullanılarak 100.000–0.05 Hz aralığında, yaklaşık 10 mV potansiyelde alınan değerler

Nyquist eğrilerinden faydalanılarak eşdeğer devrenin elemanları CPE model alınarak çözelti direnci ( $R_s$ ), yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), sabit değer ( $Y_0$ ) ve CPE katsayısı ( $\alpha$ ) eğrilerin simülasyonu sonucu hesaplanmıştır. Deneysel impedans değerlerinin hesaplanması ve simülasyon için, Randless Eşdeğer Devre Simülasyon Gamry EIS300 EIS yazılımı kullanılmıştır.

Elde edilen veriler kullanılarak yapılan simülasyonlar sonucunda çıplak GC ve modifiye GC yüzeyleri için hesaplanan değerler Çizelge 4.1’de tablo halinde verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Çıplak GC ve DMPEHC/GC yüzeyleri için hesaplanan Randless eşdeğer devre simülasyon değerleri

Yüzey	$R_{ct}$ ( $\Omega s$ )	$R_s$ ( $\Omega s$ )	$Y_0$	$\alpha$
Çıplak GC	$1.323 \times 10^3$	200.7	$4,891 \times 10^{-6}$	0.7489
DMPEHC/GC	$41.49 \times 10^3$	80.12	$43.13 \times 10^{-6}$	0.6419

Eşitlik 4.1 kullanılarak elektron transfer oran sabiti,  $k^0$ , çıplak GC ve DMPEHC/GC yüzelerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  için hesaplanmıştır.

$$R_{ct} = \frac{RT}{(nF)^2 A k^0 C} \quad (4.1)$$

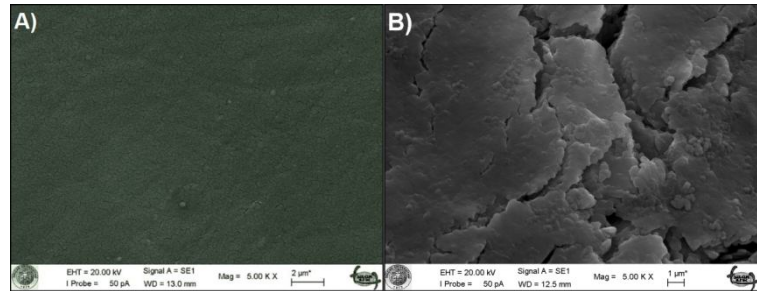
Burada,  $A$ : elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ), bu çalışma için  $0.071 \text{ cm}^2$ ;  $n$ :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  çözelti sisteminde indirgenme ve yükseltgenme sırasında alınan-verilen elektron sayısı;  $C$ :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  çözelti karışımı için molar konsantrasyon ( $\text{mol cm}^{-3}$ );  $R$ : ideal gaz sabiti ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$ : sıcaklık (K);  $F$ : Faraday sabiti ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )'dir. Çıplak GC ve DMPEHC/GC yüzeyleri için hesaplanan  $k^0$  değerleri sırasıyla  $2.83 \times 10^{-6}$  ve  $8.88 \times 10^{-5}$ 'dir.

4.2'deki eşitlik kullanılarak DMPEHC molekülünün GC yüzeyine modifikasyonu sonrası elektrot yüzeyinin hangi oranda molekül tarafından kaplandığı hesaplanmıştır.

$$\theta = 1 - \left( \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}} \right) \quad (4.2)$$

Burada,  $R_{ct}^0$ : çıplak GC yüzeyi için yük transfer direnci;  $R_{ct}$ : DMPEHC/GC yüzeyi için yük transfer direncidir,  $\theta$  ise yüzeyin kaplanma oranını gösterir. Simülasyonlar sonucunda hesaplanan değerler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda GC elektrot yüzeyinin DMPEHC molekülü tarafından % 97 oranında kaplandığı belirlenmiştir.

Elektrokimyasal olarak yapılan karakterizasyon çalışmaları sonrasında mikroskobik olarak SEM tekniği kullanılarak yüzeyin görüntüleri alınmıştır. Alınan SEM görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4.A, çıplak GC elektrot yüzeyine ait görüntü iken, Şekil 4.4.B, DMPEHC modifiye GC elektrot yüzeyine ait görüntüdür. Morfolojik olarak iki görüntü arasındaki fark elektrot yüzeyinin modifikasyonuna ait yeterli bir delildir. Burada görüntüler yaklaşık  $1 \mu\text{m}$ 'lik alanların 5000 kez büyütülerek taranması sonucunda elde edilmiştir. EIS sonuçlarının simülasyonu sonucunda hesaplanan % 97'lik elektrot yüzeyinin kaplanması durumu SEM görüntüsü tarafından da ispatlanmış durumdadır.

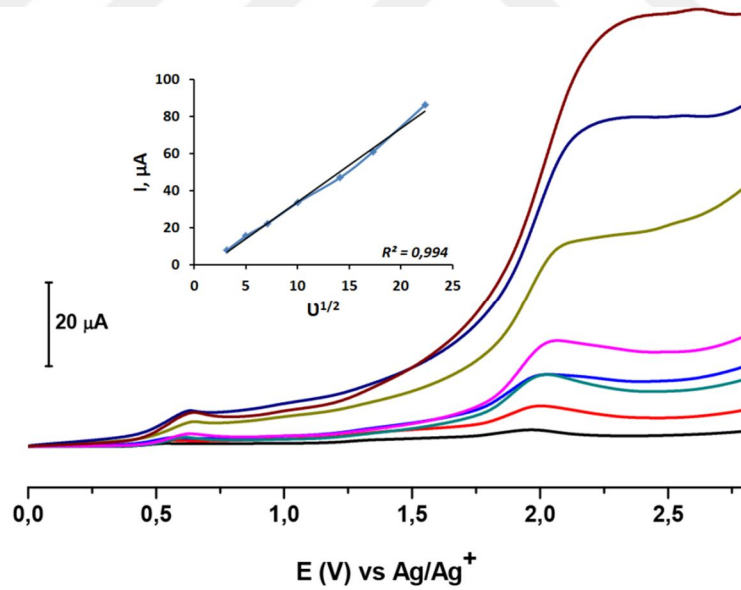


Şekil 4.4 A) Çıplak GC elektrot yüzeyi ve B) DMPEHC/GC elektrot yüzeyi için SEM görüntüleri

Yeni bir molekülün elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi sırasında önemli aşamalardan biri de, molekülün çözelti ortamında elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak difüzyon kontrollü ulaşım-ulaşmadığının belirlenmesidir. Bu amaçla tarama hızı çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda asetonitril içerisinde hazırlanmış 100 mM NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> destek elektrolit ortamında hazırlanan 1 mM DMPEHC çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma doğrusal taramalı voltametri (LSV) kullanılarak yapılmış ve karşılaştırılmış voltamogramlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Voltamogramlar; 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 500 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarında, 0 V ile 2.8 V potansiyel aralığında alınmıştır. Randles-Sevcik eşitliğine göre (Eşitlik 4.3) pik akımı ile tarama hızlarının karekökleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlandığını göstermektedir.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4.3)$$

Burada elde edilen doğru için korelasyon katsayısı,  $R^2=0.994$ ’dür. İlgili doğrusal grafik Şekil 4.5 içerisinde küçültülmüş olarak verilmiştir.

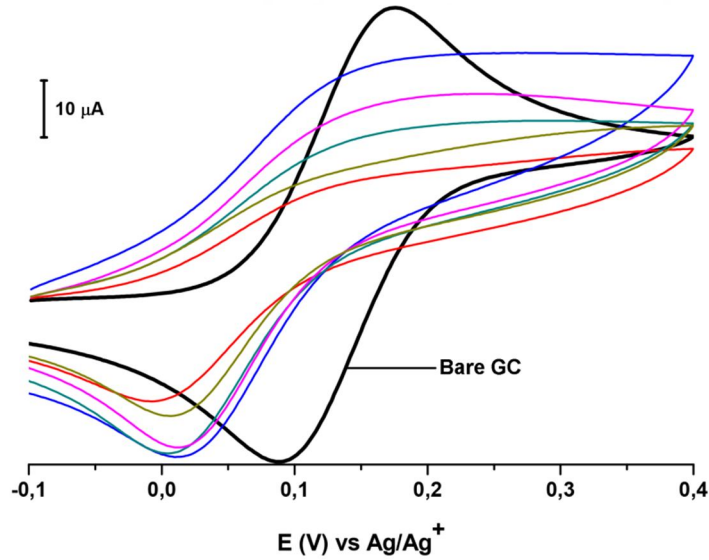


Şekil 4.5. Farklı tarama hızları kullanılarak alınan LSV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüsü. 10, 25, 50, 100, 200, 300 ve 500 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarında, 0 V ile 2.8 V potansiyel aralığında

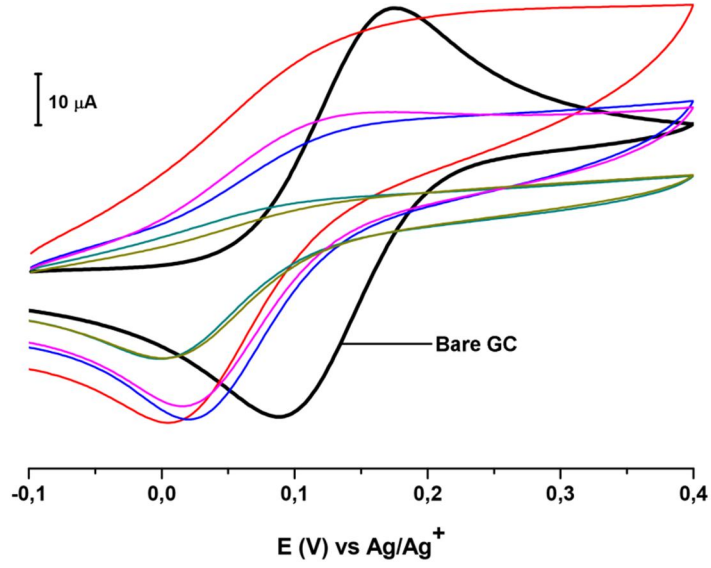
## 4.2. Kararlılık Çalışmaları

Elektrokimyasal olarak yapılan modifikasyon işlemi, yine elektrokimyasal ve mikroskobik olarak farklı ortamlarda değişik redoks prob çözeltileri kullanılarak yapılan

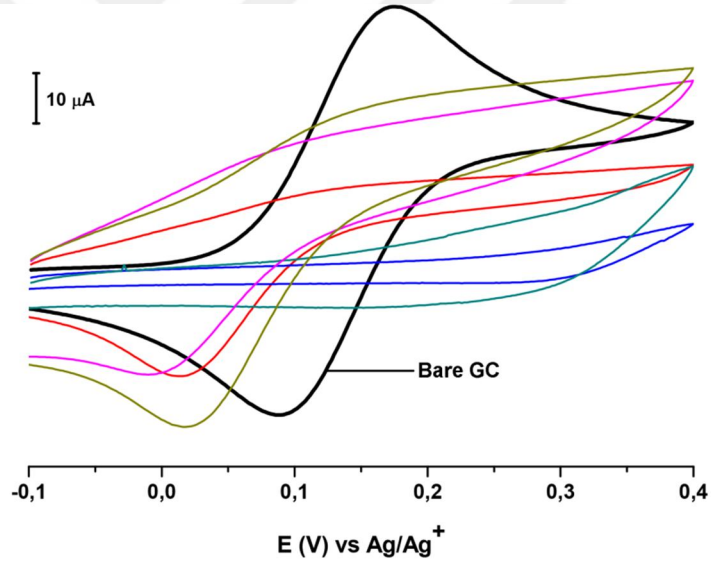
karakterizasyon işlemleri sonrasında, molekülün elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak bağlandığının da anlaşılması ile kararlılık çalışmalarına başlanmıştır. Kararlılık çalışmaları, modifiye yüzeyin hava, su, asetonitril, suda sonikatörde ve asetonitrilde sonikatörde bekletilerek hem ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında CV, hem de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob çözelti karışımı ortamında EIS ile alınan ölçümler ile yapılmıştır. Her iki teknikte de, elde edilen veriler DMPEHC/GC yüzeyi için alınan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar sırasıyla, CV için Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, EIS için ise 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmiştir. 0, 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika için yapılan bu çalışmalar sonucunda modifiye elektrot yüzeylerin hem sulu hem de susuz ortamlarda 90 dakikaya kadar kararlı olduğu görülmüştür.



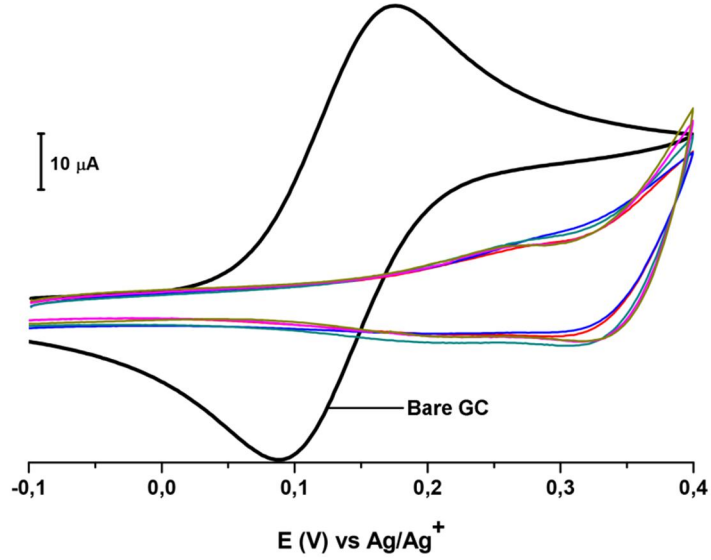
**Şekil 4.6.** DMPEHC modifiye GC elektrotun suda bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının çakıştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında,  $-0.1 \text{ V}$  ile  $+0.4 \text{ V}$  potansiyel aralığında  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektrotuna karşı, tek dögülu olarak alınmıştır.



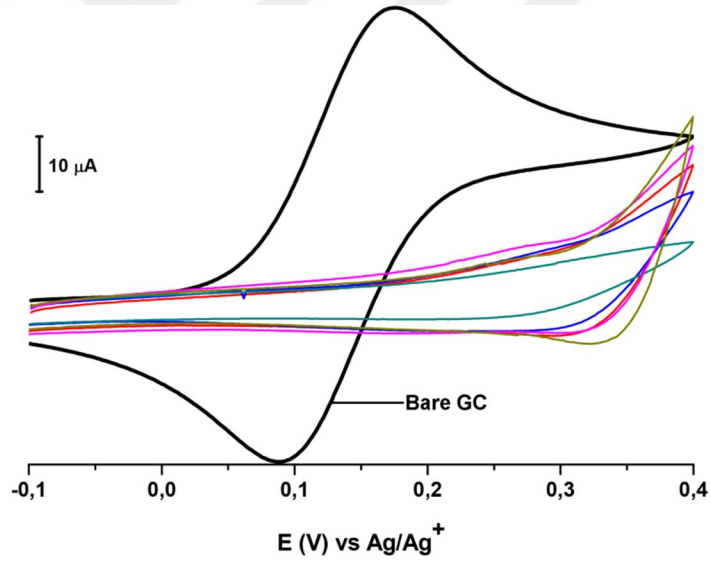
**Şekil 4.7.** DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitrilde bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının çakıştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında,  $-0.1 \text{ V}$  ile  $+0.4 \text{ V}$  potansiyel aralığında  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.



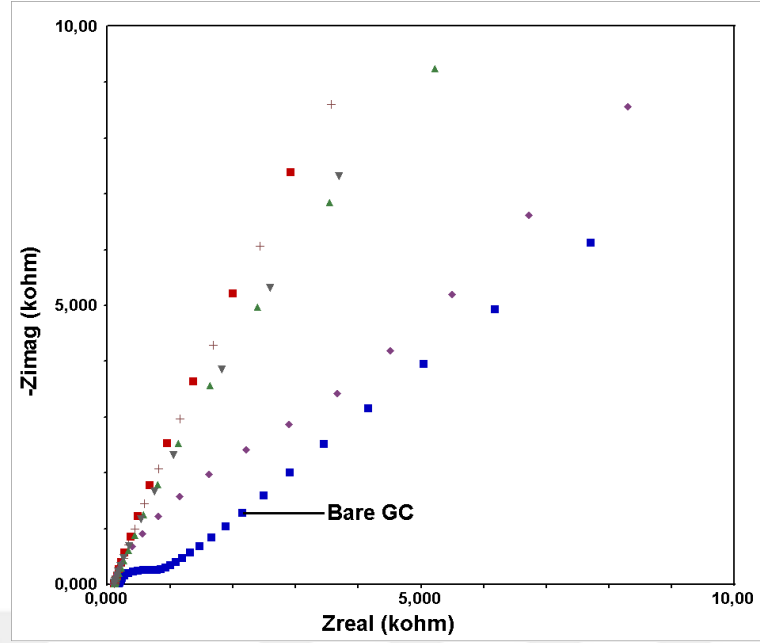
**Şekil 4.8.** DMPEHC modifiye GC elektrotun havada bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının çakıştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında,  $-0.1 \text{ V}$  ile  $+0.4 \text{ V}$  potansiyel aralığında  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.



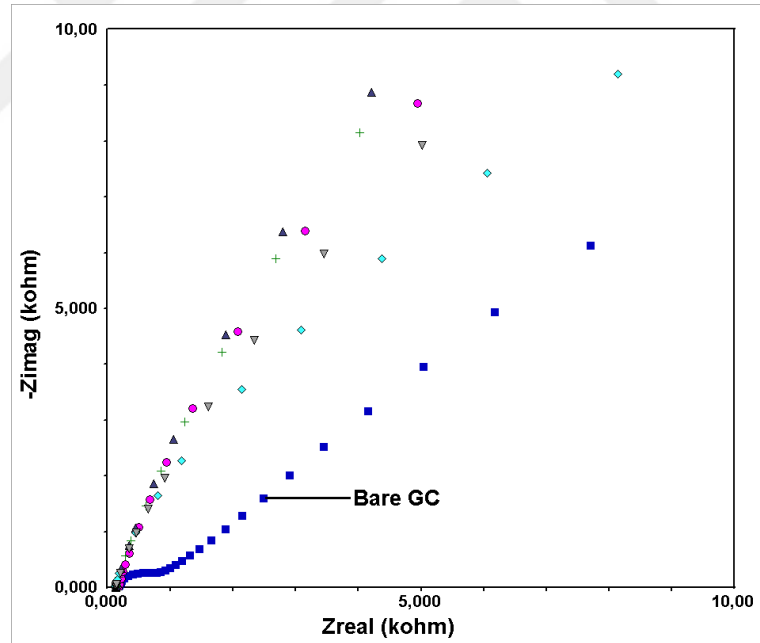
**Şekil 4.9.** DMPEHC modifiye GC elektrotun su ortamında ve sonikatörde bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında, -0.1 V ile +0.4 V potansiyel aralığında  $Ag/Ag^+$  referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.



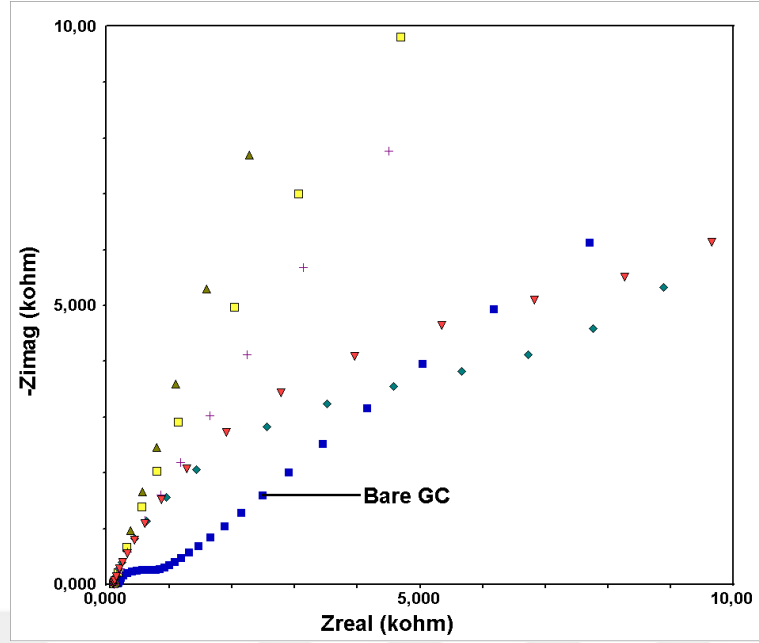
**Şekil 4.10.** DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitril ortamında sonikatörde bekletilmesi sonrasında ferrosen redoks prob çözeltisi ortamında alınan CV voltamogramlarının karşılaştırılmış görüntüleri. Voltamogramlar 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında, -0.1 V ile +0.4 V potansiyel aralığında  $Ag/Ag^+$  referans elektrotuna karşı, tek döngülü olarak alınmıştır.



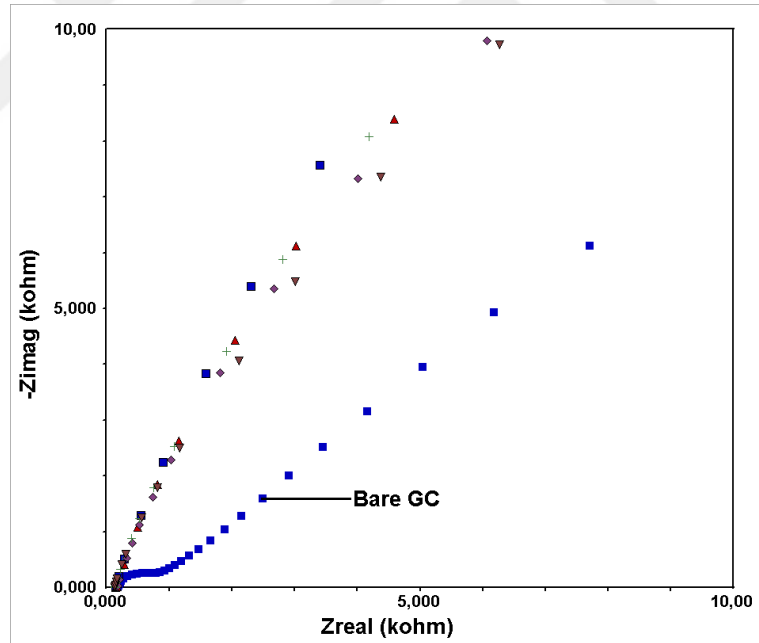
**Şekil 4.11.** DMPEHC modifiye GC elektrotun suda bekletilmesi sonrasında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır.



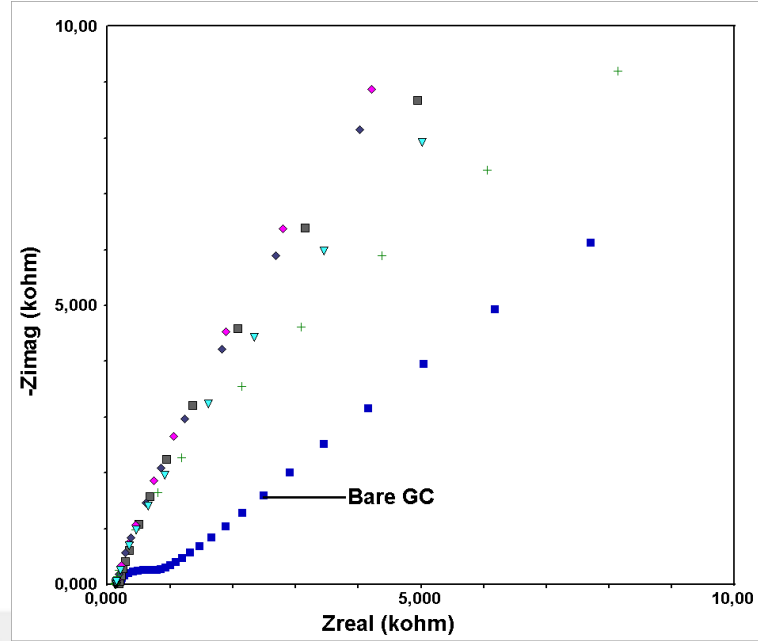
**Şekil 4.12.** DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitrilde bekletilmesi sonrasında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır.



**Şekil 4.13.** DMPEHC modifiye GC elektrotun havada bekletilmesi sonrasında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır.



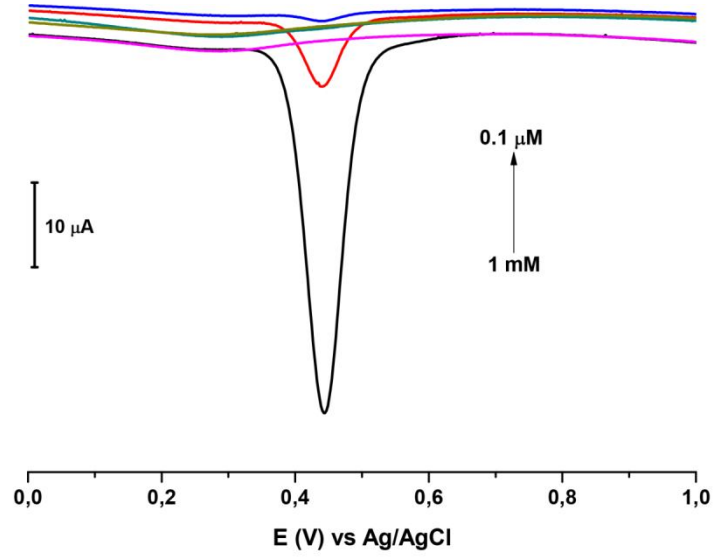
**Şekil 4.14.** DMPEHC modifiye GC elektrotun su ortamında sonikatörde bekletilmesi sonrasında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin karşılaştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır.



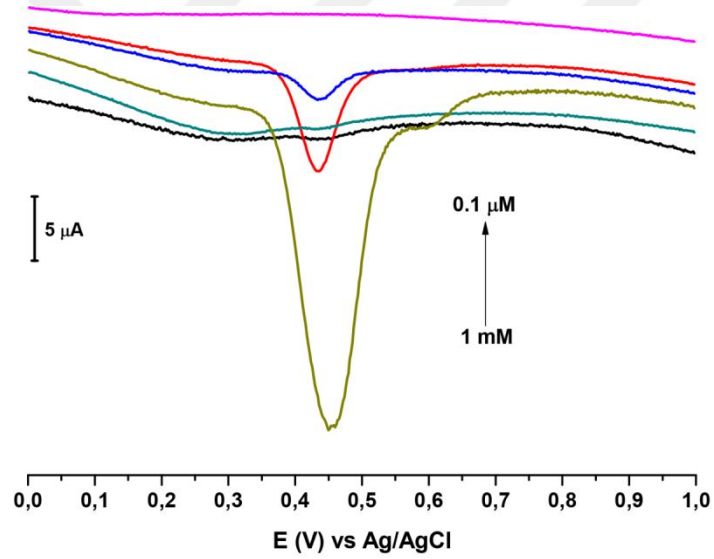
**Şekil 4.15.** DMPEHC modifiye GC elektrotun asetonitril ortamında sonikatörde bekletilmesi sonrasında  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks prob karışım çözeltisi ortamında alınan EIS grafiklerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin çakıştırılmış görüntüleri. Nyquist eğrileri, 0, 15, 30, 45, 60, 90 dakika sonrasında, 100000 Hz ile 0.05 Hz frekans aralığında alınmıştır.

### 4.3. Analitik Uygulamalar (Dopamin Çalışması)

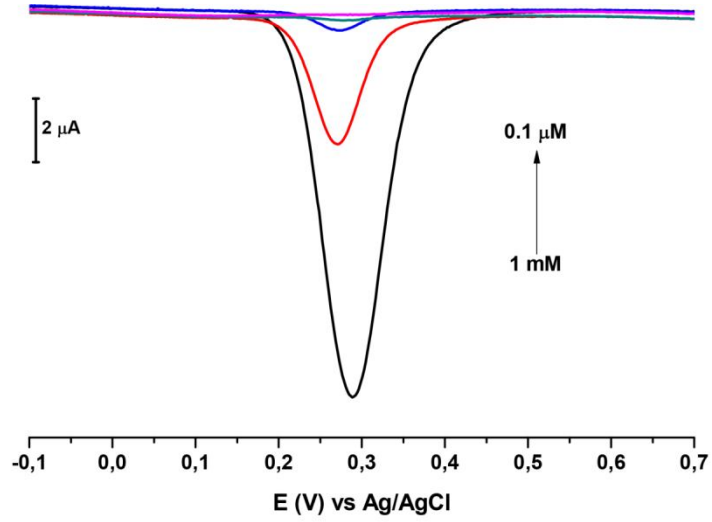
Çalışma süresince antioksidanlar, metaller, fenoller gibi bazı moleküller için sensör elektrot geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalardan elde edilen veriler ışığında DMPEHC modifiye GC elektrot kullanılarak dopamin tayininin farklı ortamlarda  $1 \mu\text{M}$  seviyelerinde kantitatif olarak yapılabileceği görülmüştür. Bu kısımda dopamin için yapılan elektrokimyasal çalışmalar sırasıyla, destek elektrolit belirleme, hangi voltametrik tekniğin kullanılması gerektiğinin belirlenmesi, optimum pH belirleme ve son olarak da farklı dopamin konsantrasyonlarında yapılan çalışmalardır. Bu çalışmaların ilkinin destek elektrolitin belirlenmesi oluşturmuştur. Bu amaçla, üç farklı ortamda ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=2.00); PBS tamponu (pH=4.00) ve BR tamponu (pH=2.00-8.00)) dopamin çözeltileri farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış ve hem DPV hem de SWV tekniği kullanılarak ölçümler alınmıştır. Yapılan destek elektrolit belirleme çalışmaları Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.21’de verilmiştir.



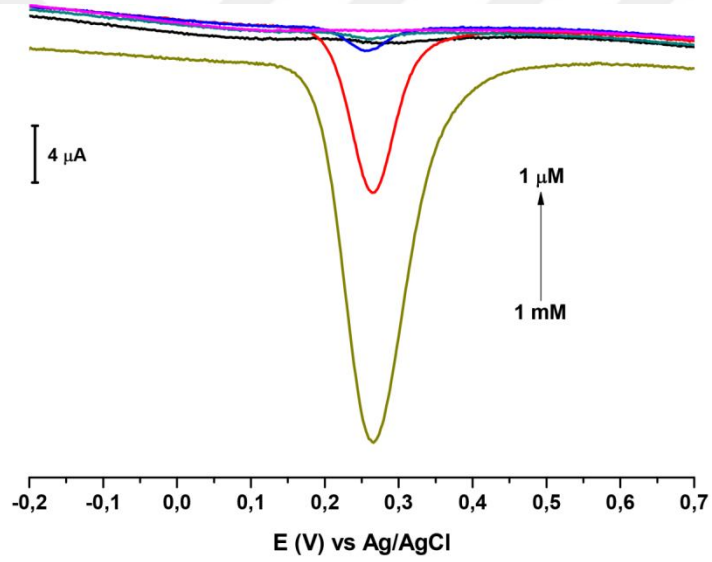
**Şekil 4.16.** 1 mM ile 0.1 µM arasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2.00) çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları



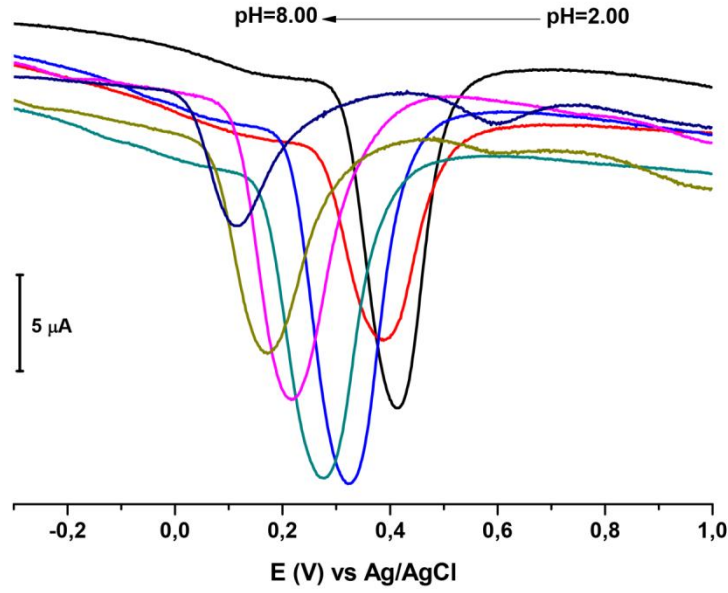
**Şekil 4.17.** 1 mM ile 0.1 µM arasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=2.00) çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış SWV voltamogramları



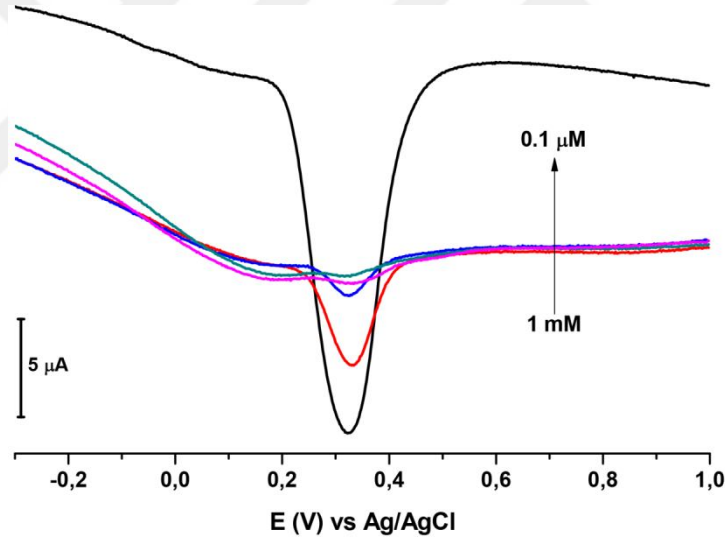
**Şekil 4.18.** 1 mM ile 0,1  $\mu\text{M}$  arasında PBS (pH=4,00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları



**Şekil 4.19.** 1 mM ile 0,1  $\mu\text{M}$  arasında PBS (pH=4,00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış SWV voltamogramları



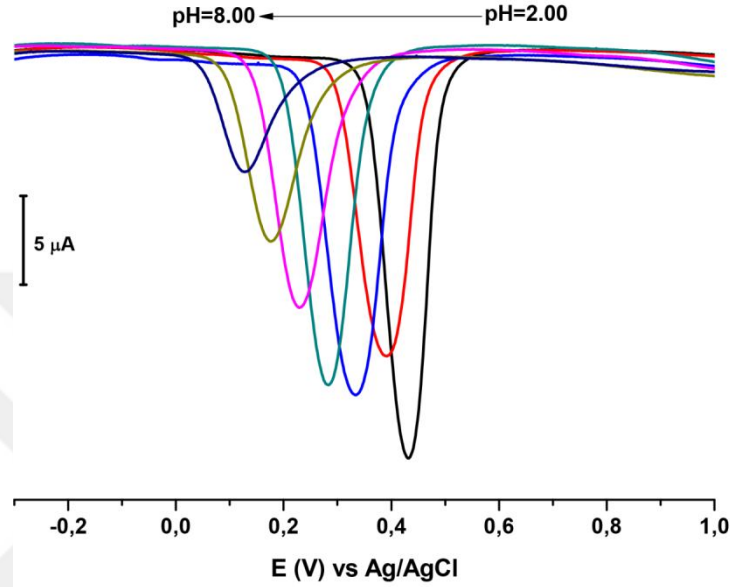
**Şekil 4.20.** Farklı pH'larda (pH=2.00-8.00) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1 mM dopamin çözeltisi kullanılarak alınmış SWV voltamogramları



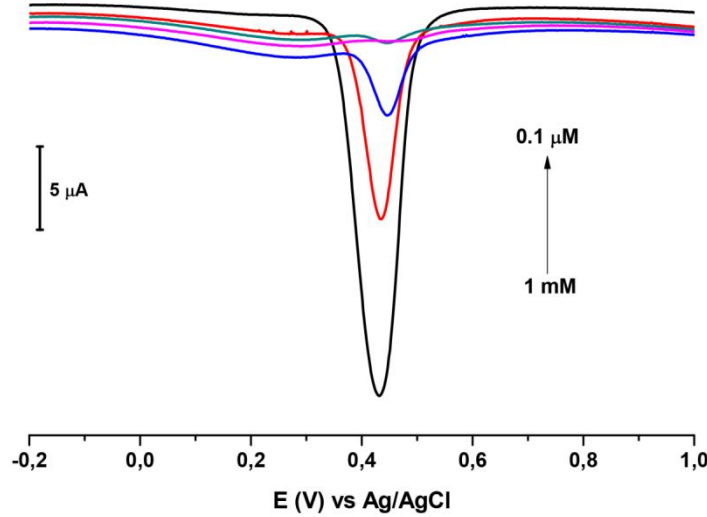
**Şekil 4.21.** 1 mM ile 0.1 µM arasında BR (pH=4.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış SWV voltamogramları

DPV ya da SWV tekniklerinden hangisi ile çalışmanın daha doğru olacağını belirlemek ve BR tampon çözeltisi ortamında çalışılması gerektiği anlaşıldıktan sonra hangi pH değerinde çalışılması gerektiğini anlamak amacıyla, DPV ve SWV teknikleri ile farklı pH değerlerinde hazırlanan 1 mM konsantrasyonlu dopamin çözeltileri kullanılarak her iki teknik için de optimum pH çalışması yapılmıştır. pH 2 ile 8 aralığında yapılan bu çalışmalardan elde edilen voltamogramlar Şekil 4.20 ve 4.22'de verilmiştir. Voltamogramlardan da anlaşılacağı gibi, SWV için optimum pH değeri 4.00

görünürken DPV için bu değer 2.00 olarak görünmektedir. Bu durumda pH=4.00'da hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki dopamin çözeltileri kullanılarak SWV tekniği ile, pH=2.00'de hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki dopamin çözeltilerindeki DPV tekniği kullanılarak yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 4.21 ve 4.23'de verilmiştir. Her iki durumda da çok tatmin edici sonuçlara ulaşılammıştır.



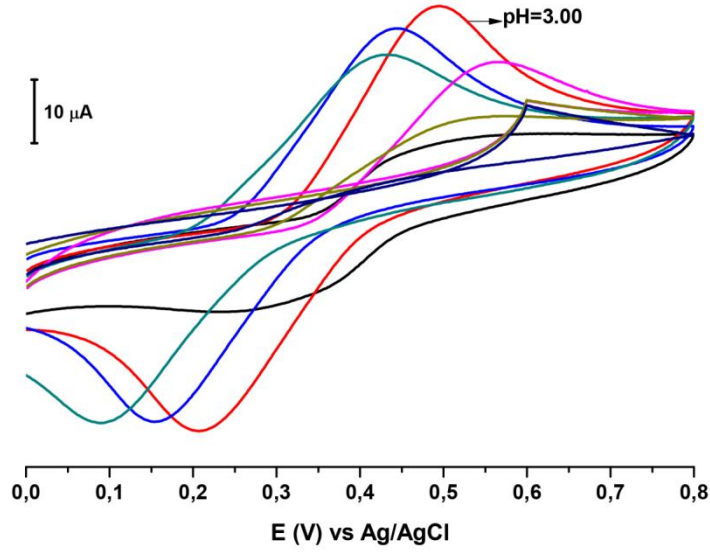
**Şekil 4.22.** Farklı pH'larda (pH=2.00-8.00) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1 mM dopamin çözeltisi kullanılarak alınmış DPV voltamogramları



**Şekil 4.23.** 1 mM ile 0.1 µM arasında BR (pH=2.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları

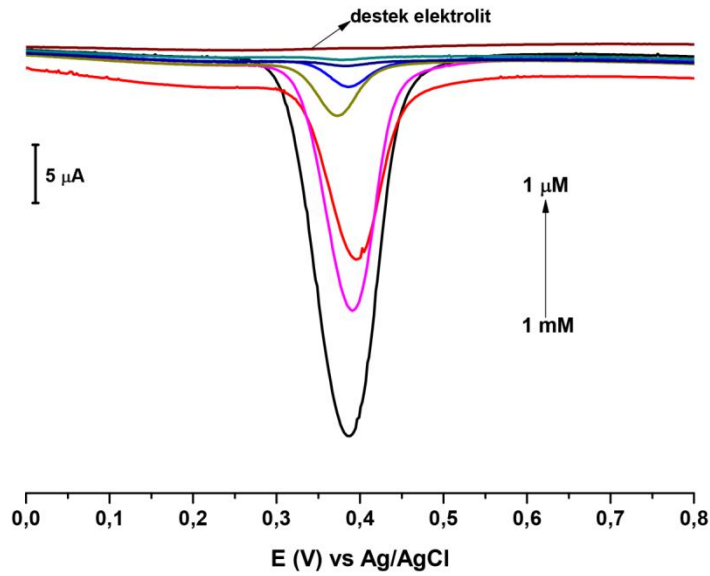
Dopamin'in bir redoks prob olduğu düşünüldüğünde CV tekniği kullanılarak ta optimum pH belirlenebilir. Bu amaçla farklı pH değerlerinde hazırlanan dopamin çözeltileri kullanılarak Ag/AgCl referans elektroduna karşı CV ile voltamogramlar

alınmış ve Şekil 4.24’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.24 incelendiğinde, dopamin için optimum pH değerinin 3.00 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.24. Farklı pH’larda (pH=2.00-8.00) BR tampon çözeltisinde hazırlanmış 1 mM dopamin çözeltisi kullanılarak alınmış CV voltamogramları

Optimum pH değerinin 3.00, kullanılacak tekniğin DPV ve destek elektrolitin BR tampon çözeltisi olması gerektiği belirlendikten sonra, BR (pH=3.00) tampon çözeltisi içerisinde 1 mM ile 1  $\mu$ M aralığında hazırlanan dopamin çözeltileri kullanılarak ölçümler alınmış ve bu ölçümlerin sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.25’de verilmiştir. Burada 1  $\mu$ M dopamin seviyesine kadar piklerin anlamlı olduğu ve okunabildiği görülmüştür. Bu durum DMPEHC/GC elektrodun dopamin için bir sensör elektrot olarak kullanılabilceği fikrini desteklemektedir.



Şekil 4.25. 1 mM ile 1  $\mu$ M arasında BR (pH=3.00) tampon çözeltisinde hazırlanmış dopamin çözeltileri ile alınmış DPV voltamogramları

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek Lisans Tez çalışması olarak yapılan bu çalışma ile ilk kez grubumuz tarafından sentezi ve yapı aydınlatması yapılan ve DMPEHC olarak kısaltılan molekülün elektrokimyasal davranışları ayrıntılı bir biçimde çalışılmıştır. Modifikasyon, karakterizasyon (elektrokimyasal ve mikroskopik), kararlılık ve analitik uygulamaların yapıldığı çalışma, sonuçları yönünden gelecekte yapılacak benzer çalışmalara destek olacak niteliktedir. Elektrokimyasal tekniklerden CV, DPV, SWV ve EIS tekniklerinin kullanıldığı çalışmalara mikroskopik bir teknik olan SEM tekniği ile destek sağlanmıştır. Ayrıca bu çalışma ile DMPEHC modifiye GC elektrodun, dopamin tayininde elektrokimyasal bir sensör elektrot olarak kullanılabilceği de ortaya konulmuştur.

## 6. KAYNAKLAR

- Babaei A. and Yousefi A., 2015, A sensitive simultaneous determination of dopamine, acetaminophen and indomethacin on a glassy carbon electrode coated with a new composite of MCM-41 molecular sieve/nickel hydroxide nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 740, 28-36.
- Bard A. J. and Faulkner L. R., 2001, *Electrochemical Methods*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York.
- Cin I., 2007, Elektrokimyasal Genosensör ile DNA Dizi Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 8, 9, 12, 20-21.
- Çiftçi A., 2009, Diazonyum tuzu indirgenmesi ile hazırlanan yüzeylerin elipsometrik ve elektrokimyasal metotlarla incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-22.
- Demir Mülazımoğlu A., Yılmaz E. and Mülazımoğlu İ.E., 2012, Dithiooxamide Modified Glassy Carbon Electrode for the Studies of Non-Aqueous Media: Electrochemical Behaviors of Quercetin on the Electrode Surface, *Sensors*, 12, 3916-3928.
- Du J., Yue R. and Ren F., 2014, Novel graphene flowers modified carbon fibers for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Biosensors and Bioelectronics*, 53, 220-224.
- Duran T., 2009, 2-Aminopiridin'in Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Temas Açısı Ölçüm Tekniğiyle Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 2-3, 17-21, 32.
- Ensafi A.A. and Arashpour B., 2014, Voltammetric behavior of dopamine at a glassy carbon electrode modified with NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles decorated with multiwall carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering C*, 39, 78-85.
- Gang S., 1991, Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators, Ph. D. Thesis, Oklahoma State University, Oklahoma City.
- Huang De-Q. and Chen C., 2012, The Determination of Dopamine Using Glassy Carbon Electrode Pretreated by a Simple Electrochemical Method, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5510-5520.
- 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.
- Kutluay A. and Aslanoglu M., 2014, An electrochemical sensor prepared by sonochemical one-pot synthesis of multi-walled carbon nanotube-supported

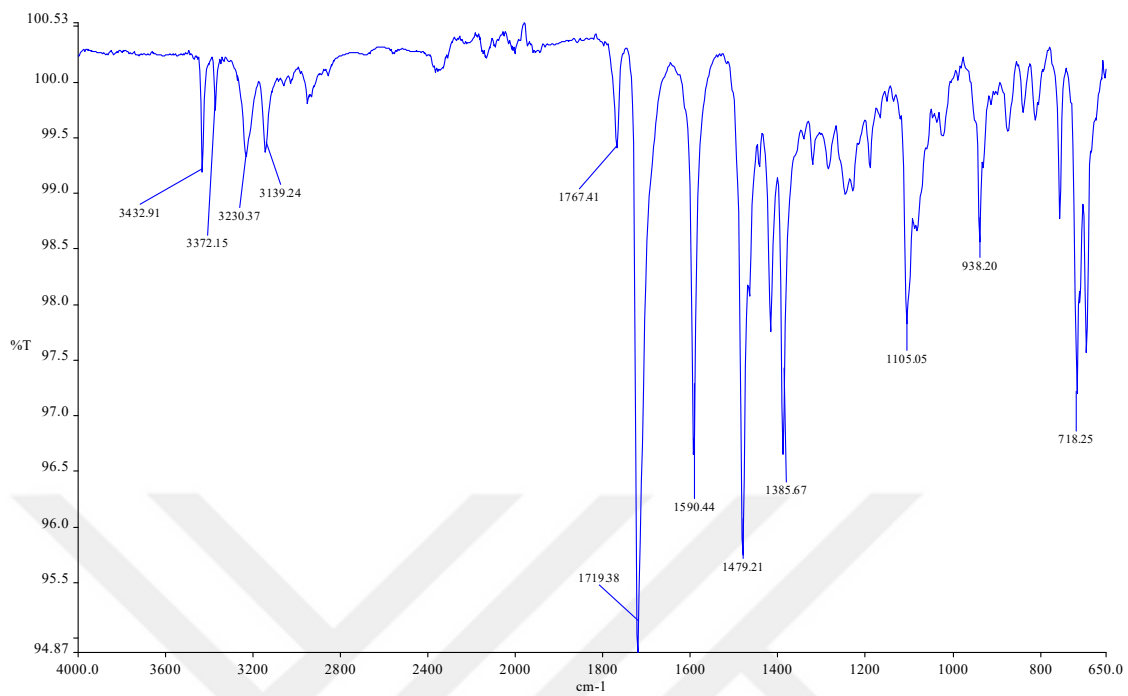
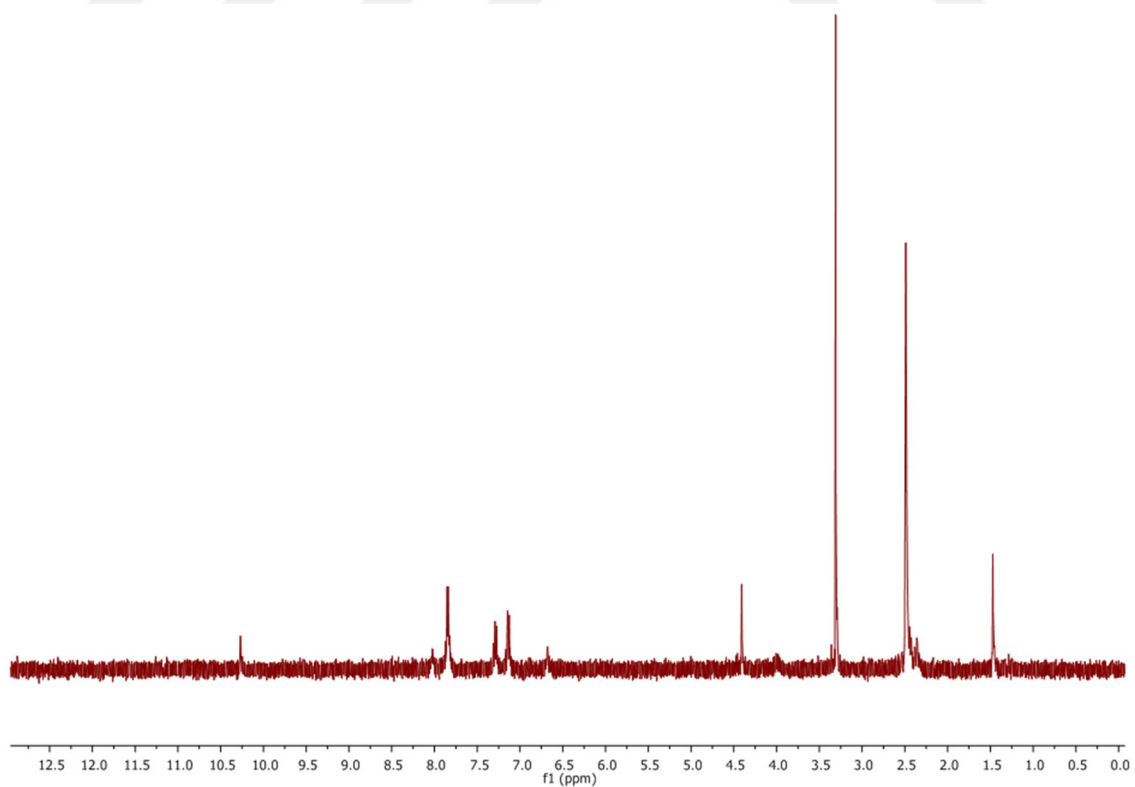
cobalt nanoparticles for the simultaneous determination of paracetamol and dopamine, *Analytica Chimica Acta*, 839, 59-66.

- Li X-B. and Rahman M. Md., 2015, Highly Sensitive and Selective Detection of Dopamine at Poly (chromotrope 2B)-Modified Glassy Carbon Electrode in the Presence of Uric Acid and Ascorbic Acid, *Electrochimica Acta*, 173, 440-447.
- Mei L-P. and Feng J-J., 2016, A glassy carbon electrode modified with porous Cu<sub>2</sub>O nanospheres on reduced graphene oxide support for simultaneous sensing of uric acid and dopamine with high selectivity over ascorbic acid, *Microchim Acta*, 183, 2039-2046.
- 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. ve Demir Mülazımoğlu A., 2012, Investigation of Sensitivity Against Different Flavonoid Derivatives of Aminophenyl-Modified Glassy Carbon Sensor Electrode and Antioxidant Activities, *Food Analytical Methods*, 5, 1419-1426.
- 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.
- Özdemir N., 2006, Karbon ve metal elektrotların bazı aromatik aminlerle elektrokimyasal modifikasyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-16.
- Perrin D. D. and Dempsey B., 1974, "Buffers for Ph and Metal Ion Control", Chapman and Hall, London.
- Reddy V.R. and Reddy T.M., 2016, Electrochemical Determination of Dopamine and its Simultaneous Resolution in the Presence of Uric Acid at Poly (Pyrocatechol Violet) Modified Glassy Carbon Electrode: A Voltammetric Study, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 43, 250-256.
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, *Harcourt Brace & Company*, Florida.
- Temoçin Z., 2013, Modification of glassy carbon electrode in basic medium by electrochemical treatment for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 796-802.

- Thiagarajan S., Chen S., 2007, Preparation and characterization of Pt Au hybrid film modified electrodes and their use in simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid, *Talanta*, 74, 212-222.
- Thomas T. and Mascarenhas R.J., 2013, Multi-walled carbon nanotube/poly (glycine) modified carbon paste electrode for the determination of dopamine in biological fluids and pharmaceuticals, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 110, 458-465.
- Tural H., Gökçel H., Ertas F.N., 2003, Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, Bornova-İzmir, 131.
- Üstündağ Z., 2008, Katyonlarda duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-57.
- Wang C. and Yuan R., 2012, Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan on gold nanoparticles/overoxidized-polyimidazole composite modified glassy carbon electrode, *Analytica Chimica Acta*, 741, 15-20.
- Wang J., 2000, Analytical Electrochemistry, Second Ed., *John Wiley & Sons., Inc.*, New York.
- Wu F. and Huang T., 2016, Differential pulse voltammetric simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid on a glassy carbon electrode modified with electroreduced graphene oxide and imidazolium groups, *Microchimica Acta*, 183, 2539-2546.
- Yan S., Li X. and Xiong Y., 2016, Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a glassy carbon electrode modified with the nickel(II)-bis(1,10-phenanthroline) complex and single-walled carbon nanotubes, *Microchimica Acta*, 183, 1401-1408.
- Yang L. and Liu D., 2014, Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 166-172.
- Yang Y.J., Guo L. and Zhang W., 2016, The electropolymerization of CTAB on glassy carbon electrode for simultaneous determination of dopamine, uric acid, tryptophan and theophylline, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768, 102-109.
- Yue Y. and Hu G., 2012, A mesoporous carbon nanofiber-modified pyrolytic graphite electrode used for the simultaneous determination of dopamine, uric acid, and ascorbic acid, *Carbon*, 50, 107-114.
- Yılmaz S., 2012, Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, 2.cilt, *Kriter Yayınları*, İstanbul, 235-263.

- Zhang Q-L. and Feng J-X., 2015, A glassy carbon electrode modified with porous gold nanosheets for simultaneous determination of dopamine and acetaminophen, *Microchimica Acta*, 182, 589-595.
- Zhang J. and Zhu Z., 2014, Selective Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at SDS-MWCNTs Modified Glassy Carbon Electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 1264-1272.
- Zheng X. and Zhou X., 2013, Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly(4-aminobutyric acid) modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 359-365.



**EKLER****IR****<sup>1</sup>H-NMR**

**Highly Sensitive Schiff Base Based Carbonaceous Electrode: Electrochemical Properties and Behaviours**

Aylin Durmuş<sup>a</sup>, Bedrettin Mercimek<sup>a</sup>, Aysen Demir Mülazımoğlu<sup>a</sup>, İbrahim Yılmaz<sup>b</sup>, Ecir Yılmaz<sup>a\*</sup>, İbrahim Ender Mülazımoğlu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Necmettin Erbakan University, A.K. Education Faculty, Chemistry Department, Konya, Turkey

<sup>b</sup> Karamanoğlu Mehmetbey University, K.Ö. Science Faculty, Chemistry Department, Karaman, Turkey

\*Corresponding author e-mail: [eciryilmaz@konya.edu.tr](mailto:eciryilmaz@konya.edu.tr)

**ABSTRACT**

Electrochemical methods have received great importance due to their good sensitivity, often associated with high selectivity, low cost, rapidity, and precision for quantification of important compounds (Bergamini et al., 2005; Teixeira et al., 2004). In electroanalytical techniques, the redox behavior of the analyte occurs at high over potential owing to the slow electron transfer rate at conventional electrodes (such as glassy carbon electrode Au, and Pt). Thus, one promising approach to overcome this problem through modification of electrodes using various materials. Among various analytical techniques for analysis of organic and inorganic molecules, the electrochemical technique is increasingly popular due to its convenience, cost-effectiveness, fast response and high sensitivity. However, the directly simultaneous determination of the substances at conventional electrodes such as glassy carbon electrodes is very difficult because they are oxidized at the similar potentials which results in the overlap of their redox peaks and a poor selectivity. In order to overcome this problem, modified electrodes are considered as an efficient method to separate the electrochemical signals of these molecules and offer a higher selectivity and sensitivity (Sanghavi et al., 2015). Consequently, the careful design of modified materials is extremely important. Many materials are widely applied to modify the electrodes. Among the modified materials, the transition metal complex is a very diverse and important class of molecules because the metal redox couple in complexes can act as redox mediators between a substrate and an electrode in electro-oxidation processes (Jafarian et al., 2011; Ramaswamy et al., 2013). The complexes present many obvious advantages such as cheapness, convenience to synthesize and catalyzing many electrochemical reactions. Moreover, the transition metal complexes can be easily electropolymerized onto the electrode surface and the complex-modified electrode shows good stability and high reproducibility. *Synthesis and Characterization of (Z)-2-(2-(1,3-Dioxisoindolin-2-yl)-1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)ethylidene)hydrazinecarbothioamide (DMPEHC)*. To a solution of phthalimide (1.4713 g, 10 mmol) in 50 mL of ethanol, 1-methyl-1-phenyl-3-(2-chloro-1-oxoethyl) cyclobutane (2.2271 g, 10 mmol) in 20 mL of absolute ethanol was added dropwise. End of the reaction was determined by monitoring the course of the reaction with IR spectroscopy. Subsequently, a solution of thiosemicarbazide (0.9113 g, 10 mmol) in 20 mL of absolute ethanol was added. After addition of thiosemicarbazide, the temperature was raised to 50–55 °C and stirred at this temperature for 2 h. The solution was cooled to room temperature and then made alkaline with an aqueous solution of NH<sub>3</sub> (5%), and white precipitate separated by suction, washed with aqueous NH<sub>3</sub> solution several times and dried in air. Suitable single crystals for crystal structure determination were obtained by slow evaporation of its ethanol solution. FTIR and NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) analysis results: Yield: 71%, melting point: 204 °C. Characteristic IR bands: 35345 and 3416 cm<sup>-1</sup> ν(NH<sub>2</sub>), 3186 cm<sup>-1</sup> ν(NH), 2967-2858 ν(aliphatics), 1768 and 1714 ν(C=O). Characteristic <sup>1</sup>H NMR shifts (CDCl<sub>3</sub> δ, ppm): 1.54 (s, 3H, -CH<sub>3</sub> on cyclobutane), 2.41-2.55 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-, in cyclobutane ring), 3.46 (quint, *j* = 7.8 Hz, 1H, >CH- in cyclobutane ring), 4.38 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-N), 6.26 (s, 1H, -NH<sub>2</sub>-), 7.13-7.41 (m, 5H, aromatics), 7.72-7.93 (m, 4H, aromatics), 8.55 (s, 1H, -NH<sub>2</sub>-), 10.32 (s, 1H, -NH). Characteristic <sup>13</sup>C NMR shifts (CDCl<sub>3</sub> δ, ppm): 178.88, 167.69, 151.56, 150.45, 134.41, 131.47, 128.36, 125.61, 124.34, 123.65, 39.66, 38.28, 37.96, 34.63, 29.77. In this research, (Z)-2-(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-1-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl) ethylidene)hydrazinecarbothioamide (DMPEHC) molecule was used to modify the surface of glassy carbon (GC) electrode and electrochemical behaviors, properties and detection stability in different media were investigated. In study besides CV and another voltammetric techniques (DPV, SWV, etc.), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were also used for the surface characterization of the modified surface. DMPEHC was modified on the GC electrode surface by electrochemical oxidation in non-aqueous media. Electrochemical behaviors and properties of DMPEHC were investigated by CV. The modification of DMPEHC on the GC electrode surface was performed between 0.0 V and +2.8 V potential range at 0.1 V s<sup>-1</sup> scan rate with 10 cycles. The presence of DMPEHC at the GC electrode surface was characterized by CV, EIS and SEM techniques.

**References**

- Bergamini M.F., Santos A.L., Stradiotto N.R. and Zanoni M.V.B., 2005. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 39, 54.
- Jafarian M., Rashvand avei M., Gopal F., Rayati S. and Mahjani M., 2011. *Electrocatalysis* 2, 163.
- Ramaswamy N., Tylus U., Jia Q. and Mukerjee S., 2013. *Journal of American Chemical Society* 135, 15443.
- Sanghavi B.J., Wolfbeis O.S., Hirsch T. and Swami N.S., 2015. *Microchimica Acta* 182, 1.

**ÖZGEÇMİŞ****KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Aylın DURMUŞ  
Uyruğu : T.C.  
Doğum Yeri ve Tarihi : Seyhan, 16.05.1991  
Telefon : 05536111914  
e-mail : [aylinaslann01@hotmail.com](mailto:aylinaslann01@hotmail.com)

**EĞİTİM**

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Yüreğir Halıcılar Anadolu Lisesi, Yüreğir, Adana	2009
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği, Meram, Konya	2014
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya, Meram, Konya	-

**YABANCI DİLLER** : İngilizce-orta